



**UFC - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.
CT - CENTRO DE TECNOLOGIA.
DEQ - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA.**

Curso: Engenharia Química.

TRABALHO FINAL DE CURSO

Francisco Edvar Linhares Junior

0254150

Fortaleza – Ceará
Dezembro, 2009.

FRANCISCO EDVAR LINHARES JUNIOR

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS
LÍQUIDOS ATRAVÉS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.**

Monografia apresentada como exigência parcial para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química, sob a orientação de conteúdo do professor Fabiano André Narciso Fernandes e orientação metodológica do professor Samuel Jorge Marques Cartaxo.

Fortaleza – Ceará
Dezembro, 2009.

BANCA EXAMINADORA

Professor Doutor Fabiano André Narciso Fernandes

Professor Doutor Samuel Jorge Marques Cartaxo

Professora Doutora Diana Cristina Silva de Azevedo

Aprovado em ____/____/____

AGRADECIMENTOS

A Deus, Jesus Cristo, Maria e São Francisco pela dádiva da vida e pela oportunidade de me abençoar para eu concluir uma das mais importantes etapas da minha existência.

Aos meus Pais, Linhares e Soledade, com a certeza de dever cumprido, e pela dedicação, apoio e ensinamentos fornecidos durante toda a minha vida.

A minha namorada, Rayara, pelo seu amor, compreensão e por seu auxílio incondicional durante todo o período de graduação e de elaboração deste trabalho final de curso.

As minhas irmãs, Kelly e Giselly, pela motivação e apoio em todos os momentos.

As empresas por onde passei, na qual deixei muitos amigos, que me proporcionaram experiência industrial.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes e Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo, e aos professores João José Hiluy Filho, Hosiberto Batista de Santana, Núbia Bastos, Andrea Oliveira, Helena Becker, Francisco Belmino e Gerson Júnior por toda atenção, pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho final de curso que foram e sempre serão espelhos de como ser grandes profissionais.

A todos os meus colegas de curso, em especial Diego, Adriano, Milene e Carolina, que conviveram comigo durante toda esta graduação, e a todos os meus amigos pessoais Isaque, Freitas, Jorge, João, Renato, Samuel, Adolfo, Renan, Guilherme, Alexandre, Felipe, Junior e José Maria que não se pouparam em fornecer atenções e ajuda nos momentos de dificuldade, e que sempre me elogiaram e apoiaram os meus sonhos.

A todos os integrantes do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos do DEQ.

A todos os professores, servidores e alunos do departamento/curso de Engenharia Química, que direta ou indiretamente auxiliaram na conclusão deste trabalho.

A Universidade Federal do Ceará, na qual ingressei um adolescente ingênuo do interior e que formou em um Engenheiro Químico maduro, experiente e preparado para novos desafios em qualquer lugar do mundo.

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	X

❖ CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, 1.

1.1. Natureza do Problema.....	1
1.2. Justificativa.....	3
1.3. Importância da Pesquisa.....	5
1.4. Objetivos.....	6
1.5. Apresentação dos Capítulos.....	6

❖ CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, 7.

2.1. Simulação e Modelagem de Sistemas e Processos.....	7
2.1.1. Simulação.....	10
2.1.2. Modelando Processos.....	13
2.2. Linguagem de Programação.....	17
2.2.1. Fortran.....	18
2.2.2. Delphi.....	20
2.3. Redes Neurais.....	21
2.4. Hidrocarbonetos.....	25
2.4.1. Petróleo.....	25
2.5. Combustíveis.....	27
2.5.1. Combustíveis Líquidos.....	27
2.5.1.1. Gasolina.....	27

2.5.1.2. Querosene.....	28
2.5.1.3. Óleo Diesel.....	28
2.6. Gás Natural.....	29
2.6.1. Questão Ambiental.....	30
2.6.2. Mercado.....	31
2.7. O Processo Químico Industrial.....	32
2.7.1. Cinética.....	33
2.7.1.1. Reação de Deslocamento Gás (Water Gás Shift).....	34
2.7.2. Produto.....	34
2.7.3. Reatores.....	35
2.7.4. Catalisadores.....	37
2.8. Mecanismo Detalhado da Síntese de Fischer-Tropsch.....	38
2.8.1. Formação de Espécies de Metileno: Geração de “monômero”	41
2.8.2. Mecanismo Alquil para Propagação e Terminação de Cadeia.....	42
2.8.3. Mecanismo Alquenil para Propagação e Terminação de Cadeia.....	43
2.8.4. Readsorção de Olefinas.....	44

❖ **CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS, 46.**

3.1. Software Desenvolvido.....	46
3.1.1. Definições Iniciais.....	46
3.1.2. Arquitetura da Simulação do Processo.....	49
3.1.3. Cálculo Reacional Programado.....	54
3.1.3.1. Mecanismo Alquil.....	54
3.1.3.2. Mecanismo Alquenil.....	56
3.1.3.3. Formação de Espécies de Metileno.....	57
3.1.4. Interface Gráfica.....	58

3.2. Otimização dos Valores da Síntese Atual.....	67
3.3. O Processo de Otimização.....	68
3.3.1. Simulação Natural/Dados Iniciais de Entrada	68
3.3.2. Estimativa de Parâmetros por Tentativas.....	71
3.3.3. Treinamento das Redes Neurais.....	74

❖ **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO, 88.**

4.1. Resultados e Discussão da Otimização do Processo Atual.....	88
4.2. Resultados e Discussão da Atividade Catalítica Envolvida.....	90
4.2.1. Catalisadores de Ferro.....	92
4.2.2. Catalisadores de Cobalto.....	93
4.2.3. Comparação entre os Catalisadores: Fe x Co, sob o ponto de vista cinético.....	94
4.2.4. Expressões Cinéticas Globais Propostas para Catalisadores de Ferro e Cobalto baseado na SFT.....	96
4.3. Resultados do Uso do Método das Tentativas.....	97
4.4. Resultados do Uso do das Redes Neurais Ordinárias Treinadas.....	101
4.4.1. Linha de Raciocínio da Otimização.....	119
4.5. Fluxograma Geral do Projeto.....	120
4.6. Considerações Futuras.....	121

❖ **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES, 122.**

❖ **CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 127.**

RESUMO

A reação de síntese de Fischer- Tropsch tem merecido uma grande atenção pelo seu interesse tecnológico e científico. Naturalmente este interesse está, em grande parte, associado ao problema da escassez do petróleo, na medida em que a síntese de Fischer-Tropsch oferece uma rota adequada para a transformação de combustíveis sólidos (carvão e biomassa) ou gasosos (gás natural) em combustíveis líquidos (gasolina, diesel) e gasosos (eteno, propeno) em insumos básicos da indústria petroquímica. Dada à estrutura do mercado brasileiro e a evolução do mercado mundial, este interesse está essencialmente dirigido para a produção de óleo diesel e do óleo combustível.

A experiência mostra que, através de uma seleção adequada do catalisador e das condições operacionais, é possível alterar, dentro de certos limites, a distribuição dos produtos obtidos na reação de síntese de FT. Neste trabalho final de curso é apresentada uma discussão sobre a natureza dos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch, com ênfase nos catalisadores suportados e catalisadores industriais à base de ferro promovido e não promovido. Pretende-se com este projeto, identificar algumas possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores otimizados, mais ativos e seletivos, utilizando promotores estruturais para fins de otimizar a distribuição dos produtos em frações de hidrocarbonetos específicas (gasolina, diesel e querosene).

Um software foi desenvolvido para facilitar o estudo do processo de conversão de gás natural em derivados de petróleo, “FTSLURRY” assim nomeado. O programa simula um reator de leito de lama para produção de hidrocarbonetos. O estudo foi focado na variação das condições operacionais do reator utilizado atualmente, com o intuito de se obter uma condição cada vez melhor para o processo ser realizado. Foram simuladas várias condições operacionais, junto com as suas correções/validação utilizando redes neurais. As redes neurais comprovaram que a modelagem matemático-computacional estava coerente devido às mesmas produzirem pequenos erros de predição. O mecanismo de melhor otimização e seus respectivos parâmetros reacionais foram identificados. Toda a parte de modelagem e simulação do processo químico industrial foi finalizada e futuramente os resultados simulados

serão comparados com resultados experimentais através dos equipamentos laboratoriais para completar todo o trabalho inicialmente planejado.

Palavra-Chave: Processos Químicos. Petroquímica. Modelagem e Simulação. Catalisadores.

Reatores Químicos. Cinética. Combustíveis. Energia.

ABSTRACT

The reaction of synthesis of Fischer-Tropsch process has received great attention for its technological and scientific interest. Of course this interest is largely associated with the problem of scarcity of oil, to the extent that the synthesis of Fischer-Tropsch process provides a route suitable for processing of solid fuels (coal and biomass) and gas (natural gas) fuel (gasoline, diesel) and gaseous (ethane, propane) on inputs of petrochemical industry. Given the structure of the market and world market developments, this interest is mainly directed to the production of diesel and fuel oil.

Experience shows that through a proper selection of catalyst and operating conditions can change within certain limits, the distribution of products obtained in the synthesis reaction FT. In this final year project is a discussion on the nature of the catalysts used in the synthesis of Fischer-Tropsch process, with emphasis on supported catalysts and industrial catalysts based on iron promoted and not promoted. The intention of this discussion, identify some possible avenues for the development of optimized catalysts more active and selective, using structural promoters for the purpose of optimizing the distribution of products in specific fractions of hydrocarbons (gasoline, diesel and kerosene).

A software was developed to facilitate the study of the process of converting natural gas into petroleum products, "FTSLURRY" so named. The program simulates a reactor bed of mud for production of hydrocarbons. The study focused on the variation in operating conditions of the reactor used today in order to get an even better condition for the process be carried out. We simulated various operating conditions, along with their fixes/validation using neural networks. Neural networks have shown that the mathematical-computational modeling were consistent due to the same produce small prediction errors. The mechanism for better optimization and their reaction parameters were identified. All the modeling and simulation of industrial chemical process was completed and future simulated results are compared with

experimental results using the laboratory equipment to complete all the work originally planned.

Keyword: Chemical Processes. Petrochemicals. Modeling and Simulation. Catalysts.
Chemical Reactors. Kinetics. Fuels. Energy.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

No presente capítulo temos a introdução deste trabalho final de curso, na qual está descrito a natureza do problema, justificativa, a importância da pesquisa, os objetivos do trabalho e uma apresentação resumida dos capítulos.

1.1. Natureza do Problema.

O surgimento da síntese se deve a primeira guerra mundial porque vários países envolvidos como a Alemanha ficaram com o seu fornecimento de petróleo boicotado por alguns anos devido às estratégias tomadas por outros países inimigos com o intuito de enfraquecê-los, mas com a necessidade de se produzir e usar petróleo e seus derivados para conflitos posteriores, em 1923, no Kaiser Wilhelm Institute Fur Kohlenforschung, um instituto de pesquisa alemão, os cientistas Hans Tropsch e Franz Fischer descobriram uma reação química que posteriormente levaria o nome deles e, que converte o gás sintético em combustível sintético.

A indústria alemã utilizou o processo de Fischer e Tropsch que é uma reação de polimerização do monóxido de carbono na qual o gás de síntese reage na presença de um catalisador de ferro ou cobalto para produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados em escala industrial, principalmente alimentando os motores da máquina bélica nazista durante a segunda guerra mundial.

O gás sintético provia na época basicamente do carvão, recurso muito abundante na Alemanha. Nos anos 50, com o desenvolvimento da indústria de petróleo, a tecnologia foi praticamente abandonada, exceto na África do Sul que continuou a utilizá-la como fonte de petroquímicos básicos. Entretanto, nos últimos cinco anos, identifica-se como um processo de claro crescimento da tecnologia, como forma de converter gás natural em combustíveis líquidos e outros produtos (Stranges, 1997).

Em 1994, foi desenvolvido um projeto para a liquefação indireta de carvão usando a tecnologia avançada da síntese de Fischer e Tropsch, para produzir combustíveis líquidos transportáveis de alta qualidade. Em 1995, o estudo original foi estendido para o caso do uso do gás natural como matéria-prima, em vez de carvão, cujos resultados mostraram que neste caso uma planta de Fischer - Tropsch teria custos de capital menores e seria mais atrativa

economicamente devido ao baixo custo do gás natural. Durante os últimos dois anos tem havido um renovado interesse no uso da tecnologia Fischer - Tropsch para a conversão do gás natural em produtos líquidos.

O gás natural é composto principalmente de metano e por alguns hidrocarbonetos de maior peso molecular além dos diluentes nitrogênio e dióxido de carbono. Com o uso crescente de petróleo e um aumento concomitante de reservas de gás natural, começa-se a estudar a utilização do metano como fonte de combustíveis líquidos, além das aplicações hoje já existentes como o aquecimento doméstico e a geração de hidrogênio.

Como se sabe, o gás natural proveniente de poços em alta pressão deve passar por separadores que efetuam a remoção de impurezas e hidrocarbonetos condensados. Muitos gases naturais contêm quantidades suficientes de pentano, hexano, butano e propano que garantem a instalação de uma planta para produção de GLP e gasolina natural. Estes produtos oriundos do gás natural são de qualidade superior aos resultantes dos processos de refino do petróleo.

1.2. Justificativa.

O uso do gás natural como fontes de energia e como matéria-prima para a produção de produtos químicos e combustíveis líquidos tem vindo a aumentar desde os anos 90, quando a prospecção e processamento de gás natural tornaram-se economicamente favoráveis.

O transporte do gás natural é feito basicamente por meio de tubos de gás operados a altas pressões, ou por transporte de gás natural líquido, que tem custo elevado. O custo da construção de gasodutos é econômico quando se destina ao fornecimento de gás para regiões de elevada densidade populacional, mas, sendo pouco rentáveis em regiões remotas com baixa concentração demográfica e, portanto, menor demanda.

Conversão de gás natural no transporte de combustíveis líquidos, como gasolina, querosene de aviação e diesel é muito interessante, porque os combustíveis líquidos são mais fáceis de transportar e distribuir. Os processos usando o gás natural são conhecidos desde a Segunda Guerra Mundial, mas só nesta década de 90 tornaram-se economicamente viáveis por causa do desenvolvimento de novas tecnologias de processamento e de catálise.

O problema com os processos usando gás natural como o de Fischer-Tropsch é que tem de polimerizar uma molécula pequena (CH_4) em moléculas de hidrocarboneto grande e que em todas as reações de polimerização da distribuição dos produtos são obtida essas moléculas, e não é possível obter uma única molécula de hidrocarboneto totalmente pura. Hidrocarbonetos, com menos de 8 carbonos não são de interesse (gases leves) e hidrocarbonetos com mais de 25 carbonos (produtos de cera) têm baixo valor comercial, mas pode ser quebrada para produzir combustível para transporte (entre 8 e 25 carbonos).

A reação realizada em reatores de lama é muito dependente da temperatura, pressão, concentração de catalisador, da taxa de fluxo de gás para a alimentação, da concentração monóxido de carbono e hidrogênio, razão molar e principalmente da cinética envolvida. Alterações em qualquer um desses parâmetros e condições podem afetar a distribuição do produto, eficiência do processo e taxa de produção.

Os cientistas costumam realizar experimentos envolvendo vários parâmetros, especialmente no desenvolvimento de novos catalisadores, e não pode dispor de tempo e custo para exercer todas as combinações destes parâmetros. Por isso, eles devem confiar em modelagem e simulação de sistemas para ajudá-los a explorar o espaço de parâmetros para

compreender os efeitos das condições de um novo processamento, cinética de catalisadores e diferentes mecanismos cinéticos. Na maioria das vezes, a modelagem e simulação são códigos desenvolvidos internamente, têm muitas limitações e, geralmente, são aplicadas apenas a condições específicas.

A interface do software estimula o usuário de tentar novas combinações de variáveis e parâmetros de valores, a fim de explorar plenamente o comportamento físico do fenômeno estudado ou do sistema industrial. Portanto, as conclusões tendem a ser elaboradas a partir de um conjunto restrito de simulações e características importantes que podem ser facilmente esquecidas.

Este trabalho final de curso descreve um ambiente de computação que aumenta a produtividade do cientista no seu estudo petroquímico, realizando pesquisas sobre Fischer-Tropsch. Integra códigos Fortran 90 para simulação com um objeto interface gráfica orientada, ferramentas de visualização construída em Delphi e otimização dos parâmetros reacionais através do treinamento de redes neurais ordinárias.

1.3. Importância da Pesquisa.

A otimização através de um programa computacional de um processo químico industrial como a síntese Fischer – Tropsch trata-se de uma ferramenta científica de pesquisa operacional que permite a geração de cenários, a partir dos quais se pode: orientar o processo de tomada de decisão, proceder a análises e avaliações de sistemas e propor soluções para a melhoria de desempenho.

O foco de uma modelagem e simulação é proporcionar ao cientista encontrar em que valores uma ou mais variações em alguns aspectos de um processo poderão contribuir para otimizar outros aspectos deste sistema específico ou do processo industrial como um todo.

O uso de uma modelagem é proporcional ao seu poder de absorver de forma simples o meio no qual se encontra a sua realidade. A modelagem possui os aspectos importantes do meio real, sem que sua complexidade atrapalhe o entendimento e manipulação do mesmo. Essa característica pode ser difícil de ser alcançada, pois modelos realísticos raramente são simples, e modelos simples raramente são realísticos.

Com os avanços na área de informática, modernos equipamentos e novas linguagens de programação e de simulação têm permitido empregar a técnica de simulação nas diversas áreas do conhecimento humano, fatos que têm propiciado projetar e analisar sistemas industriais, avaliar desempenho de hardware e software em sistemas de computação, analisar desempenho de armas e estratégias militares, determinar frequência de pedidos de compra para recomposição de estoques, projetar e administrar sistemas de transportes como portos e aeroportos, configurar sistemas de atendimento em hospitais, supermercados e bancos.

Uma das tarefas mais árduas em modelagem e simulação de processos está em determinar se o modelo proposto retrata com fidedignidade o sistema em estudo. Para o alcance desta meta são recomendadas a observância dos preceitos básicos que são a hipótese, consistência matemática, consistência dimensional, solução e a validação. Sendo que, todos estes procedimentos podem ter por conotação parâmetros técnicos e, ou, econômicos.

1.4. Objetivos.

- ✓ Otimização dos dados de entrada do sistema reacional buscando as melhores condições operacionais do sistema da síntese Fischer-Tropsch para produção da maior quantidade possível das frações gasolina, querosene de avião e óleo diesel.
- ✓ Estudo da atividade catalítica para se chegar sempre em catalisadores de qualidade quem aumentem cada vez mais a velocidade da reação e respectivamente o tempo do processo através da otimização dos dados de entrada/parâmetros cinéticos.

1.5. Apresentação dos Capítulos.

Este trabalho final de curso está organizado da seguinte forma. No capítulo 1, apresentam-se os principais objetivos e justificativas para realização desta pesquisa. No capítulo 2, apresenta-se uma completa revisão bibliográfica do estudo da otimização síntese de Fischer-Tropsch, bem como os principais quesitos envolvidos no processo como um todo. O capítulo 3 explica de forma detalhada todo o procedimento e a metodologia utilizada para a identificação, caracterização, desenvolvimento e uso da modelagem do software, simulação e otimização do sistema em estudo. O capítulo 4 apresenta sucintamente uma discussão sobre o processo catalítico envolvido, os resultados obtidos das simulações e estimativas de parâmetros das condições operacionais da Síntese de Fischer-Tropsch para se obter a otimização da produção dos combustíveis líquidos sempre procurando se chegar a uma catálise de qualidade. Em seguida são apresentadas as conclusões obtidas do trabalho no capítulo 5 e as referências bibliográficas no capítulo 6.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo está explicado as definições e conceitos sobre simulação e modelagem de processos e os hidrocarbonetos na indústria petroquímica. Explica-se também aqui os conceitos fundamentais envolvidos na otimização da síntese de Fischer-Tropsch, desde as definições básicas da linguagem de programação, cinética utilizada e o avançado uso de sistemas virtuais inteligentes.

2.1. Simulação e Modelagem de Sistemas e Processos.

Modelagem e simulação computacional é uma área de conhecimento multidisciplinar que trata da aplicação de modelos matemáticos à análise, compreensão e estudo da fenomenologia de problemas complexos em áreas tão abrangentes quanto à engenharias, ciências exatas, biológicas, humanas, economia e ciências ambientais (Tanenbaum, 2001).

A modelagem matemática e simulação é a área que trata da simulação de soluções para problemas científicos, analisando os fenômenos, desenvolvendo modelos matemáticos para sua descrição, e elaborando códigos computacionais para obtenção daquelas soluções. Ela está sempre em expansão, de ampla aplicação em desenvolvimento de produtos industriais, pesquisas científicas básicas e aplicadas, simulações e previsões temporais e espaciais de fenômenos, matemática, física, química, engenharia e tecnologia, biologia e saúde, meio ambiente e ecologia, oceanografia e geofísica, dentre outras.

Algumas áreas de atividade econômica que auferem benefícios da modelagem computacional são a agroindústria, medicina, construção civil e estruturas, aeronáutica, engenharia naval e indústria automobilística, engenharia hidráulica, sedimentologia, mecânica dos fluidos e em indústria do petróleo e petroquímica que é o foco do nosso curso de graduação.

Problemas complexos, ou de grande grau de complexidade, resultam em inflação da quantidade de variáveis físicas a manipular e controlar no processo de estabelecimento do problema, como também no estabelecimento de hipóteses para o modelo, proposição de teorias, postulados e teoremas, guias para a busca de solução do problema, controle, aferimento e aproximação da solução. Geralmente problemas complexos demandam forte esforço de cálculo, a partir do estabelecimento de modelos matemáticos robustos ou do estabelecimento de linhas de relações entre variáveis em diversas escalas de observação, desde a nano, passando pelo micro, até o macro (Tanenbaum, 2001).

O eixo de estabelecimento do modelo de solução de problemas complexos tem sido a observação do problema, de sua fenomenologia e a concepção do modelo físico e do modelo fenomenológico que antecede o desenvolvimento do modelo matemático, desenvolvimento do sistema de equações que regem o problema, e sua solução computacional mediante um código apropriado.

O estabelecimento desta concepção de tratamento e abordagem de problemas complexos em ciência, bem como de sua solução a partir deste modelo, considerando uma diversidade de modelos qualitativos, e, sobretudo modelos quantitativos, em abordagem numérica usualmente computacional, busca assim superar a incerteza na trajetória de evolução do problema sob análise, e sobre as variáveis do problema (Tanenbaum, 2001).

Modelos matemáticos estabelecidos a partir de modelos fenomenológicos recaem em sistemas de equações diferenciais parciais ou de equações diferenciais ordinárias de elevado número de incógnitas, demandando forte esforço computacional na sua solução. A aproximação das soluções dessas equações por procedimentos numéricos tornou-se necessária na medida em que as ciências ambientais, engenharias, tecnológicas, e as ciências biológicas e da saúde, avançavam no sentido da satisfação das necessidades humanas.

A abordagem computacional é a adotada na modelagem computacional. Trata-se de área multidisciplinar para o estabelecimento de modelos, com adoção de formulações matemáticas na solução de problemas científicos em estreita aliança e integração com as linhas de pesquisa que definem as áreas de conhecimento associadas aos problemas complexos.

Os resultados projetados oferecem uma metodologia para a determinação, no tempo e no espaço do impacto de intervenções humanas, como por exemplo, no desmatamento de mata nativa e implantação de indústrias, com base no conhecimento do fluxo das substâncias ou materiais envolvidos nas emissões industriais e no transporte destas no ambiente, das taxas de acumulação nas áreas de influência e projeção dos efeitos sobre as populações afetadas.

Tal abordagem compõe a área de modelagem computacional, na interface com as engenharias, a matemática computacional, a física computacional, e com a computação científica, pertinente á abordagem de soluções para problemas complexos, pertinente à mecânica do contínuo.

Na modelagem computacional os problemas tratam de elevado número de variáveis, propondo-se a adoção de métodos numéricos de tratamento do problema, associado à ferramenta computacional, e às técnicas de programação avançadas, adequadas à otimização

da busca das soluções dos problemas complexos. Tal procedimento é adequado tanto a meios contínuos, homogêneos como heterogêneos, bem como a sistemas discretos, determinísticos e probabilísticos, incorrendo em menor custo computacional.

A área que aqui conceituamos, é também denominada como simulação computacional científica e mecânica computacional. Trata-se de área que engloba o conjunto de conhecimentos relacionados aos métodos numéricos que envolvem os procedimentos de análise e solução de problemas complexos relacionados à mecânica do contínuo, às ciências exatas e às ciências naturais e ambientais, fenômenos biológicos, e à mecânica orgânica. Diz respeito também ao estudo de áreas diversas, particularmente a mecânica dos sólidos e a mecânica dos fluidos, a biofísica e biomecânica, a sistemas ecológicos e populacionais. Seu campo de aplicação, e escalas de observação, abrange as escalas espacial e do tempo, transientes e estacionários (Tanembaum, 2001).

A modelagem computacional destina-se à solução de problemas complexos regidos por equações diferenciais ordinárias e parciais, e a problemas de valores iniciais e de valores de contorno.

Deve ser observado, também, que não se trata de área da ciência da computação, ainda que estiver inter-relacionada, e sim da possibilidade de aplicação de conceitos e ideias abrangendo as etapas de análise e compreensão do fenômeno sob estudo, estabelecimento de sistema de equações adequado à simulação do fenômeno em questão, desenvolvimento de softwares adequados à solução do problema científico abordado, e aplicação a estudo teórico ou prático, compreendendo análise crítica dos resultados e calibração do modelo desenvolvido.

Alguns dos métodos estudados na modelagem computacional com direcionamento à solução de problemas típicos das engenharias, das ciências exatas, biológicas e ambientais, são: métodos dos elementos finitos, métodos dos elementos de contorno, método dos volumes finitos, métodos das diferenças finitas, método integral e variacional, métodos auto-adaptativos, computação distribuída, redes e grids computacionais, computação vetorial e paralela aplicada, pré e pós-processamento gráfico e otimização, sistemas de orientação espacial, modelagem do espaço humano, simulação computacional, realidade virtual e protótipos computacionais.

A modelagem computacional utiliza um conjunto de métodos, ferramentas e formulações direcionadas à solução de problemas complexos, envolvendo grande número de variáveis, volumosa massa de dados, processamento e manipulação de imagens.

Desenvolvimento de modelos matemáticos e de métodos numéricos, bem como discretização e tratamento de meios contínuos estão no seu campo de abrangência (Tanenbaum, 2001).

A modelagem científica computacional aplica então a computação a outras áreas do conhecimento. Ela permite que se criem modelos computacionais para situações em que é impossível ou muito caro testar ou medir as diversas soluções possíveis para um fenômeno a partir de modelos experimentais ou por solução analítica.

A modelagem viabiliza a adoção de abordagem computacional, avançando além das limitações, completando e integrando-se a estas outras abordagens e muitas vezes sendo a única opção, à abordagem experimental e à analítica.

Por modelagem científica concebe-se não só a modelagem relacionada ao desenvolvimento de métodos numéricos e variacionais, como também à compreensão e desenvolvimento de modelos associados à fenomenologia física dos problemas complexos, aplicação de modelos já desenvolvidos, simulação, previsão e projeções temporais e espaciais do desenvolvimento de soluções para aqueles problemas.

O desempenho também pode ser problemático, porque também é limitado com a tecnologia disponível, sendo impossível comparar diretamente as velocidades de respostas de ambas as máquinas e cérebro, embora possa haver uma relação de proporcionalidade entre os dois, ou no mínimo o produto de ambos deve estar bastante próximo (Tanenbaum, 2001).

Dentro do contexto de otimização, existem objetivos a serem alcançados pelo sistema que deve trabalhar satisfazendo restrições impostas pelo meio ambiente. Desta forma, a solução do problema em estudo deve ser a que melhor atinge os objetivos dentre as que satisfazem as restrições. A observação e o acompanhamento do comportamento do modelo, operando com uma determinada solução, são feitas para avaliar se as restrições estão sendo satisfeitas e se os objetivos estão sendo alcançados.

Com frequência, uma solução para o problema pode representar uma configuração para o sistema ou uma política de operação do sistema. Assim, as diferentes alternativas de solução do problema devem ser enumeradas para a definição dos cenários a serem avaliados durante os experimentos de simulação.

Pode acontecer que os cenários em comparação sejam tão distintos que são desenvolvidos dois ou mais programas para representá-los. Mesmo em tais casos considera-se que há um único modelo que seleciona o programa a ser executado de acordo com o cenário desejado.

2.1.1. Simulação.

A simulação pode ser vista como o estudo do comportamento de sistemas reais através do exercício de modelos. Um modelo incorpora características que permitem representar o comportamento do sistema real. Sistema pode ser interpretado como uma coleção de itens entre os quais se possam encontrar ou definir alguma relação de funcionalidade.

O termo simulação é bastante genérico, visto que são variadas as formas e mecanismos utilizados para a representação do comportamento de sistemas. O termo simulação também possui grande abrangência em relação ao seu campo de aplicação. Por exemplo, a simulação pode ser aplicada na indústria, organizações públicas, na representação de software/hardware, entre outros (Tanenbaum, 2001).

Os benefícios da simulação de sistemas, aliados à agilidade oferecida pelos meios computacionais, têm sido largamente utilizados como ferramenta auxiliar na solução de problemas diversos. Justifica-se tal afirmação considerando que, com o uso de um computador, uma grande quantidade de eventos pode ser executada em curto espaço de tempo.

De modo geral, o uso da simulação é recomendado principalmente em dois casos. Primeiro, quando a solução de problemas é muito cara ou mesmo impossível através de experimentos. E em segundo, quando os problemas são muito complexos para tratamento analítico. O uso da simulação, principalmente quando se observam características estocásticas, sistemas podem ter seu comportamento representado com maior fidelidade e realismo.

São fatores que tornam desejável o uso de técnicas de simulação aliadas aos benefícios computacionais:

- Tempo: em computador é possível realizar experimentos que, se executados sobre o sistema real, poderiam consumir anos.
- Custo: embora a simulação em computador exija recursos humanos e alguns equipamentos, geralmente o custo se mantém muito abaixo se comparado à execução de experimentos sobre o sistema real.
- Impossibilidade de experimentação direta: há situações em que experimentações diretas no sistema real não podem ser realizadas por questões de segurança, de tempo, de acesso, ou ainda de inexistência (sistema em construção).

- **Visualização:** os computadores oferecem recursos que facilitam a visualização dos resultados de uma simulação (gráficos, tabelas, entre outros), bem como do estado do sistema durante o exercício de um modelo.

- **Repetição:** depois de construído, um modelo de representação pode ser executado muitas vezes a um custo muito baixo.

- **Interferência:** um modelo é extremamente mais flexível para a realização de mudanças se comparado a um sistema real.

Modelos de simulação podem ser considerados como uma descrição do sistema real. O exercício de modelos de simulação em computador tem potencial para fornecer resultados precisos sem que seja preciso interferir no sistema real. Tais resultados, quando analisados estatisticamente, produzem informações que podem contribuir na tomada de decisões que visam solução de problemas (Tanenbaum, 2001).

Outro ponto relevante a considerar em simulação é a ordem de ocorrência dos eventos. Considera-se como evento qualquer acontecimento que interfere no sistema. Como a simulação trata do comportamento de sistemas, ou seja, ordem em que os eventos acontecem, é essencial que uma variável de tempo seja contabilizada. O tempo em que cada evento ocorre é estudado para avaliar se este evento deveria ocorrer naquele instante, antes ou depois.

Nas décadas de 60 e 70 a simulação era excessivamente cara e utilizava ferramentas que geralmente só eram disponíveis em grandes corporações. A mão de obra precisava ser especializada, pois a construção e execução de modelos dependiam de conhecimentos muito acima da média observada em usuários comuns. O grupo que trabalhava em simulação geralmente era composto por doutores que desenvolviam sistemas grandes e complexos utilizando as linguagens disponíveis na época, tais como o Fortran.

No final da década de 70 e na década de 80, os computadores foram se tornando mais rápidos e baratos. Nesta época as linhas de montagens de carros passaram a utilizar a simulação para resolver problemas tais como de segurança e otimização da linha. Assim, simulação começou a ser utilizada em negócios e por estudantes e pesquisadores que descobriram seu potencial.

No final da década de 80 o valor da simulação foi reconhecido por muitas organizações. Tanto, que várias delas fizeram da simulação um requisito para que investimentos grandes pudessem ser aprovados. No entanto, organizações pequenas raramente utilizavam essa técnica.

Nos anos 90 a simulação atingiu um grau de maturidade suficiente para que seja adotada por organizações de variadas áreas e diferentes portes. É utilizada em estágios iniciais de projetos, em animações, pesquisa, entre outros. Este avanço foi principalmente possível pelo surgimento de ferramentas voltadas para a simulação e fáceis de usar, e pela disponibilidade de computadores mais rápidos e baratos.

Basicamente, o uso da simulação pode oferecer vantagens quando necessário que é estimar distribuição de variáveis aleatórias, testar hipóteses estatísticas, comparar cenários, representar diferentes soluções para um problema em estudo, avaliar o comportamento de uma solução analítica e principalmente avaliar um processo de tomadas de decisão em tempo real (Tanenbaum, 2001).



Figura 1: Simulador de voo.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.1.2. Modelando Processos.

Os problemas enfrentados pela indústria, centros de pesquisas, organizações em geral são cada vez maiores e mais complexo, exigindo cada vez mais técnicas e procedimentos para auxílio nos seus tratamentos.

Uma destas técnicas é a modelagem para simulação cujo objetivo é representar o comportamento de sistemas através de um modelo. A resolução de quaisquer problemas requer primeiro que estes sejam bem definidos, ou seja, especificar com precisão suficiente os objetivos.

É necessário um bom conhecimento do sistema sobre estudo para que se possa entender o problema sem dubiedade. A situação não é diferente quando se quer resolver problemas usando simulação para otimizar processos químicos industriais. O sistema deve ser bem conhecido para que se possa detectar os problemas relacionados e traçar as metas a serem alcançadas (Tanenbaum, 2001).

A simulação de sistemas pode ser desmembrada em algumas etapas básicas, também discutidas no âmbito de pesquisa operacional. São elas:

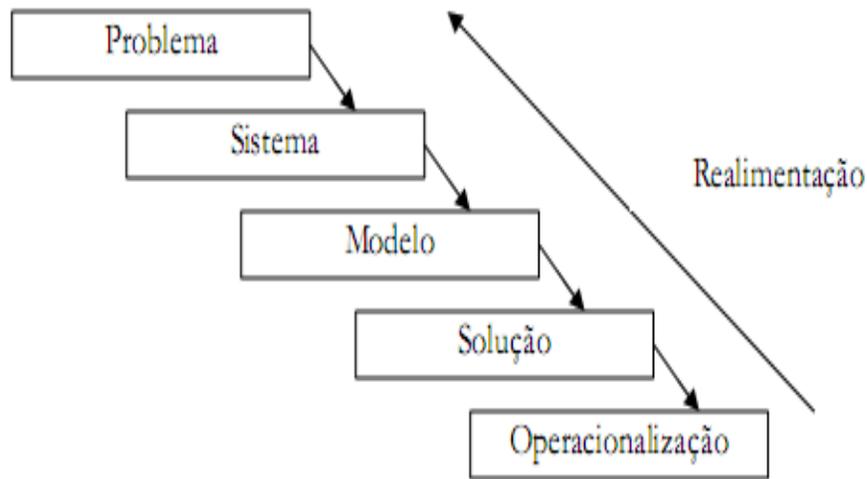


Figura 2: Etapas de simulação de sistemas.

Fonte: [Tanenbaum, 2001]

- Problema: identificação de um problema apresentado pelo sistema em estudo, bem como das partes que interferem no problema identificado.
- Estudo do sistema: descrever o sistema em termos de componentes, atividades, entidades, eventos, restrições, propósitos que motivaram o uso da simulação para solução de problemas.
- Modelo: construção do modelo de representação do sistema em estudo. O modelo precisa ser validado.
- Solução: realizar experimentos sobre o modelo construído, e utilizar as informações resultantes para propor soluções ao problema detectado inicialmente.
- Operacionalizar solução: Executar alterações no sistema real com base nos resultados de simulação.

- Realimentação: Re-elaboração parcial do trabalho de acordo com resultados obtidos na interferência sobre o sistema real.

Os propósitos essenciais do estudo das técnicas de simulação de sistemas se concentram principalmente nas atividades de estudo do sistema real, construção do modelo, e execução de experimentos sobre o modelo, onde são também os propósitos principais deste trabalho final de curso.

O termo otimizar pode ser definido como um conjunto estruturado de itens entre os quais se possam encontrar ou definir alguma relação de funcionalidade. Os valores dos atributos de um componente, num dado instante de tempo, definem o estado do modelo. De modo geral, os modelos são utilizados para solucionar problemas que seriam muito caros em uma solução experimental ou muito complicados para tratamento analítico.

A construção de um modelo pode visar à solução de um problema específico dentro de um sistema. Deste modo, pode existir um número variado de modelos para um mesmo sistema, cada modelo respeitando as características de um problema particular. Identificado um problema dentro de um sistema para o qual se pode construir um modelo, é preciso que se tenha uma estrutura organizada para descrever este modelo. Para isso, é utilizada uma linguagem de simulação capaz de fornecer esta estrutura, bem como permitir a tradução do modelo em uma forma aceitável para seu processamento em computador. Neste caso o computador será utilizado para exercitar o modelo de forma a produzir saídas que possam ser analisadas, a fim de que decisões relacionadas com a resolução do problema possam ser tomadas.

Com a ajuda de computadores é possível simular grande quantidade de eventos em curto espaço de tempo. Através do exercício de um modelo que representa um sistema é possível fazer uma estimativa do comportamento futuro deste sistema. Ao exercício de um modelo dá-se o nome de simulação.

Vale ressaltar que o experimento não pode ser comparado com a simulação. Enquanto experimento é caracterizado por tentativas de mudanças no próprio sistema, simulação é exercida sobre uma representação do sistema. Também, o experimento pode ter um custo muito elevado, o que justifica, em grande parte dos casos como a síntese de Fischer-Tropsch, a construção de modelos (Tanenbaum, 2001).

De acordo com a ênfase dada aqui para simulação com o uso de computadores, pode-se definir a simulação como uma técnica numérica par realizar experiências em um computador

digital, as quais envolvem certos tipos de modelos lógicos que descrevem o comportamento de um sistema sobre extensos intervalos de tempo. Desta forma, a solução do problema em estudo deve ser a que melhor atinge os objetivos dentre as que satisfazem as restrições. A observação e o acompanhamento do comportamento do modelo, operando com uma determinada solução, são feitas para avaliar se as restrições estão sendo satisfeitas e se os objetivos estão sendo alcançados (Tanembaum, 2001).

Com frequência, uma solução para o problema pode representar uma configuração para o sistema ou uma política de operação do sistema. Assim, as diferentes alternativas de solução do problema devem ser enumeradas para a definição dos cenários a serem avaliados durante os experimentos de simulação. Para abordar o projeto e aplicação de modelos de simulação em computador, é requisito ter uma definição do modelo de simulação. Deste modo, um modelo científico pode ser definido como uma abstração de um sistema real, que possa ser utilizado com os propósitos de predição e controle. A finalidade de um modelo científico é permitir ao analista determinar em que proporções uma ou mais mudanças em determinados aspectos de um sistema poderão afetar outros aspectos deste sistema ou do sistema como um todo. A utilidade de um modelo está diretamente relacionada à sua capacidade de incorporar elementos reais de forma simples (Tanembaum, 2001).

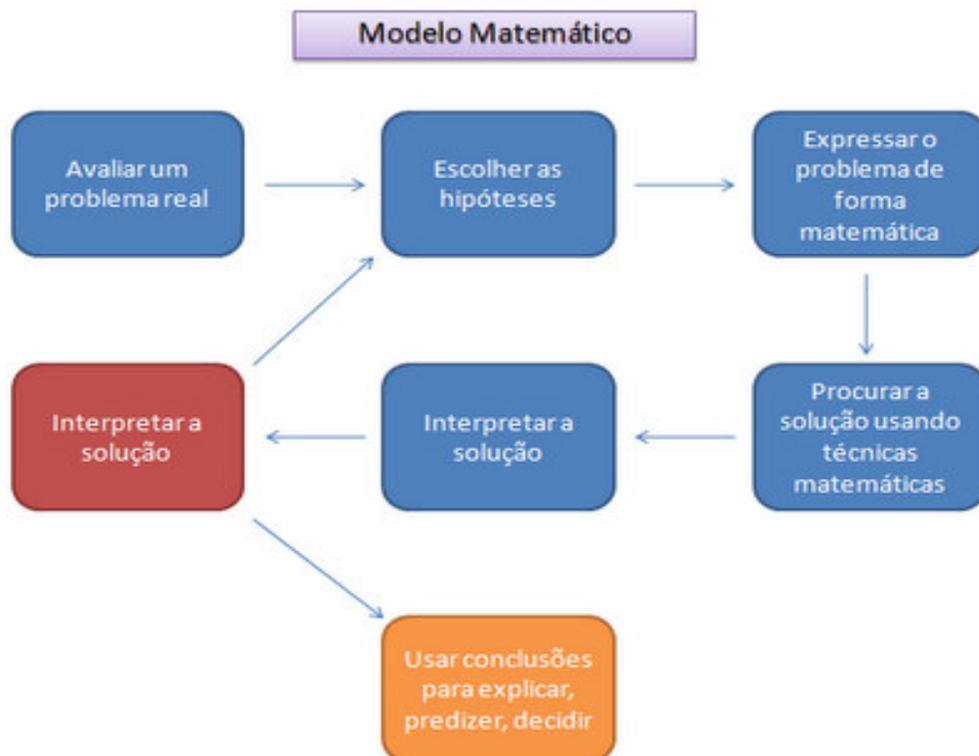


Figura 3: Fluxograma de um modelo matemático.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.2. Linguagem de Programação.

Uma linguagem de programação é um método padronizado para expressar instruções para um computador. É um conjunto de regras sintáticas e semânticas usadas para definir um programa de computador.

Uma linguagem de programação permite que um programador especifique precisamente sobre quais dados um computador vai atuar, como estes dados serão armazenados ou transmitidos e quais ações devem ser tomadas sob várias circunstâncias. O conjunto de palavras, compostos de acordo com essas regras, constitui o código fonte de um software. Esse código fonte é depois traduzido para código de máquina, que é executado pelo processador.

Uma das principais metas das linguagens de programação é permitir que programadores tenham uma maior produtividade, permitindo expressar suas intenções mais facilmente do que quando comparado com a linguagem que um computador entende nativamente.

As linguagens de programação são projetadas para adotar uma sintaxe de nível mais alto, que pode ser mais facilmente entendida por programadores humanos. Linguagens de programação são ferramentas importantes para que programadores e engenheiros de software possam escrever programas mais organizados e com maior rapidez.

Linguagens de programação também tornam os programas menos dependentes de computadores ou ambientes computacionais específicos. Isto acontece porque programas escritos em linguagens de programação são traduzidos para o código de máquina do computador no qual será executado em vez de ser diretamente executado.

Uma meta ambiciosa do Fortran, uma das primeiras linguagens de programação, era a independência da máquina onde seria executada.

Uma linguagem de programação pode ser convertida, ou traduzida, em código de máquina por compilação ou interpretação, que juntas podem ser chamadas de tradução. Se o método utilizado traduz todo o texto do programa, para só depois executar o programa, então se diz que o programa foi compilado e que o mecanismo utilizado para a tradução é um compilador.

A versão compilada do programa tipicamente é armazenada, de forma que o programa pode ser executado um número indefinido de vezes sem que seja necessária nova compilação, o que compensa o tempo gasto na compilação. Isso acontece com linguagens como Pascal e C. Se o texto do programa é traduzido à medida que vai sendo executado, como em

Javascript, Python ou Perl, num processo de tradução de trechos seguidos de sua execução imediata, então se diz que o programa foi interpretado e que o mecanismo utilizado para a tradução é um interpretador.

Programas interpretados são geralmente mais lentos do que os compilados, mas são também geralmente mais flexíveis, já que podem interagir com o ambiente mais facilmente. Embora haja essa distinção entre linguagens interpretadas e compiladas, as coisas nem sempre são tão simples.

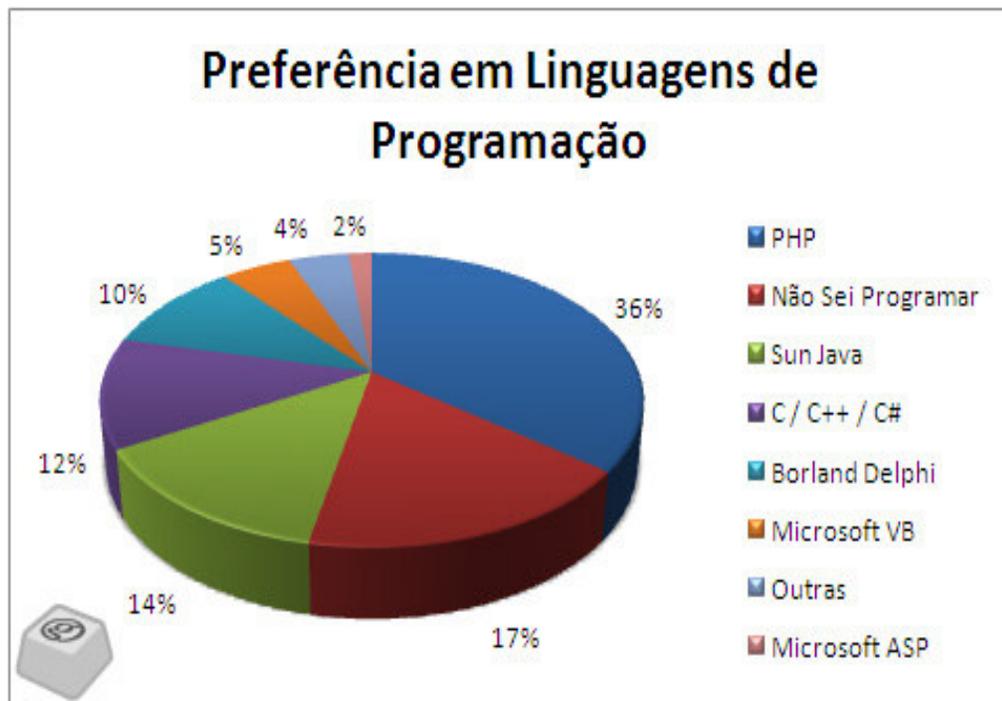


Figura 4: Preferências em linguagens de programação.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.2.1. Fortran.

A família de linguagens de programação conhecida globalmente como Fortran foi desenvolvida a partir da década de 1950 e continua a ser usada hoje em dia. O nome é um acrônimo recursivo da expressão "IBM Mathematical FORMula TRANslation System".

Os padrões oficiais da linguagem referem-se a ela atualmente como "Fortran". O Fortran permite a criação de programas que primam pela velocidade de execução. Daí reside seu uso em aplicações científicas computacionalmente intensivas como meteorologia, oceanografia, física, astronomia, geofísica, engenharia, economia, etc.

É difícil escrever um loop for, e erros na escrita de apenas um caráter podem levar a erros durante o tempo de execução em vez de erros de compilação, caso construções mais recentes não forem usadas, tais como estilo livre do código fonte. Algumas das versões anteriores não possuíam facilidades que seriam tidas como úteis em máquinas modernas, tais como a alocação dinâmica de memória.

Deve-se, no entanto, ter em conta que a sintaxe de Fortran foi "afinada" para o uso em trabalhos numéricos e científicos, e que muitas das suas deficiências têm sido abordadas em revisões mais recentes da linguagem. Por exemplo, Fortran 95 possui comandos muito breves para efetuar operações matemáticas com matrizes e disposições de tipos, o que não só melhora em muito a leitura do programa como também fornece informação útil ao compilador, o que torna possível a vetorização de operações.

Por estas razões, Fortran não é muito utilizado fora dos campos da ciência da computação e da análise numérica, mas permanece a linguagem a escolher para desempenhar tarefas da área da computação numérica de alto rendimento.

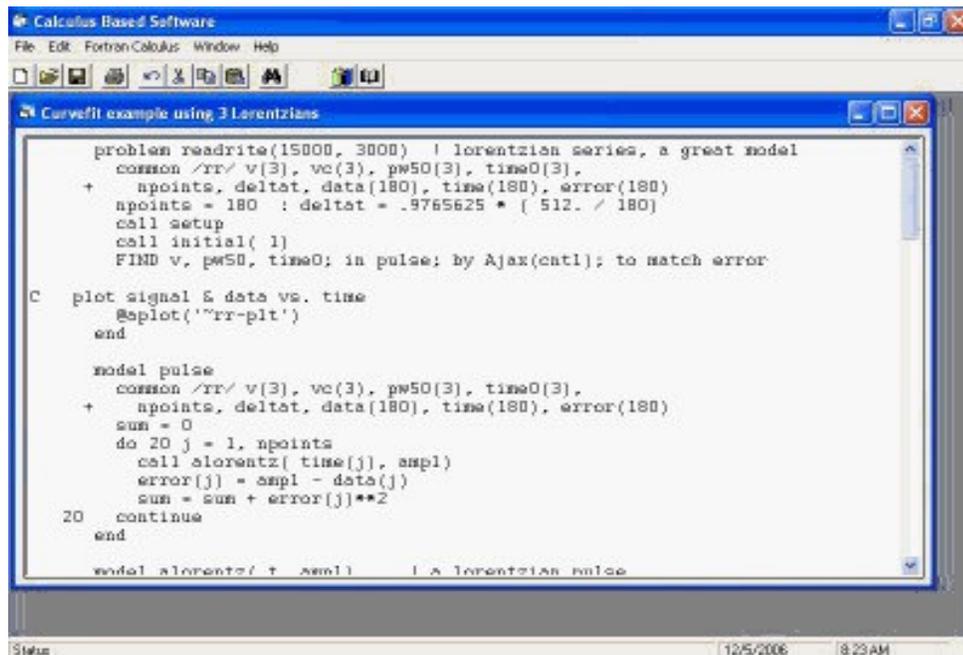


Figura 5: Interface Fortran.

2.2.2. Delphi.

É um compilador, uma IDE e uma linguagem de programação. O nome Delphi é inspirado na cidade de Delfos, o único local na Grécia antiga em que era possível consultar o Oráculo de Delfos. O Delphi é muito utilizado no desenvolvimento de aplicações desktop,

aplicações multicamadas e cliente/servidor, compatível com os bancos de dados mais conhecidos do mercado.

O Delphi pode ser utilizado para diversos tipos de desenvolvimento de projeto, abrangendo desde Serviços a Aplicações Web e CTI. Alguns destacam como vantagens do Delphi a existência de uma grande quantidade de componentes prontos em sua biblioteca, facilidade de uso e aprendizado e desenvolvimento rápido.

O Delphi é um ambiente de desenvolvimento de softwares com as seguintes particularidades:

✓ Visual: A definição da interface e até mesmo de parte da estrutura de um aplicativo Delphi pode ser realizada com o auxílio de ferramentas visuais. Por exemplo, uma tela é criada com um simples clique e um botão, selecionando esta imagem em uma barra de ferramentas e clicando sobre a tela onde ele deve aparecer.

✓ Orientada a Objeto: Os conceitos de classe, herança e polimorfismo são abarcados pela linguagem de programação do Delphi, o Object Pascal. Esta não é, no entanto, uma linguagem puramente orientada a objeto como Smalltalk e Eiffel;

✓ Orientada a Eventos: Cada elemento de uma interface de aplicativo é capaz de capturar e associar ações a uma série de eventos.

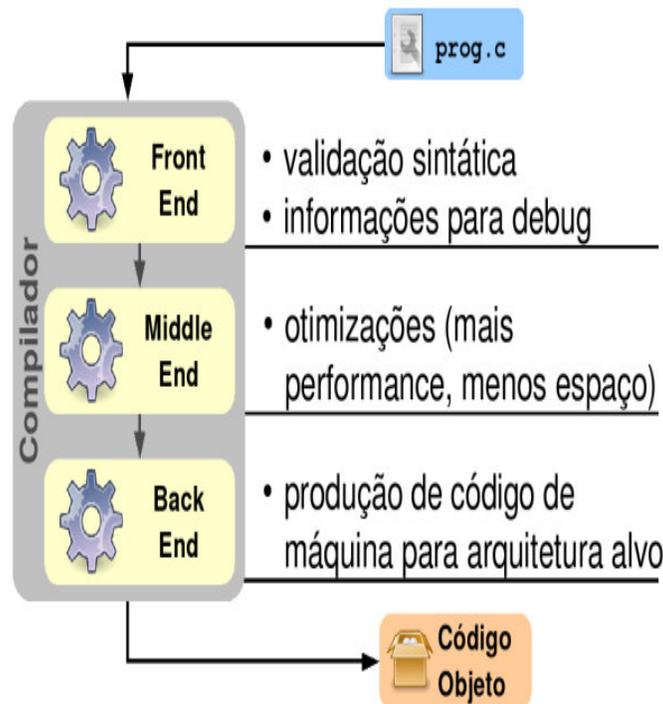


Figura 6: Processo de compilação

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.3. Redes Neurais.

Redes neurais são sistemas computacionais estruturados numa aproximação à computação baseada em ligações. Nós simples são interligados para formar uma rede de nós - daí o termo rede neural.

A inspiração original para essa técnica advém do exame das estruturas do cérebro, em particular do exame de neurônios. As primeiras informações sobre neurocomputação surgiram em 1943, em artigos do neurofisiologista Warren McCulloch, do Instituto Tecnológico de Massachusetts, e do matemático Walter Pitts, da Universidade de Illinois.

Os autores fizeram uma analogia entre células nervosas vivas e o processo eletrônico, em um trabalho publicado sobre neurônios formais, simulando o comportamento do neurônio natural, no qual o neurônio possuía apenas uma saída, que era uma função da soma de valor de suas diversas entradas. O trabalho consistia num modelo de resistores variáveis e amplificadores, representando conexões sinápticas de um neurônio biológico (Fernandes, 2006).

As redes neurais artificiais são um método para solucionar problemas através da simulação do cérebro humano, inclusive em seu comportamento, ou seja, aprendendo, errando e fazendo descobertas.

As redes neurais são técnicas computacionais que apresentam um modelo inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência (treinamento).

As redes neurais possuem nós ou unidades de processamento. Cada unidade possui ligações para outras unidades, nas quais recebem e enviam sinais. Cada unidade pode possuir memória local. Essas unidades são a simulação dos neurônios, recebendo e retransmitindo informações. Somam-se as entradas e se retorna uma saída, caso está seja maior que o valor da soma.

Uma rede neural pode possuir uma ou múltiplas camadas. Exemplificando com três camadas, poderíamos ter a camada de entrada em que as unidades recebem os padrões, a camada intermediária que onde é feito processamento e a extração de características, e a camada de saída que conclui e apresenta o resultado final (Fernandes, 2006).

Quanto maior o número de camadas, melhor a capacidade de aprendizado. A camada de entrada deve possuir uma unidade especial conhecida como bias, usada para aumentar os

graus de liberdade, permitindo uma melhor adaptação, por parte da rede neural, ao conhecimento a ela fornecido.

As redes neurais artificiais, seguindo a tradição estadunidense, estão muito associadas à adaptação de conexões (sinapses) entre neurônios, o conexionismo. Cabe registrar, entretanto, a existência de modelos nos quais as conexões não são adaptadas, mas apenas transmitem estimulação entre neurônios. Tais modelos são chamados redes neurais sem pesos. Para completar, há modelos em que as sinapses não são adaptadas, mas calculadas previamente, servindo geralmente as tarefas de otimização.

As redes neurais têm atraído grande interesse como ferramentas de previsão e de reconhecimento de padrões. O potencial de utilização das redes neurais em aplicações industriais é enorme.

As redes têm a capacidade de aprender o comportamento do processo e as relações entre as variáveis, sem ter um modelo de legislações fenomenológica subjacente (Fernandes, 2006).

Tecnologia de rede neural extrai sua analogia com o cérebro humano. O cérebro é feito de dezenas de bilhões de neurônios altamente interligado. Acredita-se que quando a informação é armazenada no cérebro, a força sináptica da junção entre os neurônios é modificada. A sinapse pode então ser considerada como a unidade básica de memória do cérebro. Da mesma forma, em redes neurais artificiais, a informação é armazenada na forma de pesos entre os neurônios artificiais.

A estratégia no uso de redes neurais para resolver um determinado problema é escolher uma arquitetura de rede, melhor adaptado para o problema, e um processo de aprendizagem em que exemplos representativos dos conhecimentos a serem adquiridos são apresentados à rede que se auto-organiza para integrar, dentro de sua estrutura, a informação que está sendo apresentada, ajustando em conformidade as forças sinápticas das conexões neuronais.

O sucesso na obtenção de uma rede confiável e robusto depende fortemente da escolha das variáveis de processo em causa, bem como os conjuntos de dados disponíveis e o domínio utilizado para fins de treinamento (Fernandes, 2006).

Em geral, a rede é composta por neurônios de processamento e canais de fluxo de informações entre os neurônios, normalmente chamado de interconexão. Processamento de cada neurônio calcula a soma ponderada de todos os sinais interligados a partir da camada anterior, mais um termo viés/bias, e em seguida, gera uma saída através das suas funções de ativação sigmóide.

Neste trabalho, o algoritmo foi utilizado mais amplamente adotado e que executa bem os cálculos.

Os dados disponíveis foram divididos em dois conjuntos:

- Um conjunto foi usado para treinar a rede.
- Um conjunto para testar sua capacidade de previsão.

A ativação da função sigmóide utilizada na rede neural foi:

$$y = \frac{1}{1 + \exp(-\sum x)} \quad (1)$$

Um viés/bias de amostragem selecionado foi usado, e os pesos foram atualizados por uma abordagem Hessian. Todos os dados foram escalados entre 0 e 1. Especial atenção foi dada a fim de não promover um curto circuito da rede, usando uma validação cruzada que é o conjunto de dados para controlar o erro de previsão para agir, portanto, como referência para os critérios de paragem (Fernandes, 2006).

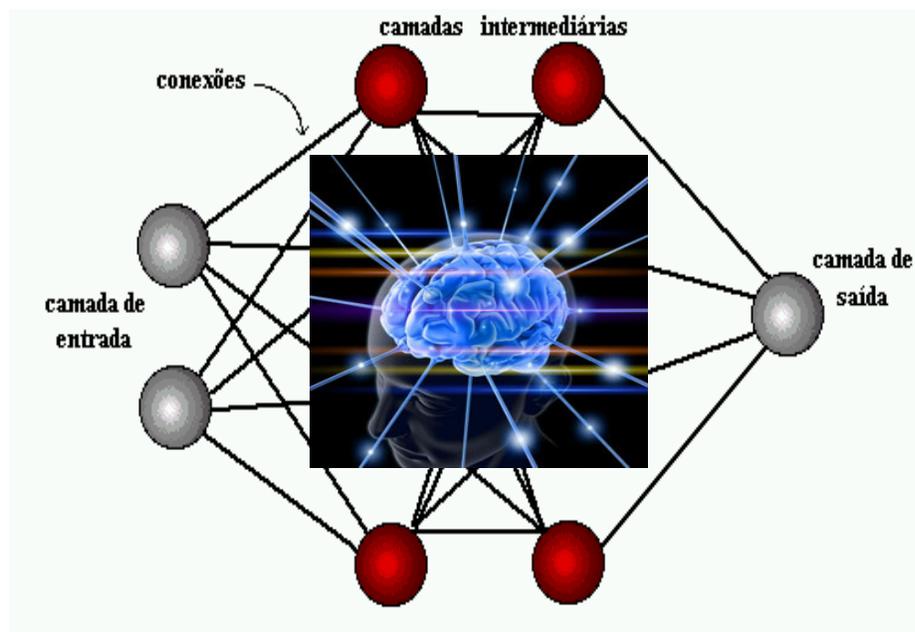


Figura 7: Divisões de uma rede neural.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

As redes neurais artificiais possuem algumas características que as tornam satisfatoriamente aplicáveis a problemas não adequados à computação tradicional:

- **Generalização:** Podem aprender através de conjuntos de exemplos e apresentar respostas coerentes para entradas não vistas durante o treinamento.
- **Adaptabilidade:** Podem adaptar-se ao seu novo ambiente através de alterações em seus pesos sinápticos, no caso de operarem em outro ambiente. Também podem ser projetadas para alterarem seus pesos em tempo real ou para operarem em ambientes que variem com o tempo.
- **Informação Contextual:** Processam as informações contextuais de forma natural, uma vez que o processamento de um neurônio é afetado pelo processamento de outros neurônios da rede.
- **Uniformidade:** A mesma notação é utilizada em diferentes domínios de aplicações; os neurônios são encontrados em todas as redes neurais; é possível utilizar os mesmos algoritmos de aprendizagem e teorias em diversas aplicações; através da integração homogênea de módulos, podemos construir redes modulares.

O processo de aprendizagem das redes neurais é realizado quando ocorrem várias modificações significantes nas sinapses dos neurônios. Essas mudanças ocorrem de acordo com a ativação dos neurônios. Se determinadas conexões são mais usadas, estas são reforçadas enquanto que as demais são enfraquecidas. É por isso que quando uma rede neural artificial é implantada para uma determinada aplicação, é necessário um tempo para que esta seja treinada.

Existem, basicamente, 3 tipos de aprendizado nas redes neurais artificiais:

- **Supervisionado:** neste tipo, a rede neural recebe um conjunto de entradas padronizados e seus correspondentes padrões de saída, onde ocorrem ajustes nos pesos sinápticos até que o erro entre os padrões de saída gerados pela rede tenham um valor desejado.
- **Não-supervisionado:** neste tipo, a rede neural trabalha os dados de forma a determinar algumas propriedades dos conjunto de dados. A partir destas propriedades é que o aprendizado é constituído.
- **Híbrido:** neste tipo ocorre uma "mistura" dos tipos supervisionado e não-supervisionado. Assim, uma camada pode trabalhar com um tipo enquanto outra camada trabalha com o outro tipo.

2.4. Hidrocarbonetos.

Em química, um hidrocarboneto é um composto químico constituído essencialmente por átomos de carbono e de hidrogênio. Os hidrocarbonetos naturais são compostos químicos constituídos apenas por átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H), aos quais se podem juntar átomos de oxigênio (O), azoto ou nitrogênio (N) e enxofre (S) dando origem a diferentes compostos de outros grupos funcionais.

São conhecidos alguns milhares de hidrocarbonetos. As diferentes características físicas são uma consequência das diferentes composições moleculares. Contudo, todos os hidrocarbonetos apresentam uma propriedade comum: oxidam-se facilmente liberando calor. Os hidrocarbonetos naturais formam-se a grandes pressões no interior da terra (abaixo de 150 km de profundidade) e são trazidos para zonas de menor pressão através de processos geológicos, onde podem formar acumulações comerciais (petróleo, gás natural, carvão, etc).

As moléculas de hidrocarbonetos, sobretudo as mais complexas, possuem alta estabilidade termodinâmica. Apenas o metano, que é a molécula mais simples (CH_4), pode se formar em condições de pressão e temperatura mais baixas. Os demais hidrocarbonetos não são formados espontaneamente nas camadas superficiais da terra.

Quanto à forma das cadeias carbônicas, os hidrocarbonetos podem ser divididos em hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos cíclicos, hidrocarbonetos policíclicos de von baeyer. Quanto ao tipo de ligação entre os carbonos, os hidrocarbonetos podem ainda ser divididos em hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos insaturados.

Hidrocarbonetos geralmente líquidos geologicamente extraídos são chamados de petróleo (literalmente "óleo de pedra") ou óleo mineral, enquanto hidrocarbonetos geológicos gasosos são chamados de gás natural. Todos são importantes fontes de combustível.

Hidrocarbonetos são de grande importância econômica porque constituem a maioria dos combustíveis minerais (carvão, petróleo, gás natural, etc.) e biocombustíveis como os plásticos, ceras, solventes e óleos. Na poluição urbana, esses compostos - juntamente com NO_x e a luz solar - contribuem para a formação do ozônio troposférico.

2.4.1. Petróleo.

Combinação complexa de hidrocarbonetos, composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. Esta categoria inclui petróleos leves, médios e pesados, assim como os óleos

extraídos de areias impregnadas de alcatrão. É também atualmente a principal fonte de energia. Serve como base para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais destacam-se as benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e até mesmo medicamentos. Já provocou muitas guerras, e é a principal fonte de renda de muitos países, sobretudo no Oriente Médio. O petróleo está associado a grandes estruturas que comunicam a crosta e o manto da terra, sobretudo nos limites entre placas tectônicas.

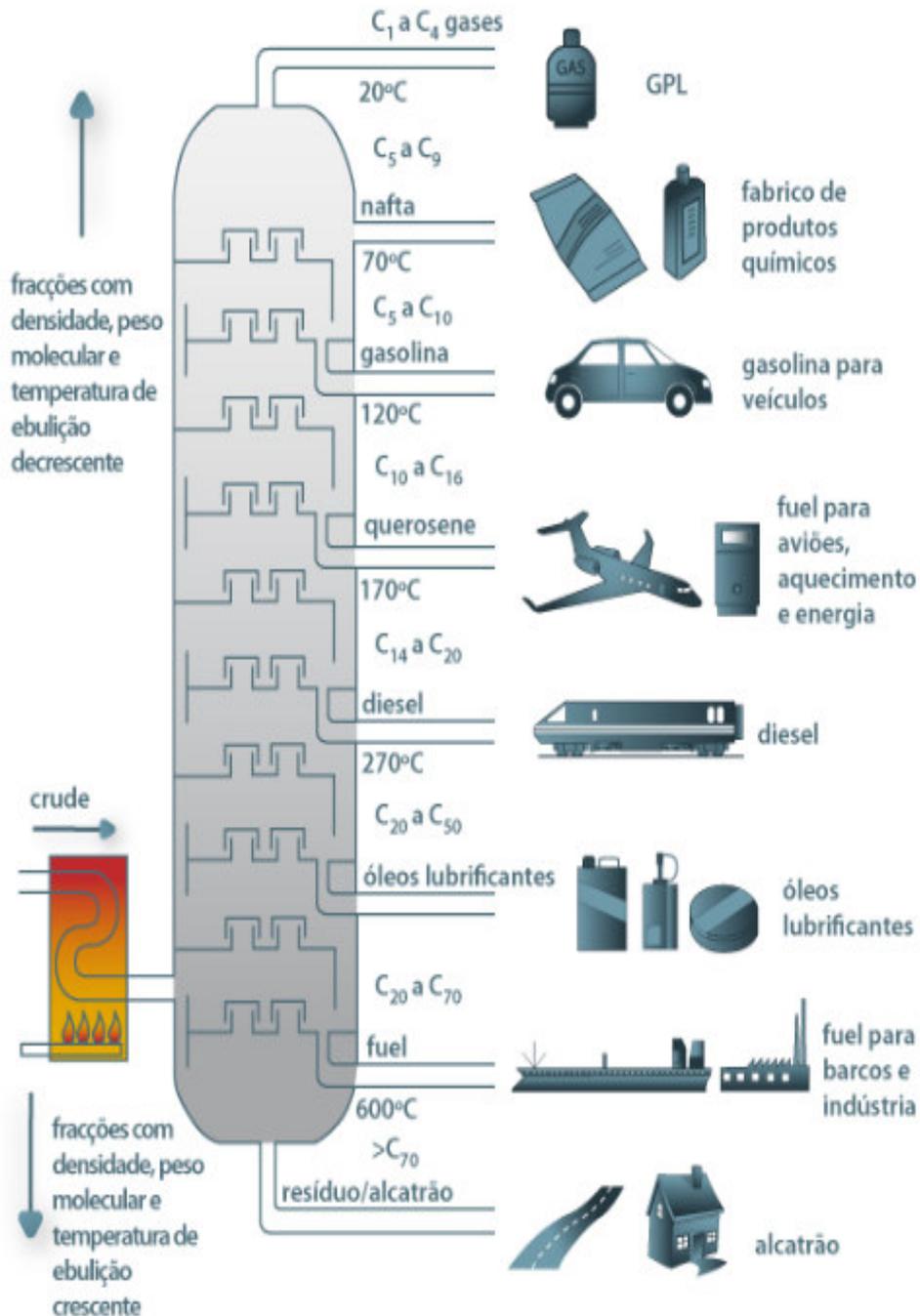


Figura 8: Destilação de petróleo.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.5. Combustível.

Um combustível é qualquer substância que reage com o oxigênio liberando energia, usualmente de modo vigoroso, na forma de calor, chamas e gases. Supõe a liberação da energia nele contida em forma de energia potencial a uma forma utilizável.

Entre os líquidos usados como combustível encontra-se os de origem vegetal ou animal, como o álcool e os óleos vegetais de rícino e gorduras. A partir do século XX surgem os combustíveis minerais, considerados fósseis, são os derivados do petróleo como óleo diesel, o querosene e a gasolina. Entre os combustíveis gasosos estão o gás natural ou os GLP, representados pelo propano e o butano. As gasolinas e até os gases são utilizados para os motores de combustão interna.

Os combustíveis fósseis são misturas de compostos orgânicos que se extraem do subsolo com o propósito de produzir energia por combustão. A origem desses compostos são seres vivos que morreram há milhões de anos. Consideram-se combustíveis fósseis o carvão, procedente de bosques do período carbonífero, o petróleo e o gás natural, procedente de outros organismos.

2.5.1. Combustíveis Líquidos.

Podem ser geralmente encontrados na forma mineral ou não mineral. Os combustíveis líquidos minerais são obtidos pela refinação do petróleo, destilação do xisto betuminoso ou hidrogenação do carvão. Os mais usados são a gasolina, querosene e o óleo diesel. Os combustíveis líquidos não minerais são os alcoóis e os óleos vegetais (Biocombustíveis). Entre os alcoóis, temos o álcool metílico e o etílico, enquanto que os óleos vegetais são formados de C, H₂, O₂ e N₂.

O combustível líquido tem certas vantagens comparação com os sólidos, tais com poder calorífico elevado, maior facilidade e economia de armazenagem e fácil controle de consumo. Quase todos os combustíveis líquidos são obtidos a partir do petróleo. Os combustíveis líquidos disponíveis são a gasolina, o querosene, o óleo diesel, o biodiesel e o álcool.

2.5.1.1. Gasolina.

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais leves do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica. Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina também pode conter compostos de enxofre e compostos de nitrogênio. A faixa de destilação da gasolina

automotiva varia de 30 a 220 °C. A gasolina básica possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta DD, nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados, nafta reformada e nafta de coque, obtida através do processo de coqueamento e nafta alquilada. Quanto maior a octanagem da gasolina maior será a sua resistência à detonação espontânea.

2.5.1.2. Querosene.

Querosene é um líquido resultante da destilação fracionada do petróleo, com temperatura de ebulição entre 150 e 290 graus Celsius, fração entre a gasolina e o óleo diesel. É uma combinação complexa de hidrocarbonetos, seu número de carbonos na sua maioria dos casos está dentro do intervalo de C9 a C16, produzida por destilação do petróleo bruto, com faixa de destilação compreendida entre 150°C e 239°C. O produto possui diversas características específicas como uma ampla curva de destilação, conferindo a este um excelente poder de solvência e uma taxa de evaporação lenta, além de um ponto de inflamação que oferece relativa segurança ao manuseamento. É insolúvel em água. Os usos mais comuns do querosene são para iluminação, solventes e QAV (querosene para aviação). Historicamente, o querosene foi o primeiro derivado do petróleo de valor comercial, substituindo o azeite, e o óleo de baleia na iluminação.

2.5.1.3. Óleo Diesel.

O óleo diesel ou gasóleo é um derivado da destilação do petróleo bruto usado como combustível nos motores Diesel, constituído basicamente por hidrocarbonetos. O óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel é selecionado de acordo com suas características de ignição e de escoamento, adequadas ao funcionamento dos motores ciclo diesel. Em função dos tipos de aplicações, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados para conservar sempre o mesmo ponto de fulgor e não fugir dos padrões de ignição preestabelecidos por essa tecnologia. Porém, em alguns países, essa regra vem sendo descumprida e já é costume o governo permitirem a mistura de outras substâncias ao óleo diesel. Apesar de nos veículos motorizados a utilização de Diesel ser mais poluente para o meio ambiente devido à sua composição química, este oferece mais segurança na prevenção de incêndios e/ou casos de perigo de fogo.

2.6. Gás Natural.

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosa, cujo principal componente é o metano. Sendo uma fonte de energia pura, embora possa ser encontrado de duas formas no meio ambiente: associado ou não-associado ao petróleo. O gás associado está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás, nos reservatórios.

Os gases não associados apresentam quantidades muito pequenas de óleo sendo direcionado exclusivamente para o mercado de gases combustíveis, diferente do gás associado, que terá sua produção determinada pela produção de óleo. No caso do gás associado, parte deste é re-injetado nos poços, como auxílio na chamada recuperação secundária de poços, sendo utilizado para aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas de petróleo, que é de apenas 30% a 40% do total. O fato de estar ou não associado pode mudar a composição do gás natural, mas basicamente ele é composto por metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular (Montenegro & Pan, 2000).

O uso como combustível representa a principal aplicação do GN, com mais de 90% comercializados no mundo destinando-se a essa finalidade. É a terceira fonte de energia primária mais importante no mundo, contribuindo com 22% da matriz energética, abaixo apenas do petróleo, com 41%, e do carvão, com 25%.

Essa participação tende a se elevar nos próximos anos, com a produção e o consumo de GN crescendo a taxas superiores às dos derivados de petróleo. Uma das razões para esse crescimento elevado está no fato de que, apesar das reservas mundiais de GN serem da mesma magnitude que as de petróleo – da ordem de 1 trilhão de barris equivalentes de petróleo (BEP), a razão reservas/produção para o GN é de 63,4 anos, muito superior à do petróleo: 41 anos (Projeto CT-Petro, 2001).

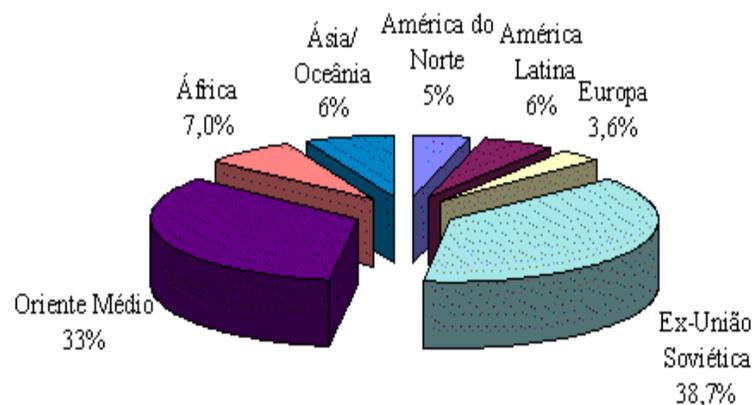


Figura 9: Reservas de gás natural pelo planeta.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.6.1. A Questão Ambiental.

Dentre as fontes energéticas mais abundantes o gás natural é a menos nociva ao meio ambiente na atualidade e o que apresenta o mais baixo índice de contaminantes, sendo, conseqüentemente, o menos poluente e o que acarreta menores custos de manutenção operacional. Se considerarmos a demanda cada dia maior por carburantes ambientalmente menos poluentes, como a gasolina e o diesel sem enxofre, e os custos de transformação tecnológica das frotas ao GNL, hidrogênio, metanol, etanol e eletricidade e, por outro lado, as necessidades crescentes de insumos químicos para suportar o desenvolvimento da indústria mundial e as restrições ambientais aos processos tradicionais de produção compreenderam a importância e a potencialidade dos processos de conversão do gás em combustíveis líquidos e gasoquímicos.

Verificamos assim que o gás natural deverá desempenhar um papel fundamental na sociedade mundial, permitindo a estruturação de uma civilização tecnológica e economicamente desenvolvida, ambiental e ecologicamente sustentável, atendendo à demanda energética industrial, comercial e residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais, base do progresso industrial do século XXI.

Este desenvolvimento sustentável tem passagem obrigatória pela transformação da matriz energética do mundo, que será bastante árdua e exigirá antes de qualquer coisa uma mobilização coordenada e a conscientização dos interessados. Neste panorama atual, os processos de conversão do gás em combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*Gas to liquid*), apresentam-se como escolha natural, pois além de economicamente atrativos, são atividades industriais que não requerem insumos nem geram rejeitos agressivos ao meio ambiente.



Figura 10: Poluição por petróleo

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.6.2. Mercado.

A oferta mundial de gás natural é crescente e atualmente parte deste, é queimada em “flare”. Deve-se esperar um melhor aproveitamento do gás e sua conversão direta nos campos. Recentemente foram descobertas várias reservas de gás natural em regiões remotas, de difícil acesso e submarinas, sendo que o tamanho destas reservas compensa o aproveitamento do gás natural nelas contidas. Infelizmente, não é economicamente viável a construção de gasodutos ligando estas reservas aos principais locais consumidores deste gás. Sendo que a melhor estratégia para o aproveitamento destas reservas será a conversão do gás em produtos líquidos de maior valor agregado e que tenham maior facilidade de transporte.

Em junho de 1999, foi colocado em operação o gasoduto Bolívia-Brasil. Além de se tratar de uma importante obra de engenharia, envolvendo uma complexa estrutura contratual e de alocação de riscos necessários à viabilização do seu financiamento, a entrada do gasoduto Bolívia-Brasil permitiu o início da materialização da política de crescimento da participação do gás na matriz energética brasileira, de 3% para 12% até 2010, relação até discreta se comparada com os 24% de média mundial.

Decorridos 12 meses, em junho de 2000, foi dado mais um passo para a consolidação desse processo, com a entrada em operação da primeira fase do gasoduto Uruguaiana-Porto Alegre, um projeto de menor envergadura que o Bolívia-Brasil, porém com o mesmo grau de importância no tocante ao processo de integração energética do cone sul e implantação da indústria do gás no país.

Com a participação da PETROBRAS, em menos de dois anos, o Brasil interligou os Estados do Sul, Sudeste, Centro-Oeste com os principais centros produtores do cone sul e as regiões de produção de gás da Bolívia, Argentina e futuramente o Peru, compensando a relativamente baixa disponibilidade de reservas de gás nacional, 8 Tcf (trilhões de pés cúbicos), com a oferta daqueles países, que totalizam reservas acima de 80 Tcf. Além disso, é o combustível ideal para utilização em turbinas a gás, que são os principais equipamentos especificados para atender programas geração de energia elétrica (Projeto CT-Petro, 2001).

Neste período, pós-monopólio, em que os setores de infra-estrutura de energia estão contando com uma crescente participação do investidor privado, estabelece-se a necessidade da introdução de regras claras e bem definidas, de forma a orientar o desenvolvimento de um mercado concorrencial e que traga alternativas para os consumidores, mas com algum grau de flexibilidade, de maneira a incentivar os investimentos necessários ao desenvolvimento e consolidação desse mesmo mercado.

2.7. O Processo Químico Industrial.

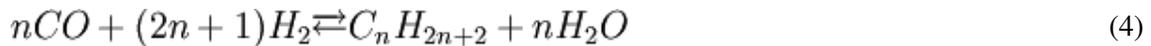
O processo de Fischer-Tropsch é um processo químico industrial para produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene, gasóleo e lubrificantes) a partir do gás de síntese (CO e H₂). Foi inventado pelos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch na década de 1920 (Davis, 2003).

• Reações fundamentais:



As reações principais são:

- Produção de parafinas



- Produção de olefinas



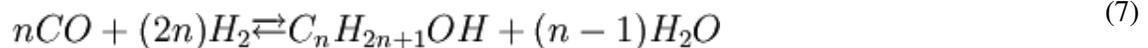
Trata-se em ambos os casos de reações muito exotérmicas, ou seja, que liberam uma grande quantidade de calor.

• Reações secundárias, indesejadas:

- Produção de metano



- Produção de álcoois



- Deposição de carbono sólido



A reação se leva a cabo sobre catalisadores de cobalto ou ferro. Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 10 - 30bar) e temperatura (200 - 350°C). Acima dos 400°C a formação de metano resulta excessiva.

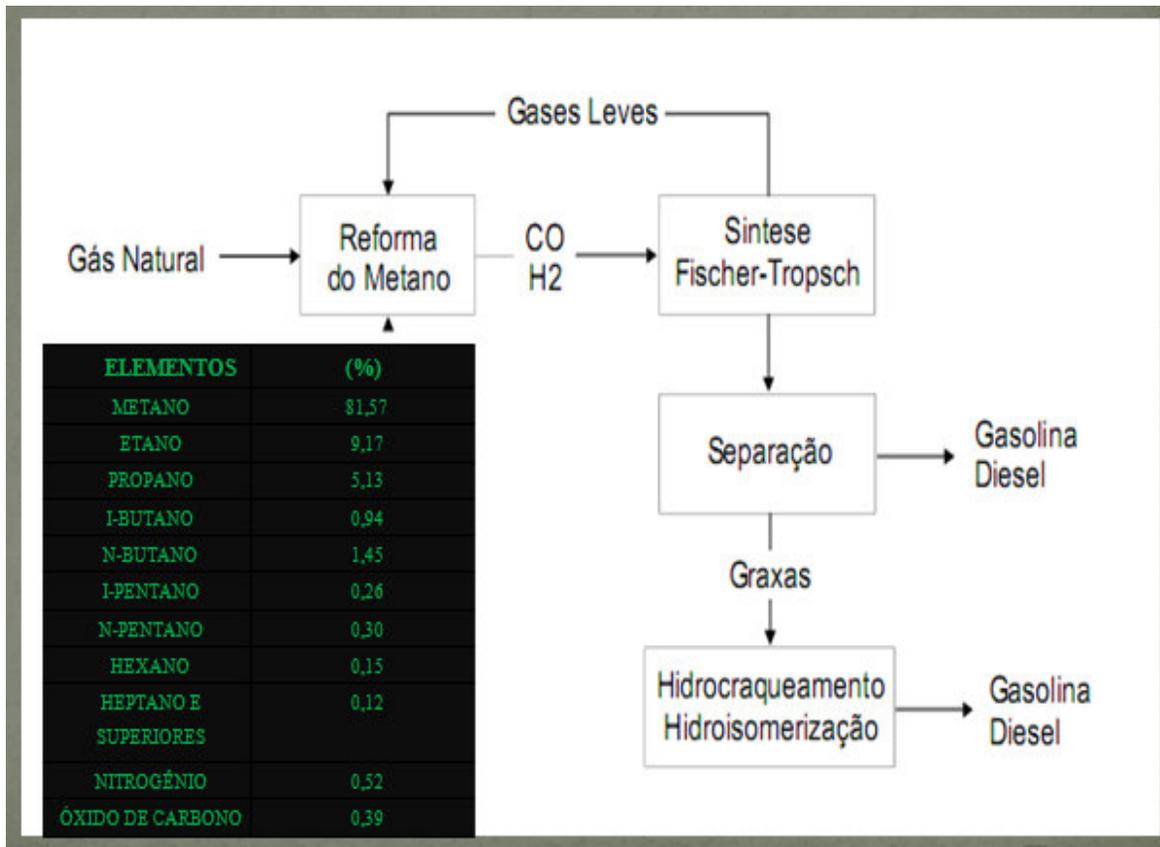


Figura 11: Fluxograma da síntese.

2.7.1. Cinética.

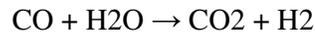
As reações principais de Fischer-Tropsch são na realidade reações de polimerização, consistentes em cinco passos básicos:

- ✓ Adsorção de CO sobre a superfície do catalisador
- ✓ Início de polimerização mediante formação de radical metil (por dissociação do CO e hidrogenação)
- ✓ Polimerização por condensação (adição de CO e H₂ e liberação de água)
- ✓ Terminação
- ✓ Desorção do produto

A velocidade da reação química está limitada pela totalmente pela cinética e em particular pelo passo do processo de polimerização por condensação. A distribuição de pesos moleculares no produto final pode ser predita aproximadamente pelo modelo de Anderson-Schulz-Flory que é explicado no próximo capítulo.

2.7.1.1. Reação de Deslocamento (Water Gás Shift).

A reação de deslocamento WGS é uma reação química na qual o monóxido de carbono reage com vapor de água para formar o dióxido de carbono e hidrogênio:



A reação de deslocamento WGS é uma reação industrial importante. É muitas vezes utilizada em conjunto com a reforma a vapor de metano e outros hidrocarbonetos, que é fundamental para a produção de hidrogênio de alta pureza e para uso em síntese de amônia. A reação de deslocamento foi descoberta pelo físico italiano Felice Fontana em 1780. A reação é pouco exotérmica, produzindo 42 kJ (10 kcal) por mol. O monóxido de carbono também pode ser gerado por pântanos ou por meio de outros resíduos regenerativos. Esta reação tem sido usada como um método de remoção de CO para aplicações em células de combustível.

A água de reação de deslocamento do gás é sensível à temperatura, com a tendência de mudança para reagentes com o aumento da temperatura devido ao princípio de Le Chatelier. No processo de combustão de hidrocarbonetos, a reação entra no estado de equilíbrio e é freqüentemente empregada como um meio para fornecer estimativas para as concentrações molares dos componentes do gás consumido. O processo é freqüentemente utilizado em duas etapas: uma é mudança de uma fase com alta temperatura a 350 °C e a outra é um deslocamento em duas fases de baixa temperatura com 190-210 °C.

Catalisadores padrão industrial para este processo são o óxido de ferro promovido com óxido de cromo para a etapa de alta temperatura e de cobre em um suporte misto composto de óxido de zinco e óxido de alumínio para a etapa de mudança à baixa temperatura (Ramachandran e Chaudhari, 1983)

2.7.2. Produtos.

O produto obtido à saída de um reator da síntese de Fischer-Tropsch consiste basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos com uma distribuição muito ampla de pesos moleculares, que vão desde os gases até as ceras passando pela gasolina, o querosene e o gasóleo.

A natureza e proporção dos produtos dependem do tipo de reator químico e de catalisador utilizado. Em geral os processos que operam a alta temperatura produzem uma maioria de gasolinas olefínicas enquanto que os de baixa temperatura dão, sobretudo gasóleos parafínicos.

2.7.3. Reatores.

Ao longo da história se têm utilizado quatro tipos principais de reatores industriais para desenvolver as reações FT:

- Reator tubular em leito fixo. Sasol denomina *Arge* a seu reator deste tipo e o opera a 220-260°C e 20-30 bar.
- Reator de leito circulante (chamado *Synthol* por Sasol), operado a 350°C e 25 bar. Produz sobre tudo gasolina olefínica.
- Reator de leito fluidizado (*Sasol Advanced Synthol*), similar em operação ao *Synthol*, mas de menor tamanho para mesma capacidade de produção.
- Reator "slurry", em que o catalisador se encontra em suspensão em um líquido no qual se borbulha o gás de síntese. Normalmente estes reatores trabalham a baixa temperatura para produzir o máximo de produtos de alto peso molecular.

Os reatores empregados nesta tecnologia são reatores multifásicos, também conhecidos como reatores multipropósitos. Pois duas ou mais fases são necessárias para conduzir a reação. A maioria dos reatores multifásicos para a SFT envolve fase gasosa e líquida que estão em contato com um sólido (catalisador). Os dois principais tipos de reatores multifásicos são os de leito de lama (slurry beds) e o de leito fluidizado (fluidized beds), na qual o de leito de lama tem sido largamente utilizado na síntese de Fischer-Tropsch (Bukur et al., 1995)

Pesquisadores destacam algumas aplicações mais recentes dos reatores trifásicos, onde dois gases reagem na presença de um catalisador disperso num meio líquido inerte. São aplicações tais como: remoção de gases poluentes (SO_2 , H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador, síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de CO e H_2 (síntese de Fischer-Tropsch) em um reator de lama na presença de uma suspensão catalítica, hidrogenação de acetileno, oxidação de etileno a óxido de etileno, etc (Davis e Raje, 1997).

A síntese de Fischer-Tropsch efetuada em reatores na forma de lama (slurry) vem sendo bastante estudada, e alguns trabalhos da literatura apontam algumas vantagens dessa forma de operação comparada ao processo convencional na fase vapor. Nos últimos anos tem havido uma ênfase crescente no estudo de reatores de leito de lama na área de engenharia de reatores químicos. O reator de leito de lama é um reator de escoamento multifásico no qual o

reagente gasoso é borbulhado através de uma solução contendo as partículas de catalisador sólido (Vosloo, 2001).

Estes reatores são freqüentemente usados como reatores contínuos, semi-contínuos ou batelada. São bastante flexíveis e são largamente empregados em processos industriais, notadamente na condução de reações de hidrogenação e em aplicações biotecnológicas (Biard e Baldi, 1999).

A característica básica destes reatores é a presença de três fases bastante distintas: gasosa, líquida e sólida (catalisador), o que lhes confere certa complexidade pelo efeito combinado de reação química e transferência de massa entre as fases envolvidas. Embora simples na sua construção, estes equipamentos possuem comportamento hidrodinâmico complexo que depende das propriedades físico-químicas das fases envolvidas, das condições operacionais, assim como das características de projeto (Bukur et al., 1995; Davis e Raje, 1997).

Uma das principais vantagens dos reatores de leito de lama é que o controle de temperatura e a recuperação do calor são facilmente alcançados. Além disso, pode-se manter a atividade catalítica global constante pela adição de pequenas quantidades de catalisador em cada ciclo, durante a operação batelada, ou pela alimentação constante durante a operação contínua (Dry, 2002).

A tecnologia FTS em leito de lama possui diversas vantagens quando comparado ao tradicional processo de leito fixo, tais como: alta conversão por passe, baixo investimento de capital e potencial para operar com alimentação de gás de síntese rico em monóxido de carbono, além das outras características anteriormente citadas (Espinoza, 1995).

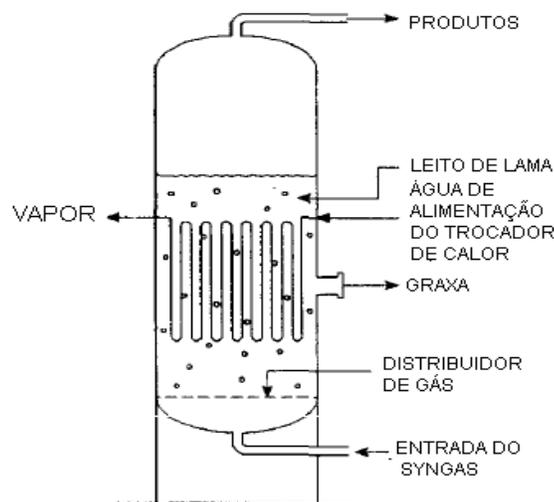


Figura 12: Reator de lama

2.7.4. Catalisadores.

Um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterado. Um catalisador normalmente promove um caminho molecular diferente para a reação. Por exemplo, hidrogênio e oxigênio gasosos são virtualmente inertes à temperatura ambiente, mas reagem rapidamente quando expostos à platina, que por sua vez, é o catalisador da reação (Aasberg-Petersen *et al.*, 2001).

Catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes. Aproximadamente um terço de todo material do produto nacional bruto dos Estados Unidos da América envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria-prima e os produtos acabados.

Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente, por uma barreira de energia mais barata, ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade. O catalisador pode diminuir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.

Os catalisadores para a síntese são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como: precipitação, impregnação ou troca iônica. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de gás, que pode ser o hidrogênio, monóxido de carbono ou gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$), para formar a fase metálica ativa.

Desse modo, as inter-relações entre a composição do catalisador e as condições de síntese determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. Talvez mais que em qualquer outra reação de hidrogenação, a seleção do “melhor” catalisador é etapa crucial na tecnologia (Steynberg *et al.*, 1999).

Atualmente, existem diversos metais que apresentam atividades para produção de hidrocarbonetos, dentre os quais podemos citar: ferro, cobalto e rutênio. Sendo que o rutênio devido ao seu elevado preço possui aplicações muito limitadas na indústria.

Catalisadores baseados em ferro e cobalto são largamente utilizados em processos industriais e o uso dos mesmos estão sendo considerados neste processo de otimização da síntese.

A principal diferença entre estes catalisadores é a formação de produtos oxigenados que é o subproduto obtido a partir da reação com o cobalto, e com o catalisador de ferro o subproduto é o dióxido de carbono e a água.

A influência da temperatura, na seletividade dos produtos, é consistente para todos os catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch: aumentando-se a temperatura de operação a seletividade muda no sentido da formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo, ao mesmo tempo em que o conteúdo de álcoois nos produtos diminui (Calemma *et al.*, 2000).

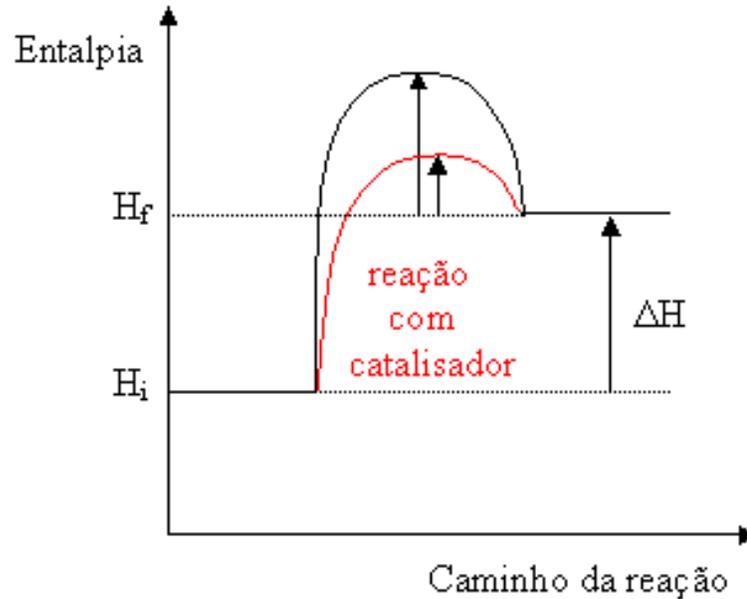


Figura 13: Uso de catálise em processos.

Fonte: [Wikipédia, 2009]

2.8. Mecanismo Detalhado da Síntese de Fischer-Tropsch.

Tendo em vista a importância do potencial econômico da química de Fischer-Tropsch, uma compreensão detalhada do mecanismo do processo é altamente desejável. Tal entendimento poderia possibilitar aplicações mais eficientes nas operações industriais (Overett *et al.*, 2000).

O mecanismo de reação da síntese FT consiste de uma polimerização do CO que leva a uma distribuição dos produtos com diferentes pesos moleculares, chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF), mostrada na equação a seguir. Os mecanismos em questão são caracterizados devidos os catalisadores considerados (ferro/cobalto) direcionarem a reação para essa cinética mecanicista (Anderson, 1956).

$$F_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (9)$$

O termo F_n é a fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e α determina a distribuição do número de carbono total dos produtos de FT. Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas (Hinderman *et al.*, 1981).

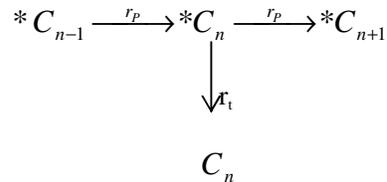


Figura 14: Mecanismo de terminação e propagação de cadeia.

Fonte: [Schulz,1999]

$*C_n$ é um intermediário da reação, C_n é um produto resultante de $*C_n$ por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento de cadeia), no qual temos que $*C_{n-1}$ é um precursor da reação.

No estado estacionário ter-se-á,

$$[*C_n] = \text{cte}, \quad (10)$$

ou seja:

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = r_p [C_{n-1}] - (r_p + r_t) [*C_n] \quad (11)$$

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = 0 \quad (12)$$

Rearranjando, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{[*C_n]}{[C_{n-1}]} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (13)$$

Nestas relações $[*C_n]$ é a concentração do intermediário n , e r_p e r_t são pseudo-constantes de taxa de primeira ordem para as reações de propagação e terminação da cadeia, respectivamente.

Deste modo, podemos definir a constante α como:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_T} \quad (14)$$

Este resultado representa, por um lado, a probabilidade de que a cadeia seja propagada, e, por outro lado, a relação entre as concentrações de dois produtos “consecutivos” da reação, quando em regime estacionário.

A relação da distribuição de hidrocarbonetos em função de α (fator de probabilidade de crescimento da cadeia) é mostrada na figura abaixo, e dependendo da faixa dos produtos desejados podemos otimizar o processo para obtê-los. Pois a faixa de α depende das condições reacionais e do tipo de catalisador empregado (Van Der Laan, 1999).

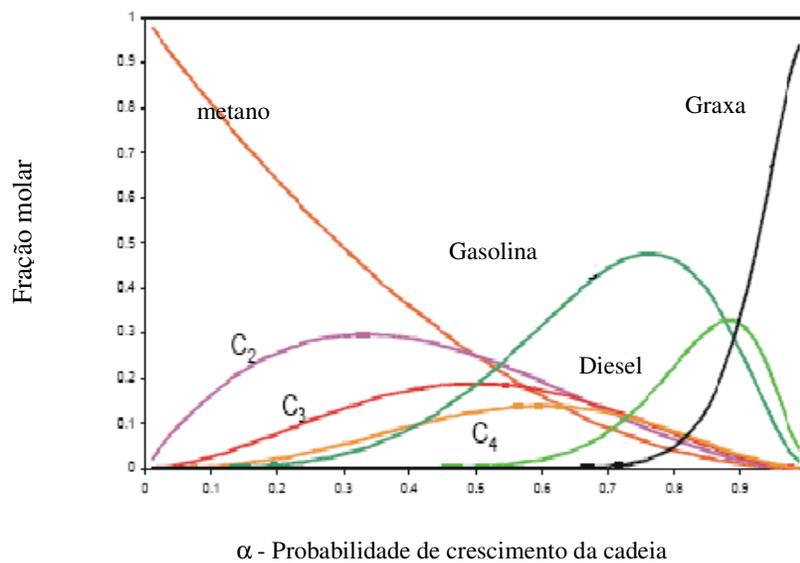


Figura 15: Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α).
Fonte: [Van Der Laan, 1999]

Com o objetivo de priorizar a produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, através do conhecimento dos efeitos dos promotores estruturais, aumentando a taxa de propagação (r_p) e diminuindo a taxa de terminação (r_t) reduzindo a quantidade dos compostos leves por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (Sapag *et al.*, 2001).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 75 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido. Recentemente alguns pesquisadores têm utilizado a química de coordenação, através de técnicas de ciência de superfície, para esclarecer os mecanismos das reações de Fischer-Tropsch (Davis, 2003).

2.8.1. Formação de Espécies de Metileno: Geração de “monômero”.

A maioria dos produtos da síntese Fischer-Tropsch são hidrocarbonetos lineares, e o modo da formação destes é o foco da maioria dos estudos mecanísticos.

É amplamente aceito que a reação de FT possa ser vista como uma polimerização de unidades de metileno, chamada de mecanismo de carbeno, como originalmente proposto por Fischer e Tropsch, 1926.

Vários outros mecanismos foram propostos durante décadas, incluindo mecanismos que envolvem espécies de hidroxycarbeno e inserção de CO (Henrici-Olive e Olive, 1976).

O mecanismo de inserção do CO para crescimento de cadeia tornou-se menos aplicado devido à observação que a maioria dos catalisadores ativos para a reação de Fischer-Tropsch também dissocia o CO quando este é adsorvido na superfície catalítica na temperatura de reação de Fischer-Tropsch, porém, a etapa de inserção do CO é utilizada frequentemente para considerar a formação de oxigenados, usualmente com funcionalidade terminal (Brodén *et al.*, 1976).

É amplamente aceito que a iniciação do processo de Fischer-Tropsch envolve a adsorção e subsequente dissociação de CO na superfície do catalisador. Isto é apoiado por evidências experimentais e estudos teóricos (Hoffmann e Sung, 1985).

Não está totalmente claro como o H_2 se dissocia na superfície de catalisador. Contudo, a maioria dos pesquisadores aceita a dissociação do H_2 para formar espécies híbridas na superfície.

Reações de hidrogênio com átomos de carbono na superfície levam conseqüentemente para a formação meteno e metileno. As unidades de metileno assim formadas são unidades de monômero para a reação de polimerização global (Kummer e Emmet, 1953).

A figura a seguir mostra uma representação esquemática dos três mecanismos utilizados na síntese de FT.

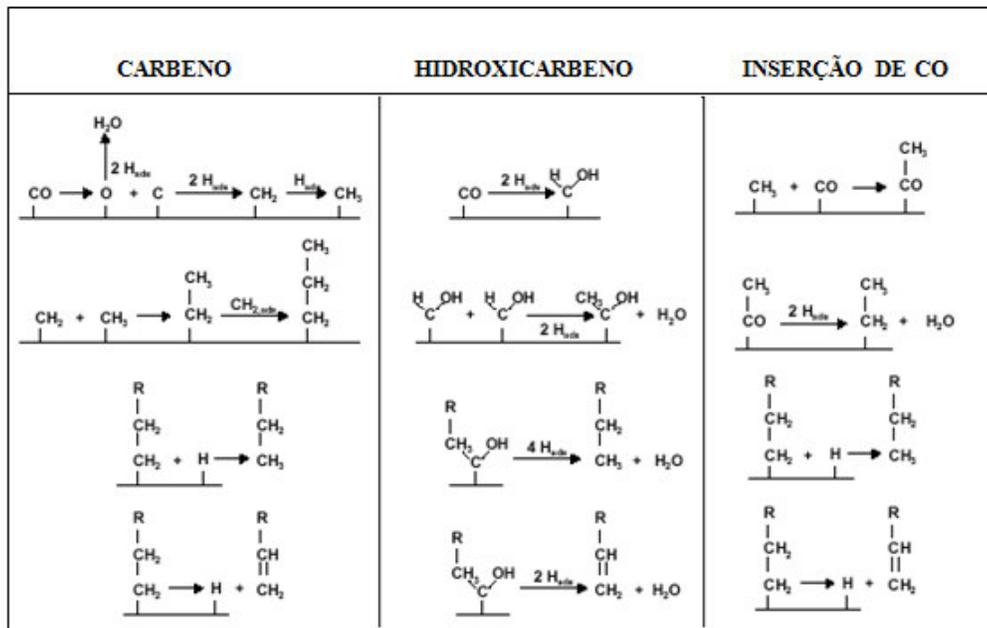


Figura 16: Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: mecanismo de carbeno, mecanismo de hidroxicarbena e mecanismo de inserção de CO.

Fonte: [Anderson, 1984]

2.8.2. Mecanismo Alquil para Propagação e Terminação de Cadeia.

O mecanismo alquil para a reação de Fischer-Tropsch foi proposto inicialmente pelos cientistas Brady e Pettit em 1980. Os autores observaram que quando o diazometano é passado sobre catalisadores como Ni, Pd, Fe, Co, Ru ou Cu, o produto primário obtido era o etileno.

Porém, quando H₂ era misturado com diazometano na presença de um catalisador, uma gama de hidrocarboneto similar à distribuição do produto da reação de Fischer-Tropsch era obtida.

Eles concluíram que existe uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se dá por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil.

A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do β -hidreto para formar α -olefinas ou através de uma redução do hidreto superficial para formar alcanos (parafinas).

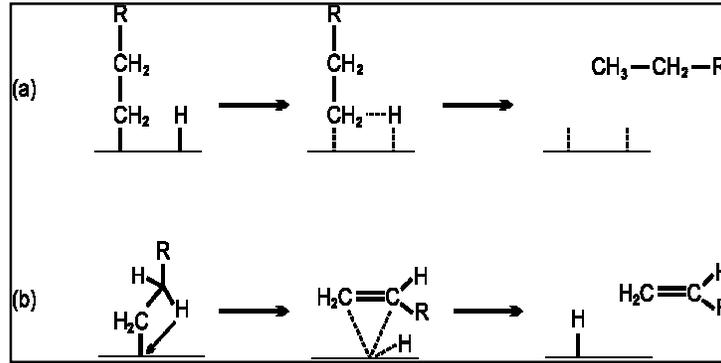


Figura 17: Mecanismo alquil para iniciação e crescimento de cadeia na reação de Fischer-Tropsch. Fonte: [Overett *et al.*, 2000]

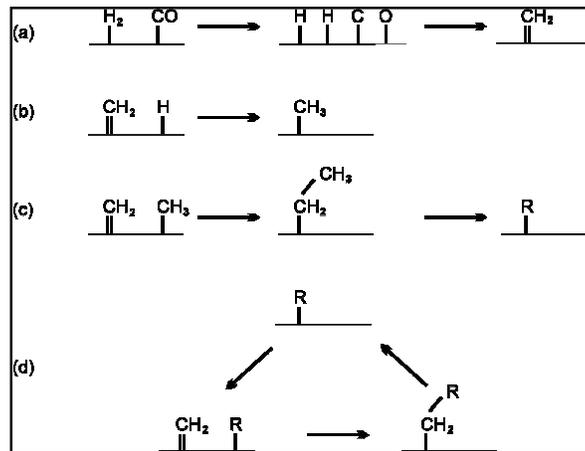


Figura 18: Termino do mecanismo alquil. a) Formação de alcanos através de uma redução com Hidrogênio superficial. b) Formação de α -Olefina através de uma reação de eliminação. Fonte: [Overett *et al.*, 2000]

2.8.3. Mecanismo Alquenil para Propagação e Terminação de Cadeia.

O mecanismo alquenil foi proposto por Maitlis em 1989, como uma alternativa ao mecanismo alquil. Este mecanismo propõe que a reação de Fischer-Tropsch é uma polimerização de espécies metileno na superfície do catalisador, sendo formados pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador.

A reação é iniciada pela formação da espécie vinil na superfície através da reação de uma espécie metino de superfície e um metileno de superfície. O crescimento da cadeia ocorre

pela reação da espécie vinílica com um metileno na superfície para formar uma espécie alil. A espécie alil sofre isomerização para então formar uma espécie alquenil que posteriormente pode reagir.

A etapa de terminação ocorre quando a espécie alquenil é reduzida pela reação com um hidrogênio superficial formando um alceno livre.

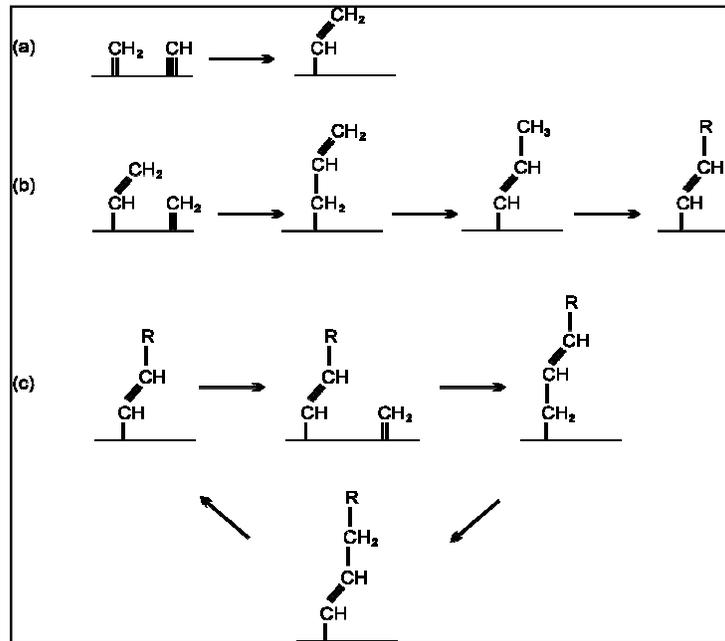


Figura 19: Mecanismo alquenil para a reação de Fischer-Tropsch.

Fonte: [Overett *et al.*, 2000]

2.8.4. Readsorção de Olefinas.

Olefinas quando adicionada ao gás de síntese, podem iniciar o crescimento de cadeia. Mecanicamente, isto significa reversibilidade da síntese de Fischer-Tropsch para desorção de olefinas em sítios ativos.

A reversibilidade de desorção de olefinas foi incluída em modelos cinéticos de síntese de Fischer-Tropsch em 1999 pelos cientistas Schulz e Claeys. De forma interessante, o efeito causa uma diminuição no conteúdo de olefinas nos produtos de reação com aumento no número carbono do produto de parafina. Esse mecanismo não levado em conta na síntese programada.

A probabilidade de readsorção de olefinas em sítios ativos para os catalisadores de cobalto e ferro dependerá do seu número de carbonos, visto que sua reação depende do tempo de residência e do número de carbonos.

Portanto, a reversibilidade de desorção de olefinas (readsorção de olefinas) modifica a distribuição dos produtos molares em frações de número de carbono de tal modo que na distribuição logarítmica molar, é obtida uma elevada probabilidade de aumento das cadeias carbônicas.

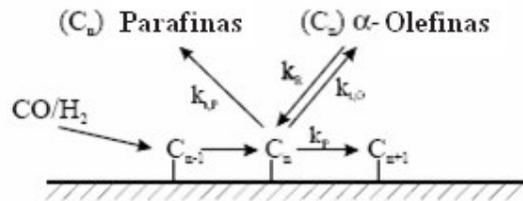


Figura 20: Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para readsorção de Olefinas.
Fonte:[Schulz e Claeys, 1999].

A readsorção de olefinas em sítios ativos aumenta o peso molecular médio dos produtos e este é um efeito vantajoso quando direcionamos para um máximo rendimento na produção de combustível diesel em processos que incluem o hidrocrackeamento, porém, é amplamente aceito pelos pesquisadores que os mecanismos alquil, alquenil e readsorção de olefinas ocorram juntos nas etapas de propagação e terminação da síntese de Fischer-Tropsch (Schulz e Claeys, 1999).

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo é descrita a metodologia empregada na modelagem e simulação do processo químico industrial estudado, focado no desenvolvimento do software, no modelo matemático arquitetado da estrutura interna mecanicista computacional programada. Será abordado também o material idealístico utilizado para a obtenção dos resultados de otimização do processo que são oriundos do desenvolvimento do simulador da síntese somado com a criação e treinamento de redes neurais ordinárias.

3.1. Software Desenvolvido.

3.1.1. Definições Iniciais.

- Nome: FTSlury Simulator.
- Início do Projeto: Janeiro de 2006.
- Linguagem de Programação (solver): Fortran 90.
- Interface Gráfica (Aplicativo): Delphi 6.
- Otimização: Redes Neurais Ordinárias.

O presente trabalho é dividido em três partes. A primeira parte é o desenvolvimento do cálculo matemático realizado pelo professor Fabiano André Narciso Fernandes. A segunda parte é o desenvolvimento do código fonte e da interface gráfica realizado pelo professor Samuel Jorge Marques Cartaxo. A terceira parte é o uso, estudo, simulação, otimização com redes neurais e análises dos resultados realizados por mim, Francisco Edvar Linhares Junior, autor principal desta monografia.

Através de anos de pesquisas, foi desenvolvido um simulador de criação patenteada pelo professores Samuel e Fabiano, batizado de FTSLURRY. Este simulador possibilita o estudo de caso da reação de síntese de Fischer - Tropsch realizada em reator de leito de lama. Modelado com estrutura interna e interface orientada a objeto parte em Delphi (Pascal Orientado a Objeto) e parte em Fortran 90, cujo código está contido em uma DLL carregada pelo front - end do simulador. A DLL utilizada de cálculo é efetiva em termos da relação produtividade e tempo.

O programa permite salvar e carregar do disco os dados referentes a um estudo de caso. Cada estudo de caso é armazenado em um único arquivo que pode conter uma ou várias simulações.

Os resultados são obtidos na forma tabular ou gráfica, podendo ser exportados para outros aplicativos como planilhas ou editores de texto para tratamento posterior e análise.

Em cada simulação, podem-se definir as condições reacionais iniciais, a geometria do reator, características do catalisador e parâmetros cinéticos de cada etapa do mecanismo de reação.

O perfil de concentrações ao longo do reator é calculado, bem como o perfil de concentrações de produtos finais que são impressos em frações mássicas e molares de parafina e olefinas em função do tamanho da cadeia, ou seja, do número de carbonos (1 até 30).

O FTSlurry atualmente suporta a simulação de reatores de lama, com possibilidade de simular três diferentes mecanismos cinéticos ou uma combinação dos mesmos.

O reator “Slurry” compreende três fases:

- Uma fase Gasosa (bolhas de gás que passa pelo reator).
- Uma fase Líquida (contendo gases dissolvidos e catalisador em suspensão).
- Uma fase Sólida (catalisador), onde a reação ocorre.

O gás é continuamente alimentado e retirado do reator e fornece o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) que é a matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos. O produto líquido que se forma também é continuamente removido do reator.

A reação é altamente exotérmica e libera grande quantidade de energia na fase líquida e é removido por meio de uma serpentina de resfriamento como para manter a temperatura constante no reator.

O sistema é complexo e dinâmico e no modelo matemático tem tudo especificado e calculado para o balanço de massa e energia em cada fase, como também o cálculo da transferência de massa entre as fases.

A distribuição do produto depende das condições de funcionamento, fluido-dinâmica do reator e da cinética do catalisador (parâmetros cinéticos e mecanismo).

Três mecanismos cinéticos são suportados pelo software como já citado anteriormente:

- Mecanismo Alquil.
- Mecanismo Alquenil.
- Formação de Espécies de Metileno

Observação importante: Devido às rotas catalíticas utilizadas, o mecanismo de Readsorção de Olefinas não foi modelado/programado no simulador.

Esses mecanismos foram programados especificamente porque catalisadores com diferentes metais ativos seguem diferentes mecanismos.

Catalisadores de ferro podem acompanhar a combinação dos três mecanismos, dependendo do estado de redução do metal e os promotores incluídos no catalisador.

Catalisadores de rutênio seguem apenas o mecanismo de alquila e catalisadores de cobalto pode seguir os mecanismos de readsorção de oleofinas ou o mecanismo alquil.

A distribuição do produto é obtida resolvendo o equilíbrio da reação de cada componente individual (parafina e moléculas de olefinas que vão de 1-30 carbonos) e é modelada com base no balanço de massa para cada componente na seqüência das reações do caminho mecanismo cinético.

O sistema resultante das equações diferenciais é resolvido por integração numérica usando uma ordem 5, método matemático de Runge-Kutta.

Para resolver o modelo o usuário tem que fornecer informações sobre:

- As condições operacionais:
 - Temperatura
 - Pressão
 - Razão Hidrogênio/Monóxido de Carbono.
 - Pressões parciais de gás
- A configuração do reator
 - Comprimento

- Altura
- Os dados catalisador
 - Volume
 - Fração de Volume
- A cinética de reação
 - Parâmetros Cinéticos

A saída do modelo inclui a conversão global de gás natural, conversão de gás em hidrocarbonetos, a produtividade, a distribuição completa do produto (parafinas e olefinas 1-30 carbonos), fração de massa e de mol (gasolina, querosene de aviação, diesel, parafina e gases leves) e as concentrações de gás ao longo do reator.

3.1.2. Arquitetura da Simulação do Processo.

O software foi desenvolvido em três partes principais: pré-processador, solver e o pós-processador. O pré e o pós-processamento são partes que foram desenvolvidos utilizando o objeto pascal e delphi como compilador para a persistência, recuperação e manipulação de dados, e também para o design de interfaces de elementos para facilitar a manipulação pelo usuário, tais como caixas de diálogo, ícones, menus, barras de ferramentas e telas gráficas.

A estrutura do pré e do pós-processador consiste de várias classes que podem ser classificados em três categorias principais: file I/O, os dados e as camadas de gráficos. O processo de resolver um caso de simulação envolve todos os elementos estruturais e começa com o usuário declarar os dados iniciais e parâmetros para definir as condições de operação que está sendo simulado.

Depois de introduzir as condições de funcionamento, o usuário emite um comando para realizar os cálculos para uma ou para todas as condições de funcionamento. Neste ponto, o pré-processador recebe os dados da interface, formata em uma estrutura de dados compatível com o protocolo de troca de dados do módulo Solver, que é chamado para resolver o modelo matemático. Ao mesmo tempo, o pós-processador entra em um estado de stand-by, esperando o sinal que indica que a tarefa do solver terminou.

A solução do modelo produz um conjunto de dados para realizar a condição de funcionamento, no entanto esta informação ainda é mantida dentro do solucionador. O pós-processador é responsável por extrair os conjuntos de dados como resultado disso, baseando-se no protocolo de saída solucionador. Uma vez que o pós-processador tem a informação de saída, torna-se disponível para consulta do usuário em diversas formas pela manipulação da camada de gráficos.

O arquivo I / O de categoria é uma classe de abstração para manipulação de entrada/saída de fluxo de dados com o arquivo de simulação física. Um caso inteiro de simulação pode incluir condições e vários conjuntos de resultados armazenados persistentemente em um único arquivo. Os dados são armazenados em formato binário compatível com o banco de dados relacional amplamente utilizado, servidor SQLite. Ele está disponível livremente, sem custos e tem a vantagem adicional de ser uma fonte ampla, permitindo que qualquer pessoa possa fazer alterações personalizadas se necessário.

O motor de banco de dados foi totalmente incorporado no software e os procedimentos de configuração não são necessários. Este acordo torna a aplicação do arquivo executável do sistema operacional e menos dependente de bibliotecas terceiras.

Como qualquer banco de dados relacional, a informação é mantida internamente como um conjunto de colunas e linhas, compondo quadros, no qual uma célula é uma peça única de dados com um tipo especificado.

Com os drivers necessários, a arquitetura permite abrir e manipular um arquivo de simulação com as planilha. O código armazena internamente as variáveis e parâmetros de valores alocados na memória RAM reservados para acesso rápido.

A comunicação (leitura/gravação) com o arquivo de banco de dados físico é executado através de SQL (Structured Query Language), comandos emitidos contra o motor de banco de dados, criando uma camada que isola a estrutura do arquivo de disco. Este recurso aumenta a portabilidade para outros sistemas operacionais, permitindo a simulação de um arquivo a ser copiado diretamente de um sistema para outro.

A camada de dados consiste em quatro classes contendo todas as informações das condições de funcionamento do reator e mecanismo cinético da reação. Essas classes mantêm a mesma informação tratada pelo arquivo I/O, porém em um formato mais resumido, organiza os

dados de uma forma mais próxima da análise do usuário final. A classe do reator armazena as informações de configuração do reator (altura, comprimento).

A classe da cinética armazena a informação da taxa constante cinética e energia da ativação de cada reação que ocorre no reator. As classes operação armazenam as informações sobre as condições de funcionamento do reator (temperatura, pressão, razão de alimentação dos reagentes) foi programada para ser um sistema que pode armazenar até 50 conjuntos de condições de funcionamento.

O catalisador classe armazena a informação do conteúdo do catalisador e mantenha-se catalisador no reator e também foi projetado para ser um sistema que pode armazenar até 50 conjuntos de condições.

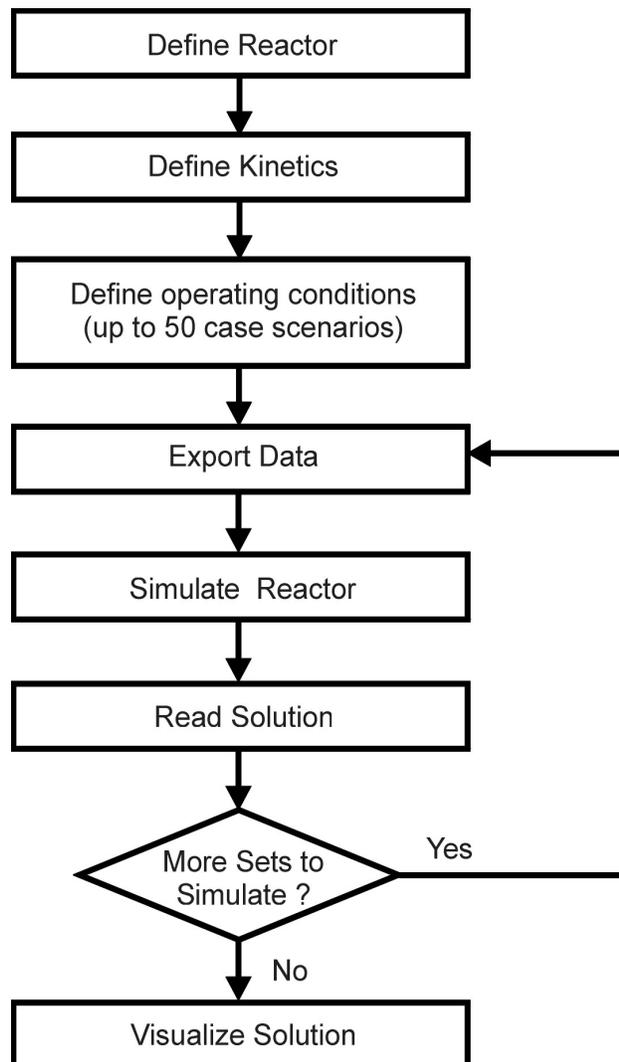


Figura 21: Projeto computacional do software

Fonte: [Fernandes, 2006]

As classes de dados mapeiam quase diretamente as entidades do banco de dados. A estrutura interna do banco de dados é bastante simples, com várias mesas sendo apenas de forma isolada. No entanto, desde que o software foi projetado para facilitar os estudos paramétricos, a capacidade de criação e gestão de um número de simulações era obrigatória.

Como consequência, a normalização da estrutura de banco de dados levou a algumas relações entre a tabela de dados de simulação e outras, a fim de evitar a duplicação desnecessária de dados e para manter o arquivo físico tão pequeno quanto possível. Isto foi conseguido com um esquema de três níveis, onde a tabela mestre identifica cada simulação e armazena as propriedades e os parâmetros de valores que podem mudar.

Temos campo de identificação, links, registros de simulação com os seus respectivos dados de saída, como variáveis de resultado global, as distribuições de produtos e perfis de concentração para cada produto.

A categoria gráfica consiste em várias classes que lida com todos. A apresentação de gráficos e manipulação de dados para mostrar gráficos a fim de se visualizar e analisar os resultados fornecidos pelo solucionador é também outra importante característica do nosso simulador desenvolvido. Os componentes da camada de gráficos também são responsáveis por todos os comandos do painel de controle comum que o usuário tenha acesso, como a criação de um novo caso, abrir, modificar e salvar um arquivo existente, executando uma simulação e formatar o conjunto de resultados (Linhares Jr., Fernandes, Cartaxo, 2008).

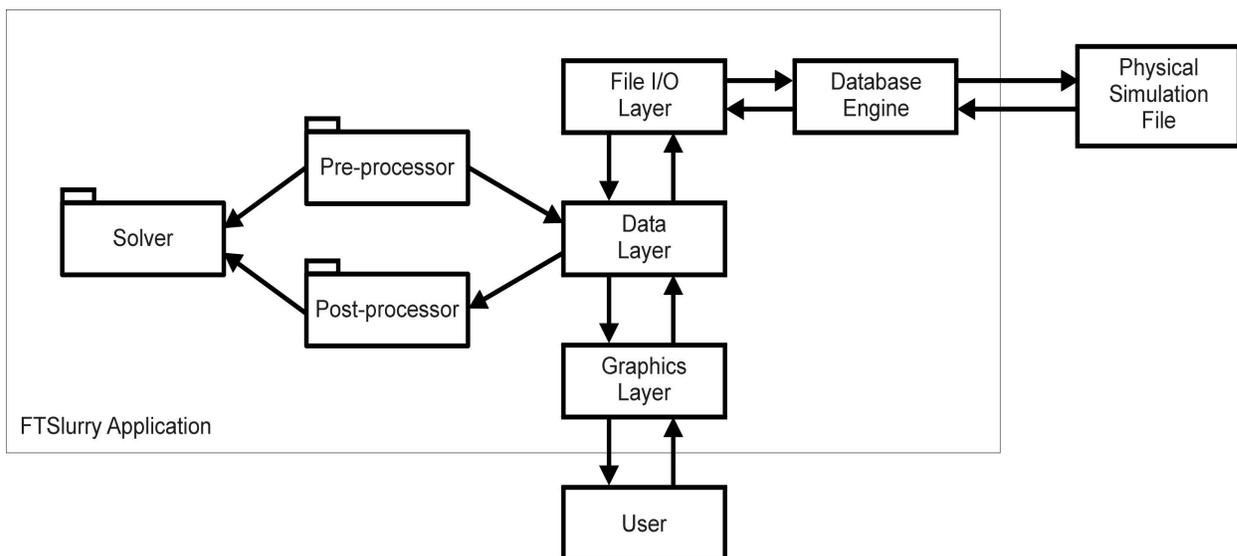


Figura 22: Elementos da estrutura interna de software de FTSlurry.

Fonte:[Fernandes, 2006]

3.1.2.1. Linha de Raciocínio do Simulador.

➤ Pré-processador

O pré-processador acessa a camada de dados, reformata as informações e passa para o módulo solver. Algumas das operações realizadas pelo pré-processador são:

- Cria, modifica e exclui os casos de simulação.
- Cria banco de dados com dados compressor recurso.
- Abre arquivos de dados e lê.
- Exportação de dados para o Solver.
- Controla a seqüência para a exportação de informações de dados para o solver.

➤ Solver

Todo o processo de cálculo é realizado pelo módulo solver. Quando o solucionador recebe os dados de entrada, eles são preparados pelo pré-processador de cálculos numéricos do modelo iniciado. Nesta fase, o solucionador informa o pós-processador que está ocupado atualizando uma variável de estado na camada de dados, que é lido pela camada que altera a interface gráfica do usuário em conformidade. Suas principais funções são listadas abaixo:

- Realiza cálculos de fluidodinâmica.
- Realiza cálculos dos componentes.
- Exportação de dados para o pós-processador.

➤ Pós-processador

Essencialmente, o pós-processador é responsável por preparar a saída de dados brutos para uma análise mais produtiva e confortável pelo usuário. Após as simulações a camada de dados é alimentada pelo pós-processador da atualização de algumas variáveis de estado, sinalizando a camada de gráficos que novos dados estão disponíveis e pode ser mostrado para o usuário. O pós-processador tem maior interação com a camada de gráficos através da camada de dados, e algumas de suas operações são:

- Importação de dados do solver.
- Organiza e exhibe os resultados em tabelas.

- Organiza e exhibe gráficos.
- Organiza e apresenta tabelas e gráficos para estudos paramétricos.
- Exporta todos os objetos para arquivos de imagem.
- Exportação de resultados de simulação para outras aplicações através da área de transferência do sistema.
- Exportação de arquivos ASCII que contêm informações do modelo para outras aplicações.

3.1.3. Cálculo Reacional Programado.

Os produtos de Fischer-Tropsch são principalmente hidrocarbonetos lineares, e é o modo de sua formação que é o foco da maioria dos estudos mecanicista. É amplamente aceito que a reação pode ser vista como uma polimerização de unidades de metileno, como originalmente proposto por Fischer Tropsch.

Outra teoria aceita é que o início da reação de Fischer-Tropsch envolve a absorção e dissociação do CO sobre a superfície do catalisador, com posterior reação do hidrogênio com os átomos de carbono, levando à formação dos hidrocarbonetos.

Dois mecanismos principais foram propostos para explicar a síntese de Fischer-Tropsch neste software, o mecanismo alquil e o mecanismo de alquenil, excluindo a readsorção de olefinas, na qual, faz parte do mecanismo proposto pelos cientistas alemães e incluindo como um terceiro mecanismo a formação de espécie de metileno (Fernandes, 2006).

3.1.3.1. Mecanismo Alquil.

O mecanismo alquil é uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se dá por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil. A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do β -hidreto para formar α -olefinas ou através de uma redução do hidreto superficial para formar alcanos.

O mecanismo de alquila pode ser representado pelas reações a seguir:



O balanço de massa para uma espécie de propagação (R(n) - onde n é o número de carbonos na cadeia de hidrocarbonetos) no mecanismo alquil é afetado pela propagação das espécies e quebra de β-hidreto de eliminação e redução.

Uma espécie de propagação, R(n), é formada pela propagação de um R(n-1) das espécies e é consumido por sua própria propagação para formar um R(n+1) para formar espécies e parafina (P (n)) ou olefinas (P = (n)) com n carbonos em sua cadeia.

$$\frac{d\text{R}(n)}{dt} = k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot \text{R}(n-1) - k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot \text{R}(n) - k_{\text{olef}} \cdot \text{R}(n) - k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot \text{R}(n) \quad (19)$$

Em um processo de polimerização, como a síntese de Fischer-Tropsch o tempo de vida de uma espécie de propagação de n carbonos em sua cadeia (R(n)) é muito rápido, e estas espécies estão sendo formadas e consumidas constantemente. Esta característica leva a uma concentração quase constante de R(n), de modo que a sua concentração pode ser considerada constante para a modelagem de efeitos (teoria do estado estacionário).

Se o estado constante é aplicado a todas as espécies de propagação, o termo derivativo é nulo e a concentração das espécies de propagação é dada por:

$$\text{R}(n) = \frac{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot \text{R}(n-1)}{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] + k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] + k_{\text{olef}}} \quad (20)$$

A formação de uma espécie de propagação (iniciação) ocorre pela reação de uma espécie de metileno com uma superfície de hidreto produzindo uma corrente de partida, que é seguido por transmissão:

$$\frac{d\text{R}(1)}{dt} = k_i \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{H}] - k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot \text{R}(1) \quad (21)$$

Aplicando o estado estacionário para a etapa de iniciação, obtém-se a seguinte equação:

$$R(1) = \frac{k_i \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{H}]}{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2]} = \frac{k_i \cdot [\bullet\text{H}]}{k_p} \quad (22)$$

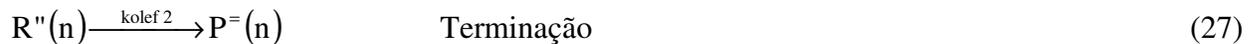
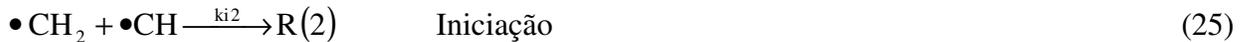
Os balanços de massa para alcenos e olefinas são afetados somente pelo encerramento das cadeias de propagação levando à formação de parafinas e olefinas:

$$\frac{dP(n)}{dt} = k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot R(n) \quad (23)$$

$$\frac{dP^=(n)}{dt} = k_{\text{olef}} \cdot R(n) \quad (24)$$

3.1.3.2. Mecanismo Alquenil.

O mecanismo alquenil é uma reação de polimerização das espécies de metileno, que são formados a partir da quimissorção dissociativa de gás de síntese e subsequente hidrogenação de carboneto no catalisador. O mecanismo alquenil pode ser representado pelas reações a seguir:



O balanço de massa para uma espécie de propagação no mecanismo alquenil é afetado pela propagação das espécies e rescisão por redução. Uma espécie de propagação, $R''(n)$, é formada pela propagação de um $R''(n-1)$ das espécies e é consumido por sua própria propagação para formar um $R''(n+1)$ espécies e para formar olefinas ($P^=(n)$) com n carbonos em sua cadeia.

$$\frac{dR''(n)}{dt} = k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n-1) - k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n) - k_{olef2} \cdot R''(n) \quad (28)$$

Se o estado estacionário é aplicado ao processo, o termo derivativo é nulo e a concentração das espécies de propagação é dada por:

$$R''(n) = \frac{k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n-1)}{k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] + k_{olef2}} \quad (29)$$

A formação de uma espécie de propagação (iniciação) é dada por:

$$\frac{dR''(2)}{dt} = k_i \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH] - k_{p2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot R''(2) \quad (30)$$

Aplicando o estado estacionário para a etapa de iniciação, obtém-se a seguinte equação:

$$R''(2) = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH]}{k_{p2} \cdot [\bullet CH_2]} = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet CH]}{k_{p2}} \quad (31)$$

O balanço de massa para olefinas é influenciada apenas pela propagação de cadeia:

$$\frac{dP^-(n)}{dt} = k_{olef2} \cdot R''(n) \quad (32)$$

3.1.3.3. Formação de Espécies de Metileno.

O metano pode ser formado através do acoplamento de uma espécie metil com uma espécie de hidreto, seguido de dessorção da superfície.



O etileno pode ser formado através do acoplamento de duas espécies metil de superfície, seguido de dessorção da superfície [25].



Metano e etileno são formados por reações que não envolvem a propagação de espécies e, portanto, possuem diferentes equações para os seus balanços de massa.

O metano é formado por quebra de espécies CH_3 (também conhecido como $R(1)$ espécies), que reage com o hidrogênio da superfície, a uma taxa superior à quebra de $R(n)$ espécies quando $n > 2$.

O etileno se forma pela reação de duas espécies metil ao invés de rescisão de um $R(2)$ ou " $R''(2)$ " espécies.

$$\frac{dP(1)}{dt} = k_{met} \cdot [\bullet H] \cdot R(1) \quad (35)$$

$$\frac{dP^-(2)}{dt} = k_{o2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH_2] \quad (36)$$

3.1.4. Interface Gráfica.

As Interfaces do FTSlurry é baseada em gráficos e é composta de formulários com 8 caixas de diálogos exibidas em uma guia como estrutura. Considera-se uma investigação da distribuição de produtos de um catalisador de ferro ou cobalto em que o cientista pretende avaliar o efeito da temperatura e da pressão sobre a distribuição do produto. Aqui, nesse ambiente virtual podem-se trabalhar em cima parâmetros cinéticos e de catálise, como também de dimensionamento e propriedades físicas.

Como já citado anteriormente para resolver o modelo o usuário tem que fornecer informações sobre as condições operacionais (temperatura, pressão, taxa de alimentação de fluxo, pressões parciais de gás), configuração do reator (comprimento e altura), do catalisador (volume e fração de volume de catalisador) e da cinética de reação (parâmetros cinéticos).

A saída do modelo inclui a conversão global de gás natural, conversão de gás em hidrocarbonetos, a produtividade, a distribuição completa do produto, fração de massa e de mol e as concentrações de gás ao longo do reator. Os dados apresentados nas tabelas podem ser copiados ou exportados para outros aplicativos, como processadores de texto e planilhas.

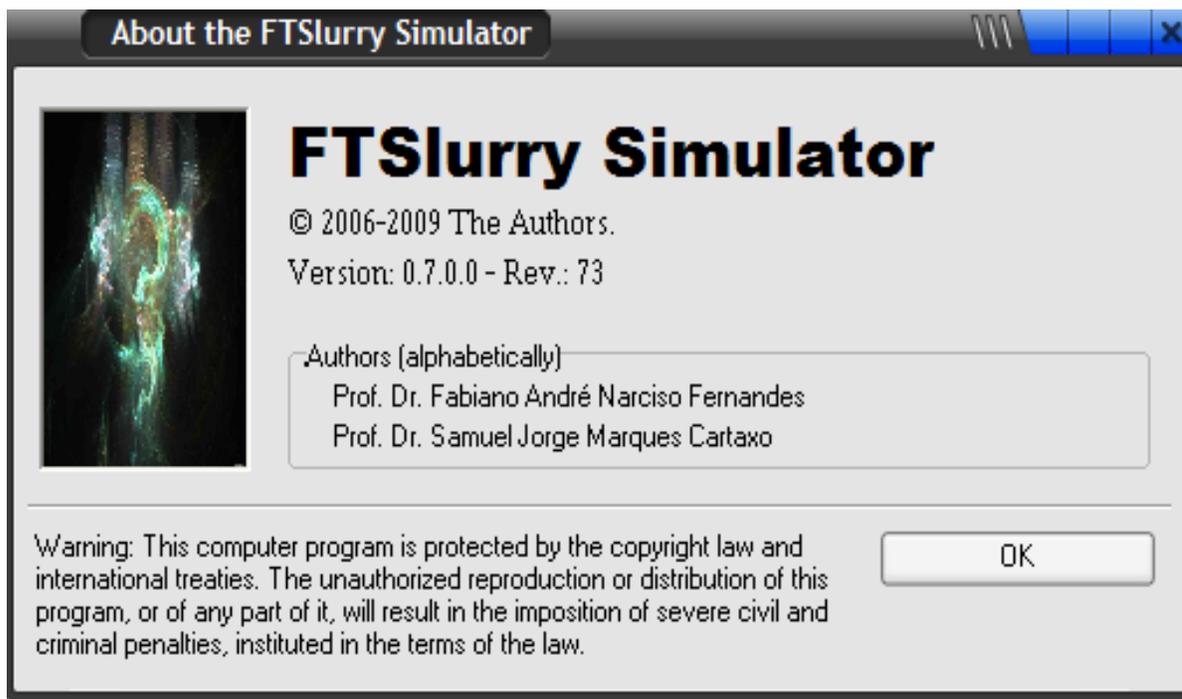


Figura 23: Exemplo de janela da interface gráfica do simulador.

A primeira até a quinta caixa de diálogo tem-se como objetivo a declaração dos referidos dados de entrada.

A primeira apresentada refere-se à informação sobre os parâmetros gerais iniciais do processo, como mostrado na figura abaixo.

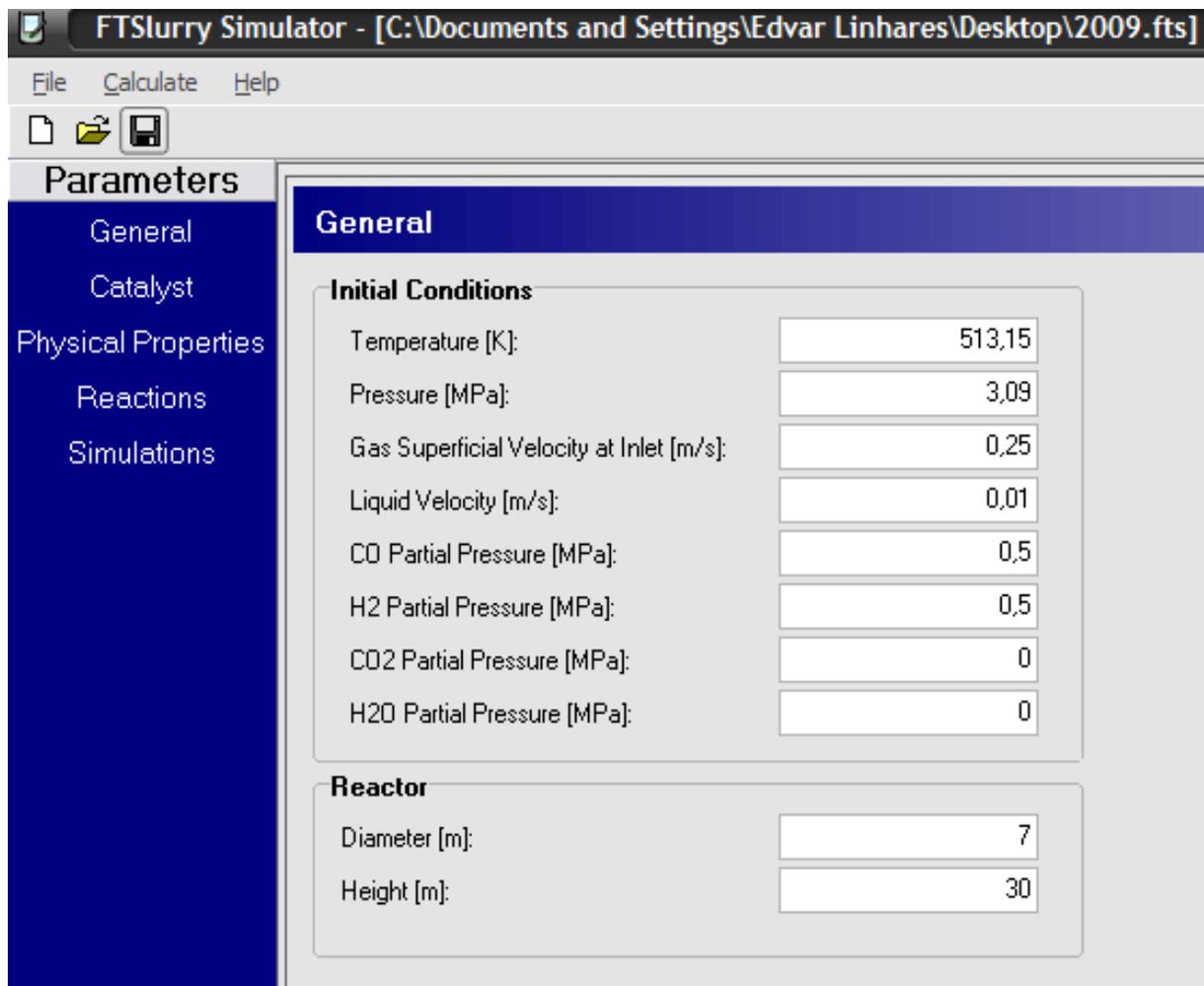


Figura 24: Primeira caixa de diálogo, parâmetros gerais do reator modelado.

Nesta janela 1, considerada como Parâmetros Gerais, têm-se as condições iniciais do processo (temperatura, pressão, velocidade superficial do gás na entrada e pressões parciais dos reagentes) e as dimensões do reator modelado (diâmetro e comprimento).

A segunda caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre a catálise envolvida, como mostrado na figura abaixo.

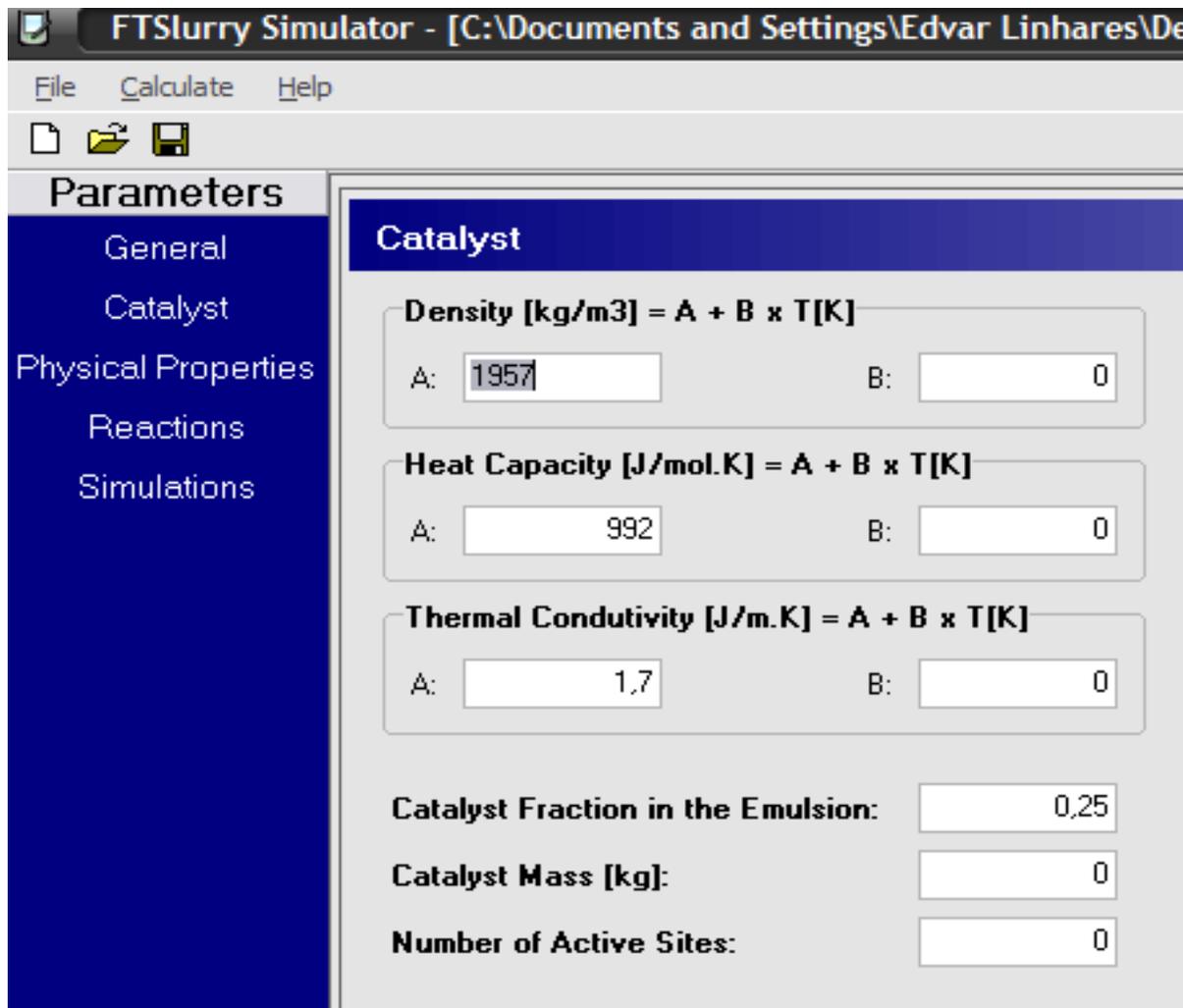


Figura 25: Segunda caixa de diálogo, parâmetros catalíticos.

Nesta janela 2, considerada como Parâmetros de Catálise, têm-se as equações que podem prever as características e propriedades de um determinado tipo de catalisador que se deseja utilizar (densidade, capacidade calorífica, condutividade térmica). Ela possui também a entrada de outros dados de catálise (fração de catalisador na emulsão, massa do catalisador, número de sítios ativos).

A terceira caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre as propriedades físicas dos compostos reagentes envolvidos e as equações que predizem a fase de emulsão que ocorre durante o processo, como mostrado na figura abaixo.

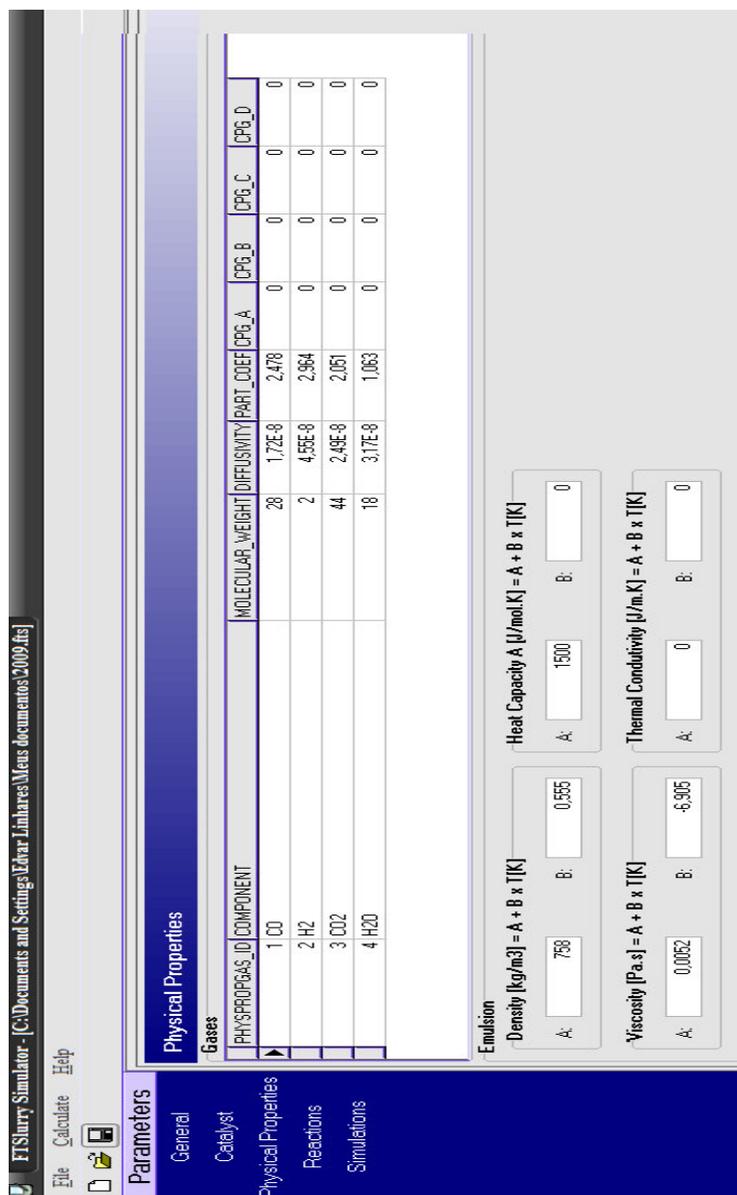


Figura 26: Terceira caixa de diálogo, propriedades físicas.

Nesta janela 3, considerada como Propriedades Físicas, têm-se os dados físicos dos reagentes (difusividade, peso molecular, coeficiente de partição), como também as equações que predizem as características da fase de emulsão (catalisador + líquido + gás) que ocorre no processo (densidade, capacidade calorífica, condutividade térmica, viscosidade).

A quarta caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre as propriedades físicas dos compostos reagentes envolvido, como mostrado na próxima figura.

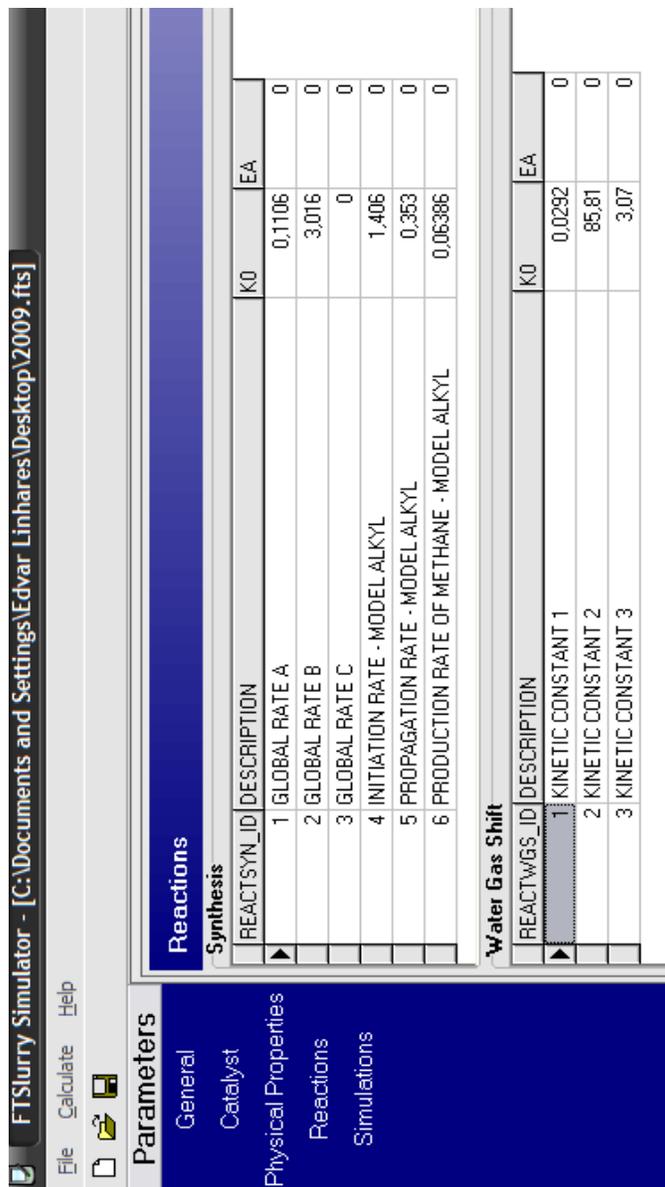


Figura 27: Quarta caixa de diálogo, parâmetros reacionais.

Nesta janela 4, considerada como Parâmetros Reacionais, é uma das mais importantes no desenvolvimento do trabalho e nela têm-se as taxas cinéticas dos mecanismo envolvidos no processo (alquil, alquenil, formação de metileno, reações indesejadas).

A quinta caixa de diálogo apresentada refere-se à informação do processo, ou seja, recebe as variáveis de entrada e processa a reação química.

SIMULATION_ID	ACTIVE	TEMPERATURE	PRESSURE	SUP_VELOC_GAS_IN	LIQ_VELOC	PRESSURE_CO	PRESSURE_H2	PRESSURE_CO2	PRESSURE_H2O	CAT_EMUL_FRACTION
5	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
6	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
7	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
8	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
9	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
10	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
11	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
12	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
13	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
14	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
15	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
16	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
17	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
18	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
19	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
20	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
21	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
22	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
23	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
24	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
25	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25
26	YES	513,15	3,09	0,25	0,01	0,5	0,5	0	0	0,25

Figura 28: Quinta caixa de diálogo, simulações programadas.

Nesta janela 5, considerada como Simulações, têm-se nela a forma resumida das janelas anteriores dos dados de entrada. O usuário já pode inserir valores diretamente sem precisar ir até outras janelas.

É o ambiente onde as simulações são realizadas e as bateladas organizadas em condições operacionais específicas, cada uma com os seus respectivos dados de entrada.

O software permite a programação de até 50 bateladas.

O cientista pode programar várias corridas para avaliar como as condições de funcionamento influenciam a conversão e a fração de massa de um produto específico, como a gasolina.

Entrar-se no software para inserir as características do reator, do mecanismo reacional e do catalisador em estudo para poder se obter os respectivos resultados de derivados de petróleo.

A sexta até a oitava caixa de diálogo produz resultados do processo, ou seja, resultados virtuais da síntese são disponíveis para o tratamento do usuário.

A sexta caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre algumas razões, taxas e conversões oriundas do processo químico industrial realizado, como mostrado na próxima figura.

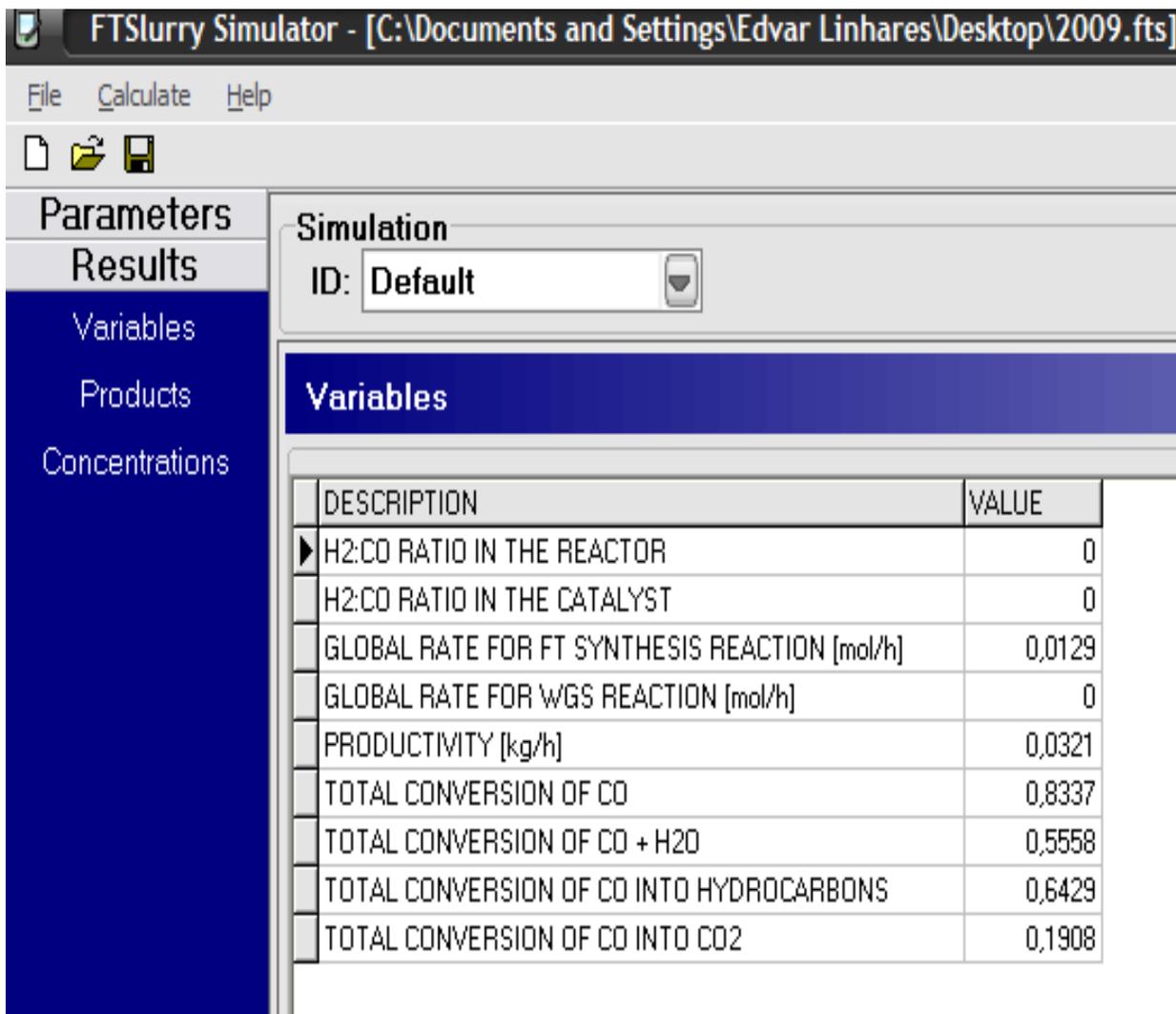


Figura 29: Sexta caixa de diálogo, conversões e produtividades.

Nesta janela 6, considerada como Variáveis, recebe os resultados relacionados a conversão global de gás natural, conversão de gás em hidrocarbonetos, produtividade e razão de alimentação entre monóxido de carbono e hidrogênio (Razão de alimentação no reator e catalisador).

A sétima caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre a distribuição dos hidrocarbonetos produzidos na faixa de 1 até 30 carbonos.

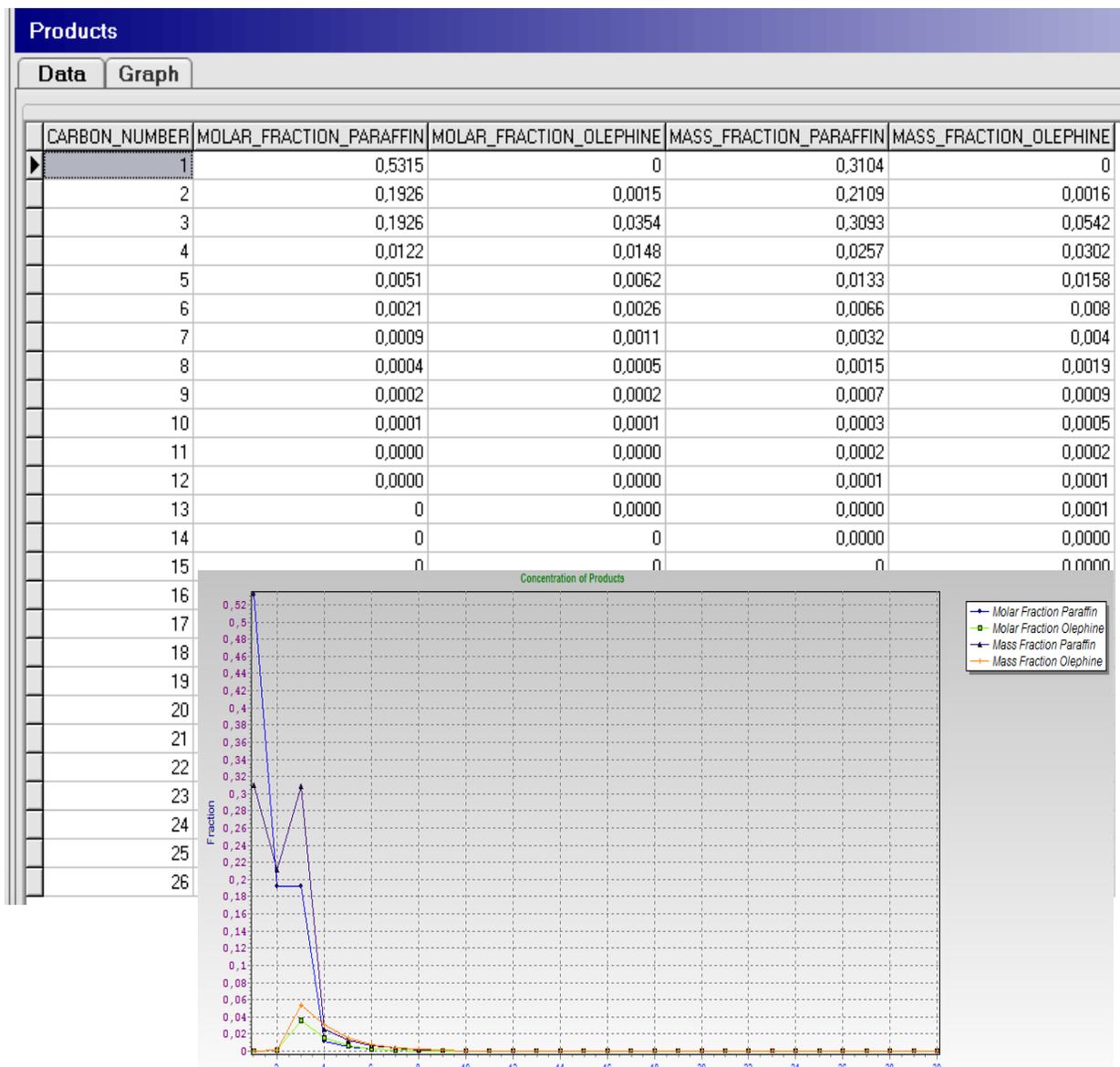


Figura 30: Sétima caixa de diálogo, resultados da distribuição dos hidrocarbonetos.

Nesta janela 7, considerada como Produtos, é dividida em duas sub-janelas, Data e Graph. Nela tem-se a distribuição da fração de massa e de mol de cada hidrocarbneto na faixa programa. O Data imprime os resultados da distribuição dos produtos na forma tabular e o Graph imprime os resultados distribuição dos produtos na forma gráfica. O usuário recebe e analisa as frações fornecidas de cada batelada.

A oitava caixa de diálogo apresentada refere-se à informação sobre as concentrações de gás ao longo do reator.

The dialog box is titled 'Concentrations' and shows a table with 13 columns representing different concentration measurements and 28 rows representing positions along the reactor. The simulation ID is 'Default'.

POSITION	CONC_CO2_LIQUID	CONC_H2_LIQUID	CONC_CO2_LIQUID	CONC_H2O_LIQUID	CONC_CO_SMALL_BUBBLE	CONC_H2_SMALL_BUBBLE	CONC_CO2_SMALL_BUBBLE	CONC_H2O_SMALL_BUBBLE	CONC_CO2_LIQUID	CONC_H2_LIQUID	CONC_CO2_LIQUID	CONC_H2O_LIQUID	CONC_CO_SMALL_BUBBLE	CONC_H2_SMALL_BUBBLE	CONC_CO2_SMALL_BUBBLE	CONC_H2O_SMALL_BUBBLE
0	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
1.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
3	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
4.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
6	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
7.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
9	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
10.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
12	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
13.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
15	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
16.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
18	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
19.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
21	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
22.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
24	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
25.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
27	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663
28.5	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663	34.5791	9.8959	23.8409	76.3114	87.9687	31.3449	48.5487	80.8663

Figura 31: Sétima caixa de diálogo, resultados da distribuição dos hidrocarbonetos

Nesta janela 8, considerada como Resultados de Concentrações, tem-se em cada ponto do comprimento do reator a respectiva concentração dos gases e líquidos ali presentes oriundos do monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e água.

3.2. Otimização dos Valores da Síntese Atual.

A busca, o ponto, o objetivo resumidamente escrito de todo este trabalho final de curso foi chegar à melhor condição operacional possível a ser utilizada em um reator, somado com uma catálise de qualidade.

No presente momento, o mecanismo da reação de Fischer-Tropsch ainda não é totalmente compreendido. A reação de Fischer-Tropsch produz predominantemente hidrocarbonetos de cadeia reta (α -olefinas e parafinas) e não há consenso geral de que a reação pode ser visto como uma reação de polimerização de metileno onde a unidade de monômero ($=CH_2$) não está presente inicialmente. Os produtos são formados pela hidrogenação do CO gerando o monômero de metileno. A polimerização ocorre através da iniciação, propagação e terminação das cadeias de hidrocarbonetos.

As distribuições de produtos tendem a obedecer à distribuição de Anderson - Schulz - Flory, mas isso nem sempre é verdadeiro, e muitos pesquisadores relataram desvios da teoria ASF, levando a um problema de otimização mais complexo. Teorias de desvios ASF baseiam-se na superposição de duas distribuições ASF.

A otimização da distribuição dos produtos com um completo mecanismo de reação com boas estimativas para os parâmetros de cinética que podem ser difíceis de obter, e para uma alta qualidade da reação é necessário ter em mãos dados experimentais, a fim de estabelecer qual a teoria do crescimento da cadeia está ocorrendo.

Com confiança nos parâmetros cinéticos, um modelo matemático do mecanismo pode ser e foi usado nas simulações para otimizar a reação e absorver rendimentos mais elevados da produção de gasolina, diesel ou outro produto desejado. Se um modelo mecânico de confiança não está disponível, uma rede neural pode ser e foi usada em substituição ao mecanismo de reação, correlacionando às condições de funcionamento inicial e distribuição de produtos ou a conversão de monóxido de carbono.

Como tal, a busca por uma melhor condição operacional do reator pode se beneficiar muito com a utilização de uma rede neural. Uma rede treinada foi desenvolvida para sugerir a melhor condição operacional do reator, reduzindo experiências, ensaios-piloto de produção e os custos relacionados a testes experimentais.

Neste trabalho um modelo de rede neural para a Fischer-Tropsch foi desenvolvido, estudado e otimizado. As otimizações de produtos dos hidrocarbonetos, como gasolina e diesel, foram feitas buscando as melhores condições para a sua produção em um reator de lama.

3.3. O Processo de Otimização.

3.3.1. Simulação Natural/Dados Iniciais de Entrada.

Considerando os valores do dimensionamento do reator e os parâmetros cinéticos os mesmo que são utilizados atualmente, temos a simulação natural do processo. Não incluindo nenhum tipo de otimização, nem por tentativas e nem por uso de redes neurais. Temos os dados literários de como a síntese é desenvolvida, sem procurar variar nenhum ponto do processo, para que se compreenda melhor o caminho do trabalho desde o início, passo a passo.

Tabela 1: Todos os principais dados de entrada do software em seus valores usados na síntese atual tendo ferro/cobalto como catalisadores.

Diâmetro do Reator	7 metros
Comprimento do Reator	30 metros
Temperatura	513 Kelvins
Pressão	3 MPa
Velocidade Superficial do Gás na Entrada	0,25 m/s
Velocidade do Líquido	0,01 m/s
Pressão Parcial de CO	0,5
Pressão Parcial de H ₂	0,5
Pressão Parcial de CO ₂	0
Pressão Parcial de H ₂ O	0
Fração de catalisador na emulsão	0,25
Densidade do Catalisador	$A + B \cdot T$, Kg/m ³
Capacidade Térmica do Catalisador	$A + B \cdot T$, J/(mol·K)

Capítulo III – Materiais e Métodos

Condutividade Térmica do Catalisador	$A + B \cdot T$, J/(m·K)
Massa do Catalisador	0 Kg
Número de sítios ativos	0
Peso molecular do CO	28 g/mol
Peso molecular do H ₂	2 g/mol
Peso molecular do H ₂ O	44 g/mol
Peso molecular do CO ₂	18 g/mol
Difusividade do CO	1,72E-8 m ² /s
Difusividade do H ₂	4,55E-8 m ² /s
Difusividade do H ₂ O	2,49E-8 m ² /s
Difusividade do CO ₂	3,17E-8 m ² /s
Coefficiente de Partição do CO	2,478
Coefficiente de Partição do H ₂	2,964
Coefficiente de Partição do H ₂ O	2,051
Coefficiente de Partição do CO ₂	1,063
Densidade da Emulsão	$A + B \cdot T$, Kg/m ³
Viscosidade da Emulsão	$A + B \cdot T$, Pa·s
Capacidade Térmica da Emulsão	$A + B \cdot T$, J/(mol·K)
Condutividade Térmica da Emulsão	$A + B \cdot T$, J/(m·K)
Energia de Ativação de todos os Parâmetros Reacionais	0
Taxa global do CO	0,1106

Capítulo III – Materiais e Métodos

Taxa global do H ₂	3,016
Taxa global de outro reagente	0
Taxa de Iniciação - Modelo Alquil	1,406
Taxa de Propagação - Modelo Alquil	0,353
Taxa de produção de metano - Modelo Alquil	0,06386
Taxa de produção de etano - Modelo Alquil	0,02314
Taxa de produção de Parafinas - Modelo Alquil	0,02314
Taxa de produção de Olefinas - Modelo Alquil	0,003487
Taxa de produção de Eteno - Modelo Alquenil	0,02421
Taxa de Iniciação - Modelo Alquenil	0,09994
Taxa de Propagação - Modelo Alquenil	8,052
Taxa de produção de Olefinas - Modelo Alquenil	0,04792
Taxa de Readsorção de Olefinas	0
Constante Cinética 1	0,0292
Constante Cinética 2	85,81
Constante Cinética 3	3,07

Alguns outros parâmetros são definidos no simulador, mas não vem ao caso de uso devido a não necessidade dos mesmos no processo de otimização. Aqui temos todos os pontos importantes do processo. Alguns pontos foram selecionados e tiveram seus valores variados para a análise de como essa ação influenciou nos resultados finais de produção dos hidrocarbonetos em uma respectiva boa catálise correspondente.

Adiante temos descrito como foi realizado os passos de otimização dos valores padrões selecionados com o intuito sempre de se melhor controlar a reação química, produzir com maior qualidade, menos tempo, mais velocidade reacional e menos custo.

3.3.2. Estimativa de Parâmetros por Tentativas.

Os dados de entrada descritos no item anterior foram variados percentualmente através de chutes. Essa variação será futuramente analisada, corrigida e validada com o uso e treinamento de redes neurais ordinárias.

Foi realizada a variação de cada um dos parâmetros cinéticos isoladamente acima do seu valor padrão, junto com a variação da pressão do sistema e da razão monóxido de carbono/hidrogênio na tentativa de obter resultados melhores do que os atuais na produção principalmente de gasolina, diesel e querosene. A temperatura foi usada no valor padrão, pois estudos já realizados comprovam que qualquer variação mínima rapidamente provoca o deslocamento dos produtos para gases ou ceras instantaneamente.

Tabela 2: Dados cinéticos de entrada e o uso do método das tentativas.

PARÂMETROS REACIONAIS DO REATOR SIMULADO PELO ‘FTSLLURY’				
SIMULAÇÃO NATURAL	SIGLA	Valor Padrão	Variação em 100 %	Variação em 200 %
Taxa global do CO	GRA	0,11060	0,22120	0,33180
Taxa global do H ₂	GRB	3,01600	6,03200	9,04800
Taxa global de outro reagente	GRC	0,00000	0,00000	0,00000
Taxa de Iniciação - Modelo Alquil	KI	<i>1,40600</i>	<i>2,81200</i>	<i>4,21800</i>
Taxa de Propagação - Modelo Alquil	KP	<i>0,35300</i>	<i>0,70600</i>	<i>1,05900</i>
Taxa de produção de metano - Modelo Alquil	KMET	<i>0,06390</i>	<i>0,12780</i>	<i>0,19170</i>
Taxa de produção de etano - Modelo Alquil	KETA	<i>0,02310</i>	<i>0,04620</i>	<i>0,06930</i>
Taxa de produção de Parafinas - Modelo Alquil	KTP	<i>0,02310</i>	<i>0,04620</i>	<i>0,06930</i>
Taxa de produção de Olefinas - Modelo Alquil	KTO	<i>0,00350</i>	<i>0,00700</i>	<i>0,01050</i>
Taxa de produção de Eteno - Modelo Alquenil	KETE	<i>0,02420</i>	<i>0,04840</i>	<i>0,07260</i>

Capítulo III – Materiais e Métodos

Taxa de Iniciação - Modelo Alquenil	KI	0,09820	0,19640	0,29460
Taxa de Propagação - Modelo Alquenil	KP	8,05200	16,10400	24,15600
Taxa de produção de Olefinas - Modelo Alquenil	KTO	0,04790	0,09580	0,14370
Taxa de Readsorção de Olefinas	RRO	0,00000	0,00000	0,00000

Cada caso foi estudado e analisado separadamente para se obter em qual condição operacional se tem mais eficiência na produção dos combustíveis líquidos. Os valores de todos os parâmetros cinéticos (iniciação, propagação e terminação específica) foram alterados por 100% e 200% para gerar dados que representaram o efeito de cada parâmetro cinético sobre a distribuição do produto.

Tabela 3: Características/ Condição Operacional de Cada Batelada.

Corrida Batelada	Pressão MPa	Razão CO:H ₂	Pressão H ₂	Pressão CO	
					01 - Simulação Natural;
					02 – KI (alquil) + 100%
					03 – KI (alquil) + 200%
1	1,0000	1,0000	0,5000	0,5000	04 – KI (alquenil) + 100%
					05 – KI (alquenil) + 200%
2	1,0000	2,0000	0,6667	0,3333	06 – KP (alquil) + 100%
					07 – KP (alquil) + 200%
3	1,0000	0,5000	0,3333	0,6667	08 – KP (alquenil) + 100%
					09 – KP (alquenil) + 200%
4	2,0000	1,0000	1,0000	1,0000	10 – KTO (alquil) + 100%
					11 – KTO (alquil) + 200%
5	2,0000	2,0000	1,3333	0,6667	12 – KTP (alquil) + 100%
					13 – KTP (alquil) + 200%
6	2,0000	0,5000	0,6667	1,3333	14 – KTO (alquenil) + 100%
					15 – KTO (alquenil) + 200%
7	3,0000	1,0000	1,5000	1,5000	16 – KMET (alquil) + 100%
					17 – KMET (alquil) + 200%
8	3,0000	2,0000	2,0000	1,0000	18 – KETA (alquil) + 100%
					19 – KETA (alquil) + 200%
9	3,0000	0,5000	1,0000	2,0000	20 – KETE (alquenil) + 100%
					21 – KETE (alquenil) + 200%

--	--	--	--	--	--

Dos 14 parâmetros reacionais em questão apenas 10 foram usados no estudo de otimização dos resultados através do método das tentativas, os 10 que envolvem o mecanismo alquil, alquenil e formação de espécies de metileno, proporcionando 20 variações de parâmetros somados também com a análise da simulação natural/processo atual. No total temos 21 casos, 21 ambientes produzidos, 21 tipos de distribuição diferente das frações produzidas dentre os hidrocarbonetos de grandes e pequenos pesos moleculares.

Derivados de petróleo obtiveram valores diferentes em cada batelada, mas o que entra é igual ao que sai (processo sem acúmulo ou perda de energia) em todas as bateladas, a quantidade produzida é a mesma, diferindo-se na fração mássica ou molar de cada faixa de carbono. Podendo ter em um mesmo caso menos produção de um composto e maior produção de outro composto em relação à simulação natural, entrando em questão o analista para saber qual derivado ele estar focado para otimização.

Assim, pegou-se um parâmetro dos selecionados separadamente, variou-se o seu valor padrão nas respectivas porcentagens, e os lançou no simulador de um em um esses novos valores e, em seguida, analisou-se e se interpretou os resultados, na qual, mais adiante se explica um método que facilita esse trabalho consideravelmente, na qual prediz se os chutes e os parâmetros envolvidos aumentam ou não a eficiência do processo reacional. A idéia é balancear os reagentes nos seus pontos máximos que forneçam como resultado uma boa produção de derivados de petróleo e de atividade catalítica.

As faixas dos combustíveis dentro dos 30 carbonos que são dados pelo simulador foram consideradas as seguintes:

- Estado Gasoso
 - Gás leve, do carbono do 1 ao 5.
- Estado Líquido
 - Gasolina, do carbono 6 ao 8.
 - Querosene, do carbono 9 ao 11.

- Diesel , do carbono 12 ao 20.
- Estado Sólido
 - Graxa, do carbono 21 ao 30.

A distribuição completa de produtos obtidos em uma STF pode ir até 40 carbonos.

3.3.3. Treinamento das Redes Neurais.

Inicialmente descreve-se que o trabalho é um processo de otimização. Usar redes neurais é uma forma de corrigir os desvios existentes da teoria padrão do mecanismo reacional atualmente utilizado nas empresas. Valores atuais foram modificados até que se fixem em valores que forneça pontos de máximo de produção dos hidrocarbonetos desejados, ou seja, sempre em busca das melhores condições operacionais para a utilização do reator de leito de lama e principalmente chegar a uma boa catálise para lançar no reator.

Cada batelada produzida no método das tentativas (primeiro lançamento) teve seus valores de produtos validados através dos seus processamentos nas redes neurais ordinárias criadas em linguagem de programação Fortran 90.

Os produtos fornecidos pelo simulador, em um processo reverso criado, foram lançados na rede neural programada e a rede forneceu novas condições iniciais de operação, e, através dos cálculos dos erros valida-se ou não as bateladas inicialmente jogadas no simulador (tanto analisa o valor da variação e principalmente qual o parâmetro/mecanismo reacional da situação). As bateladas validadas ou não, ou seja, todas as bateladas sem excluir as boas ou as ruins, inicialmente produziram os hidrocarbonetos e depois em rede neural tiveram os seus parâmetros cinéticos/dados de entrada otimizados. Esses novos dados de entrada criados em redes neurais foram re-lançados no simulador, e, lógico, o simulador processou e forneceu novamente as faixas de hidrocarbonetos produzidos.

Os produtos formados do primeiro e segundo lançamento dos dados cinéticos/dados de entrada no software foram comparados. Essa comparação é à base da validação do uso das redes neurais. Quanto mais próximos os resultados de comparação de cada ponto escolhido entre os lançamentos (pontos experimentais), maior a veracidade dos valores cinéticos re-produzidos pelas redes neurais.

Quando se somam dois reagentes e se chega a um produto. Em um processo reverso no ponto de vista matemático, o produto se desfaz e volta a ser os reagentes. É mais ou menos assim que ocorre nas redes neurais.

Usando o simulador, os dados de entrada transformados em produtos têm que obrigatoriamente possuir valores iguais aos dados de entrada que sejam oriundos dos seus produtos transformados em reagentes, como se fosse uma reação em total equilíbrio.

Como o simulador matematicamente sempre vai ser assim, as redes neurais foram criadas para realizar o processo reverso (produto se transformando em reagentes), e esses produtos forneceram dados cinéticos otimizados/conjunto de valores dos dados de entrada corrigidos devido às teorias dos desvios de ASF. Esses novos conjuntos de valores corrigidos foram lançados no simulador.

Não se terá somente um valor variado entrando em uma nova simulação, mas sim um conjunto de valores, que juntos tem o intuito de otimizar o processo e a produção do que se deseja no caso se obter, e futuramente a partir deles chegar a catalisadores ótimos para a utilização.

O calculo do erro foi realizado entre os dados de entrada do primeiro e do segundo lançamento, e não entre os produtos fornecidos do primeiro e do segundo lançamento dos dados cinéticos no simulador. A comparação entre os produtos é realizado através de uma forma gráfica e, também indica a qualidade da rede neural, pois, se os pontos experimentais dos dois lançamentos estão próximos, conseqüentemente as redes neurais treinadas produziram erros pequenos.

Esses conjuntos de novos valores foram produzidos oriundos dos resultados impressos do método das tentativas. No método das tentativas, dentre os parâmetros cinéticos/dados de entrada da reação padrão, pegou-se um parâmetro para variar e o jogou no simulador junto com os outros parâmetros cinéticos que não teve se valor padrão modificado. Analisou-se os resultados após o processamento no simulador, e, no caso das redes neurais, seleciona-se todos os parâmetros corrigidos pelas redes neurais e se re-lançou no simulador.

No método das tentativas o usuário estipula um valor de variação de cada dado cinético, e nas redes neurais elas próprias fornecerão os conjuntos de valores cinéticos corrigidos para serem reprocessados no simulador, na qual esses dados fornecidos pelas redes neurais têm como

origem o método das tentativas. O método das tentativas tem que anteceder as redes neurais devido a cada condição operacional ser uma forma de treinamento das redes neurais, e, por lógica indicar qual mecanismo reacional é o mais indicado para aprofundar os estudos com o intuito de se chegar em uma catálise mais eficiente de que a atual.

As condições de funcionamento que mais influência as condições de reação foram estudadas:

- Pressão
- Taxa de alimentação Hidrogênio/Monóxido de carbono.
- Parâmetros Cinéticos dos mecanismos reacionais.

Estas condições de funcionamento são importantes porque a pressão está relacionada com a concentração dos gases dentro do reator e da razão H₂:CO. A razão está relacionada diretamente com a propagação e as taxas de terminação da síntese.

O objetivo é avaliar a capacidade das redes neurais gerarem uma boa saída parâmetros cinéticos de um catalisador para que futuramente se modele o processo com uma catálise ímpar (mais velocidade em menos tempo).

Apenas alguns dos produtos representativos da distribuição completa de hidrocarbonetos fornecidos pelo simulador foram utilizados como ponto de estudos das redes neurais, foram eles:

Tabela 4: Pontos experimentais utilizados

Ponto	Sigla	Produto
1	C1	Metano
2	C2	Etano
3	C5	Pentano
4	C10	Decano
5	C20	Eicosano
6	O1	Eteno
7	O2	Propeno
8	O5	Penteno
9	O10	Dequeno
10	O15	Pentadequeno
11	O20	Eicoiseno

Bem, a idéia é aqui se trabalhar com os combustíveis líquidos. Na tabela acima temos outros hidrocarbonetos declarados, ou seja, têm-se hidrocarbonetos isoladamente e de uma quantidade maior. Esses, considerados como pontos experimentais, serão as vitaminas das redes neurais e indicarão se o todo o estudo desenvolvido estar coerente ou não.

Foca-se claro nas faixas dos derivados de petróleo de maior valor agregado. Esses pontos experimentais são somente uma forma global e resumida de transformar os resultados oriundos dos métodos das tentativas, através de um processo inverso (redes neurais), em dados de entrada mais coerentes e mais balanceados.

As redes neurais são neste trabalho analisadas a partir desses pontos. O simulador fornece os resultados das bateladas. Os pontos experimentais respectivos de cada condição operacional são armazenados e transformados em novos dados de entrada/conjunto de valores pelas redes neurais para novamente serem jogados e reprocessados no simulador e fornecer melhores resultados na produção dos combustíveis líquidos.

A fase de treinamento foi realizada com um conjunto de 189 pontos de treinamento, ou seja, 189 tentativas para achar um conjunto ideal dos valores dos parâmetros reacionais. Esses pontos referem-se aos dados usados para treinar a rede neural.

Cada condição operacional das 189 criadas foi analisada tanto na impressão dos resultados através dos métodos das tentativas e do uso das redes neurais. A atenção está nos dados de entrada/dados cinéticos somado com a variação de pressão e temperatura.

Dentro dos dados cinéticos/dados de entrada no método das tentativas, que são dez, apenas um dos dez estar fora do seu valor padrão e esse respectivo valor irá influenciar no resultado das frações dos produtos.

Qualquer variação, quaisquer chutes que atue nos parâmetros reacionais podem aumentar a produção dos combustíveis nos resultados, mas são as redes neurais que dizem se tem coerência o valor percentual lançado e principalmente o parâmetro reacional variado e seu respectivo mecanismo.

Dentro dos dados cinéticos/dados de entrada produzidos pelas redes neurais, que são dez, todos os dez estão fora do seu valor padrão e esses respectivos valores irão influenciar no resultado das frações dos produtos.

Cada batelada jogada no método das tentativas foi processada nas redes neurais e dentro dessas bateladas inclui a simulação natural (dados sem variação cinética das utilizadas atualmente) somente com a variação de pressão (1,2,3 MPa).

Assim, as 189 bateladas realizadas no método das tentativas produziram uma distribuição dos hidrocarbonetos nas faixas estudadas diferentes (exemplo: 189 frações de gasolina diferentes). A idéia antes das redes neurais é ver como a variação aleatória dos dados atua na produção dos combustíveis líquidos e, logo, descobrir qual o parâmetro cinético e mecanismo reacional que aumenta a eficiência do processo com o seu respectivo valor de entrada variado. Essas análises estão descritas no próximo capítulo.

Como cada batelada também foi lançada nas redes neurais para produzir e fazer que todos os dados de entrada fiquem atuando na eficiência da produção, a idéia foi ter um conjunto de todos os dados cinéticos oriundo das redes com erros muito pequenos em relação aquela sua batelada feita somente no método das tentativas.

Tem-se os dados de entrada (exemplo $A = 1$, $B = 2$, $C = 3$) de uma batelada X entre as 189 do método das tentativas, esses dados de entrada da batelada X são variados isoladamente (exemplo 1 - $A = 1,7$; $B = 2$; $C = 3$);(exemplo 2 - $A = 1$; $B = 2,5$; $C = 3$); (exemplo 3 - $A = 1$; $B = 2$; $C = 3,3$). Cada exemplo desses fornece uma distribuição dos produtos da síntese (primeiro lançamento no simulador). As redes neurais pegam esses dados A, B e C não isoladamente.

As redes produzem A, B, e C de uma forma coerente oriunda dos pontos experimentais (Tabela 4). Pega os pontos experimentais da batelada X e através do processo inverso usando o Fortran, chega aos valores de A, B e C.

O exemplo 1 processado em redes ficaria arbitrariamente em $A = 1,2$; $B = 2,3$; $C = 3,7$; o exemplo 2 em $A = 1,6$; $B = 2,5$; $C = 3,1$; e o exemplo 3 em $A = 1,9$; $B = 2,6$; $C = 3,3$.

Esses exemplos com a variação dos dados cinéticos/dados de entrada balanceados/otimizados produzem melhores frações dos combustíveis líquidos em cada batelada e cabe ao usuário identificar as melhores bateladas, salvar os conjunto de valores, re-lançar no simulador, validar e repassar esses dados para futuras pesquisas em atividades catalíticas.

Neste trabalho foi realizado o estudo dos erros entre os dados de entrada/cinéticos entre todas as 189 bateladas do método das tentativas com as 189 bateladas processadas nas redes neurais, o cálculo do erro individual e global é mostrado no prosseguir do capítulo.

Grandes diferenças e pequenas diferenças de erros são encontradas. Os pontos experimentais produzidos no método das tentativas (primeiro lançamento) e das redes neurais (conjunto de novos valores re-simulados no software/segundo lançamento) são analisados.

Os onze pontos experimentais dos produtos de cada uma das bateladas foram jogados em redes neurais e produziram novos dados de entrada. Esses dados de entrada foram comparados com os dados de entrada anteriores e forneceram como já citado, valores de erros.

Esses dados de entrada/cinéticos produzidos nas redes neurais feitas em linguagem Fortran oriundos dos pontos experimentais de cada batelada, obrigatoriamente quando forem jogados no simulador tem que produzir os mesmos valores dos pontos experimentais respectivos lançados nas redes em Fortran para que as redes sejam validadas.

Cada um dos conjuntos dos pontos experimentais dos produtos das 189 bateladas foram comparados em gráficos e quanto mais próximos os pontos dos gráficos nas duas curvas, maior a certeza que as redes estão funcionando e levando o processo a um caminho de eficiência e qualidade.

O erro de previsão global (OPE) é calculado como:

$$OPE = \sum e = \sum |(simulation\ data) - (NN\ prediction)| \quad (37)$$

Uma técnica fundamental para encontrar topologias potencialmente boa é treinar redes com 1, 2 e 3 camadas escondidas, com 10 a 30 neurônios em cada camada.

Se houver mais de uma camada, o erro é usado, e este é geralmente o caso dos sistemas de polimerização, a segunda camada deve ter pelo menos 5 neurônios mais do que a primeira camada para melhorar as previsões.

Nesta primeira etapa do treinamento as redes foram usadas somente para comparar as topologias e 60000 iterações foram utilizados para selecionar as melhores redes. Estudos anteriores mostraram que, após 60.000 iterações o erro de previsão global não cai drasticamente, mais fica longe, e para quase todas as redes as topologias de erro diminui a um ritmo quase semelhante.

É importante não comparar apenas o erro global, mas também os erros de previsão para cada variável individual utilizado no treinamento.

O erro de predição médio (MPE) para cada variável foi calculado como:

$$MPE = \frac{\sum e}{n} \quad (38) \quad e = \left| \frac{(\text{simulation data}) - (\text{NN prediction})}{(\text{simulation data})} \right| \cdot 100 \quad [\%] \quad (39)$$

Os resultados que serão impressos indicam que uma topologia com apenas uma camada oculta não é suficiente para produzir boas previsões.

Topologias com duas e três camadas ocultas têm eficiência muito satisfatória para parâmetros cinéticos.

Os erros de predição da rede neural devem ser inferiores a 5% para ser adequado para uso. Em nosso estudo, a rede neural com topologia 20:25:25 foi a selecionada, pois apresentou o menor erro de previsão global e porque os erros individuais da maioria dos parâmetros cinéticos foi menor do que os erros das outras redes neurais treinadas. Esta mesma rede foi treinada para 250.000 iterações, diminuindo o erro de previsão média de 4,95%.

O erro produzido no sistema implica do seguinte:

- Possuem-se os valores de entrada que foram variados para se tentar obter otimização através do método das tentativas (10 parâmetros cinéticos somado com a pressão e razão CO:H2).

Tabela 5: Conjunto de valores

Pressão	Razão CO:H2	KI	KP	KMET	KETA	KTP	KTO	KETE	KI'	KP'	KTO'
3	1	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479

Capítulo III – Materiais e Métodos

- Cada parâmetro foi variado isoladamente em 100% e 200%, produzindo 20 variações dos valores cinéticos, junto com a simulação natural que se variou somente a pressão e razão de alimentação dos reagentes.

- Com a variação de pressão e razão dos reagentes, para cada parâmetro cinético isoladamente variado obteve-se 9 condições operacionais, ou seja, 9 corridas/bateladas.

- No total se tem 189 condições operacionais diferentes para poder serem processadas nas redes neurais.

Simulação Natural:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KI(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KI(alquil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KI(alquenil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KI(alquenil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KP(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KP(alquil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KP(alquenil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KP(alquenil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTO(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTO(alquil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTP(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTP(alquil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTO(alquenil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KTO(alquenil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KMET(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KMET(alquil) + 200%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas
KETA(alquil) + 100%:	Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas

KETA(alquil) + 200%: Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas

KETE(alquênil) + 100%: Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas

KETE(alquênil) + 200%: Pressão 1; 2; 3; e razão de alimentação 0,5 ; 1 ; 2 = 9 Bateladas

- Todos os valores foram analisados e comparados com a simulação natural em sua condição operacional padrão (processo atual) para ver, antes da correção pelas redes neurais, qual os mecanismos e parâmetros que já indicam uma possível eficiência no processo.

- Os 11 pontos experimentais de cada um dos 189 resultados foram lançados nas redes neurais e forneceu 189 novos conjuntos de valores dos valores de entrada que foram variados.

Tabela 6: Exemplo do novo conjunto de valores de entrada otimizado em rede neural para o parâmetro reacional KETA (alquil) + 200% em pressão igual a 1 e razão de alimentação 0,5

Condições Operacionais	Valores padrão do Processo	Valor do parâmetro reacional variado (KETA + 200%)	Novo conjunto de valores após o uso das redes neurais	Erro Percentual INDIVIDUAL em relação aos valores padrão (valores em módulo)
Pressão	1	X	X	X
Razão CO:H ₂	0,5	X	X	X
KI (alquil)	1,4060	X	1,3957	$(1,3957 - 1,4060) / 1,3957 = 0,73\%$
KP (alquil)	0,3530	X	0,3532	$(0,3532 - 0,3530) / 0,3532 = 0,06\%$
KMET (alquil)	0,0639	X	0,0638	$(0,0638 - 0,0639) / 1,3957 = 0,09\%$
<u>KETA (alquil)</u>	0,0231 <i>(não entra no cálculo do erro)</i>	<u>0,0694</u> <u>(entra no cálculo do erro)</u>	<u>0,0690</u>	<u>$(0,0694 - 0,0690) / 0,0694 = 0,58\%$</u>
KTP (alquil)	0,0231	X	0,0231	$(0,0231 - 0,0231) / 0,0231 = 0,13\%$

KTO (alquil)	0,0035	X	0,0026	$(0,0026 - 0,0035) / 0,0026$ = 25,44%
KETE (alquenil)	0,0242	X	0,0242	$(0,0242 - 0,0242) / 0,0242 =$ 0,04%
KI (alquenil)	0,0982	X	0,0995	$(0,0995 - 0,0982) / 0,0995$ = 1,32%
KP (alquenil)	8,0520	X	8,0991	$(8,0991 - 8,0520) / 8,0991$ = 0,58%
KTO (alquenil)	0,0479	X	0,0470	$(0,0470 - 0,0479) / 0,0470$ = 1,92%
ERRO PERCENTUAL GLOBAL				Média = 3,09

Assim, todas as condições operacionais foram analisadas desta forma.

- Os erros globais foram organizados em ordem crescente.
- Os menores erros/melhores redes/melhores conjunto de valores foram Re- simulados.
- Os piores erros/piiores redes/piiores conjunto de valores foram Re-simulados.
- Cada fração produzida através dos valores re-simulados foi comparada com os valores simulados inicialmente, ou seja, os 11 pontos experimentais oriundos do conjunto de valores padrões da simulação foram comparados com os 11 pontos experimentais oriundos do novo conjunto de valores produzido pelo treinamento das redes neurais de cada batelada.

Tabela 7: Pontos Experimentais

Ponto Experimental	Produto	Sigla	Valor em simulação natural	Valor em simulação KETA+200%	Valor na respectiva rede neural treinada
1	C1	Metano		0,1830683714	

			0,1703046937		0,2190661186
2	C2	Etano	0,3545629061	0,3727976811	0,4461029528
3	C5	Pentano	0,0032181087	0,0041587564	0,0520901364
4	C10	Decano	0,0000184247	0,0000256990	0,0007841191
5	C20	Eicosano	0,0000000003	0,0000000005	0,0000016840
6	O1	Eteno	0,0010888545	0,0012000000	0,0015658370
7	O2	Propeno	0,0024534694	0,0036840433	0,0436768592
8	O5	Penteno	0,0215764913	0,0238258189	0,0252880138
9	O10	Dequeno	0,0001427717	0,0001571975	0,0001784806
10	O15	Pentadequeno	0,0000010001	0,0000010213	0,0001353468
11	O20	Eicoiseno	0,0000000122	0,0000000133	0,0000432201

A rede neural esboçada possui um erro percentual de valor médio entre todas as redes treinadas.

O menor erro percentual global foi de 0,85%, com erros individuais próximo de 0%.

O pior erro percentual global foi de 31,14%, com erros individuais próximo de 200%, ou seja, são os desvios gerais.

Vale ressaltar que redes neurais de grandes erros percentuais individuais e globais também aperfeiçoam o processo de forma eficiente, ou seja, até nas piores otimizações produzem bons resultados de produção.

Antes da formação dos produtos é utilizando uma rede neural para fins de otimização, a melhor topologia e a melhor estratégia de formação devem ser logo encontradas.

Primeiro, as topologias potencialmente boas devem ser identificadas. Isso é feito por meio de testes com várias topologias e comparando os seus erros de previsão.

Erros mais baixos indicam topologias de bom potencial, ou seja, topologias de rede neural com boa chance de as previsões de saída satisfatória.

Os pontos experimentais referem-se ao conjunto de dados usados para treinar as redes neurais.

A Figura abaixo apresenta os resultados de algumas das topologias das redes treinadas.

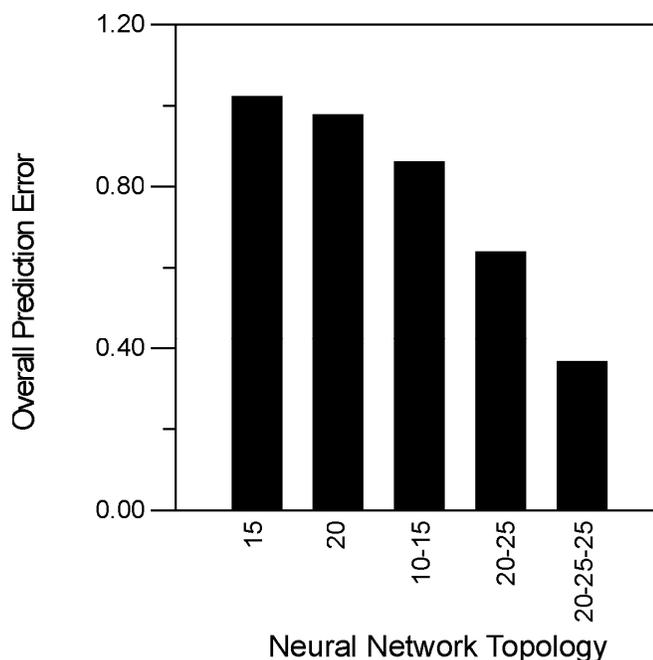


Figura 32. Erros de previsão global para diversas topologias de rede neural.

Os resultados apresentados indicam que uma rede neural com apenas uma camada oculta não é suficiente para produzir previsões satisfatórias e que, embora as redes neurais com duas camadas ocultas possam reduzir o erro de previsão global, uma rede neural com três camadas ocultas melhora ainda mais a previsões.

Para ser aplicado na otimização dos erros de predição de uma rede neural, o erro global deve ser inferior a 5% para que a saída dos resultados sejam confiáveis. Em nosso estudo, a rede neural com topologia 25-30-30 foi selecionada como a rede mais adequada para a otimização do processo e foi treinado por 100000 iterações, diminuindo os erros de previsão média para menos de 5% para todas as variáveis.

Uma vez treinada, a rede neural pode ser usada para otimizar o sistema de reação. Otimização da síntese de Fischer-Tropsch foi realizada buscando a condição de operação que resulta na maior produção de gasolina e diesel.

As redes neurais foram utilizadas em substituição a um modelo de polimerização mais complexo: as frações de saída do produto de peso e conversão com base nas condições de funcionamento. O método de Newton e um gradiente de diferenças finitas foram usados para resolver numericamente o problema de otimização.

A produção de diesel em altas produtividades não é possível por síntese de Fischer-Tropsch direta, mas pode ser alcançado por dirigir a síntese para parafinas pesadas, que são posteriormente quebradas ou seletivamente hidrogenadas em um segundo reator. As condições de operação ótima encontrada para atingir o máximo rendimento da gasolina, diesel e gasóleo mais olefinas superiores são apresentados no próximo capítulo.

Rendimento máximo de diesel são obtidos a baixo $H_2:CO$ do que para a gasolina, de acordo com as teorias de polimerização desde que hidrogênio também atue como um agente de transferência de cadeia e acarrete um aumento na sua concentração no meio reacional, assim, levando à formação de cadeias de hidrocarbonetos mais curtas. A conversão de hidrocarbonetos, a produção e frações de peso de cada produto têm diferentes pontos de máximo e, portanto, a função de otimização pode se concentrar em um desses dois fatores.

Quando a otimização incide sobre a produção máxima de um produto desejado, as condições de funcionamento são diferentes dos produtos obtidos. Pressão e velocidade espacial são mantidas a valores altos, porque a produção máxima também é associada com as concentrações de gás elevada nos sítios ativos. A razão $H_2:CO$ para a produção máxima é inferior ao rendimento máximo, existindo um trade-off que reduzir o comprimento da cadeia média no sentido de uma maior produção de massa (associada a maiores taxas de propagação). O uso de pressões elevadas aumenta a concentração de H_2 e CO no meio reacional. Também aumenta a taxa de terminação por causa da maior concentração de H_2 levando a cadeias de hidrocarbonetos muito curto. Usando menos hidrogênio os índices de CO podem reduzir a taxa de terminação de cadeias maiores produtoras de hidrocarbonetos para compensar a pressão parcial de H_2 . O rendimento máximo depende razões econômicas.

Executa-se o sistema com as condições de exploração que favorece o máximo rendimento e, logo, os resultados conduzirão a menores custos para a reciclagem e incineração de produtos não desejados (gases leves e GLP), mas, a produção será menor para o mesmo tamanho do reator. Durante a execução do sistema, com as condições de exploração que favorece a produção

máxima, tem-se o aumento dos custos de reciclagem, que podem ser compensados pela taxa de produção aumentada.

Cabe a mim, o autor do trabalho, analisar as otimizações e organizar quais as melhores condições operacionais que aumenta a eficiência na produção dos combustíveis líquidos, buscando chegar sempre em uma melhor catálise. Todos os resultados esperados deste capítulo estão explicados de forma sucinta no próximo capítulo.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo aborda uma discussão de como os resultados podem fornecer uma melhor catálise futura e esboça os dados do reator modelado utilizado na síntese e os novos resultados simulados após a cinética envolvida ser otimizada através de estimativas de parâmetros e corrigida pelo treinamento de redes neurais. Assim, com o intuito de saber qual o conjunto de valores dos parâmetros cinético/mecanismo reacional que são os melhores de usar no processo reacional da síntese de Fischer – Tropsch do que os utilizados atualmente, para se obter uma excelente produção de gasolina, óleo diesel e querosene de avião em um ponto ótimo de catálise.

4.1. Resultados e Discussão da Otimização do Processo Atual.

Enfim, o porquê de obter esses conjunto de valores otimizados virtualmente se deve aos cientistas que costumam realizar experimentos envolvendo vários parâmetros, especialmente no desenvolvimento de novos catalisadores, e não pode dispor de tempo e custo para exercer todas as combinações destes parâmetros. Por isso, eles devem confiar em modelagem e simulação de sistemas para ajudá-los a explorar o espaço dos parâmetros reacionais e para compreender os efeitos das condições de um novo processamento, cinética de catalisadores e diferentes mecanismos cinéticos.

O foco de uma modelagem e simulação é proporcionar ao pesquisador encontrar em que valores uma ou mais variações em alguns aspectos de um processo poderão contribuir para otimizar outros aspectos deste sistema específico ou do processo industrial como um todo e avaliar a capacidade das redes proporcionar uma boa saída parâmetros cinéticos, sempre como o olhar em uma investigação da distribuição de produtos de um catalisador

Com o objetivo de priorizar a produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF, ou seja, realizar uma correção. Uma forma de se fazer essa modificação é pela redução de formação de hidrocarbonetos pesados, através do conhecimento dos efeitos dos promotores estruturais, aumentando a taxa de propagação (r_p) e diminuindo a taxa de terminação (r_t) reduzindo a quantidade dos compostos leves por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbonos, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (Sapag *et al.*, 2001).

O software FTSlurry foi usado para gerar os dados usados para treinar as redes neurais. Este software foi desenvolvido utilizando as equações e resolvendo procedimento descrito nos capítulos anteriores e, ele tem a capacidade de simular a síntese para catalisadores de ferro e cobalto baseados em processos catalíticos que podem representar os mecanismos alquil e alquenil, junto com a formação de espécies de metileno.

As condições de funcionamento que mais influencia as condições de reação foram estudados: a pressão (1,0-3,0 MPa) e a razão de alimentação de hidrogênio para o monóxido de carbono (de 0,5 a 2,0). Estas condições de funcionamento são importantes pelo seguinte:

- A pressão está relacionada com a concentração dos gases dentro do reator.
- A razão está relacionada diretamente com a propagação e as taxas de terminação da SFT.

A distribuição completa do produtos obtidos em uma SFT pode ir até 40 carbonos geralmente. Assim, 40 frações em massa de parafina e 39 frações de massa de olefinas poderiam ser utilizadas como vitaminas para as redes neurais.

Os parâmetros definem o cenário de cada corrida (simulação). São controlados externamente pelo usuário no início de cada corrida e portam-se como constantes durante a corrida de simulação. Podem representar uma configuração específica para o sistema ou uma determinada política de operação do sistema. Também podem ser sementes de inicialização dos geradores de variáveis (aleatórias) independentes.

Entre estes parâmetros estão na quantidade e na distribuição da demanda de serviço, os algoritmos de escalonamento, o número médio de vezes que um usuário visita um dispositivo, o número de usuários em um sistema fechado e a distribuição do tempo entre chegadas de usuários em um sistema aberto. Alguns destes parâmetros caracterizam a carga do sistema, como por exemplo, a distribuição do tempo entre chegadas de usuários.

Neste projeto foi desenvolvido um programa computacional de redes neurais em linguagem Fortran 90 que usam valores de saída dos derivados de petróleo fornecido pelo nosso simulador, otimiza, e nos fornece melhores resultados para os parâmetros reacionais, ou seja, indica qual o valor desses parâmetros levaria um melhor rendimento da síntese com o intuito principal de realizar os objetivos já antes citados. O conhecimento dos parâmetros foi de extrema importância porque temos os valores dos parâmetros cinéticos para estudar e produzir novos catalisadores futuramente.

Pode-se dizer que a habilidade mais importante de um projetista é o entendimento de como o sistema se comporta, a capacidade de estimar o conjunto inicial dos parâmetros do sistema e a habilidade de realizar análises de modificação/correção/otimização dos parâmetros com precisão.

O nosso objetivo é também avaliar a capacidade das redes proporcionar uma boa saída parâmetros cinéticos de um catalisador, apenas alguns produtos representativos da distribuição completa de produtos foram utilizados como exercícios para as redes neurais (pontos experimentais): As frações de massa de metano, etano, pentano (C5), decano (C10), fitol (C20), eteno, propeno, penteno (O5), pentadecene (O15) e eicoseno (O20). A pressão e a razão H_2 : CO também foram utilizados como exercícios para as redes. As saídas foram os valores dos parâmetros cinéticos para a síntese. Neste estudo, a fase de treinamento foi realizado com um conjunto de 189 pontos de treinamento.

As redes treinadas proporcionaram um erro de previsão média de 4,95%, tornando-se potencialmente bastante adequado para estimar os parâmetros cinéticos da síntese de Fischer-Tropsch. As redes, no entanto, apresentaram média de erros para algumas variáveis acima do limite de erro de 5%, considerado-os satisfatórios. Essas variáveis representam a formação de olefinas e os parâmetros cinéticos do mecanismo de alquenil podem ou não influenciar o catalisador utilizado durante a síntese.

As simulações foram realizadas com várias corridas para determinar se as redes podem ser usadas para estimar os parâmetros cinéticos da SFT. As redes previram constantes cinéticas que foram capazes de seguir a tendência da distribuição de produtos obtidos no SFT.

As previsões dos produtos leves foram muito satisfatórios, mesmo com grandes erros na taxa de iniciação. Os erros na taxa de iniciação do mecanismo alquenil afetou principalmente a previsão da fração molar de propeno, mas teve pouca influência sobre a predição da fração molar de olefinas superiores, porque a previsão da propagação e terminação constante de velocidade pode ter compensado o erro na previsão da taxa de iniciação.

4.2. Resultados e Discussão da Atividade Catalítica Envolvida.

A síntese de Fischer-Tropsch tornou-se um assunto de interesse renovado nos últimos anos devido a uma escalada do preço do petróleo e a descoberta das reservas de gás diversos. Parte das reservas de gás do mundo está localizada em áreas remotas e vários deles estão no mar, e nestes casos o transporte de gás natural pode tornar-se caro e antieconômico. A SFT pode ser usada para converter gás natural em hidrocarbonetos líquidos tornando o transporte

mais fácil e econômico. Além disso, grande parte da fonte de energia do mundo é baseada em hidrocarbonetos líquidos, como gasolina, querosene e óleo diesel. Assim, com o mercado cada vez globalizado, uma atividade catalítica ótima é fundamental para o crescimento e evolução da síntese tanto industrialmente como economicamente.

Com estudos já realizados por outros autores, sabe-se que existem três formas gerais que podem ser empregadas para a ativação de um catalisador do ferro/cobalto e estas utilizam: (1) CO, (2) H₂, ou (3) gás de síntese (CO+ H₂). Nesta operação o óxido do metal é transformado em um metal puro por tratamento térmico, com fluxo de gás. Como nos tratamentos térmicos prévios (calcinação), as variáveis como a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de redução, a concentração e o fluxo de gás tem que ser escolhido cuidadosamente dependendo do tipo de metal, sistema catalítico e reação a ser executada. A qualidade do gás de redução ou mistura é muito importante, pois o vapor de água tem que ser tão baixo quanto possível o que pode prejudicar a alta dispersão do metal. Estudos mostram que o pré-tratamento (ativação) possui um efeito significativo na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (Pinna, 1998).

Em geral, catalisadores de ferro/cobalto utilizados na síntese de Fischer-Tropsch mostram alta atividade e seletividade para C₅ quando submetido ao pré-tratamento com CO. Enquanto, quando reduzidos com H₂ mostram alta seletividade de hidrocarbonetos gasosos (principalmente metano e C₅) (Lang. e Bukur, 1999).

Estudos foram realizados para identifica o efeito das condições de pré-tratamento em catalisadores de ferro/cobalto promovidos com potássio para observar sua atividade e seletividade para hidrocarbonetos. Foram observadas baixas seletividade para metano e compostos leves (C₂₋₄) e a alta seletividade para diesel e graxa com pré-tratamentos com CO e CO/H₂ (Bukur *et al.*, 1995).

A figura seguinte mostra a influência da temperatura de redução com o pré-tratamento com H₂. Reduções a 280°C causam uma mudança para produtos com elevado número de carbonos relativos à temperatura de 250°C. Reduções com gás de síntese na razão de H₂/CO de 0,7 e 2,0 com temperaturas de 280°C e 310°C, respectivamente aumenta a seletividade para fração de graxa.

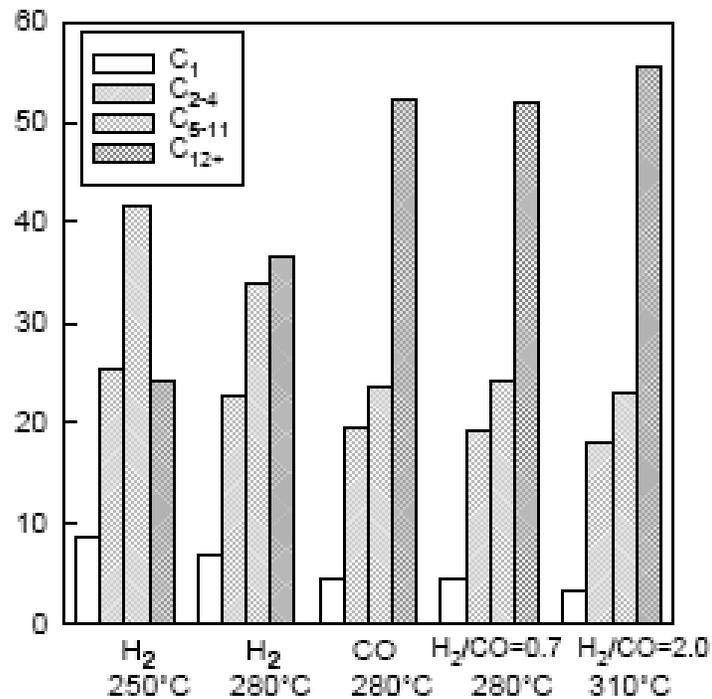


Figura 33: Efeito das condições de pré-tratamento na seletividade de hidrocarbonetos a 250°C e 1,48MPa, H₂/CO=0,67 Fonte: [Bukur *et al.*,1995]

4.2.1. Catalisadores de Ferro.

Os catalisadores de ferro fazem uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, para atingir elevada atividade e estabilidade. Estes catalisadores possuem duas rotas de seletividade para produção de hidrocarbonetos. A de alta temperatura (270°C) é direcionada para produção de misturas de hidrocarbonetos olefínicos e de baixo peso molecular, produzidos tais como obtidos nos processos de leito fluidizado. Devido à temperatura de reação relativamente elevada os pesos moleculares médio dos produtos formados são baixos e nenhum produto na fase líquida ocorre abaixo destas condições (Schulz, 1999).

A segunda rota, de baixa temperatura (240°C), é descrita utilizando catalisadores de ferro para produzir elevada atividade catalítica utilizando baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. A principal fração do produto obtido é a parafina, onde esta é refinada para fins comerciais. Porém, esta rota pode ser bastante seletiva para o hidrocraqueamento na produção de combustível diesel de alta qualidade (Schulz and Cronjé, 1997).

Os catalisadores comerciais de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch, geralmente, consistem de ferro precipitado que é promovido com potássio e cobre para se obter uma alta

atividade e seletividade, usando Al_2O_3 e SiO_2 como estabilizadores estruturais. Tipicamente para estes catalisadores de Fe suportados, relativamente baratos. Sua fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch parece ser a fase carbetos de ferro, mas também, são formados óxidos, que são ativos para a reação de “*Water gas Shift*”(WGS). Uma alta atividade na reação de WGS faz com que estes catalisadores sejam dependentes da razão H_2/CO no gás de síntese para ter uma alta conversão em hidrocarbonetos. Esta razão é dependente do tipo de matéria-prima utilizada. Usando o carvão, este resulta num gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , esta carga só pode ser usada em combinação com um catalisador Fe-suportado. Porém, a atividade na reação de WGS do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gás em líquidos (O’Brien *et. al.*,2000).

A atividade dos catalisadores de ferro decresce devido à produção de água que é um inibidor para esta reação. A composição dos catalisadores baseados em ferro muda durante na síntese de Fischer-Tropsch. Foi concluído que dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de Ferro: carbetos de Fe^0/Fe e a magnetita (Fe_3O_4). A fase carbetos é ativa para dissociação do CO e formação de hidrocarbonetos. Enquanto isso, a fase óxido adsorve o CO para forma produtos predominantemente oxigenados (Zhang *et al.*, 2004).

Diversos autores propuseram que a magnetita seja a fase mais ativa para a reação de WGS em catalisadores do ferro. Mostrou-se que a magnetita coexiste com os vários carbetos de ferro no catalisador durante reações do gás de síntese. Aceita-se geralmente que as reações dos WGS e de FT prosseguem em diferentes sítios ativos nos catalisadores precipitados de ferro (Jager e Espinosa,1995)

Dois metais estão normalmente presentes nos catalisadores de ferro, potássio e o cobre. Esses materiais devem ser incorporados pela técnica de impregnação ao catalisador de ferro precipitado com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativamente na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade, mas há controvérsia acerca do seu impacto em outras propriedades sobre o catalisador (Davis, 2003).

4.2.2. Catalisadores de Cobalto.

Os catalisadores de cobalto foram aplicados na primeira planta de Fischer-Tropsch pela empresa alemã Ruhrchemie, companhia de exploração de carvão, em 1935. O desenvolvimento de catalisadores de cobalto de alto desempenho foram descritos por Fischer, Meyer e Koch, sendo bastante inovador. Atualmente, os catalisadores de cobalto são

utilizados para a produção de diesel por Fischer-Tropsch a partir do gás natural proporcionando a máxima produção de graxas que posteriormente passam por um processo de hidrocraqueamento. A seletividade na produção de combustível diesel chega a 80%, esta produção pode ser obtida pela combinação da síntese de Fischer-Tropsch/Hidrocraqueamento (Eisenberg *et al.*, 1998).

4.2.3. Comparação entre os Catalisadores: Fe x Co, sob o ponto de vista cinético.

Existe um consenso geral na tradicional cinética de Fischer-Tropsch da literatura onde a água ou o CO₂ não possui nenhum efeito inibitório na taxa de reação da síntese de FT nos catalisadores de cobalto. Enquanto o efeito contrário aplica-se para os catalisadores de ferro. Uma análise das equações propostas mostram em geral, com boa aproximação, que a taxa de reação de FTS para os catalisadores de ferro levam em consideração a pressão parcial absoluta dos reagentes. Enquanto que para os catalisadores de cobalto é relatada a taxa de pressão parcial de hidrogênio/ monóxido de carbono (Yunji e Ding *et al.* 2004).

$$\text{Ferro :} \quad -r_{FT} = \frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}} \quad (40)$$

$$\text{Cobalto :} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + bP_{CO} P_{H_2}^2} \quad (41)$$

Isto resulta que, em princípio, utilizando-se catalisadores de cobalto deveria ser mais fácil de obter alta conversão por passe comparado à utilização de catalisadores de ferro. Assim, podemos dizer que os melhores catalisadores de cobalto são suportados, enquanto os melhores catalisadores de ferro são os precipitados. Resultando numa maior área do metal para o catalisador de ferro quando comparado com os catalisadores de cobalto. Embora seja conhecido que o cobalto possua um maior número de sítios ativos do que o ferro, a alta densidade dos sítios de ferro por unidade de área superficial possa resultar numa maior atividade intrínseca. Esta vantagem dos catalisadores de ferro precipitado em cima dos catalisadores de cobalto suportados tenderá a decrescer até o desaparecimento da conversão devido ao aumento da pressão parcial da água (Vannice, 1975).

Isto significa que existe uma condição operacional ótima para qualquer um dos catalisadores de ferro ou cobalto tornando-os mais produtivos. Uma comparação foi realizada usando dados de catalisadores comerciais de ferro e cobalto, como mostrado na figura abaixo. Como esperado, os catalisadores de ferro foram mais produtivos à altas velocidades espaciais e elevadas pressões. O fato de os catalisadores de cobalto terem sido mais produtivos a baixa velocidade espacial (elevada pressão de água) significa que os catalisadores de cobalto foram mais produtivos sob altos regimes de conversão por passe (van Berge, 1997).

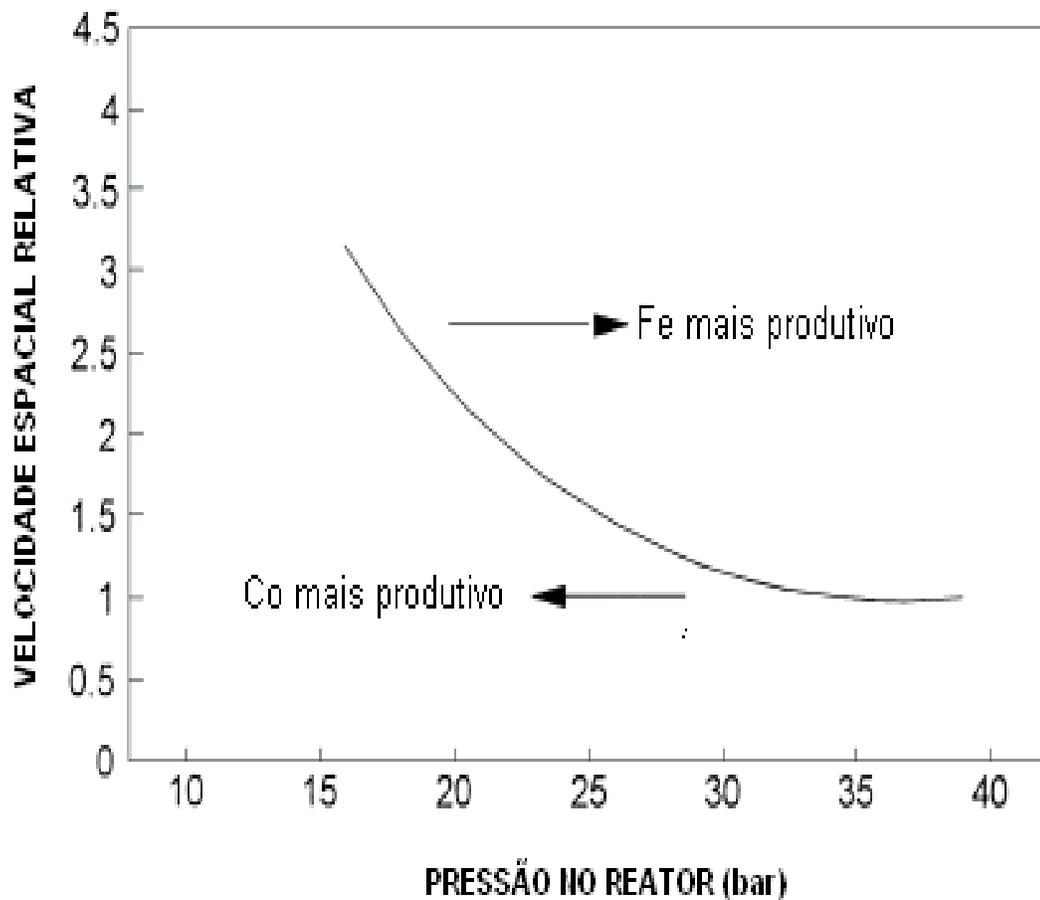


Figura 34: Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto

Fonte:[Espinosa *et al.*, 1999]

4.2.4. Expressões Cinéticas Globais Propostas para Catalisadores de Ferro e Cobalto baseado em SFT.

Em 1956, Anderson propôs uma equação cinética para os catalisadores de Ferro e cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch, baseados em trabalhos anteriores. Essas expressões de taxas são:

$$\begin{array}{l} \text{Catalisador} \\ \text{de Ferro} \end{array} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + b P_{H_2O}} \quad (42)$$

$$\begin{array}{l} \text{Catalisador} \\ \text{de Cobalto} \end{array} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + b P_{CO} P_{H_2}^2} \quad (43)$$

Anderson mencionou que diversos estudos foram requeridos para estabelecer a validade dessas equações. Outras expressões de taxa foram propostas para ambos os catalisadores de ferro e cobalto, mas, o ponto em comum entre todos os outros trabalhos divulgados é que todas as equações propostas para o cobalto contem termos de hidrogênio e monóxido de carbono, enquanto que, para as equações de ferro levam em conta a presença de água. Isto significa que, para o caso de catalisadores de ferro, a taxa de reação decrescerá com o aumento da conversão, não somente devido ao consumo de reagentes, mas também devido à formação dos produtos da reação, água e CO₂. Esta observação é muito importante para a otimização do projeto de reatores comerciais para a síntese de Fischer-Tropsch (vaan Steen e Schultz, 1999).

A taxa de reação que contem os termos de H₂, CO e água, na qual são aplicados para os catalisadores de ferro e cobalto, apresentaram uma equação válida para catalisadores de ferro, cobalto e rutênio onde fez uma relação da atividade de *Water Gas Shift* para cada catalisador específico. Devido à variedade de expressões das taxas propostas na literatura, concluímos que para um perfeito projeto do reator, o estudo cinético deverá ser realizado levando-se em consideração as características do catalisador específico (Espinoza, 1995).

4.3. Resultados e Discussão do Uso do Método das Tentativas.

A síntese atual acontece nas seguintes condições operacionais:

- Temperatura 513,15 Kelvis; Pressão 3,09 MPa; H₂:CO 1:1.
- Velocidade Superficial do Gás 0,25 m/s; Velocidade do Líquido 0,01 m/s.
- Fração de catalisador na emulsão 0,01.

Resultado da síntese atual, ou seja, impressão dos valores nas faixas dos hidrocarbonetos após a reação processada sem nenhum uso de algum método de otimização, utilizando todas as condições usadas no processo atual esta demonstrado na tabela abaixo. A tabela é exportada dos dados oriundos da janela de resultados do software (figura 30).

Tabela 8: Exemplo dos resultados impressos pelo simulador

Número de Carbonos	Fração Molar		Fração Mássica	
	Parafina	Olefina	Parafina	Olefina
1	0,559036813637102	0,000000000000000	0,348763509260657	0,000000000000000
2	0,202093120422799	0,000567002154839	0,236397801171392	0,000619032412174
3	0,202093120422799	0,025065230330518	0,346716775051375	0,041047965675573
4	0,002743670670206	0,005813507673541	0,006204840505976	0,012693954150377
5	0,000635359425145	0,001350113323673	0,001783703323422	0,003685012042413
6	0,000147131943897	0,000314292656284	0,000493373787854	0,001029400009266
7	0,000034071752237	0,000073480520848	0,000132851088548	0,000280781797530
8	0,000007890090145	0,000017313354629	0,000035071752259	0,000075608373530
9	0,000001827130054	0,000004135739662	0,000009119060124	0,000020318628331
10	0,000000423113573	0,000001011503349	0,000002342696075	0,000005521613565
11	0,000000097981583	0,000000257110614	0,000000595990998	0,000001543872296
12	0,000000022689867	0,000000069268937	0,000000150401275	0,000000453751898
13	0,000000005254355	0,000000020178942	0,000000037697098	0,000000143199144
14	0,000000001216766	0,000000006432993	0,000000009393832	0,000000049163161
15	0,000000000281770	0,000000002238339	0,000000002329169	0,000000018328032
16	0,000000000065250	0,000000000836759	0,000000000574991	0,000000007308344
17	0,000000000015110	0,000000000329206	0,000000000141401	0,000000003055030
18	0,000000000003499	0,000000000133841	0,000000000034655	0,000000001315102
19	0,000000000000810	0,000000000055496	0,000000000008467	0,000000000575587
20	0,000000000000188	0,000000000023273	0,000000000002063	0,000000000254083
21	0,000000000000043	0,000000000009822	0,000000000000502	0,000000000112594
22	0,000000000000010	0,000000000004160	0,000000000000122	0,000000000049957
23	0,000000000000002	0,000000000001765	0,000000000000029	0,000000000022163
24	0,000000000000001	0,000000000000750	0,000000000000007	0,000000000009824
25	0,000000000000000	0,000000000000319	0,000000000000002	0,000000000004350
26	0,000000000000000	0,000000000000136	0,000000000000000	0,000000000001923

27	0,0000000000000000	0,0000000000000058	0,0000000000000000	0,0000000000000849
28	0,0000000000000000	0,0000000000000025	0,0000000000000000	0,0000000000000375
29	0,0000000000000000	0,0000000000000010	0,0000000000000000	0,0000000000000165
30	0,0000000000000000	0,0000000000000004	0,0000000000000000	0,0000000000000073

Como mostrado acima, os resultados da concentração de cada um dos hidrocarbonetos produzidos são divulgados em duas partes:

- Fração Molar de Parafina e Olefinas
- Fração Mássica de Parafina e Olefinas

O estudo focou no uso dos valores mássicos que são de mais fácil utilização. Os valores molares são tão coerentes como os mássicos, na qual a soma de cada uma das células do conjunto impresso das frações molares de parafinas e olefinas, e a soma de cada uma das células do conjunto impresso das frações mássicas de parafinas e olefinas dão o mesmo resultado, ou seja, o resultado de valor unitário, provando a coerência dos dados tanto da parte matemática, física e química do processo industrial em questão.

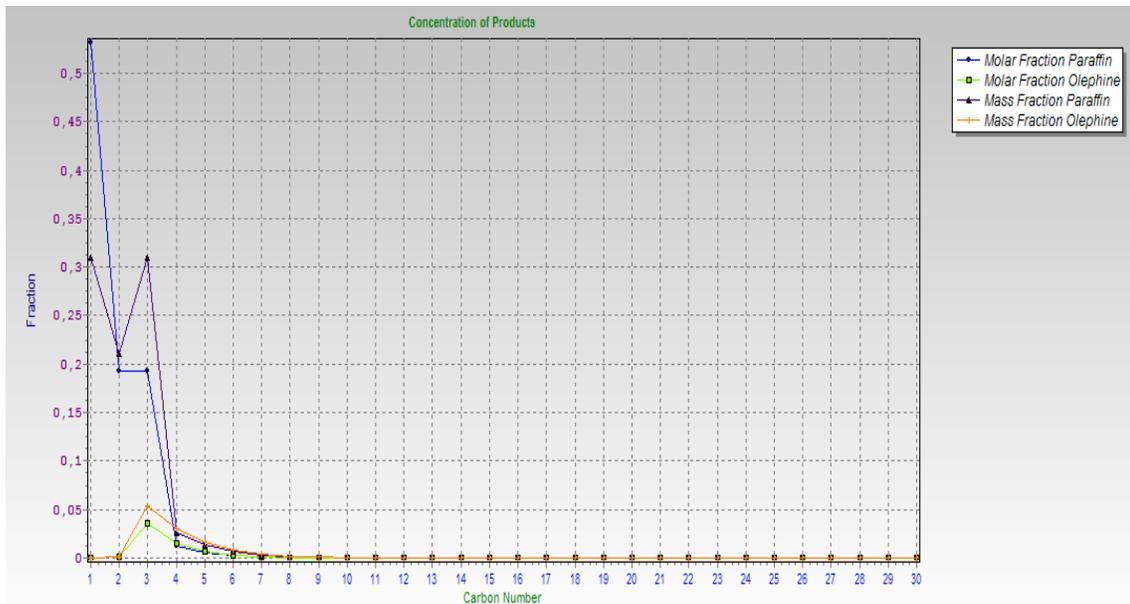


Figura 35. Forma gráfica dos resultados da tabela 8.

Repetindo a explicação da tabela anterior, o resultado da simulação natural, ou seja, impressão dos valores nas faixas dos hidrocarbonetos após a reação processada sem nenhum uso de algum método de otimização, utilizando todas as condições usadas no processo atuais está demonstrado na tabela abaixo, mas, a tabela se difere da anterior porque os resultados estão organizados nas faixas de hidrocarbonetos da qual se compõe os principais derivados de petróleo, focando-se nos combustíveis líquidos. A tabela mostra os resultados que são obtidos

na síntese atual mudando somente os valores das pressões e pressões parciais dos reagentes. A tabela serve como exemplo de como todos os dados do simulador foram tratados.

Como já mencionado anteriormente, a reação acontece com o uso de catalisadores de cobalto ou ferro. Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 10 - 30 bar) e temperatura (200 - 350°C). Acima dos 400°C a formação de metano resulta excessiva.

Tabela 9: Produção de Hidrocarbonetos na Simulação Natural com variação somente da pressão e pressão Parcial de monóxido de carbono e hidrogênio.

Temperatura 513 K									
Corrida/Batelada	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Pressão	1 MPa			2 MPa			3 MPa		
Razão CO:H2	1:1	2:1	1:2	1:1	2:1	1:2	1:1	2:1	1:2
Gás Leve	0,94002	0,94002	0,63160	0,83115	0,99740	0,54719	0,97971	0,99474	0,67206
Gasolina	0,00067	0,00067	0,00355	0,02842	0,00022	0,05083	0,00728	0,00128	0,10097
Querosene	0,00001	0,00001	0,00016	0,00530	0,00000	0,01482	0,00073	0,00005	0,04496
Diesel	0,00000	0,00000	0,00001	0,00106	0,00000	0,00513	0,00007	0,00000	0,02770
Graxa	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00007	0,00000	0,00000	0,00138
Etano/Propano	0,00000	0,00000	0,00001	0,00106	0,00000	0,00513	0,00007	0,00000	0,02770
Olefinas Leves	0,04154	0,04154	0,21760	0,04939	0,00164	0,10850	0,00334	0,00171	0,02305
Olefinas Pesadas	0,00000	0,00000	0,00002	0,00161	0,00002	0,00873	0,00393	0,00069	0,04003
Total da Conversão de CO	0,93561	0,97961	0,97729	0,81454	0,97210	0,60308	0,92439	0,95027	0,70635
Total da Conversão de CO + H2O	0,62374	0,97961	0,48865	0,54302	0,97259	0,30147	0,61626	0,95027	0,35318
Total de Conversão do CO em Hidrocarbonetos	0,61967	0,84043	0,49244	0,67506	0,92953	0,43585	0,90382	0,92841	0,66033

Enfim, através dos chutes, variando os valores percentualmente em 100 e 200, teve-se, após várias simulações e analisando cada batelada e parâmetro variado isoladamente, chegou-se aos seguintes resultados:

- Em qual condição a produção de Gasolina foi maior do que a Simulação Natural?

KP(alquil) + 100% na corrida 9.

43,88 % mais eficiente que a simulação natural/processo atual.

- Em qual condição a produção de Diesel foi maior do que a Simulação Natural?

KP (alquil) + 200% na corrida 9.

88,77 % mais eficiente que a simulação natural/processo atual.

- Em qual condição a produção de Querosene foi maior do que a Simulação Natural?

KP (alquil) + 200% na corrida 9.

39,03 % mais eficiente que a simulação natural/processo atual.

Logo, temos que a variação dos parâmetros cinéticos através do método de tentativas foram mais eficientes coincidentemente na taxa de propagação do mecanismo alquil e na condição operacional de número 9 (mais pressão e diferença na razão), onde cada um dos combustíveis líquidos poderiam ter tido sua maior eficiência em parâmetros cinéticos e condições operacionais isoladamente. Nas redes neurais esses valores de eficiência acima documentados foram validados e corrigidos como todo os outros.

A análise inicial de eficiência é realizada, ou seja, uma análise somente em relação ao chutes nos dados de entrada. A idéia foi treinar as redes neurais e elas fornecerem o conjunto de valores, o mecanismo reacional e o parâmetro cinético mais adequado para se ter uma maior produção dos combustíveis líquidos. A figura abaixo mostra a influência da pressão e da razão de alimentação na conversão de gasolina no processo químico industrial estudado.

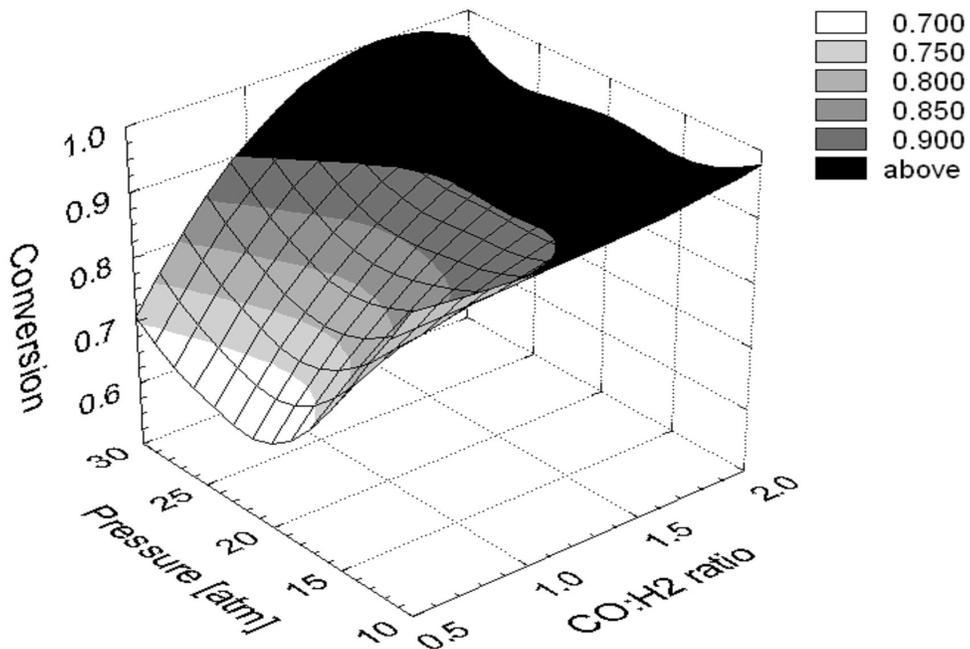


Figura 36. Influência da Razão CO:H₂ e da pressão sobre a produção de frações de gasolina
Fonte: [Fernandes, 2006]

4.4. Resultados e Discussão do Uso das Redes Neurais Ordinárias Treinadas.

Os dados da tabela abaixo são as 189 condições operacionais da pesquisa realizada. São diferentes é distribuídas entre os parâmetros cinéticos/dados de entrada somado com a variação da pressão global e a razão monóxido de carbono e hidrogênio.

Cada batelada produz uma distribuição diferente nos produtos, logo cada uma delas produzem concentrações diferente de hidrocarbonetos em cada fração respectivamente.

Tabela 10: Parâmetros cinéticos das 189 condições operacionais desenvolvidas.

Batelada	VALORES DOS PARÂMETROS INICIALMENTE DECLARADOS NO SIMULADOR										Pressão Global	Razão H ₂ /CO
	KI	KP	KMET	KETA	KTP	KTO	KETE	KI	KP	KTO		
1	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
2	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
3	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
4	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
5	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
6	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
7	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
8	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
9	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
10	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
11	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
12	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
13	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
14	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
15	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
16	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
17	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
18	2,8120	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
19	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
20	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
21	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
22	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
23	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
24	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
25	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

26	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
27	4,2180	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
28	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
29	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
30	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
31	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
32	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
33	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
34	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
35	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
36	1,4060	0,7060	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
37	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
38	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
39	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
40	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
41	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
42	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
43	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
44	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
45	1,4060	1,0590	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
46	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
47	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
48	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
49	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
50	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
51	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
52	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
53	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
54	1,4060	0,3530	0,1277	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
55	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
56	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
57	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
58	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
59	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
60	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
61	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

62	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
63	1,4060	0,3530	0,1916	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
64	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
65	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
66	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
67	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
68	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
69	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
70	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
71	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
72	1,4060	0,3530	0,0639	0,0463	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
73	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
74	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
75	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
76	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
77	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
78	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
79	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
80	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
81	1,4060	0,3530	0,0639	0,0694	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
82	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
83	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
84	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
85	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
86	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
87	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
88	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
89	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
90	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0463	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
91	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
92	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
93	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
94	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
95	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
96	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
97	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

98	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
99	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0694	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
100	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
101	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
102	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
103	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
104	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
105	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
106	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
107	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
108	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
109	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
110	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
111	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
112	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
113	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
114	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
115	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
116	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
117	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0105	0,0242	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
118	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
119	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
120	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
121	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
122	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
123	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
124	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
125	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
126	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0484	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
127	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
128	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
129	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
130	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
131	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
132	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
133	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

134	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
135	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0726	0,0982	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
136	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
137	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
138	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
139	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
140	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
141	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
142	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
143	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
144	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1964	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
145	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
146	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
147	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
148	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	2	2 (1:1)
149	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
150	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
151	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
152	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	3	3 (2:1)
153	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,2946	8,0520	0,0479	3	3 (1:2)
154	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
155	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
156	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
157	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	2	2 (1:1)
158	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
159	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
160	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	3	3 (1,5:1,5)
161	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	3	3 (2:1)
162	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	16,1040	0,0479	3	3 (1:2)
163	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	1	1 (0,5:0,5)
164	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
165	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	1	1 (0,666:0,333)
166	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	2	2 (1:1)
167	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	2	2 (0,666:0,333)
168	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	2	2 (1,333:0,666)
169	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	3	3 (1,5:1,5)

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

170	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	3	3 (2:1)
171	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	24,1560	0,0479	3	3 (1:2)
172	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	1	1 (0,5:0,5)
173	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	1	1 (0,666:0,333)
174	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	1	1 (0,666:0,333)
175	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	2	2 (1:1)
176	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	2	2 (0,666:0,333)
177	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	2	2 (1,333:0,666)
178	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	3	3 (1,5:1,5)
179	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	3	3 (2:1)
180	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,0958	3	3 (1:2)
181	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	1	1 (0,5:0,5)
182	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	1	1 (0,666:0,333)
183	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	1	1 (0,666:0,333)
184	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	2	2 (1:1)
185	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	2	2 (0,666:0,333)
186	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	2	2 (1,333:0,666)
187	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	3	3 (1,5:1,5)
188	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	3	3 (2:1)
189	1,4060	0,3530	0,0639	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,0982	8,0520	0,1438	3	3 (1:2)

A tabela abaixo mostra os valores da tabela anterior processados em redes neurais. Cada batelada da tabela anterior imprimiu uma faixa de distribuições de hidrocarbonetos. Em cada faixa impressa foi selecionado os valores dos pontos experimentais.

Esses pontos experimentais, em um processo reverso da síntese (‘‘ Produtos se transformando em Reagentes ‘’) produziram novos valores de entrada (parâmetros cinéticos), valores diferentes dos que os que produziram esses pontos.

Esses novos valores de entrada são valores otimizados de uma forma a produzir dentro da faixa dos 30 carbonos uma quantidade maior dos combustíveis líquidos após toda a finalização do projeto.

Foi jogado um conjunto de valores individualmente (primeiro lançamento). Foi impresso uma faixa de distribuição individualmente. Foi selecionado os pontos experimentais individualmente. Os pontos experimentais voltaram a ser reagentes produzindo, através dos

neurônios das redes neurais, valores dos parâmetros reacionais mais coerentes, concretos é eficientes.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos otimizados oriundos da tabela anterior otimizados.

Batelada	VALORES OTIMIZADOS EM R.N.O.									
	KI	KP	KMET	KETA	KTP	KTO	KETE	KI	KP	KTO
1	1,3750	0,3527	0,0636	0,0245	0,0231	0,0034	0,0242	0,1008	8,1696	0,0469
2	1,3983	0,3492	0,0643	0,0240	0,0230	0,0056	0,0241	0,1224	11,1434	0,0560
3	1,4226	0,3529	0,0632	0,0244	0,0231	0,0035	0,0243	0,1011	8,3791	0,0474
4	1,4145	0,3524	0,0629	0,0237	0,0231	0,0035	0,0244	0,1014	8,5942	0,0484
5	1,3639	0,3587	0,0625	0,0222	0,0231	0,0066	0,0244	0,1006	8,2650	0,0469
6	1,4110	0,3518	0,0631	0,0247	0,0231	0,0035	0,0245	0,1009	8,3796	0,0471
7	1,4467	0,3542	0,0634	0,0238	0,0233	0,0035	0,0242	0,1002	8,3259	0,0471
8	1,3986	0,3543	0,0633	0,0239	0,0231	0,0039	0,0243	0,1008	8,1783	0,0476
9	1,4424	0,3532	0,0632	0,0241	0,0231	0,0036	0,0244	0,1010	8,4705	0,0476
10	3,0125	0,3497	0,0660	0,0236	0,0231	0,0039	0,0236	0,0988	8,0750	0,0463
11	1,3983	0,3492	0,0643	0,0240	0,0230	0,0056	0,0241	0,1224	11,1434	0,0560
12	2,9379	0,3491	0,0635	0,0238	0,0231	0,0035	0,0242	0,1011	8,2643	0,0467
13	2,9618	0,3564	0,0626	0,0232	0,0231	0,0035	0,0245	0,1013	8,3841	0,0469
14	2,8106	0,3566	0,0625	0,0234	0,0231	0,0036	0,0245	0,1005	8,1235	0,0458
15	2,9682	0,3540	0,0627	0,0231	0,0231	0,0036	0,0245	0,1013	8,3651	0,0469
16	3,3137	0,3496	0,0636	0,0232	0,0231	0,0036	0,0242	0,1013	8,2882	0,0470
17	3,6172	0,3478	0,0636	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1015	8,3187	0,0471
18	3,0820	0,3541	0,0637	0,0234	0,0231	0,0035	0,0243	0,1013	8,3424	0,0471
19	4,2868	0,3448	0,0657	0,0230	0,0231	0,0036	0,0237	0,0994	8,2625	0,0464
20	1,3983	0,3492	0,0643	0,0240	0,0230	0,0056	0,0241	0,1224	11,1434	0,0560
21	4,2139	0,3583	0,0638	0,0230	0,0231	0,0036	0,0242	0,1014	8,2028	0,0464
22	4,2392	0,3641	0,0638	0,0230	0,0231	0,0036	0,0242	0,1014	8,1822	0,0462
23	2,8106	0,3566	0,0625	0,0234	0,0231	0,0036	0,0245	0,1005	8,1235	0,0458
24	4,2303	0,3516	0,0637	0,0230	0,0231	0,0036	0,0242	0,1014	8,1904	0,0462
25	4,1590	0,3472	0,0638	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1014	8,2481	0,0469
26	3,6046	0,3478	0,0636	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1014	8,3163	0,0471
27	4,2098	0,3560	0,0638	0,0231	0,0231	0,0035	0,0242	0,1014	8,2037	0,0464
28	1,4109	0,7019	0,0628	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1008	8,4200	0,0473
29	1,3981	0,5600	0,0632	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1013	8,5084	0,0526
30	1,3837	0,7046	0,0643	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1015	8,3412	0,0473
31	1,4182	0,7107	0,0630	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1007	8,3977	0,0472

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

32	1,4158	0,7266	0,0633	0,0231	0,0231	0,0035	0,0243	0,1006	8,3771	0,0471
33	1,4085	0,7013	0,0628	0,0231	0,0231	0,0036	0,0243	0,1018	8,4836	0,0476
34	1,3852	0,7170	0,0636	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1008	8,4099	0,0473
35	1,4374	0,7024	0,0633	0,0233	0,0231	0,0034	0,0243	0,1010	8,4188	0,0475
36	1,3863	0,7265	0,0630	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1007	8,4112	0,0473
37	1,3919	1,0674	0,0639	0,0232	0,0231	0,0036	0,0243	0,0999	8,1211	0,0455
38	1,3759	0,9462	0,0635	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1008	8,3102	0,0467
39	1,3695	1,0523	0,0635	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1018	8,3041	0,0470
40	1,4188	1,0518	0,0631	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1012	8,2413	0,0465
41	1,3856	1,0493	0,0637	0,0232	0,0231	0,0036	0,0243	0,1000	8,1591	0,0458
42	1,3927	1,0450	0,0635	0,0232	0,0231	0,0036	0,0242	0,1002	8,1753	0,0460
43	1,3707	1,0689	0,0644	0,0232	0,0231	0,0036	0,0243	0,1000	8,1351	0,0457
44	1,3666	1,0604	0,0636	0,0232	0,0231	0,0035	0,0242	0,1013	8,2374	0,0467
45	1,3876	1,0574	0,0635	0,0232	0,0231	0,0036	0,0242	0,1001	8,1558	0,0459
46	1,4042	0,3525	0,1245	0,0232	0,0231	0,0035	0,0244	0,1013	8,4740	0,0480
47	1,4021	0,3528	0,1378	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1010	8,4231	0,0477
48	1,4027	0,3524	0,1190	0,0233	0,0231	0,0036	0,0245	0,1010	8,3787	0,0464
49	1,3994	0,3526	0,1273	0,0234	0,0231	0,0036	0,0243	0,1007	8,3675	0,0473
50	1,4032	0,3525	0,1252	0,0233	0,0231	0,0035	0,0243	0,1009	8,4114	0,0476
51	1,4030	0,3526	0,1309	0,0232	0,0231	0,0035	0,0244	0,1008	8,4196	0,0476
52	1,4041	0,3526	0,1267	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1009	8,4428	0,0478
53	1,4021	0,3526	0,1333	0,0233	0,0231	0,0036	0,0243	0,1008	8,3831	0,0474
54	1,3984	0,3526	0,1273	0,0234	0,0231	0,0035	0,0243	0,1008	8,3973	0,0475
55	1,3923	0,3532	0,1916	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1001	8,1704	0,0464
56	1,3921	0,3532	0,1919	0,0231	0,0231	0,0035	0,0243	0,1003	8,1871	0,0465
57	1,3926	0,3532	0,1900	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1002	8,1808	0,0460
58	1,3921	0,3532	0,1922	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1001	8,1641	0,0463
59	1,3922	0,3532	0,1914	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1002	8,1791	0,0464
60	1,3928	0,3532	0,1898	0,0232	0,0231	0,0035	0,0244	0,1001	8,1814	0,0456
61	1,3932	0,3532	0,1892	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1002	8,1887	0,0465
62	1,3924	0,3532	0,1910	0,0232	0,0231	0,0035	0,0243	0,1001	8,1788	0,0464
63	1,3915	0,3532	0,1930	0,0232	0,0231	0,0036	0,0243	0,1000	8,1493	0,0463
64	1,4567	0,3527	0,0633	0,0448	0,0231	0,0026	0,0243	0,1002	8,3440	0,0477
65	1,4395	0,3523	0,0636	0,0418	0,0231	0,0026	0,0243	0,1008	8,4846	0,0484
66	1,4021	0,3527	0,0635	0,0461	0,0231	0,0026	0,0243	0,1005	8,2336	0,0471
67	1,4051	0,3526	0,0633	0,0468	0,0231	0,0026	0,0243	0,1003	8,3620	0,0479
68	1,4045	0,3526	0,0634	0,0489	0,0231	0,0026	0,0243	0,1003	8,3531	0,0479

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

69	1,4034	0,3526	0,0634	0,0497	0,0231	0,0026	0,0244	0,1001	8,2676	0,0473
70	1,4056	0,3526	0,0634	0,0468	0,0231	0,0026	0,0243	0,1004	8,3738	0,0479
71	1,4054	0,3525	0,0633	0,0452	0,0231	0,0026	0,0243	0,1005	8,3931	0,0480
72	1,4165	0,3524	0,0634	0,0461	0,0231	0,0026	0,0243	0,1002	8,2940	0,0474
73	1,3989	0,3532	0,0638	0,0693	0,0231	0,0026	0,0242	0,0991	8,0619	0,0467
74	1,3958	0,3532	0,0638	0,0690	0,0231	0,0026	0,0242	0,0992	8,0756	0,0468
75	1,3957	0,3532	0,0638	0,0690	0,0231	0,0026	0,0242	0,0995	8,0991	0,0470
76	1,3948	0,3532	0,0638	0,0689	0,0231	0,0026	0,0242	0,0992	8,0746	0,0468
77	1,3963	0,3532	0,0638	0,0682	0,0231	0,0026	0,0242	0,0992	8,0956	0,0469
78	1,3955	0,3532	0,0638	0,0691	0,0231	0,0026	0,0243	0,0992	8,0688	0,0468
79	1,3953	0,3532	0,0639	0,0694	0,0231	0,0026	0,0242	0,0992	8,0668	0,0468
80	1,3949	0,3533	0,0641	0,0697	0,0231	0,0026	0,0242	0,0997	8,1201	0,0472
81	1,3952	0,3532	0,0639	0,0696	0,0231	0,0026	0,0242	0,0992	8,0693	0,0468
82	1,3845	0,3523	0,0642	0,0232	0,0482	0,0036	0,0238	0,1001	8,0845	0,0462
83	1,3976	0,3506	0,0637	0,0230	0,0471	0,0035	0,0248	0,1026	8,1594	0,0464
84	1,4002	0,3548	0,0639	0,0232	0,0452	0,0036	0,0235	0,1014	8,2273	0,0475
85	1,3947	0,3559	0,0641	0,0232	0,0473	0,0036	0,0237	0,0997	8,3330	0,0478
86	1,3971	0,3507	0,0638	0,0230	0,0469	0,0035	0,0247	0,1027	8,1554	0,0465
87	1,4008	0,3545	0,0634	0,0232	0,0472	0,0036	0,0238	0,0994	8,3103	0,0465
88	1,3906	0,3530	0,0636	0,0232	0,0471	0,0035	0,0240	0,1023	8,3766	0,0482
89	1,3936	0,3522	0,0637	0,0231	0,0477	0,0035	0,0246	0,1027	8,1889	0,0473
90	1,4024	0,3534	0,0634	0,0232	0,0469	0,0036	0,0238	0,1002	8,3010	0,0468
91	1,3946	0,3530	0,0635	0,0232	0,0690	0,0036	0,0244	0,1015	8,2868	0,0466
92	1,3962	0,3525	0,0635	0,0232	0,0689	0,0035	0,0245	0,1017	8,2817	0,0464
93	1,3959	0,3528	0,0635	0,0232	0,0702	0,0036	0,0244	0,1016	8,2997	0,0464
94	1,3959	0,3529	0,0636	0,0232	0,0695	0,0036	0,0243	0,1016	8,3305	0,0465
95	1,3961	0,3525	0,0635	0,0232	0,0690	0,0035	0,0245	0,1017	8,2821	0,0464
96	1,3958	0,3531	0,0636	0,0232	0,0688	0,0036	0,0243	0,1016	8,3261	0,0466
97	1,3956	0,3527	0,0635	0,0232	0,0692	0,0035	0,0244	0,1016	8,2976	0,0465
98	1,3957	0,3526	0,0634	0,0232	0,0693	0,0035	0,0245	0,1017	8,2933	0,0464
99	1,3962	0,3529	0,0634	0,0232	0,0691	0,0036	0,0243	0,1014	8,3178	0,0464
100	1,3806	0,3525	0,0633	0,0222	0,0231	0,0077	0,0243	0,1009	8,1961	0,0470
101	1,3518	0,3516	0,0648	0,0228	0,0231	0,0041	0,0240	0,1245	11,6072	0,0807
102	1,4182	0,3537	0,0635	0,0231	0,0231	0,0070	0,0242	0,1016	8,2039	0,0474
103	1,4109	0,3570	0,0634	0,0228	0,0231	0,0072	0,0243	0,1009	8,3838	0,0470
104	1,3321	0,3563	0,0628	0,0228	0,0230	0,0102	0,0243	0,1055	8,7002	0,0433
105	1,4058	0,3516	0,0632	0,0240	0,0231	0,0068	0,0244	0,1009	8,1949	0,0456

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

106	1,4100	0,3535	0,0635	0,0225	0,0233	0,0074	0,0241	0,0999	8,2932	0,0463
107	1,3410	0,3528	0,0633	0,0233	0,0230	0,0088	0,0246	0,1001	8,3188	0,0454
108	1,4336	0,3549	0,0631	0,0227	0,0231	0,0071	0,0243	0,1008	8,3973	0,0471
109	1,3923	0,3525	0,0640	0,0211	0,0231	0,0103	0,0241	0,1017	8,4104	0,0481
110	1,3950	0,3496	0,0733	0,0228	0,0231	0,0038	0,0232	0,0855	8,1260	0,1360
111	1,3776	0,3527	0,0637	0,0221	0,0231	0,0104	0,0242	0,1017	8,1038	0,0478
112	1,4080	0,3544	0,0655	0,0222	0,0230	0,0104	0,0243	0,1003	8,1888	0,0457
113	1,4875	0,3548	0,0653	0,0224	0,0231	0,0068	0,0244	0,1214	11,3279	0,0543
114	1,4416	0,3517	0,0633	0,0222	0,0231	0,0103	0,0243	0,1005	8,1868	0,0461
115	1,3812	0,3515	0,0637	0,0231	0,0232	0,0103	0,0240	0,0959	8,3138	0,0464
116	1,3936	0,3510	0,0633	0,0238	0,0229	0,0105	0,0251	0,0983	8,5250	0,0454
117	1,4117	0,3519	0,0636	0,0221	0,0231	0,0103	0,0243	0,1006	8,2460	0,0461
118	1,3999	0,3514	0,0640	0,0231	0,0231	0,0034	0,0543	0,1030	8,3233	0,0465
119	1,4290	0,3466	0,0733	0,0227	0,0231	0,0035	0,0403	0,0785	7,3250	0,1424
120	1,4167	0,3535	0,0645	0,0231	0,0231	0,0034	0,0497	0,1015	8,5282	0,0359
121	1,4170	0,3536	0,0646	0,0231	0,0231	0,0034	0,0499	0,1004	8,5303	0,0359
122	1,4179	0,3472	0,0697	0,0228	0,0231	0,0035	0,0553	0,0815	7,2837	0,1001
123	1,4253	0,3535	0,0626	0,0231	0,0231	0,0034	0,0498	0,1014	8,6521	0,0359
124	1,3936	0,3531	0,0656	0,0231	0,0231	0,0034	0,0512	0,1063	8,5797	0,0445
125	1,4268	0,3543	0,0657	0,0230	0,0230	0,0032	0,0531	0,0973	7,5837	0,0474
126	1,4197	0,3535	0,0641	0,0231	0,0231	0,0034	0,0501	0,1014	8,3916	0,0359
127	1,4073	0,3536	0,0634	0,0234	0,0229	0,0034	0,0724	0,0974	8,3548	0,0359
128	1,4290	0,3466	0,0733	0,0227	0,0231	0,0035	0,0403	0,0785	7,3250	0,1424
129	1,4029	0,3532	0,0637	0,0231	0,0231	0,0034	0,0727	0,1023	8,3354	0,0359
130	1,4034	0,3532	0,0637	0,0231	0,0231	0,0034	0,0725	0,1025	8,3590	0,0359
131	1,4180	0,3472	0,0698	0,0228	0,0231	0,0035	0,0553	0,0815	7,2818	0,1005
132	1,4031	0,3531	0,0637	0,0231	0,0231	0,0034	0,0725	0,1028	8,3805	0,0359
133	1,4029	0,3532	0,0633	0,0231	0,0231	0,0034	0,0729	0,1020	8,3249	0,0359
134	1,4031	0,3533	0,0645	0,0231	0,0231	0,0034	0,0743	0,1007	8,2793	0,0359
135	1,4030	0,3532	0,0637	0,0231	0,0231	0,0034	0,0727	0,1024	8,3378	0,0359
136	1,4347	0,3546	0,0605	0,0233	0,0232	0,0033	0,0232	0,1270	13,0040	0,1043
137	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
138	1,4192	0,3544	0,0634	0,0231	0,0231	0,0034	0,0241	0,1519	8,7106	0,0952
139	1,4180	0,3527	0,0642	0,0230	0,0232	0,0034	0,0240	0,1980	8,6642	0,0489
140	1,4286	0,3475	0,0704	0,0230	0,0232	0,0035	0,0233	0,0847	7,7832	0,1424
141	1,4101	0,3531	0,0642	0,0230	0,0231	0,0034	0,0241	0,1959	8,9273	0,0494
142	1,4073	0,3540	0,0638	0,0231	0,0231	0,0034	0,0240	0,1911	8,7541	0,0508

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

143	1,5880	0,3511	0,0616	0,0235	0,0230	0,0031	0,0244	0,1633	14,0253	0,0657
144	1,4157	0,3534	0,0640	0,0231	0,0231	0,0034	0,0239	0,1928	8,8445	0,0507
145	1,4427	0,3549	0,0605	0,0233	0,0233	0,0032	0,0233	0,1272	12,7350	0,1005
146	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
147	1,4156	0,3531	0,0630	0,0231	0,0231	0,0034	0,0242	0,1510	9,4197	0,0928
148	1,4158	0,3526	0,0631	0,0233	0,0232	0,0034	0,0244	0,2734	9,1892	0,0502
149	1,4285	0,3475	0,0704	0,0230	0,0232	0,0035	0,0234	0,0848	7,7870	0,1424
150	1,4046	0,3530	0,0635	0,0231	0,0231	0,0034	0,0241	0,2693	8,6273	0,0554
151	1,3895	0,3538	0,0636	0,0230	0,0229	0,0034	0,0241	0,2707	8,8138	0,0555
152	1,5156	0,3487	0,0642	0,0235	0,0233	0,0032	0,0252	0,2864	7,0760	0,0605
153	1,4107	0,3532	0,0633	0,0232	0,0231	0,0034	0,0243	0,2696	8,8551	0,0545
154	1,4431	0,3548	0,0606	0,0233	0,0233	0,0032	0,0233	0,1273	12,6041	0,0981
155	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
156	1,4144	0,3546	0,0612	0,0231	0,0231	0,0034	0,0237	0,1204	11,3158	0,0836
157	1,4106	0,3526	0,0634	0,0229	0,0231	0,0034	0,0242	0,0871	17,6436	0,0566
158	1,4341	0,3477	0,0701	0,0230	0,0232	0,0035	0,0234	0,0841	7,7694	0,1427
159	1,4129	0,3524	0,0637	0,0229	0,0231	0,0034	0,0244	0,0921	17,4933	0,0580
160	1,4443	0,3516	0,0628	0,0233	0,0239	0,0034	0,0245	0,0848	17,3943	0,0557
161	1,5881	0,3511	0,0616	0,0235	0,0230	0,0031	0,0244	0,1632	14,0167	0,0657
162	1,4114	0,3525	0,0635	0,0229	0,0231	0,0034	0,0242	0,0899	17,9063	0,0593
163	1,4434	0,3548	0,0606	0,0233	0,0233	0,0032	0,0233	0,1273	12,6114	0,0983
164	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
165	1,4174	0,3504	0,0622	0,0220	0,0229	0,0034	0,0245	0,0899	24,6228	0,0610
166	1,4013	0,3540	0,0641	0,0234	0,0231	0,0035	0,0239	0,0934	23,9154	0,0585
167	1,4290	0,3476	0,0703	0,0230	0,0232	0,0035	0,0234	0,0849	7,7989	0,1424
168	1,4029	0,3537	0,0640	0,0233	0,0231	0,0035	0,0240	0,0947	23,6257	0,0603
169	1,3943	0,3541	0,0622	0,0231	0,0228	0,0034	0,0241	0,1030	22,8415	0,0607
170	1,3747	0,3492	0,0566	0,0232	0,0228	0,0037	0,0252	0,1059	23,1930	0,0697
171	1,4038	0,3533	0,0635	0,0232	0,0231	0,0034	0,0244	0,0988	23,5232	0,0625
172	1,4349	0,3545	0,0607	0,0233	0,0232	0,0033	0,0233	0,1271	12,8471	0,1015
173	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
174	1,4295	0,3579	0,0647	0,0232	0,0229	0,0033	0,0239	0,1604	7,2955	0,1030
175	1,3962	0,3535	0,0639	0,0231	0,0227	0,0034	0,0240	0,1002	7,9258	0,1290
176	1,4342	0,3477	0,0702	0,0230	0,0232	0,0035	0,0234	0,0841	7,7656	0,1427
177	1,4027	0,3525	0,0632	0,0230	0,0232	0,0035	0,0242	0,0983	8,0568	0,1237
178	1,4165	0,3524	0,0632	0,0231	0,0235	0,0035	0,0244	0,1013	8,1913	0,1170
179	1,3792	0,3529	0,0644	0,0231	0,0231	0,0036	0,0239	0,1091	8,2582	0,1311

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

180	1,4106	0,3521	0,0647	0,0237	0,0231	0,0034	0,0245	0,0996	8,0060	0,1072
181	1,4349	0,3545	0,0607	0,0233	0,0232	0,0033	0,0233	0,1271	12,8471	0,1015
182	1,4548	0,3533	0,0679	0,0232	0,0232	0,0033	0,0226	0,0873	8,0340	0,1491
183	1,4300	0,3581	0,0647	0,0232	0,0229	0,0033	0,0238	0,1618	7,2448	0,1037
184	1,3954	0,3534	0,0639	0,0231	0,0227	0,0034	0,0240	0,1011	7,9956	0,1299
185	1,4336	0,3476	0,0703	0,0230	0,0232	0,0035	0,0234	0,0840	7,7576	0,1427
186	1,4266	0,3534	0,0620	0,0230	0,0231	0,0035	0,0239	0,0994	8,0219	0,1445
187	1,4284	0,3537	0,0635	0,0231	0,0229	0,0035	0,0245	0,1004	7,9946	0,1424
188	1,4064	0,3534	0,0648	0,0232	0,0231	0,0035	0,0240	0,1031	8,2488	0,1425
189	1,4142	0,3549	0,0631	0,0230	0,0232	0,0035	0,0236	0,0996	8,1360	0,1430

Cada batelada descrita na tabela anterior foi analisada e comparada com cada batelada da tabela 10, e, como já descrito no capítulo anterior, é calculado o erro individual e global entre elas. Esses erros foram calculado e estão disponíveis na tabela abaixo.

Tabela 12: Erros produzidos em cada rede neural treinada.

Batelada	ERRO PERCENTUAL INDIVIDUAL										<i>ERRO GLOBAL%</i>
	KI	KP	KMET	KETA	KTP	KTO	KETE	KI	KP	KTO	
1	2,20	0,08	0,41	5,88	0,17	2,49	0,04	2,65	1,46	2,13	<u>1,75</u>
2	0,55	1,08	0,69	3,72	0,61	60,60	0,45	24,64	38,39	16,86	<u>14,76</u>
3	1,18	0,03	1,03	5,45	0,17	0,37	0,37	2,95	4,06	1,09	<u>1,67</u>
4	0,60	0,17	1,50	2,42	0,17	0,37	0,78	3,26	6,73	1,00	<u>1,70</u>
5	2,99	1,61	2,13	4,06	0,17	89,27	0,78	2,44	2,65	2,13	<u>10,83</u>
6	0,36	0,34	1,19	6,74	0,17	0,37	1,20	2,75	4,07	1,71	<u>1,89</u>
7	2,89	0,34	0,72	2,85	0,69	0,37	0,04	2,04	3,40	1,71	<u>1,51</u>
8	0,53	0,37	0,88	3,28	0,17	11,84	0,37	2,65	1,57	0,67	<u>2,23</u>
9	2,59	0,06	1,03	4,15	0,17	3,24	0,78	2,85	5,20	0,67	<u>2,07</u>
10	7,13	0,93	3,35	1,99	0,17	11,84	2,52	0,61	0,29	3,38	<u>3,22</u>
11	50,27	1,08	0,69	3,72	0,61	60,60	0,45	24,64	38,39	16,86	<u>19,73</u>
12	4,48	1,10	0,56	2,85	0,17	0,37	0,04	2,95	2,64	2,55	<u>1,77</u>
13	5,33	0,96	1,97	0,26	0,17	0,37	1,20	3,16	4,12	2,13	<u>1,97</u>
14	0,05	1,02	2,13	1,12	0,17	3,24	1,20	2,34	0,89	4,42	<u>1,66</u>
15	5,55	0,28	1,82	0,17	0,17	3,24	1,20	3,16	3,89	2,13	<u>2,16</u>
16	17,84	0,96	0,41	0,26	0,17	3,24	0,04	3,16	2,93	1,92	<u>3,09</u>
17	28,63	1,47	0,41	0,17	0,17	0,37	0,04	3,36	3,31	1,71	<u>3,97</u>
18	9,60	0,31	0,25	1,12	0,17	0,37	0,37	3,16	3,61	1,71	<u>2,07</u>
19	1,63	2,32	2,88	0,61	0,17	3,24	2,11	1,22	2,61	3,17	<u>2,00</u>
20	66,85	1,08	0,69	3,72	0,61	60,60	0,45	24,64	38,39	16,86	<u>21,39</u>
21	0,10	1,50	0,09	0,61	0,17	3,24	0,04	3,26	1,87	3,17	<u>1,41</u>
22	0,50	3,14	0,09	0,61	0,17	3,24	0,04	3,26	1,62	3,59	<u>1,63</u>
23	33,37	1,02	2,13	1,12	0,17	3,24	1,20	2,34	0,89	4,42	<u>4,99</u>
24	0,29	0,40	0,25	0,61	0,17	3,24	0,04	3,26	1,72	3,59	<u>1,36</u>
25	1,40	1,64	0,09	0,17	0,17	0,37	0,04	3,26	2,44	2,13	<u>1,17</u>
26	14,54	1,47	0,41	0,17	0,17	0,37	0,04	3,26	3,28	1,71	<u>2,54</u>
27	0,19	0,85	0,09	0,17	0,17	0,37	0,04	3,26	1,88	3,17	<u>1,02</u>
28	0,35	0,58	1,66	0,26	0,17	0,37	0,37	2,65	4,57	1,29	<u>1,23</u>

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

29	0,56	20,68	1,03	0,26	0,17	0,37	0,37	3,16	5,67	9,77	<u>4,20</u>
30	1,59	0,20	0,69	0,26	0,17	0,37	0,37	3,36	3,59	1,29	<u>1,19</u>
31	0,87	0,67	1,35	0,26	0,17	0,37	0,37	2,55	4,29	1,50	<u>1,24</u>
32	0,70	2,92	0,88	0,17	0,17	0,37	0,37	2,44	4,04	1,71	<u>1,38</u>
33	0,18	0,67	1,66	0,17	0,17	3,24	0,37	3,67	5,36	0,67	<u>1,62</u>
34	1,48	1,56	0,41	0,26	0,17	0,37	0,37	2,65	4,44	1,29	<u>1,30</u>
35	2,23	0,51	0,88	0,69	0,17	2,49	0,37	2,85	4,56	0,88	<u>1,56</u>
36	1,40	2,90	1,35	0,26	0,17	0,37	0,37	2,55	4,46	1,29	<u>1,51</u>
37	1,00	0,79	0,06	0,26	0,17	3,24	0,37	1,73	0,86	5,05	<u>1,35</u>
38	2,14	10,65	0,56	0,26	0,17	0,37	0,37	2,65	3,21	2,55	<u>2,29</u>
39	2,60	0,63	0,56	0,26	0,17	0,37	0,37	3,67	3,13	1,92	<u>1,37</u>
40	0,91	0,68	1,19	0,26	0,17	0,37	0,37	3,05	2,35	2,96	<u>1,23</u>
41	1,45	0,92	0,25	0,26	0,17	3,24	0,37	1,83	1,33	4,42	<u>1,42</u>
42	0,95	1,32	0,56	0,26	0,17	3,24	0,04	2,04	1,53	4,01	<u>1,41</u>
43	2,51	0,93	0,85	0,26	0,17	3,24	0,37	1,83	1,03	4,63	<u>1,58</u>
44	2,80	0,13	0,41	0,26	0,17	0,37	0,04	3,16	2,30	2,55	<u>1,22</u>
45	1,31	0,15	0,56	0,26	0,17	3,24	0,04	1,93	1,29	4,22	<u>1,32</u>
46	0,13	0,14	2,51	0,26	0,17	0,37	0,78	3,16	5,24	0,17	<u>1,29</u>
47	0,28	0,06	7,91	0,26	0,17	0,37	0,37	2,85	4,61	0,46	<u>1,73</u>
48	0,23	0,17	6,81	0,69	0,17	3,24	1,20	2,85	4,06	3,17	<u>2,26</u>
49	0,47	0,11	0,31	1,12	0,17	3,24	0,37	2,55	3,92	1,29	<u>1,36</u>
50	0,20	0,14	1,96	0,69	0,17	0,37	0,37	2,75	4,46	0,67	<u>1,18</u>
51	0,21	0,11	2,51	0,26	0,17	0,37	0,78	2,65	4,57	0,67	<u>1,23</u>
52	0,14	0,11	0,78	0,26	0,17	0,37	0,37	2,75	4,85	0,25	<u>1,01</u>
53	0,28	0,11	4,39	0,69	0,17	3,24	0,37	2,65	4,11	1,09	<u>1,71</u>
54	0,54	0,11	0,31	1,12	0,17	0,37	0,37	2,65	4,29	0,88	<u>1,08</u>
55	0,97	0,06	0,00	0,26	0,17	0,37	0,37	1,93	1,47	3,17	<u>0,88</u>
56	0,99	0,06	0,16	0,17	0,17	0,37	0,37	2,14	1,68	2,96	<u>0,91</u>
57	0,95	0,06	0,84	0,26	0,17	0,37	0,37	2,04	1,60	4,01	<u>1,07</u>
58	0,99	0,06	0,31	0,26	0,17	0,37	0,37	1,93	1,39	3,38	<u>0,92</u>
59	0,98	0,06	0,10	0,26	0,17	0,37	0,37	2,04	1,58	3,17	<u>0,91</u>
60	0,94	0,06	0,94	0,26	0,17	0,37	0,78	1,93	1,61	4,84	<u>1,19</u>
61	0,91	0,06	1,25	0,26	0,17	0,37	0,37	2,04	1,70	2,96	<u>1,01</u>
62	0,97	0,06	0,31	0,26	0,17	0,37	0,37	1,93	1,57	3,17	<u>0,92</u>
63	1,03	0,06	0,73	0,26	0,17	3,24	0,37	1,83	1,21	3,38	<u>1,23</u>
64	3,61	0,08	0,88	3,24	0,17	25,44	0,37	2,04	3,63	0,46	<u>3,99</u>
65	2,38	0,20	0,41	9,72	0,17	25,44	0,37	2,65	5,37	1,00	<u>4,77</u>
66	0,28	0,08	0,56	0,43	0,17	25,44	0,37	2,34	2,26	1,71	<u>3,36</u>
67	0,06	0,11	0,88	1,08	0,17	25,44	0,37	2,14	3,85	0,04	<u>3,41</u>
68	0,11	0,11	0,72	5,62	0,17	25,44	0,37	2,14	3,74	0,04	<u>3,85</u>
69	0,18	0,11	0,72	7,34	0,17	25,44	0,78	1,93	2,68	1,29	<u>4,07</u>
70	0,03	0,11	0,72	1,08	0,17	25,44	0,37	2,24	4,00	0,04	<u>3,42</u>
71	0,04	0,14	0,88	2,38	0,17	25,44	0,37	2,34	4,24	0,17	<u>3,62</u>
72	0,75	0,17	0,72	0,43	0,17	25,44	0,37	2,04	3,01	1,09	<u>3,42</u>
73	0,50	0,06	0,09	0,14	0,17	25,44	0,04	0,92	0,12	2,55	<u>3,00</u>
74	0,73	0,06	0,09	0,58	0,17	25,44	0,04	1,02	0,29	2,34	<u>3,08</u>
75	0,73	0,06	0,09	0,58	0,17	25,44	0,04	1,32	0,58	1,92	<u>3,09</u>
76	0,80	0,06	0,09	0,72	0,17	25,44	0,04	1,02	0,28	2,34	<u>3,10</u>
77	0,69	0,06	0,09	1,73	0,17	25,44	0,04	1,02	0,54	2,13	<u>3,19</u>
78	0,75	0,06	0,09	0,43	0,17	25,44	0,37	1,02	0,21	2,34	<u>3,09</u>
79	0,76	0,06	0,06	0,00	0,17	25,44	0,04	1,02	0,18	2,34	<u>3,01</u>
80	0,79	0,08	0,38	0,43	0,17	25,44	0,04	1,53	0,85	1,50	<u>3,12</u>

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

81	0,77	0,06	0,06	0,29	0,17	25,44	0,04	1,02	0,21	2,34	<u>3,04</u>
82	1,53	0,20	0,53	0,26	4,10	3,24	1,69	1,93	0,40	3,59	<u>1,75</u>
83	0,60	0,68	0,25	0,61	1,73	0,37	2,44	4,48	1,33	3,17	<u>1,57</u>
84	0,41	0,51	0,06	0,26	2,38	3,24	2,93	3,26	2,18	0,88	<u>1,61</u>
85	0,80	0,82	0,38	0,26	2,16	3,24	2,11	1,53	3,49	0,25	<u>1,50</u>
86	0,63	0,65	0,09	0,61	1,30	0,37	2,02	4,58	1,28	2,96	<u>1,45</u>
87	0,37	0,42	0,72	0,26	1,94	3,24	1,69	1,22	3,21	2,96	<u>1,60</u>
88	1,10	0,00	0,41	0,26	1,73	0,37	0,87	4,18	4,03	0,58	<u>1,35</u>
89	0,88	0,23	0,25	0,17	3,02	0,37	1,61	4,58	1,70	1,29	<u>1,41</u>
90	0,26	0,11	0,72	0,26	1,30	3,24	1,69	2,04	3,09	2,34	<u>1,50</u>
91	0,81	0,00	0,56	0,26	0,58	3,24	0,78	3,36	2,92	2,75	<u>1,53</u>
92	0,70	0,14	0,56	0,26	0,72	0,37	1,20	3,56	2,85	3,17	<u>1,35</u>
93	0,72	0,06	0,56	0,26	1,15	3,24	0,78	3,46	3,08	3,17	<u>1,65</u>
94	0,72	0,03	0,41	0,26	0,14	3,24	0,37	3,46	3,46	2,96	<u>1,51</u>
95	0,70	0,14	0,56	0,26	0,58	0,37	1,20	3,56	2,86	3,17	<u>1,34</u>
96	0,73	0,03	0,41	0,26	0,86	3,24	0,37	3,46	3,40	2,75	<u>1,55</u>
97	0,74	0,08	0,56	0,26	0,29	0,37	0,78	3,46	3,05	2,96	<u>1,26</u>
98	0,73	0,11	0,72	0,26	0,14	0,37	1,20	3,56	3,00	3,17	<u>1,33</u>
99	0,70	0,03	0,72	0,26	0,43	3,24	0,37	3,26	3,30	3,17	<u>1,55</u>
100	1,81	0,14	0,88	4,06	0,17	10,00	0,37	2,75	1,79	1,92	<u>2,39</u>
101	3,85	0,40	1,47	1,47	0,17	41,43	0,87	26,78	44,15	68,41	<u>18,90</u>
102	0,87	0,20	0,56	0,17	0,17	0,00	0,04	3,46	1,89	1,09	<u>0,85</u>
103	0,35	1,13	0,72	1,47	0,17	2,86	0,37	2,75	4,12	1,92	<u>1,59</u>
104	5,26	0,93	1,66	1,47	0,61	45,71	0,37	7,43	8,05	9,64	<u>8,11</u>
105	0,01	0,40	1,03	3,72	0,17	2,86	0,78	2,75	1,77	4,84	<u>1,83</u>
106	0,28	0,14	0,56	2,77	0,69	5,71	0,45	1,73	3,00	3,38	<u>1,87</u>
107	4,62	0,06	0,88	0,69	0,61	25,71	1,61	1,93	3,31	5,26	<u>4,47</u>
108	1,96	0,54	1,19	1,90	0,17	1,43	0,37	2,65	4,29	1,71	<u>1,62</u>
109	0,97	0,14	0,22	8,82	0,17	1,90	0,45	3,56	4,45	0,38	<u>2,11</u>
110	0,78	0,96	14,78	1,47	0,17	63,81	4,17	12,93	0,92	183,81	<u>28,38</u>
111	2,02	0,08	0,25	4,49	0,17	0,95	0,04	3,56	0,64	0,25	<u>1,25</u>
112	0,14	0,40	2,57	4,06	0,61	0,95	0,37	2,14	1,70	4,63	<u>1,76</u>
113	5,80	0,51	2,25	3,20	0,17	35,24	0,78	23,63	40,68	13,31	<u>12,56</u>
114	2,53	0,37	0,88	4,06	0,17	1,90	0,37	2,34	1,67	3,80	<u>1,81</u>
115	1,76	0,42	0,25	0,17	0,26	1,90	0,87	2,34	3,25	3,17	<u>1,44</u>
116	0,88	0,57	0,88	2,85	1,04	0,00	3,68	0,10	5,87	5,26	<u>2,11</u>
117	0,41	0,31	0,41	4,49	0,17	1,90	0,37	2,44	2,41	3,80	<u>1,67</u>
118	0,43	0,45	0,22	0,17	0,17	2,49	12,19	4,89	3,37	2,96	<u>2,74</u>
119	1,64	1,81	14,78	1,90	0,17	0,37	16,74	20,06	9,03	197,16	<u>26,37</u>
120	0,76	0,14	1,00	0,17	0,17	2,49	2,69	3,36	5,91	25,08	<u>4,18</u>
121	0,78	0,17	1,16	0,17	0,17	2,49	3,10	2,24	5,94	25,08	<u>4,13</u>
122	0,85	1,64	9,15	1,47	0,17	0,37	14,26	17,01	9,54	108,89	<u>16,33</u>
123	1,37	0,14	1,97	0,17	0,17	2,49	2,89	3,26	7,45	25,08	<u>4,50</u>
124	0,88	0,03	2,72	0,17	0,17	2,49	5,79	8,25	6,55	7,14	<u>3,42</u>
125	1,48	0,37	2,88	0,61	0,61	8,23	9,71	0,92	5,82	1,09	<u>3,17</u>
126	0,97	0,14	0,38	0,17	0,17	2,49	3,51	3,26	4,22	25,08	<u>4,04</u>
127	0,09	0,17	0,72	1,12	1,04	2,49	0,28	0,81	3,76	25,08	<u>3,56</u>
128	1,64	1,81	14,78	1,90	0,17	0,37	44,49	20,06	9,03	197,16	<u>29,14</u>
129	0,22	0,06	0,25	0,17	0,17	2,49	0,14	4,18	3,52	25,08	<u>3,63</u>
130	0,18	0,06	0,25	0,17	0,17	2,49	0,14	4,38	3,81	25,08	<u>3,67</u>
131	0,85	1,64	9,30	1,47	0,17	0,37	23,83	17,01	9,57	109,72	<u>17,39</u>
132	0,21	0,03	0,25	0,17	0,17	2,49	0,14	4,68	4,08	25,08	<u>3,73</u>

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

133	0,22	0,06	0,88	0,17	0,17	2,49	0,41	3,87	3,39	25,08	<u>3,68</u>
134	0,21	0,08	1,00	0,17	0,17	2,49	2,34	2,55	2,82	25,08	<u>3,69</u>
135	0,21	0,06	0,25	0,17	0,17	2,49	0,14	4,28	3,55	25,08	<u>3,64</u>
136	2,04	0,45	5,26	0,69	0,26	5,36	4,17	35,34	61,50	117,65	<u>23,27</u>
137	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	55,55	0,22	211,14	<u>28,93</u>
138	0,94	0,40	0,72	0,17	0,17	2,49	0,45	22,66	8,18	98,66	<u>13,49</u>
139	0,85	0,08	0,53	0,61	0,26	2,49	0,87	0,81	7,60	2,05	<u>1,62</u>
140	1,61	1,56	10,24	0,61	0,26	0,37	3,76	56,87	3,34	197,16	<u>27,58</u>
141	0,29	0,03	0,53	0,61	0,17	2,49	0,45	0,25	10,87	3,09	<u>1,88</u>
142	0,09	0,28	0,09	0,17	0,17	2,49	0,87	2,70	8,72	6,01	<u>2,16</u>
143	12,94	0,54	3,54	1,56	0,61	11,10	0,78	16,85	74,18	37,10	<u>15,92</u>
144	0,69	0,11	0,22	0,17	0,17	2,49	1,28	1,83	9,84	5,80	<u>2,26</u>
145	2,61	0,54	5,26	0,69	0,69	8,23	3,76	56,82	58,16	109,72	<u>24,65</u>
146	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	70,37	0,22	211,14	<u>30,41</u>
147	0,68	0,03	1,35	0,17	0,17	2,49	0,04	48,74	16,99	93,66	<u>16,43</u>
148	0,70	0,11	1,19	0,69	0,26	2,49	0,78	7,20	14,12	4,76	<u>3,23</u>
149	1,60	1,56	10,24	0,61	0,26	0,37	3,35	71,22	3,29	197,16	<u>28,97</u>
150	0,10	0,00	0,56	0,17	0,17	2,49	0,45	8,59	7,14	15,61	<u>3,53</u>
151	1,17	0,23	0,41	0,61	1,04	2,49	0,45	8,11	9,46	15,82	<u>3,98</u>
152	7,80	1,22	0,53	1,56	0,69	8,23	4,09	2,78	12,12	26,25	<u>6,53</u>
153	0,33	0,06	0,88	0,26	0,17	2,49	0,37	8,49	9,97	13,73	<u>3,68</u>
154	2,64	0,51	5,10	0,69	0,69	8,23	3,76	29,63	21,73	104,72	<u>17,77</u>
155	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	11,10	50,11	211,14	<u>29,48</u>
156	0,60	0,45	4,17	0,17	0,17	2,49	2,11	22,61	29,73	74,46	<u>13,70</u>
157	0,33	0,11	0,72	1,04	0,17	2,49	0,04	11,30	9,56	18,11	<u>4,39</u>
158	2,00	1,50	9,77	0,61	0,26	0,37	3,35	14,36	51,75	197,79	<u>28,18</u>
159	0,49	0,17	0,25	1,04	0,17	2,49	0,78	6,21	8,63	21,04	<u>4,13</u>
160	2,72	0,40	1,66	0,69	3,28	2,49	1,20	13,65	8,01	16,24	<u>5,03</u>
161	12,95	0,54	3,54	1,56	0,61	11,10	0,78	66,19	12,96	37,10	<u>14,73</u>
162	0,38	0,14	0,56	1,04	0,17	2,49	0,04	8,45	11,19	23,75	<u>4,82</u>
163	2,66	0,51	5,10	0,69	0,69	8,23	3,76	29,63	47,79	105,13	<u>20,42</u>
164	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	11,10	66,74	211,14	<u>31,14</u>
165	0,81	0,74	2,60	4,93	1,04	2,49	1,20	8,45	1,93	27,30	<u>5,15</u>
166	0,33	0,28	0,38	1,12	0,17	0,37	1,28	4,89	1,00	22,08	<u>3,19</u>
167	1,64	1,53	10,08	0,61	0,26	0,37	3,35	13,54	67,71	197,16	<u>29,63</u>
168	0,22	0,20	0,22	0,69	0,17	0,37	0,87	3,56	2,20	25,83	<u>3,43</u>
169	0,83	0,31	2,60	0,17	1,47	2,49	0,45	4,89	5,44	26,67	<u>4,53</u>
170	2,23	1,08	11,37	0,26	1,47	6,11	4,09	7,84	3,99	45,45	<u>8,39</u>
171	0,16	0,08	0,56	0,26	0,17	2,49	0,78	0,61	2,62	30,43	<u>3,82</u>
172	2,06	0,42	4,95	0,69	0,26	5,36	3,76	29,43	59,55	5,95	<u>11,24</u>
173	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	11,10	0,22	55,64	<u>8,94</u>
174	1,67	1,39	1,32	0,26	1,04	5,36	1,28	63,34	9,40	7,52	<u>9,26</u>
175	0,70	0,14	0,06	0,17	1,90	2,49	0,87	2,04	1,57	34,66	<u>4,46</u>
176	2,01	1,50	9,93	0,61	0,26	0,37	3,35	14,36	3,56	48,96	<u>8,49</u>
177	0,23	0,14	1,03	0,61	0,26	0,37	0,04	0,10	0,06	29,12	<u>3,20</u>
178	0,75	0,17	1,03	0,17	1,56	0,37	0,78	3,16	1,73	22,13	<u>3,19</u>
179	1,91	0,03	0,85	0,17	0,17	3,24	1,28	11,10	2,56	36,85	<u>5,82</u>
180	0,33	0,25	1,32	2,42	0,17	2,49	1,20	1,43	0,57	11,90	<u>2,21</u>
181	2,06	0,42	4,95	0,69	0,26	5,36	3,76	29,43	59,55	29,42	<u>13,59</u>
182	3,47	0,08	6,33	0,26	0,26	5,36	6,65	11,10	0,22	3,69	<u>3,74</u>
183	1,71	1,44	1,32	0,26	1,04	5,36	1,69	64,77	10,02	27,89	<u>11,55</u>
184	0,75	0,11	0,06	0,17	1,90	2,49	0,87	2,95	0,70	9,67	<u>1,97</u>

Capítulo IV – Resultados e Discussões.

185	1,96	1,53	10,08	0,61	0,26	0,37	3,35	14,46	3,66	0,76	<u>3,70</u>
186	1,47	0,11	2,91	0,61	0,17	0,37	1,28	1,22	0,37	0,49	<u>0,90</u>
187	1,59	0,20	0,56	0,17	1,04	0,37	1,20	2,24	0,71	0,97	<u>0,91</u>
188	0,03	0,11	1,47	0,26	0,17	0,37	0,87	4,99	2,44	0,90	<u>1,16</u>
189	0,58	0,54	1,19	0,61	0,26	0,37	2,52	1,43	1,04	0,56	<u>0,91</u>

A análise dos erros de cada batelada se cabe a comparar se os pontos experimentais inicialmente produzidos pelo método das tentativas (primeiro lançamento) estão próximos dos pontos experimentais produzidos do segundo lançamento.

O erro global de todas as bateladas ficou 4,95%, na qual até os piores treinamentos forneceram resultados consideráveis. Valor que indicou a coerência da rede neural criada, do número de iterações, neurônios e camadas ocultas utilizadas, de praticamente todos os chutes realizados, da modelagem do software, ou seja, de todo o material e método envolvido na otimização dos combustíveis líquidos através da síntese de FT.

A figura abaixo documenta o fim de toda a otimização processual. Foram escolhidos 10 entre as 189 redes neurais ordinárias desenvolvidas. Claro, que o estudo a seguir foi realizador ponto por ponto, mas, os 10 pontos estão em posições privilegiadas dentro dos 189, ou seja, indicam o bom caminhar do estudo. São 10 pontos em relação a média global produzida. Eles se distribuem em todo os 189 pontos analisados e, com transparência, prova que praticamente todas as redes treinadas fornecem novos valores de entrada que podem otimizar a produção.

REDE NEURAL ANALISADA EM RELAÇÃO AO ERRO	VARIAÇÃO PERCENTUAL DO SEU VALOR NATURAL	ERRO	NÚMERO DA ANÁLISE	RESPECTIVO PARÂMETRO OTIMIZADO PELA R.N.O.	MECANISMO
MELHOR	100	0,85	102	KTO	ALQUIL
SEGUNDA MELHOR	200	0,88	55	KMETE	ALQUENIL
INTERMEDIÁRIA - PRÓXIMA A MÉDIA GERAL	100	5,03	160	KP	ALQUENIL
INTERMEDIÁRIA - PRÓXIMA A MÉDIA GERAL	200	5,15	165	KP	ALQUENIL
VALOR DISPERSO - PONTO MÉDIO ENTRE A MELHOR REDE E A MÉDIA GERAL	100	3,22	10	KI	ALQUIL
VALOR DISPERSO - PONTO MÉDIO ENTRE A MÉDIA GERAL E A PIOR REDE	100	18,90	101	KTO	ALQUIL
INTERMEDIÁRIA - PRÓXIMA A MÉDIA GERAL	100	5,82	179	KTO	ALQUENIL
INTERMEDIÁRIA - PRÓXIMA A MÉDIA GERAL	200	6,53	152	KI	ALQUENIL
PENÚLTIMA PIOR	200	30,41	146	KI	ALQUENIL
PIOR	200	31,14	164	KP	ALQUENIL

Figura 37: Análise geral do processo de otimização realizado.

Os chutes inicialmente foram realizados, e as redes validaram a capacidade que os chutes podem ou não otimizar a produção de combustíveis líquidos. Com os resultados da figura anterior, tem-se a indicação até de qual mecanismos e parâmetros não compensa manipular.

Os parâmetros KTO do mecanismo ALQUIL e KMET do mecanismo ALQUENIL, como explicado na figura acima, são os dados cinéticos que mais influenciam o aumento da produção dos combustíveis líquidos. A manipulação dos mesmos nos fornecerá uma maior atividade catalítica junto com uma conversão do processo reacional.

Cada uma das 189 redes neurais tiveram seus pontos experimentais segundo lançamento) comparados com os pontos experimentais que as treinaram (primeiro lançamento).

Na figura a seguir mostra-se dois gráficos. O da melhor rede neural produzida (A) e o da pior rede neural produzida (B). Cada gráfico possuem duas curvas. As curvas são os 11 pontos experimentais (tabela 4).

A curva de cor amarela indica os pontos experimentais do primeiro lançamento dos dados no simulador e a curva de cor vermelha indica os pontos experimentais do segundo lançamento no simulador.

O cálculo dos erros é realizado entres os conjuntos dos dados cinéticos dos lançamentos no simulador do processo. Os gráficos abaixo são uma forma também de se calcular os erros, mas a forma matemática é com o uso dos dados de entrada.

Quanto menores são os erros entre os dados cinéticos simulado e re-simulados, mais próximas as curvas dos pontos experimentais ficarão, na qual essa regra não ficou diferente no estudo nem em relação as piores redes, pois a pior rede neural treinada (B) possui a maioria dos pontos individuais muito próximos.

Enfim, a modelagem da simulação da otimização processo STF estar completamente coerente. A escala piloto recém desenvolvida e seus respectivos resultados experimentais irá validar a otimização para nos proporcionar uma ampliação de escala, levando o projeto a uso e aplicação industrial.

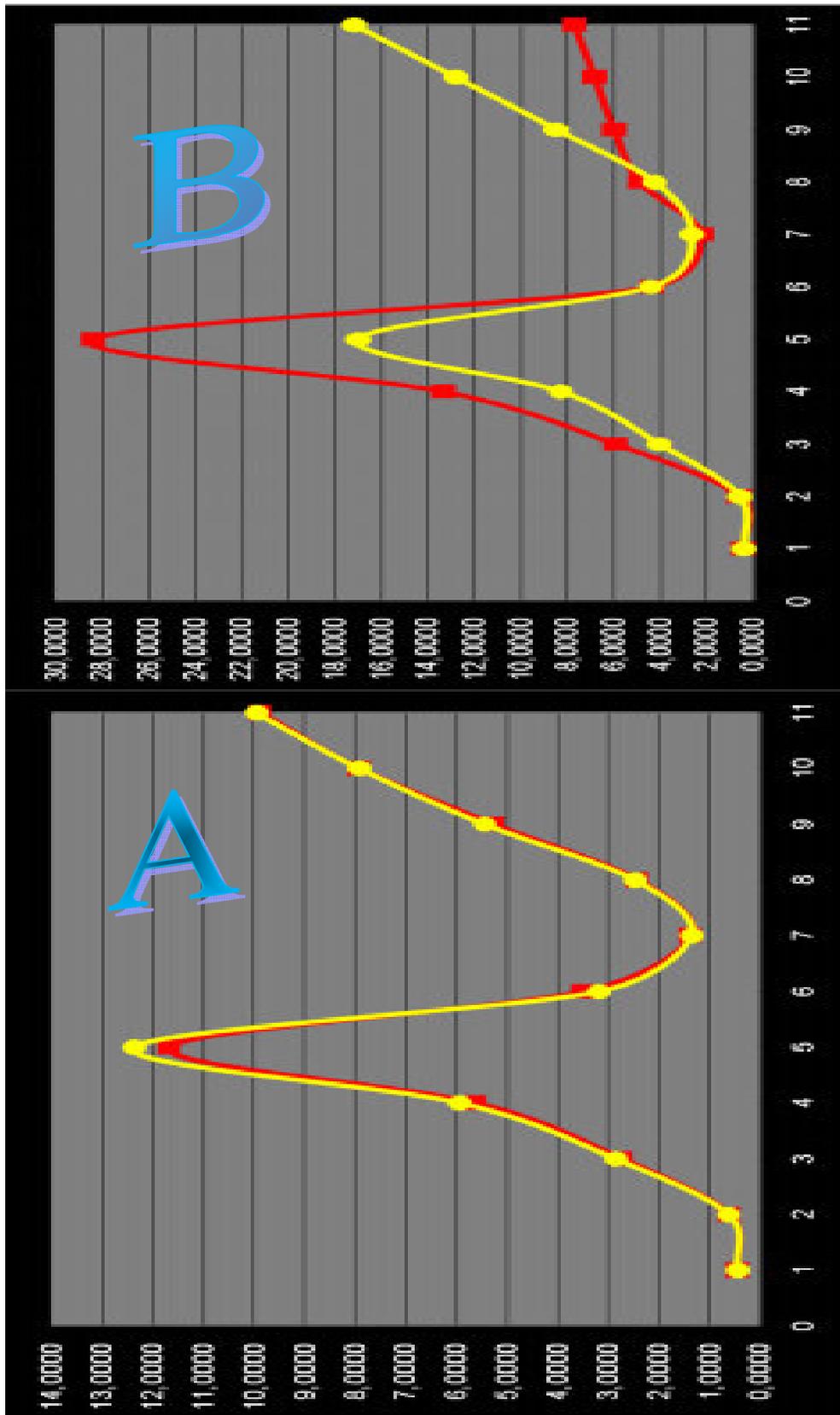
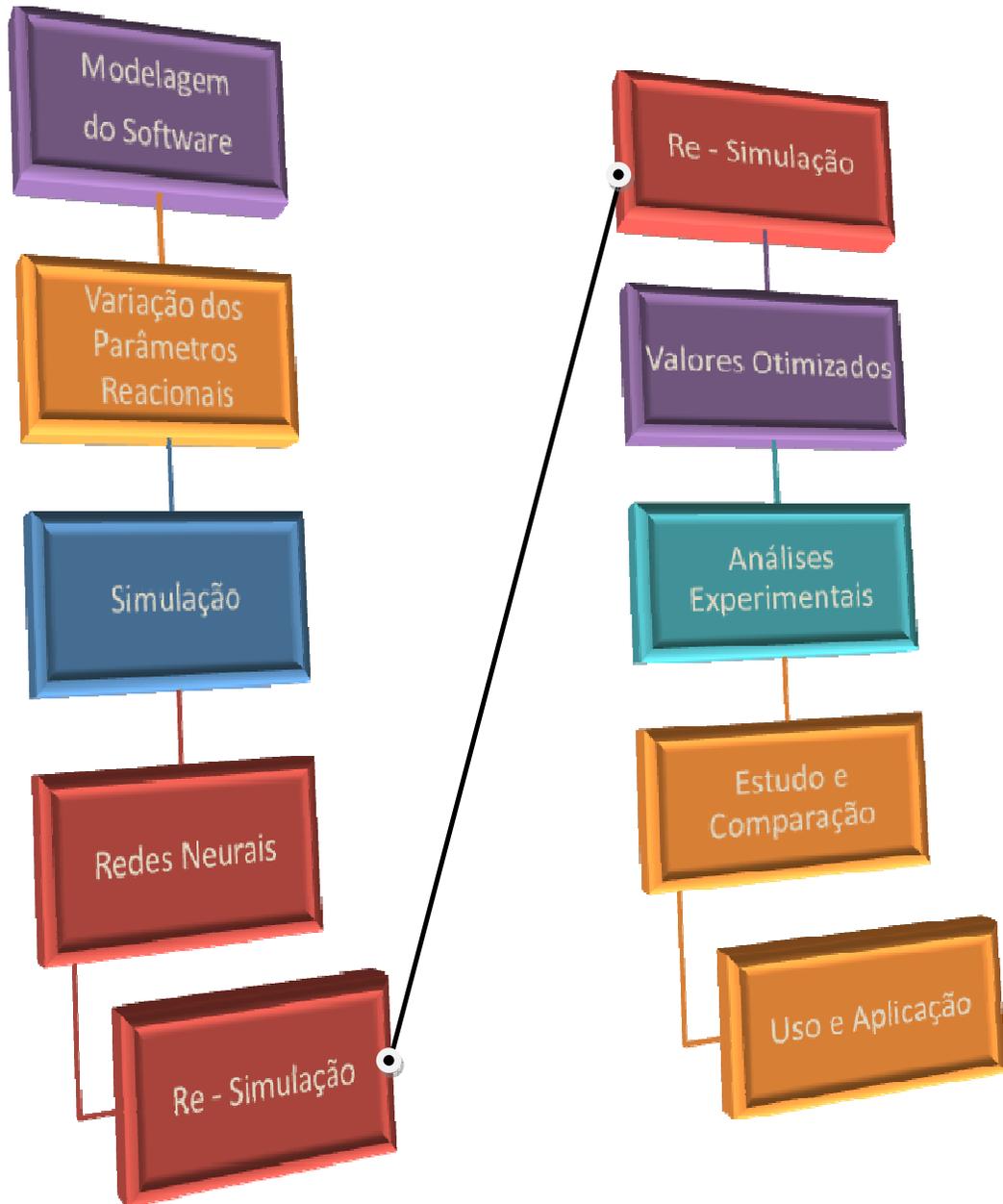


Figura 38: Comparação gráfica dos pontos experimentais dos lançamentos dos dados cinéticos no simulador.

4.4.1. Linha de Raciocínio da Otimização.

1. Conhecimento do processo atual.
2. Idéia de otimizar o processo atual.
3. Levantamento de hipóteses de como otimizar o processo atual.
4. Consistência matemática do processo atual.
5. Modelagem das equações diferenciais.
6. Criação do software.
7. Escolha de qual catalisador utilizar.
8. Simulação do processo atual/Simulação natural.
9. Simulação do processo com variação de alguns dados padrão de entrada.
10. Análise da eficiência das novas simulações em relação a simulação natural.
11. Escolha de 11 pontos experimentais (primeiro lançamento no software).
12. Criação de redes neurais em Fortran.
13. Treinamento das redes neurais.
14. Pontos experimentais voltarão a ser dados cinéticos (processo reverso).
15. Novos dados cinéticos disponíveis/conjunto de valores otimizados.
16. Novos dados de entrada/cinéticos RE-simulados no software.
17. Cálculo dos erros individuais e globais das redes neurais.
18. Pontos experimentais novamente produzidos (segundo lançamento).
19. Comparação dos pontos experimentais do primeiro e segundo lançamento.
20. Validação das redes neurais.
21. Solução dos desvios do modelo atual.
22. Aplicação dos resultados em estudos catalíticos.
23. Escala piloto para comprovação experimental de todo o processo.
24. Ampliação de escala.
25. Uso e comercialização de todo o projeto industrialmente.

4.5. Fluxograma Geral do Projeto.



4.6. Considerações Futuras.

Pretende-se futuramente identificar algumas possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores otimizados, mais ativos e seletivos, utilizando promotores estruturais para fins de otimizar a distribuição dos produtos em frações de hidrocarbonetos específicas (gasolina, diesel, querosene, olefinas e graxas).

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

- ✓ O objetivo maior deste trabalho final de curso é o estudo da seletividade dos produtos na reação de Fischer-Tropsch e um estudo detalhado sobre a natureza dos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch, com ênfase nos catalisadores sintetizados e catalisadores industriais a base de ferro e cobalto promovido e não promovido.

- ✓ Como já mencionado no decorrer do trabalho, a realidade é que os esforços de pesquisa das empresas e universidades nos últimos anos têm se voltado para a otimização dos diversos processos químicos industriais existentes, tentando buscar as melhores configurações possíveis, levando em conta aspectos técnicos e principalmente os aspectos econômicos. Desenvolvimento de equipamentos mais modernos e menores, recuperação de energia e catálise, tem sido o foco principal da busca dos centros de pesquisas.

- ✓ Este trabalho final de curso mostrou que a tecnologia GTL passa por um processo de renovação do seu processo de inovação. Vários fatores estão conspirando para aumentar a competitividade desta tecnologia. Primeiro, verifica-se um rápido aumento das reservas de gás consideradas irrecuperáveis com as tecnologias convencionais de transporte de gás. Segundo, o recrudescimento da legislação ambiental vem contribuindo para a criação de nichos de mercado para combustíveis limpos.

- ✓ A liberalização da indústria do gás natural nos principais mercados mundiais, com maior volatilidade nos preços do gás, aumenta a demanda por flexibilidade dos arranjos contratuais, o que é difícil de ser obtido em projetos com concentração de investimentos em ativos específicos, como ocorre no caso dos gasodutos e da cadeia GNL. Este conjunto de fatores redefine o ambiente de aplicação da tecnologia, levando-a a um renascimento notável.

- ✓ A observação das estratégias das empresas envolvidas nas tecnologias GTL permite identificar dois grupos de empresas: as empresas centradas nos mercados de energia e as empresas centradas nas tecnologias. No primeiro grupo estão naturalmente as empresas de petróleo e gás. Sua base de interesse pelas tecnologias GTL deriva da atuação como

operadores em gás e petróleo. Com poucas exceções, dispõem de umas imitações tecnológicas para levar a frente seus projetos e buscam então associar-se às empresas do segundo grupo. Do ponto de vista das condições de apropriabilidade dos resultados da inovação, podem vistas como detentoras de ativos complementares, mas com deficiências nos conhecimentos tecnológicos de base.

✓ Atualmente, as escalas das plantas apresentam-se como uma dimensão importante do posicionamento estratégico do mercado GTL. Por um lado, alguns atores se posicionam na busca de escalas maiores, dentro da trajetória natural das indústrias de processos químicos visando à redução do custo de produção e rentabilização dos volumosos investimentos exigidos. As grandes empresas de petróleo que possuem grandes reservas de gás natural irrecuperáveis são as mais interessadas nas grandes escalas. Por outro lado, algumas empresas buscam plantas eficientes em escalas menores, capazes de explorar um grande número de pequenos campos de gás natural irrecuperáveis. As plantas embarcadas propostas atualmente representam de forma expressiva o conceito de escalas pequenas (de 2000 a 10.000 bpd), enquanto os projetos das empresas de petróleo, situando-se em torno de 80.000 bpd ou mais, privilegiam a redução de custo e a busca de competitividade das tecnologias GTL em relação às tecnologias estabelecidas de exploração do gás natural.

✓ Pretende-se com esta discussão, identificar algumas possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores otimizados, mais ativos e seletivos, utilizando promotores estruturais para fins de otimizar a distribuição dos produtos em frações de hidrocarbonetos específicas (gasolina, diesel, olefinas e graxas). Os resultados das diversas análises físico-químicas, juntamente com os dados obtidos através da reação de Fischer-Tropsch permitiram-nos obter boas conclusões.

✓ A abordagem orientada a objeto foi aplicado para o desenvolvimento da interface gráfica do software FTSlurry. As classes de front-end design de interface gráfica e desenvolvimento foram descritos. O software usa Runge-Kutta de quinta ordem para integrar um fluido complexo do modelo de equilíbrio dinâmico para análise do gás usado em reatores Fischer-Tropsch. As estruturas de dados, tanto para pré e pós-processadores, incluindo o solver foram descritos.

- ✓ Os resultados obtidos para a distribuição de hidrocarbonetos apresentaram comportamento de uma distribuição normal para fração diesel e graxa, semelhantes ao comportamento de uma Gaussiana. Os produtos líquidos obtidos em todos os experimentos consistiram basicamente de parafinas.

- ✓ A automatização de tarefas repetitivas em comum, normalmente encontrada em estudos paramétricos, aumentou significativamente a produtividade, criando e executando as condições de funcionamento vários casos. O uso de um servidor de banco de dados incorporado, em vez de ficheiros de texto simples, para programar a estrutura do arquivo físico se mostrou muito eficaz.

- ✓ Os resultados de todas as corridas para o catalisador sintético e o industrial promovido e não-promovido apresentaram quantidades significativas de parafinas com no máximo 30 átomos de carbono que pode ser causados através das limitações geométricas e espaciais dentro dos poros do catalisador que também podem explicar o motivo pelo qual o índice de dispersão da distribuição de hidrocarbonetos serem mais baixos para um maior número de carbonos médio. Lembrando que a distribuição completa de produtos obtidos em uma STF pode ir até 40 carbonos.

- ✓ O nosso objetivo foi matemático-computacionalmente comprovado nos gráficos que comparam os pontos experimentais. O software está apto para ser um simulador industrial capaz de controlar o processo de produção de derivados de petróleo através do uso do gás natural e ajudar-nos a desenvolver novos catalisadores capazes de melhorar ainda mais os processos em vários aspectos.

- ✓ Dados experimentais serão futuramente comparados através do nosso laboratório de análise e desenvolvimento de processos químicos e com o auxílio de outros laboratórios do Departamento de Engenharia Química que trabalham em conjunto conosco. Pois, com o uso de reator industrial de leito de lama e medidor de concentração mássica e molar de última geração que é o cromatógrafo GC, modelaremos todo o projeto, tanto computacionalmente como fisicamente.

- ✓ Identificamos os principais parâmetros e mecanismos responsáveis pela produção dos derivados de petróleo, principalmente Gasolina, Diesel e Querosene a um baixo custo e alta qualidade, ou seja, o nosso caminho nos guia na direção de sucesso com esta nossa pesquisa, prometendo tanto como sucesso acadêmico como sucesso profissional.

- ✓ Existem, hoje, vários estudos a fim de se obter resultados satisfatórios para a transformação de gás natural em produtos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch. Vários catalisadores e novos valores dos parâmetros reacionais vêm sendo pesquisados e empregados nesta reação, visando sempre uma maior atividade e seletividade.

- ✓ Contudo, a complexidade do processo torna necessárias novas pesquisas e melhorias para que se alcance o potencial máximo da síntese de Fischer-Tropsch a partir do uso do gás natural como matéria-prima. Entre as fontes energéticas mais abundantes o gás natural é a menos nociva ao meio ambiente na atualidade.

- ✓ Se considerarmos a demanda cada dia maior por carburantes ambientalmente menos poluentes, como a gasolina e o diesel sem enxofre, os custos de transformação tecnológica das frotas ao GNL, hidrogênio, metanol, etanol e eletricidade e, por outro lado, as necessidades crescentes de insumos químicos para suportar o desenvolvimento da indústria mundial e as restrições ambientais aos processos tradicionais de produção compreenderam a importância e a potencialidade dos processos de conversão do gás em combustíveis líquidos e gasoquímicos. Assim, tentamos tanto aumentar a demanda do uso do processo e também otimizar o processo de produção de hidrocarbonetos através do uso do gás natural.

- ✓ As redes neurais foram capazes de prever com pequenos erros as constantes de velocidade cinética da reação de polimerização da síntese de Fischer-Tropsch devido ao desvio da idealidade do processo em relação à distribuição homologada de Anderson. Alguns componentes importantes (frações mássicas e molares de parafina e olefinas) foram necessários para prever as constantes cinéticas e, depois, para prever a distribuição do produto inteiro da STF.

- ✓ O procedimento utilizado neste documento poderia ser utilizado como uma ferramenta para determinar a taxa das constantes cinéticas da STF ou pelo menos dar boas estimativas iniciais para os métodos de estimativa de parâmetros com base na minimização dos erros individuais e globais das redes treinadas.

- ✓ Com todos os capítulos aqui demonstrados, tem-se que a tentativa de otimizar os dados de entrada/dados cinéticos que foram validados. O método das tentativas foi criado para treinar as redes neurais. Sem o método das tentativas não seria possível treinar as redes neurais. O conjunto de valores cinéticos somado com a variação de pressão do sistema e mantendo uma temperatura igual para todas as bateladas foram otimizados, conseqüentemente conseguiu-se, após todo esse leque de processamento, conjuntos de valores excelentes, (pequeno desvios no percentual dos erros) e os menos serão futuramente lançados em estudos para melhorar o processo de catálise (mais velocidade em menos tempo).

- ✓ Fischer-Tropsch é um processo químico industrial importante para a produção de combustíveis líquidos e de olefinas. A otimização de produtos de hidrocarbonetos, como óleo diesel e gasolina produzidos por Fischer-Tropsch geralmente requer o conhecimento de complexos mecanismos de polimerização e de seus parâmetros cinéticos associados, a fim de otimizar a produção. Fischer-Tropsch e seus mecanismos de reação ainda não são plenamente compreendidos. Fazer uma otimização é uma tarefa arduamente difícil. Neste trabalho, uma rede neural foi utilizada em substituição ao mecanismo de reação para otimizar a produção de diesel e gasolina com base em alguns dados experimentais para a reação. A rede neural imprimiu previsões satisfatórias da distribuição dos produtos, com previsão de erros menores do que 5%. Assim, as condições ótimas para a produção de gasolina e diesel foram encontradas para catalisadores de ferro e cobalto.

- ✓ A ampliação de escala já está sendo modelada, o protótipo do sistema já estar instalado em nosso laboratório (Alimentação + Reator + Cromatógrafo), e assim sempre caminhando toda a pesquisa, estudos e análises para se chegar ao objetivo maior que é o uso em escala industrial.

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R.B., Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, vol. 4, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956.
- BIARD, G.; BALDI, G. Three-phase catalytic reactors. *Catalysis Today*. 52, 223-234, 1999.
- BRODÉN, G.; RHODIN, T.N.; BRUCKER, C., Synchrotron Radiation Study Of Chemisorptive Bonding Of Co On Transition-Metals - Polarization Effect On Ir (100). *Surface Science* 59, 593-611, 1976.
- BUKUR, D.B.; KORANNE, M.; LANG, X.; RAO, K.R.P.M.; HUFFMAN, G.P., Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst, *Appl. Catal. A*, 126, 85–113, 1995.
- BUKUR, D.B.; KORANNE, M.; LANG, X.; RAO, K.R.P.M.; HUFFMAN, G.P., Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst, *Appl. Catal. A*, 126, 85–113, 1995.
- BUKUR DB; LANG, X.S; DING, Y.J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor. *Applied Catalysis A-General* 186, 255-275, 1999.
- CALEMA, V.; PERATELLO, S.; PEREGO, C.; Hydromerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 190, 207-218, 2000.
- DAVIS, B.H.; RAJE A. P., Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts in a slurry reactor. Reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity. *Catalysis. Today*, 36,227-241, 1997.
- DAVIS, B.H., Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis. Today* 71, 249-300, 2002.
- DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. *Catalysis Today*. 84, 83-98, 2003.
- DRY, M.E., The Fischer-Tropsch process:1950-2000. *Catalysis Today*,227-241, 2002.

- EISENBERG, B.; FIATO, R. A; MAULDIN, C. H. Exxon's advanced gas-to-liquids technology. *Studies in Surface Science And Catalysis* 119, 943-948, 1998.
- ENCICLOPLÉDIA WIKIPÉDIA, <<http://www.wikipeda.com.br>> Acesso em 25 de agosto de 2009 às 20:30:00.
- ESPINOZA, R.L.;STEYNBERG, A.P.; JAGER,B.; VOSLOO, A.C., Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, 186, 13-26, 1999.
- FERNANDES, F.A.N. (2006) Modeling and Product Grade Optimization of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor. *Ind.Eng.Chem.Res.* 45: 1047-1057.
- FERNANDES, F.A.N. (2006) Polymerization Kinetics of Fisher-Tropsch Reaction on Iron-based Catalysts and Product Grade Optimization. *Chem.Eng.Tech.* 28: 930-938.
- F.A.N. FERNANDES, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) pp. 1047-1057.
- F.A.N. FERNANDES, *J. Nat. Gas Chem.* 16 (2006) pp. 107-114.
- F.A.N. FERNANDES, *Chem. Eng. Tech.* 28 (2006), pp. 930-938.
- F.A.N. FERNANDES, *J. Appl. Pol. Sci.* 98 (2006), pp. 2088-2093.
- F.A.N. FERNANDES, *Chem. Eng. Tech.* 29 (2006), pp. 449-453.
- F.A.N. FERNANDES, S. RODRIGUES, *Proc. Biochem.* 41 (2006), pp. 1090-1096.
- F.A.N. FERNANDES, E.M.M. SOUSA, *AIChE J.* 52 (2006), pp. 2844-2850.
- F.A.N. FERNANDES, E.M.M. SOUSA, *AIChE J.* 52 (2006), pp. 2844-2850.
- F.A.N. FERNANDES, L.M.F. LONA, *Polym. React. Eng.* 10 (2004), pp. 181-192.
- F.A.N. FERNANDES, L.M.F. LONA, *Braz. J. Chem. Eng.* 22 (2004), pp. 401-418.
- F.A.N. FERNANDES, L.M.F. LONA, A. Penlidis, *Chem. Eng. Sci.* 26 (2004), pp. 3159-3167.
- FOGLER, S. C. *Elements of Chemical Reaction Engineering* - Prentice Hall International Editions, New Jersey 3ª edição, 1999.
- HENRICIOLIVE G, OLIVE S. Fischer-Tropsch Synthesis - Molecular-Weight Distribution of primary products and reaction-mechanism. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 15,136-141, 1976.

- HINDERMAN, J.D; HOGERTON, P.B; MITCHELL; W.C. Considerations Involved in the development of a viable design for a copper-silver selenide. *Thermoelectric Element. Journal of the Electrochemical Society* 128, 114-118, 1981.
- HOFFMANN, R.; SUNG, S., How Carbon-Monoxide Bonds To Metal-Surfaces *Journal Of The American Chemical Society* 107,578-584, 1985.
- KUMMER J.T, EMMETT P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies - The Addition Of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. *Journal of The American Chemical Society* 75 (21): 5177-5183, 1953.
- MONTENEGRO, R.S.P. & PAN, S.S.K., Gás Natural como Matéria Prima para a Produção de Eteno no Rio de Janeiro. *Relatório Setorial do BNDES*, 12, 135-160, 2000.
- OVERETT, J.M.; HILL, R.O.; MOSS, J.R., Organometallic Chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*. 206-207, 581-605, 2000.
- PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*. 41,129-137, 1998.
- PROJETO CT-PETRO – Tendências Tecnológicas. *Recomendações para Aperfeiçoamento das Diretrizes Técnicas*, 2001.
- RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. V., *Three-Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1983.
- SAPAG K, ROJAS S, GRANADOS ML, FIERRO, J. L. G ; MENDIOROZ, S.; CO hydrogenation with Co catalyst supported on porous media *Journal of Molecular catalysis A-Chemical* 167 (1-2): 81-89, 2001.
- SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. *Applied catalysis A-General* 186, 91-107, 1999.
- SCHULZ, H.; CRONJÉ, J. H., Fischer-Tropsch Synthese, in: *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie*, 4th ed., vol.14, Verlag Chemie, Weinheim, 329, 1977.
- STEYNBERG, A.P; ESPINOZA, R.L; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice. *Applied Catalysis A: General*, 186,, 41-54, 1999.
- STRANGES, A. N. The US bureau of mine's synthetic fuel programme, 1920-1950: German connections and American Advances. *Annals of Science*, n 54, p 29-68, 1997.

- TANEMBAUM, A., Sistemas Operacionais Modernos. Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro, 2001.
- VAN DER LAAN, G.P; Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis. Thesis University of Groningen, 1999.
- VAN BERGE, P.J., Studies In Surface Science And Catalysis 107(Natural Gas Conversion IV), 207, 1997.
- VOSLOO A.C., Fischer-Tropsch: a futuristic view, Fuel Processing Technology 71,149-155, 2001.
- VANNICE, M.A. Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂-CO Mixtures Over Group-8 Metals .1. Specific Activities and Product Distributions Of Supported Metals. Journal Catalysis, 37, 449-461, 1975.
- VOSLOO A.C., Fischer-Tropsch: a futuristic view, Fuel Processing Technology 71,149-155, 2001.
- YANG, Y.; XIANG, H.W.; TIAN L.; WANG, H.; ZHANG, C. H. TAO, Z.C.; XU, Y.Y. ZHONG, B. LI, Y.W.; Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂, Applied Catalysis A: General 284, 105-122, 2005.
- ZHONG, B. LI, Y.W.; Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂, Applied Catalysis A: General 284, 105-122, 2005.