



TÉCNICAS DE INTERPOLAÇÃO ESPACIAL NA IDENTIFICAÇÃO DA REDE REACIONAL DE HIDRODESINITROGENAÇÃO

Thalita Cristine Ribeiro Lucas Fernandes

Deborah Almeida dos Anjos

Felipe Souza Lima

Francisco Josimar de Queiroz

Antonio Carlos Brandão de Araújo

Antonio Tavernard Pereira Neto

thalita.ribeiro@eq.ufcg.edu.br

deborah_almeida89@hotmail.com

felipe.lima@eq.ufcg.edu.br

josimar.queiroz@eq.ufcg.edu.br

brandao@eq.ufcg.edu.br

tavernard@eq.ufcg.edu.br

Universidade Federal de Campina Grande

Avenida Aprígio Veloso 882 Bodocongó, 58109970, Paraíba, Campina Grande, Brasil.

Resumo. A hidrodessnitrogenação catalítica é um processo utilizado para remover impurezas de nitrogênio de correntes das refinarias, e ocorre mediante reação da carga com hidrogênio a alta pressão e temperatura em um reator do tipo trickled-bed. Para otimizar a operação nestes reatores, é necessário obter informações sobre a cinética de todas as reações envolvidas na hidrodessnitrogenação. Entretanto, as expressões das taxas das reações não estão disponíveis na literatura. Assim, este trabalho tem o objetivo de obter expressões e parâmetros para as taxas das reações da rede reacional dos compostos nitrogenados utilizando o modelo rigoroso de hidrodessnitrogenação do Aspen Hysys como base numérica para as simulações. Um reator diferencial foi utilizado para simular o processo à diferentes condições de alimentação. Os dados obtidos foram utilizados para estimar os parâmetros do metamodelo estocástico Kriging. Os resultados mostraram que o modelo obtido pelo Kriging e as expressões utilizadas pelo Aspen Hysys geraram resultados quase idênticos, o que indica que a metamodelagem é uma alternativa viável para aplicações stand-alone em processos de hidrodessnitrogenação.

Palavras-chave: Interpolação espacial, Kriging, Hidrodessnitrogenação.

INTRODUÇÃO

O hidrotratamento é um dos processos existentes que visam a remoção de impurezas presentes em produtos derivados de petróleo, como querosene e diesel. Este processo ocorre mediante o tratamento da carga com hidrogênio na presença de um catalisador a temperatura e pressão elevadas.

Devido à grande quantidade de impurezas no combustível brasileiro, o governo tem amplos gastos com saúde pública por causa da poluição atmosférica, em especial para a presença de alto teor de compostos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) nos combustíveis (SILVA et al., 2013).

Além da preservação ambiental, o hidrotratamento tem relevância na obtenção de um diesel de alta qualidade. Para ser considerado de qualidade, o diesel deve cumprir algumas especificações como aspecto, teor de enxofre, percentagem de água e sedimentos, teor de cinzas, ponto de entupimento de filtros, entre outros.

As condições de operação de um reator de hidrotratamento dependem do tipo de derivado que se deseja tratar. Quanto mais pesada for a fração a ser tratada e maior for o teor de impurezas, mais altas serão as condições de temperatura e pressão (GUIMARÃES, 2006). Os catalisadores utilizados devem ter características hidrogenantes e não estarem contaminados por compostos de enxofre e nitrogênio. Os mais empregados são à base de óxidos ou sulfetos de metais em transição, geralmente suportados em alumina (Al₂O₃) e devem apresentar as características de atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica (HOFF, 2015).

Entre as reações características no processo de hidrotratamento pode-se citar a hidrodesulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesaromatização (HDA), saturação de olefinas e hidrodesmetalização (HDM).

Para cada uma das classes de reações citadas, existe uma rede reacional complexa envolvendo os componentes a serem removidos. O Aspen Hysys possui um pacote de operações destinadas ao processo de refinamento de petróleo (Petroleum Refining), entre elas está o Hydroprocessor Bed, o qual possui um modelo cinético interno detalhado de uma unidade de hidrotratamento.

Na literatura, ainda é escassa a presença de estudos com componentes nitrogenados. Assim, o objetivo principal deste trabalho é desenvolver uma rede reacional completa para os compostos nitrogenados por meio da metamodelagem estocástica, Kriging.

1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

1.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) é um processo com a finalidade de reduzir a concentração de compostos indesejados presentes na carga de alimentação através da inserção do hidrogênio na presença de um catalisador, sem alterar significativamente a curva de destilação da carga (LUCA et al., 2006) e promover a hidrogenação catalítica de moléculas insaturadas, garantindo a preservação do produto tratado (DIETZ, 2014). Teve seu início da década de 50 na América (RAY et al., 1995).

Este processo pode acontecer em frações de petróleo que vão desde a faixa de nafta até gasóleos pesados e tem grande importância na produção de óleos lubrificantes de elevada quantidade e classificação de combustíveis como o diesel e o querosene de aviação. Esta

importância advém do surgimento de petróleos com altos teores de impurezas e a presença de consumidores cada vez mais exigentes no mercado (TOLEDO, MEYER e MACIEL FILHO, 2005).

Os processos podem se distinguir nas condições de operação, na configuração do reator, na carga, no tipo de catalisador e no aumento de temperatura e pressão das reações envolvidas (DIETZ, 2014).

As condições operacionais diferenciam dentro de uma ampla faixa conforme o tipo de carga e o grau do hidrotratamento. A temperatura de operação do HDT se encontra na faixa de 280° a 420°C. Entretanto, durante a operação o catalisador começa a perder sua atividade, sendo necessário o aumento da temperatura do reator para remediar a desativação e conservar as especificações do produto. A pressão requerida pode variar de 3 MPa a 21 MPa conforme as demais condições operacionais, a qualidade da matéria-prima e o objetivo do tratamento (ANCHEYTA, 2015).

As reações de hidrotratamento são geralmente designadas para processos leves cujo propósito seja a remoção de impurezas ou a saturação de olefinas sem que haja qualquer mudança na curva de destilação da alimentação (JARULLAH, 2011).

Dependendo das impurezas presentes na carga, as reações podem ser classificadas como hidrodessulfurização (HDS), hidrodeshidrogenação (HDN), hidrodeshidroxigenação (HDO), hidrodeshidrogenação (HDA), saturação de olefinas e hidrodeshidrogenação (HDM).

Froment, Depauw e Vanrysselberghe (1994) desenvolveram um modelo cinético de um reator de hidrotratamento considerando uma rede reacional envolvida, e não apenas uma única reação geral contendo os seguintes componentes sulfurados: benzotiofeno, dibenzotiofeno e dimetildibenzotiofeno.

Ancheyta e Sanchez (2001) realizaram um estudo experimental em um reator piloto de leito fixo, para avaliar o efeito do hidrotratamento na qualidade do diesel. Os experimentos mostraram que as especificações do diesel poderiam ser alcançadas através de um único estágio de tratamento da mistura e para alcançar um teor de enxofre menor que 50wppm, a temperatura aumenta entre 20 e 35 graus.

Massoth e Kim (2003) estudaram a cinética da quinolina nas condições da fase vapor. O mecanismo completo da hidrodeshidrogenação da quinolina proposto passa por onze reações distintas, algumas irreversíveis e outras não, até haver a completa remoção do nitrogênio.

Em (2004), Froment publicou a modelagem da rede reacional completa dos principais componentes sulfurados, com os devidos mecanismos reacionais e parâmetros e ainda fazendo análises de possíveis inibidores do processo.

1.2 Hidrodeshidrogenação

A hidrodeshidrogenação (HDN) é a reação onde os compostos nitrogenados são convertidos em amônia (NH₃). Os compostos nitrogenados são encontrados nas frações mais pesadas do petróleo (ANCHEYTA, 2015) e a reação ocorre simultaneamente com a HDS, porém a HDN é mais lenta resultando em um maior tempo de residência da carga no reator (REFAP, 2009).

Compostos nitrogenados presentes nas frações de destilados médios podem ser encontrados como compostos aromáticos heterocíclicos e compostos heterogêneos não heterocíclicos. Os compostos não heterocíclicos como anilinas, aminas e nitrilas são facilmente removidos e por isso recebem menor atenção (GIRGIS e GATES, 1991). Os compostos heterocíclicos são classificados em compostos básicos como a piridina e quinolina e em não básicos como indol e carbazol (KLEIN et al., 2006).

As reações são exotérmicas e irreversíveis (SILVA, 2007) e para se obter altas conversões de HDN é essencial uma pressão parcial de hidrogênio elevada garantindo um equilíbrio favorável para a hidrogenação.

1.3 Aspen Hysys

O Aspen Hysys é um software de otimização de processos gás e óleo. Este software possui inovações para modelos mais precisos, melhorando o desempenho e aprimorando a experiência do usuário (ASPENTECH).

O Hysys possui um pacote de operações destinadas ao processo de refinamento de petróleo (Petroleum Refining). O reator de HDT dentro deste pacote de operações pode ser encontrado como Hydroprocessor Bed (HBED), o qual possui um modelo cinético interno detalhado de uma unidade de hidroprocessamento. Ele é capaz de modelar reações do tipo HDS, HDN, HDA e saturação de olefinas (HYSYS HELP, 2015).

A modelagem do reator é feita através de um modelo interno chamado Apen EORXR. As reações de saturação são consideradas reversíveis e as outras classes de reações são consideradas irreversíveis. Cada classe de reação é de ordem um para o reagente primário e todas as equações das taxas de reações possuem no denominador o termo LHHW (Langmuir – Hinshelwood – Hougen – Watson) (HYSYS HELP, 2015). A Fig. 1 mostra a esquematização do HDT no Hysys.



Figura 1. Esquema do bloco HBED no Hysys

A cinética LHHW é uma das formas mais complicadas de reação utilizada para modelar catálise heterogênea e não é encontrada em nenhum dos manuais da Aspen (REACTIONS IN HYSYS).

Um grupo de componentes podem ser inseridos no HBED, entre eles podem ser encontrados compostos parafínicos, naftênicos, aromáticos, sulfurados e nitrogenados (HYSYS REFINING, 2011).

Entre os compostos sulfurados estão: Tiofeno, benzotiofeno, tetrahydrobenzotiofeno, dibenzotiofeno, tetrahidronaftabenzotiofeno, entre outros. Entre os compostos nitrogenados estão: Pirrolidina, pirrol, quinolina, fenatridina, carbazol, entre outros (HYSYS REFINING, 2011).

1.4 Métodos de estimativas de parâmetros reacionais

Geralmente são utilizados dois tipos comuns de reatores para se obter dados a partir das taxas das reações: Reatores em batelada e reatores diferenciais. Em experimentos com reatores em batelada, são medidas as variações da concentração, pressão e ou volume dos reagentes em relação ao tempo. Os dados são coletados durante a operação transiente. Em reatores diferenciais, a concentração do produto é medida diante de pequenas variações na corrente de alimentação (FOGLER, 2006). Para analisar os dados coletados, existem algumas técnicas como método diferencial, integral, meia-vida, taxas iniciais, entre outros. Neste trabalho será utilizado o método de interpolação espacial.

Métodos de interpolação espacial. A interpolação espacial é o processo capaz de gerar mapas de dados a partir de uma pequena amostra de medições, de forma que este mapa seja uma representação relativamente confiável da realidade. Uma medição é um valor que representa uma variável e uma posição (MATIAS et al., 2004). O objetivo deste método é estimar valores para regiões do espaço utilizando medições em locais próximos. Existem vários métodos de interpolação espacial, entre eles pode-se citar (FAZIO, 2013):

Método do vizinho mais próximo é um método de interpolação determinista onde o valor estimado é sempre igual à sua amostra mais próxima. É regularmente utilizada para interpolações rápidas (BOTELHO et al., 2005).

Ponderação pelo inverso da distância estima o valor desconhecido como igual à média das medições ponderadas pelo inverso da distância do ponto a ser estimado (SILVA, QUINTAS e CENTENO, 2007).

O método spline estima o valor conhecido como igual a um polinômio que utiliza apenas as medições mais próximas (LI e HEAP, 2008).

Método de Kriging estima o valor desconhecido utilizando um modelo de variação de dados em função da distância, conhecido como semivariograma (LI e HEAP, 2008).

Redes de funções de base radial estima o valor desconhecido utilizando neurônios que usam funções de ativação de base radial, como a função Gaussiana (HAYKIN, 2008).

Markov Bayes é um método que utiliza probabilidades condicionais para realizar a interpolação (SIL e SRINIVASAN, 2009).

Método Kriging. O método de Kriging foi criado por Daniel G. Krige (1951) e desenvolvida alguns anos depois por Georges Matheron (1961). Este método utiliza uma relação chamada de semivariograma (relação espacial que os dados têm entre si; variação quadrática dada uma distância) e tendência (valor médio dos dados). Com estas duas informações, o Kriging executa a interpolação por meio de uma média ponderada dos dados amostrais de forma que o erro esperado seja minimizado (FAZIO, 2013).

Através do Kriging, pode-se conhecer o erro associado à predição dos valores estimados. Este erro é analisado através da variância da estimativa. De acordo com Fazio (2013), o Kriging divide o dado (z) em duas partes: tendência (t) e ruído (s). Onde a primeira representa o valor esperado ou valor médio e a segunda representa uma parte imprevisível, cuja média é igual a zero. Como mostra a equação a seguir (CRESSIE, 1993):

$$z = s + t \quad (1)$$

O valor esperado do ruído é zero, assim, o valor esperado dos dados é igual à tendência.

$$E(z) = E(s) + E(t) = 0 + E(t) \quad (2)$$

$$E(z) = E(t) \quad (3)$$

Para realizar a interpolação, o Kriging faz uma soma ponderada dos dados amostrais:

$$z_j = \sum_i \omega_i z_i \quad (4)$$

Onde i representa os pontos amostrais, j representa os pontos com valores que precisam ser interpolados e ω representa o peso de cada dado amostral. Assim:

$$E(z_j) = E(\sum_i \omega_i z_i) \quad (5)$$

Como o Kriging é um método não viesado, o valor interpolado esperado é igual ao valor real esperado:

$$E(z_j) = \sum_i \omega_i E(z_i) \quad (6)$$

Os pesos são calculados de forma que o valor esperado do erro quadrático da interpolação seja o menor possível. A equação do erro médio quadrático é dada por:

$$\sigma^2 = E\left(\sum_i \omega_i z_i - z_j\right)^2 \quad (7)$$

Um outro conceito utilizado no Kriging é o semivariograma (γ) que representa a metade da diferença quadrática esperada entre os valores de dois pontos a e b cuja distância entre si é h, dado pela equação:

$$\gamma(h) = \frac{E(z_a - z_b)^2}{2} \quad (8)$$

Na equação original do erro (7) é possível substituir a expressão $z = t + s$. Resultando em:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= E\left(\sum_i \omega_i (t_i + s_i) - (t_j + s_j)\right)^2 = E\left(\sum_i \omega_i t_i + \sum_i \omega_i s_i - t_j - s_j\right)^2 \\ \sigma^2 &= \left(E(\sum_i \omega_i t_i) + E(\sum_i \omega_i s_i) - E(t_j) - E(s_j)\right)^2 = \left(\sum_i \omega_i E(t_i) + E(\sum_i \omega_i s_i) - E(t_j) - E(s_j)\right)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

A partir da Eq. (3), pode-se afirmar que:

$$E(z_j) = E(t_j) \quad (10)$$

$$E(z_i) = E(t_i) \quad (11)$$

$$E(t_j) = \sum_i \omega_i E(t_i) \quad (12)$$

O que significa dizer que, o valor esperado da tendência real é igual à soma ponderada do valor esperado da tendência da amostra. Então:

$$\sigma^2 = \left(E(\sum_i \omega_i s_i) - E(s_j)\right)^2 = E(\sum_i \omega_i s_i - s_j)^2 \quad (13)$$

Desta forma, se conclui que a tendência não influencia na função erro. A etapa seguinte, consiste em minimizar a função erro, desde que a restrição da tendência seja respeitada. Para esta etapa pode-se utilizar o Multiplicador de Lagrange.

A função de Lagrange é definida por:

$$\begin{aligned} \Lambda(x, \lambda) &= f(x) + \lambda g(x) \\ g(x) &= c \end{aligned} \quad (14)$$

Onde c representa uma constante, $f(x)$ representa a função a ser minimizada, $g(x)$ é a restrição e λ é uma variável extra chamada de multiplicador de lagrange. A minimização respeitando a restrição é realizada igualando a derivada a zero:

$$\nabla(f(x) + \lambda g(x)) = 0$$

$$g(x) = c \quad (15)$$

Aplicando para as equações do Kriging:

$$\nabla\left(\sigma^2 + \lambda_l \left(E(t_j) - \sum_i \omega_i E(t_i)\right)\right) = 0 \quad (16)$$

$$E(t_j) - \sum_i \omega_i E(t_i) = 0 \quad (17)$$

Onde λ_l representa o Multiplicador de Lagrange, t representa a tendência, σ^2 representa a função erro, ω representa os pesos, i representa os pontos amostrais e j representa os pontos a serem interpolados.

Dependendo de como a tendência é assumida, o método de Kriging é abordado de forma diferente. Para uma tendência igual a zero ele é chamado de Kriging Simples, se a tendência é uma constante de valor desconhecido o método pode ser chamado de Kriging Ordinário e se a tendência for um polinômio o método é chamado de Kriging Universal (CRESSIE, 1993).

Ryu et al. (2002) descreveram em seu artigo as definições, as funções de estimativa e os algoritmos de dois tipos de kriging. O modelo de estimativa empregado foi o de interpolação a partir do DACE (Design and Analysis of Computer Experiments).

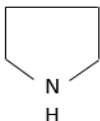
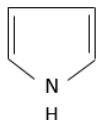
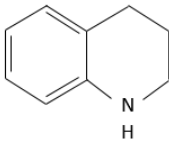
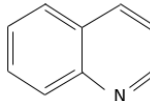
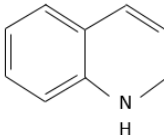
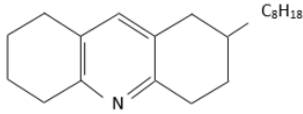
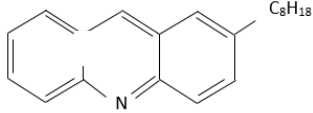
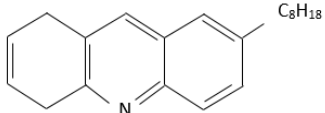
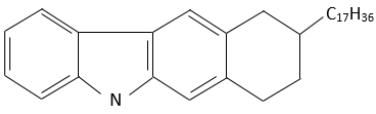
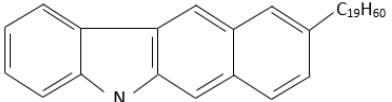
Wang, Wang e Zhao (2017) utilizaram o modelo de kriging no processo de otimização para atualizar o modelo FRF, um modelo baseado em função de resposta de frequência de aceleração. O kriging foi escolhido por ser um modelo rápido e de fácil aplicação.

2 METODOLOGIA

2.1 Definição dos componentes das reações

Muitas são as classes das reações presentes no processo de hidrotratamento: HDS, HDN, HDA, HDO, etc. Inúmeras são as publicações acerca da hidrodessulfurização, incluindo a rede reacional completa proposta por Froment (2004). Nesta dissertação serão propostas as equações das taxas para os componentes presentes na hidrogenitrogenação, e um modelo tipo Kriging para a rede reacional completa envolvida nessa classe reacional do hidrotratamento. Os compostos nitrogenados estudados serão os mesmos presentes no reator de HDT do software Hysys. A Tabela 1 mostra a nomenclatura dada pelo Hysys, a nomenclatura real, a fórmula molecular e a fórmula estrutural.

Tabela 1. Componentes nitrogenados utilizados na interpolação

Nomenclatura Hysys	Nomenclatura Real	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
LBNIT	Pirrolidina	C_4H_9N	
LNNIT	Pirrol	C_4H_5N	
MBNITN	1,2,3,4-Tetrahydroquinolina	$C_9H_{11}N$	
MBNITA	Quinolina	C_9H_7N	
MNNITA	1,2-Dihidroquinolina	C_9H_9N	
HBNITAN	--	$C_{21}H_{33}N$	
HBNITA2	--	$C_{21}H_{25}N$	
HNNITA2	--	$C_{21}H_{27}N$	
VBNITA2N	--	$C_{35}H_{55}N$	
VNNITA3	--	$C_{47}H_{73}N$	

No reator de HDT são encontradas 17 reações para compostos nitrogenados (CHANG, 2011), sendo 5 reações de hidrogenação, 5 de hidrodesnitrogenação e 7 reações de craqueamento. Como o foco deste estudo não inclui as reações de craqueamento, serão utilizadas apenas as reações de hidrogenação e hidrodesnitrogenação. A Figura 2 mostra a rede reacional completa para a hidrodesnitrogenação.

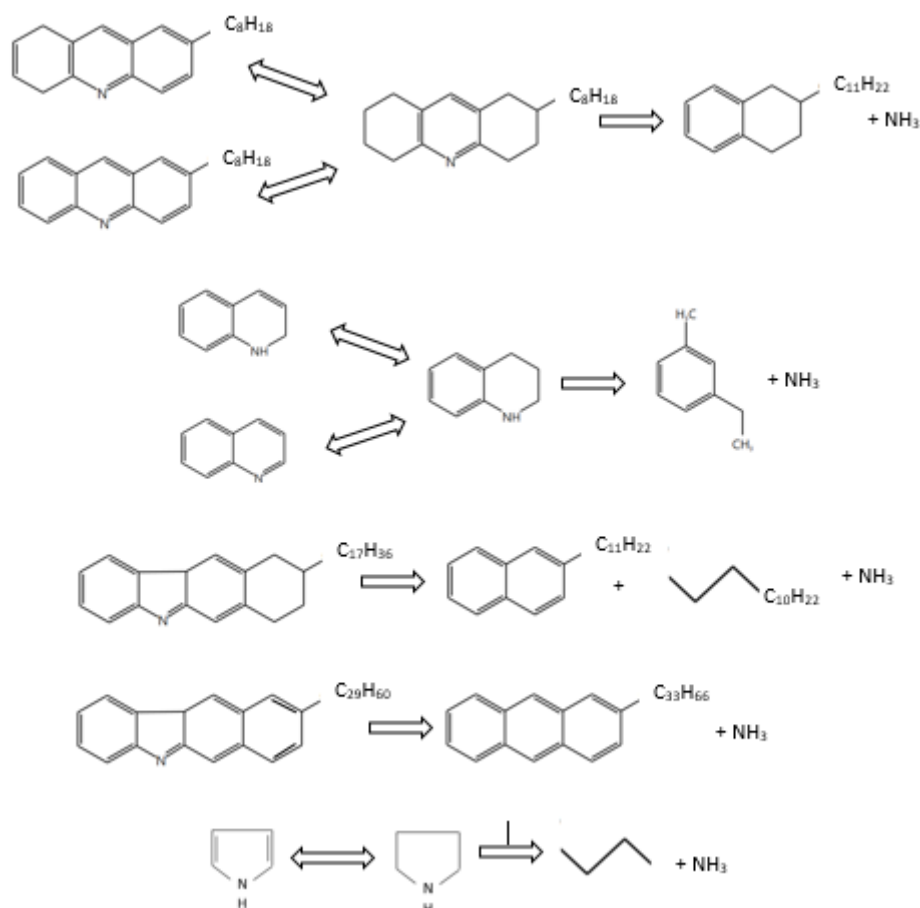


Figura 2. Rede reacional de Hidrodesnitrogenação

As reações são as seguintes:

Reação 1: $C_{21}H_{27}N + 3H_2 \rightleftharpoons C_{21}H_{33}N$

Reação 2: $C_{21}H_{25}N + 4H_2 \rightleftharpoons C_{21}H_{33}N$

Reação 3: $C_9H_9N + H_2 \rightleftharpoons C_9H_{11}N$

Reação 4: $C_9H_7N + 2H_2 \rightleftharpoons C_9H_{11}N$

Reação 5: $C_4H_5N + 2H_2 \rightleftharpoons C_4H_9N$

Reação 6: $C_{21}H_{33}N + 2H_2 \Rightarrow C_{21}H_{34} + NH_3$

Reação 7: $C_9H_{11}N + 2H_2 \Rightarrow C_9H_{12} + NH_3$

Reação 8: $C_4H_9N + 2H_2 \Rightarrow C_4H_{10} + NH_3$

Reação 9: $C_{35}H_{55}N + 4H_2 \Rightarrow C_{21}H_{30} + NH_3 + C_{14}H_{30}$

Reação 10: $C_{47}H_{73}N + 3H_2 \Rightarrow C_{47}H_{76} + NH_3$

2.2 Simulações

As simulações foram conduzidas em um reator diferencial no Hysys em uma faixa de temperatura de 300°C até 400°C divididos em sete pontos igualmente espaçados. Em cada temperatura foram realizadas simulações para diferentes arranjos de composições na corrente de entrada, um total de 2000 arranjos diferentes foram utilizados para a construção do modelo

e mais 500 pontos foram utilizados para a validação do modelo. A escolha destes arranjos foi feita a partir do método de amostragem conhecido como hipercubo latino.

Esta técnica de amostragem foi apresentada pela primeira vez em 1979 por McKay, Beckman e Conover. Ela divide o domínio de cada variável aleatória em faixas (OLSSOM, SANDEBERG e DAHLBLOM, 2003), cada faixa é amostrada uma única vez, resultando em uma distribuição esparsa dos pontos, o que garante uma cobertura homogênea do domínio das variáveis aleatórias (SANTOS, 2014).

Para a construção das amostras, foi necessário seguir alguns critérios, como a quantidade limite dos componentes presentes na mistura. As quantidades limites utilizadas são propostas por Riazi (2005). A Tabela 2 mostra os critérios de entrada para o LHS.

Tabela 2. Critérios para a construção das amostras

Componentes	Porcentagem em Massa (RIAZI, 2005)	Fração Molar
Nitrogenados	0,1 – 6	0,0003 – 0,006
H ₂ S	-----	0,0001 – 0,0008
Aromáticos	30 - 50	0,045 – 0,1125

O restante da carga foi completado com parafinas e naftênicos, as quais para a hidrodesnitrogenação são inertes pois não participam das reações e também não atuam como inibidores desta classe de reação.

2.3 Kriging

Neste trabalho foi utilizado o pacote DACE (Design and Analysis of Computer Experiment), o qual é uma toolbox do software Matlab para aproximações via método kriging para modelos computacionais.

O DACE utiliza o método do kriging ordinário, o qual assume uma média constante em todo o domínio. De acordo com Martin e Simpson (2003), a modelagem do kriging consiste em duas partes:

- Regressão linear dos dados (parte A);
- Ajuste sistemático do modelo (parte B).

Dado um conjunto de m dados com $X = [x_1, x_2, \dots, x_m]^T$ representando o vetor de dados de entrada e $Y = [y_1, y_2, \dots, y_m]^T$ representando o vetor resposta. De acordo com Sacks, Welch e Mitchell (1989), é adotado um modelo $\hat{y}$ que expressa a resposta determinística $y(x)$ para os m dados de entrada, através de um modelo de regressão F e uma função randômica estocástica.

$$\hat{y}(x) = F(\beta, l, x) + z(x) \quad (18)$$

Onde β representa os parâmetros de regressão e o $z(x)$ um processo randômico estacionário gaussiano com média nula e covariância dada pela equação a seguir:

$$E(x_1, x_2) = \sigma^2 R(\theta, x_1, x_2) \quad (19)$$

Onde σ^2 representa a variância, e R representa a função de correlação espacial com parâmetros θ a qual é responsável pelo controle da suavidade do modelo, da influência dos pontos adjacentes e da diferença na superfície de resposta.

Sejam pontos do modelo computacional:

$$X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \subset \Omega \quad (20)$$

Onde Ω representa todas as possíveis entradas do modelo que resultam em respostas, ou o domínio do modelo computacional. As respostas são dadas por:

$$Y = \{y(x_1), y(x_2), \dots, y(x_n)\} \quad (21)$$

Considera-se uma estimativa linear para as respostas:

$$\hat{y}(x) = \lambda^T(x)Y \quad (22)$$

Em qualquer ponto $x \in \Omega$. O kriging assume $\hat{y}(x)$ como uma variável randômica e encontra a melhor estimativa linear imparcial, $\lambda^T(x)Y$, que minimiza o erro quadrado médio (MSE) da estimativa:

$$MSE[\hat{y}(x)] = E[\lambda^T(x)Y - y(x)]^2 \quad (23)$$

Sujeito a uma restrição de imparcialidade:

$$E[\lambda^T(x)Y] = E[y(x)] \quad (24)$$

O kriging universal é definido como um conjunto de funções de regressão:

$$f(x) = \{f_1(x), f_2(x), \dots, f_k(x)\}^T \quad (25)$$

O kriging ordinário é um caso especial, definido como:

$$f(x) = \{1\} \quad (26)$$

A próxima etapa é definir um vetor F que seja o valor de $f(x)$ avaliado em cada um dos locais conhecidos:

$$F = \begin{bmatrix} f(x_1) \\ f(x_2) \\ \vdots \\ f(x_n) \end{bmatrix} \quad (27)$$

Será necessário construir uma matriz de correlação. A matriz R representa a matriz de correlação composta pela função de correlação espacial avaliada e cada combinação possível de pontos conhecidos:

$$R = \begin{bmatrix} R(\theta, x_1, x_1) & R(\theta, x_1, x_2) & \dots & R(\theta, x_1, x_n) \\ R(\theta, x_2, x_1) & R(\theta, x_2, x_2) & \dots & R(\theta, x_2, x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ R(\theta, x_n, x_1) & R(\theta, x_n, x_2) & \dots & R(\theta, x_n, x_n) \end{bmatrix} \quad (28)$$

Por último é preciso definir um vetor que representa a correlação entre um ponto desconhecido e todos os pontos conhecidos:

$$r(x) = \{R(\theta, x, x_1), R(\theta, x, x_2), \dots, R(\theta, x, x_n)\}^T \quad (29)$$

Se $\lambda(x)$ resolve o problema de minimização da restrição, então $\lambda^T(x)Y$ é chamado de melhor estimativa linear imparcial para $\hat{y}(x)$, a qual pode ser encontrada a partir da equação:

$$\hat{y}(x) = f^T(x)\hat{\beta} + r^T(x)R^{-1}(Y - F\hat{\beta}) \quad (30)$$

Onde $\hat{\beta}$ é conhecido como a estimativa dos mínimos quadrados generalizados.

$$\hat{\beta} = (F^T R^{-1} F)^{-1} F^T R^{-1} Y \quad (31)$$

O erro quadrado médio (MSE) da estimativa de $\hat{y}(x)$ é dado pela equação seguinte:

$$MSE[\hat{y}(x)] = \sigma^2(1 - [f^T(x) \quad r^T(x)] \begin{bmatrix} 0 & F^T \\ F & R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f(x) \\ r(x) \end{bmatrix}) \quad (32)$$

A primeira parte da Eq. (30) representa a estimativa do mínimo quadrado generalizado de um ponto $x \in \Omega$ dada a correlação da matriz R . A segunda parte arrasta a superfície de resposta pelos pontos de dados conhecidos. A elasticidade da superfície de resposta é determinada pela função de correlação espacial R . As estimativas dos pontos são retornadas exatamente iguais às observações correspondentes usadas para criar a função, realizando a interpolação dos dados conhecidos. Neste ponto, o erro quadrado médio é igual a zero porque não há incerteza nos resultados do modelo. Como a estimativa de x se afasta dos pontos conhecidos, a segunda parte da Eq. (30) se aproxima de zero, obtendo a estimativa dos mínimos quadrados generalizados.

A toolbox fornece modelos de regressão polinomial de ordem 0, 1 e 2. Para a correlação dos dados, existem diferentes formas de funções como mostrado por Lophaven, Nielsen e Sondgaard (2002): Exponencial, gaussiana, linear, esférica, cúbica, spline, etc.

Para o modelo de correlação foi utilizado a correlação de Gauss. De acordo com a correlação de Gauss, os coeficientes ótimos de θ são obtidos pela minimização da seguinte equação.

$$\min_{\theta} \{\psi(\theta) \equiv |R|^{\frac{1}{m}} \sigma^2\} \quad (33)$$

A minimização desta função é feita por um método heurístico interno do kriging.

3 RESULTADOS

Para avaliar o resultado do modelo, foi calculado o coeficiente de determinação ou o quadrado do coeficiente de correlação (R^2) e a análise de variância. As Figuras referentes ao cálculo do coeficiente de correlação e as tabelas referentes aos testes de variância, mostram os resultados obtidos pelo modelo interpolador para as dez reações.

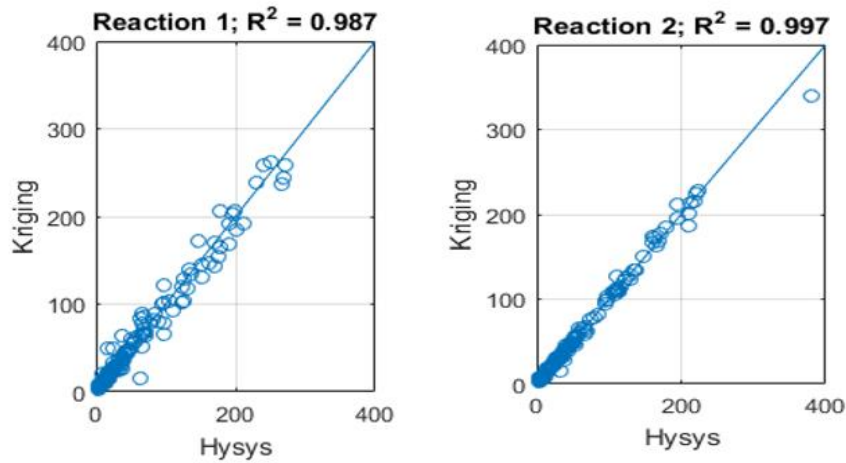
Figura 3. R^2 para as reações 1 e 2

Tabela 3. Análise de Variância para as reações 1 e 2

Kriging Reação 1					
Causas de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	Valor P
Tratamentos	2,34E+01	1	2,34E+01	0,00589	0,93887
Resíduo	1,31E+06	330	3,96E+03	---	---
Total	1,31E+06	331	---	---	---
Kriging Reação 2					
Tratamentos	3,37E+00	1	3,37E+00	0,00092	0,97586
Resíduo	1,23E+06	334	3,68E+03	---	---
Total	1,23E+06	335	---	---	---

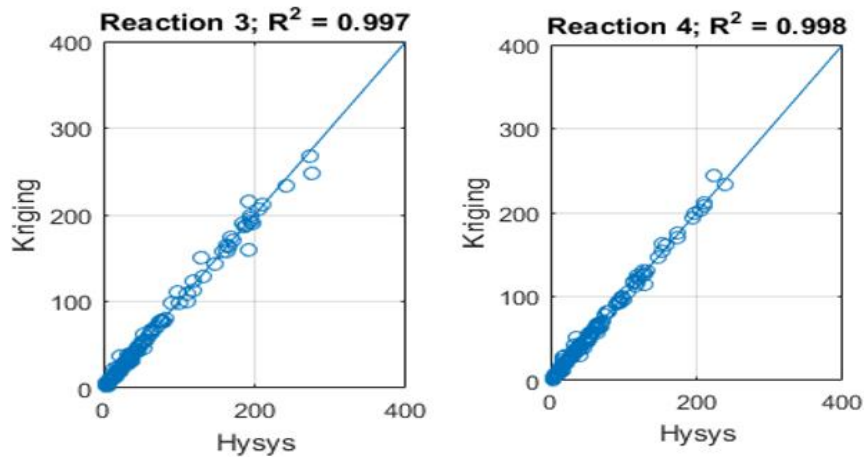
Figura 4. R^2 para as reações 3 e 4

Tabela 4. Análise de Variância para as reações 3 e 4

Kriging para a reação 3					
Causas de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	Valor P
Tratamentos	9,94E-01	1	9,94E-01	0,00028	0,98675
Resíduo	1,20E+06	334	3,60E+03	---	---
Total	1,20E+06	335	---	---	---
Kriging para a reação 4					
Tratamentos	2,17E+00	1	2,17E+00	0,00081	0,97726
Resíduo	9,14E+05	342	2,67E+03	---	---
Total	9,14E+05	343	---	---	---

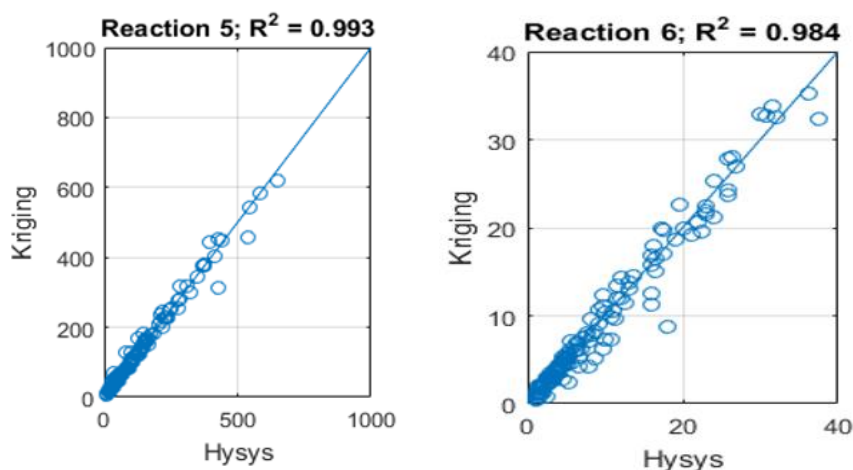
Figura 5. R^2 para as reações 5 e 6

Tabela 5. Análise de Variância para as reações 5 e 6

Kriging para a reação 5					
Causas de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	Valor P
Tratamentos	4,30E+01	1	4,30E+01	0,00292	0,95693
Resíduo	5,00E+06	340	1,47E+04	---	---
Total	5,00E+06	341	---	---	---
Kriging para a reação 6					
Tratamentos	2,24E-01	1	2,24E-01	0,00311	0,95557
Resíduo	2,22E+04	308	7,21E+01	---	---
Total	2,22E+04	309	--	---	---

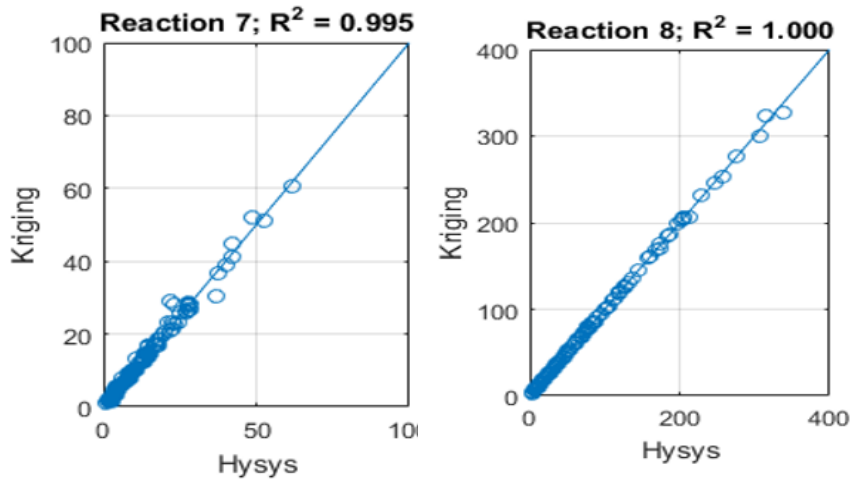
Figura 7. R^2 para as reações 7 e 8

Tabela 6. Análise de Variância para as reações 7 e 8

Kriging para a reação 7					
Causas de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	Valor P
Tratamentos	3,24E-01	1	3,24E-01	0,00269	0,9587
Resíduo	3,72E+04	308	1,21E+02	---	---
Total	3,72E+04	309	---	---	---
Kriging para a reação 8					
Tratamentos	6,90E-01	1	6,90E-01	0,00015	0,99027
Resíduo	1,59E+06	344	4,63E+03	---	---
Total	1,59E+06	345	---	---	---

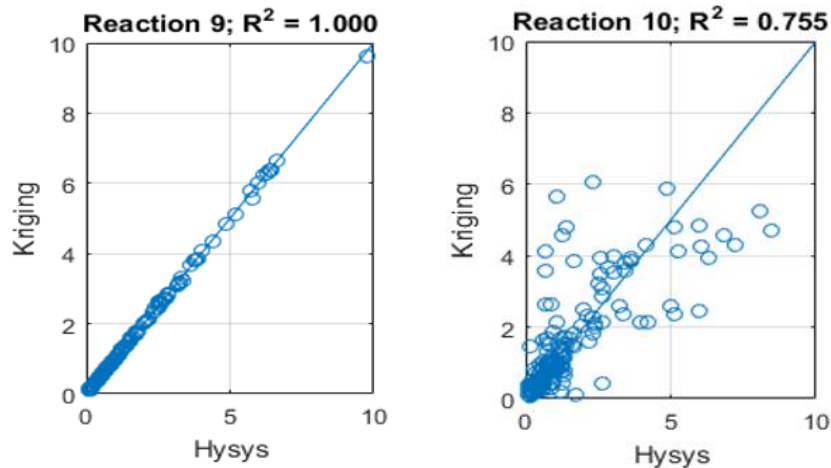
Figura 6. R^2 para as reações 9 e 10

Tabela 7. Análise de Variância para as reações 9 e 10

Kriging para a reação 9					
Causas de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	Valor P
Tratamentos	6,31E-04	1	6,31E-04	0,00024	0,98762
Resíduo	8,73E+02	334	2,61E+00	---	---
Total	8,73E+02	335	---	---	---
Kriging para a reação 10					
Tratamentos	5,33E-02	1	5,33E-02	0,0206	0,88596
Resíduo	8,38E+02	324	2,59E+00	---	---
Total	8,38E+02	325	---	---	---

A partir dos resultados, é possível observar que a modelagem feita no Kriging apresenta bons resultados quanto à aderência do modelo aos dados. Em todas as reações é possível observar um bom valor para o parâmetro R^2 , que varia entre 0,755 e 1. Para a análise de variância, observa-se que para todas as reações, a probabilidade de $F_{calculado}$ ser maior do que $F_{tabelado}$ (valor-p) foi maior do que 79%, o que garante concluir que o modelo obtido pelo Kriging é bastante consistente e pode ser aplicado em modelagens de reatores de hidrodesnitrogenação.

4 CONCLUSÃO

O modelo de interpolação do tipo Kriging se mostrou bastante eficaz para as reações de hidrodesnitrogenação, o qual foi comprovado por meio de análise estatística, onde pôde-se observar que para todas as reações, a probabilidade de $F_{calculado}$ ser maior do que $F_{tabelado}$ foi maior do que 79%. Como trabalhos futuros pode-se sugerir: Utilizar o interpolador do tipo Kriging em outras classes de reações de hidrotratamento, como: hidrodessulfurização, hidrodesoxigenação, saturação de olefinas, etc. Aplicar diferentes métodos de minimização de função para obter melhores resultados para o Kriging.

AGRADECIMENTOS

A todos os colaboradores deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ANCHEYTA, J. 2015. *Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos para o Refino de Petróleo*. 1ª. ed. Rio de Janeiro: gen.LTC.
- ANCHEYTA, J.; SÁNCHEZ, G. M. 2001. Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor. *Applied Catalysis A: general*. 207, 407-420.

- ASPENTECH. *Aspen Hysys*. Disponível em: < <http://www.aspentech.com/products/aspen-hysys/> > Acesso em: 10 de Jan. 2017.
- BOTELHO, M. F. et al. 2005. Comparação dos resultados de interpoladores “Vizinho mais próximo” e “Inverso de uma distância” no cálculo de volume a partir de dados do laser scanner. *Anais. Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. p. 731-736. Goiânia, GO.
- CHANG, A. 2011. Process Modelling of Next-Generation Liquid Fuel Production – Commercial Hydrocracking Process and Biodiesel Manufacturing. *Dissertation*. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg.
- CRESSIE, N. A. C. 1993. Statistics for Spatial Data Revised Edition. *Wiley-Interscience*. p. 928.
- DIETZ, A. C. 2014. Modelagem e simulação de reatores de Hidrotratamento (HDT) de correntes de diesel. *Dissertação*. Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas.
- FAZIO, V. S. 2013. Interpolação espacial: Uma comparação analítica entre redes RBF e Krigagem. *Dissertação*. Florianópolis, SC. Universidade Federal de Santa Catarina.
- FOGLER, H. S. 2006. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Fourth Edition.
- FROMENT, G. F. 2004. Modeling in the development of hydrotreatment processes. *Catalysis Today*. 98, 43-54.
- FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSSELBERGUE, V. 1994. Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions. *Ind. Eng. Chem.* 33, 2975-2988.
- GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. 1991. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem.* 30, 2021-2058.
- GUIMARÃES, E. M. 2006. Causas e Formas de corrosão na Unidade de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS). *Dissertação*. Belo Horizonte, MG. Universidade Federal de Minas Gerais.
- HAYKIN, S. 2008. *Neural Networks and Learning Machines*. p. 936.
- HOFF, S. 2015. Desenvolvimento de modificações em reatores de leito catalítico de planta industrial de hidrotratamento de diesel. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Porto Alegre, RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- HYSYS HELP. 2015. *Aspen Hysys Help*. V8.8.
- HYSYS REFINING. 2011. *Aspen Hysys Petroleum Refining. Unit Operations Guide*. V. 7.3.
- JARULLAH, A. T. 2011. Kinetic modeling simulation and optimal operation of trickle bed reator for hydrotreating of crude oil. *Thesis*. University of Bradford. United Kingdom.

- KLEIN, M. T. et al. 2006. Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions. *Taylor & Francis*.
- KRIGE, D. G. 1951. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa*. 52 – 139.
- LI, J.; HEAP, A. D. 2008. A Review of Spatial Interpolation Methods for Environmental Scientists. *Geoscience Australia*. p. 137.
- LOPHAVEN, S. N.; NIELSEN, H. B.; SONDERGAARD, J. 2002. Aspects of Matlab Toolbox DACE. Technical University of Denmark.
- LUCA, B. V. et al. 2006. Análise da Associação de Tecnologias Alternativas Integradas ao Hidrotratamento para a Produção de Combustíveis com Baixos Teores de Enxofre. *Dissertação*. Rio de Janeiro, RJ. Universidade Estadual do Rio de Janeiro.
- MARTIN, J. D.; SIMPSON, T. W. 2003. A study on the use of kriging models to approximate deterministic computer models. *Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference*. Chicago.
- MASSOTH, F. E.; KIM, S. C. 2003. Kinetics of the HDN of Quinoline under Vapor-Phase Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42, 1011-1022.
- MATHERON, G. 1971. The Theory of Regionalized Variables and its Applications. *Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau*. n. 5. Fontenebleau.
- MATIAS, J.M. et al. 2004. Comparison of Kriging and Neural Networks with application to the Exploitaion of a Slate Mine. *Mathematical Geology*. v.36, n.4, 464-486.
- MCKAY, M. D.; BECKMAN, R. J.; CONOVER, W. J. 1979. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. *Technometrics*. v.21, n.2, p. 239-124.
- OLSSOM, A.; SANDEBERG, G.; DAHLBLOM, O. 2003. On latin hypercube sampling for structural reliability analysis. *Structural safety*, 25, 47-68.
- RAY, C. U. et al. 1995. Mild Hydrocracking – A state of Art. *Fuel Science and Technology*. 13, 1199.
- REACTIONS IN HYSYS. Disponível em: < <http://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/hsys/reactions.html>. Acesso em 15 de Jan. 2017.
- REFAP. 2009. *HDT – Manual de operação da unidade de hidrotratamento de Diesel*. Arquivo corporativo Petrobras.
- RIAZI, M. R. 2005. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Firsto Edition.
- RYU, J. S. et al. 2002. Kriging Interpolation Methods in Geostatistics and DACE Model. *KSME International Journal*. v.16, n.5, p.619-632.

- SACKS, J.; WELCH, W. J.; MITCHELL, T. J.; WYNN, H. P. 1989. Design and Analysis of Computer Experiments. *Statistical Science*. V.4, n.4, 409-423.
- SANTOS, K, R, M. 2014. Técnicas de amostragem inteligente em simulação Monte Carlo. *Dissertação*. São Carlos. Universidade de São Paulo.
- SIL, S.; SRINIVASAN, S. 2009. Stochastic simulation of fracture strikes using seismic anisotropy induced velocity anomalies. *Exploration Geophysics*. v. 40, n. 3, p. 257.
- SILVA, R. M. C. F. 2007. Modelagem Composicional e Cinética do Hidrocrackeamento de frações de Petróleo. *Tese*. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SILVA, T. E. P. et al. 2013. *Enxofre: Um poluente em potencial na composição do óleo diesel brasileiro*. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 4. Salvador.
- SILVA, C. R.; QUINTAS, M. C. L.; CENTENO, J. A. S. 2007. Estudo do Método de Interpolação do Inverso da Distância a uma Potência. *Simpósio Brasileiro de Geomática*. p. 57-62. Presidente Prudente, SP.
- TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C. A.; MACIEL FILHO, R.; 2005. *Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento*. In: Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás, 3. Rio de Janeiro.
- WANG, J. T.; WANG, C. J.; ZHAO, J. P. 2017. Frequency response function-based model updating using Kriging model. *Mechanical Systems and Signal Processing*. 87, 218-228.