

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO  
PROPENO SOBRE HZSM5*

CRISTIANE MARTINS VELOSO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

2000

**CRISTIANE MARTINS VELOSO**

***MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO  
PROPENO SOBRE HZSM5***

*Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em  
Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba,  
em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de  
Mestre.*

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS**

**ORIENTADOR: Prof<sup>a</sup>. Dra.: MEIRY GLAUCIA FREIRE RODRIGUES**

**Prof<sup>o</sup>. Dr.: LUIZ GONZAGA SALES DE VASCONCELOS**

**Campina Grande - Paraíba**



V443m

Veloso, Cristiane Martins.

Modelagem cinética da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 / Cristiane Martins Veloso. - Campina Grande, 2000.

72 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2000.

"Orientação : Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr. Luiz Gonzaga Sales de Vasconcelos".  
Referências.

1. Modelagem Cinética. 2. Propeno - HZSM5 - Aromatização. 3. Modelo Cinético. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Vasconcelos, Luiz Gonzaga Sales de. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 544.4(043)

# MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO PROPENO SOBRE HZSM5

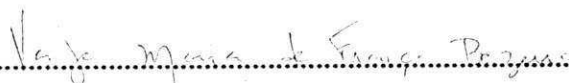
DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....06..... / .....09..... / .....2000.....



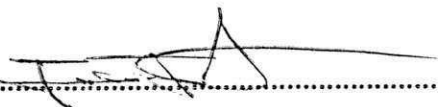
Prof. Dra. Meiry Glauca Freire Rodrigues  
ORIENTADORA



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales de Vasconcelos  
ORIENTADOR



Prof. Dra. Vauja Maria de Franca Bezerra  
EXAMINADORA EXTERNA



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves  
EXAMINADOR

Setembro 2000

*A meu filho Bernardo*  
*À minha família*  
*A todos os colegas do mestrado*  
*E a meu esposo Marco*

## AGRADECIMENTOS

Aos colegas e companheiros do mestrado que como eu passaram e continuam passando por algumas dificuldades no decorrer da realização dos seus trabalhos.

Às amigas Elba, Joelma, Fabiana e Bona sempre prontas para ajudar no que fosse preciso.

Ao meu esposo Marco pelos puxões de orelha.

Ao Prof Luis Sales Vasconcelos pela orientação e paciência no decorrer da realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Meiry pela sua orientação e compreensão durante a realização desse trabalho.

À Dona Maria José Bezerra e Maricé Pereira da Silva pelo apoio.

## RESUMO

Os hidrocarbonetos benzênicos, geralmente denominados de BTX (Benzeno, tolueno e xilenos) são muito importantes industrialmente. Esses hidrocarbonetos apresentam índices de octagem elevados, constituindo uma fração importante da gasolina. Os BTX são também compostos de base para a química orgânica.

O esquema reacional da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 é complexo, envolvendo um grande número de compostos e várias etapas de reações. Dentre as quais podemos citar a formação de oligômeros, craqueamento de oligômeros, transferência de hidrogênio, ciclização de dienos e aromatização de naftenos.

Uma ferramenta bastante utilizada atualmente para obter informações quantitativas sobre o mecanismo das reações químicas é a modelagem cinética, que permite determinar os valores dos parâmetros cinéticos a partir de um número limitado de dados experimentais.

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um modelo cinético para a aromatização do propeno sobre o catalisador HZSM5 baseado no modelo proposto por Lukyanov et al. (1994). Para tal finalidade fez-se necessário o desenvolvimento de um simulador para calcular os valores dos parâmetros cinéticos e os valores das constantes de velocidade da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 em um reator tubular, a temperaturas de 350, 400, 450 e 530°C. Os dados experimentais utilizados foram os obtidos por Rodrigues (1996) nos tempos de reação de 1, 6, 12, 24 e 72 horas.

O modelo cinético para reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 foi desenvolvido. A reação se processa quase que completamente em tempos inferiores a uma hora, portanto foi desenvolvido um modelo cinético aproximado para essa reação no intervalo entre zero e uma hora, dessa forma evitando introduzir a função desativação que tornaria o modelo mais complexo.

Os dados experimentais no tempo de reação de uma hora foram comparados com os dados simulados, apresentando uma concordância satisfatória.

Os resultados do estudo mostraram que o simulador montado para a referida reação pode ser utilizado para outras reações que não apresentem um número de constantes superior a cinco, e no máximo quatro dados de concentração em função do tempo, para evitar problemas de convergência.

## ABSTRACT

The aromatic hydrocarbons, generally denominated BTX (Benzene, toluene and xylenes) are very important industrial compounds. These hydrocarbons present high indexes of octane and constitute an important fraction of the gasoline. BTX are also important intermediates for synthesis in the organic chemistry.

The pathway of the reaction of propene aromatization over HZSM5 is complex, involving a great number of compounds and several reaction steps, as oligomer formation, oligomer cracking, transfer of hydrogen, dienes cyclization and naphthenes aromatization.

A tool quite used now for obtaintion of quantitative information about the mechanism of chemical reactions is the kinetic modelling, that allows determination of the values of the kinetic parameters starting from a limited number of experimental data.

In the present work, the development of a kinetic model is proposed for the propene aromatization over the HZSM5 catalyst, based on the model proposed by Lukyanov et al. (1994). For such purpose, it was necessary to develop a simulator in order to calculate the values of the kinetic parameters and the values of the rate constants of the propene aromatization over HZSM5 in a tubular reactor, at temperatures of 350, 400, 450 and 530°C. The experimental data used were obtained from Rodrigues (1996) at reaction times of 1, 6, 12, 24 and 72 hours.

The kinetic model for propene aromatization over HZSM5 was developed. The reaction is almost completely processed after one hour. Therefore, a kinetic model for this reaction in the interval from zero to one hour was developed, avoiding the introduction of the deactivation function that would become the model quite complex.

The experimental data were compared with the simulated ones and showed a considered satisfactory adjustment.

The results of this study showed that the simulator set up for the referred reaction can be used for other reactions which do not present a number of constant superior to five, and in the maximum four concentration data in function of the time, to avoid convergence problems.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1 - Aromatização do propano sobre HZSM5.....	04
Figura 2.3.1 – Esquema reacional da transformação do propeno sobre HZSM5.....	05
Figura 2.3.2 – Principais produtos da reação de aromatização do propeno a 530 <sup>o</sup> C.....	06
Figura 2.4.1 – Esquema reacional da transformação de olefinas leves sobre HZSM5.....	07
Figura 3.3.1 –Esquema simplificado da reação de aromatização do propeno.....	16
Figura 4.4.1- Ilustração de uma estratégia descendente.....	21
Figura 4.5.1 – Esquema para aproximação por Série de Taylor.....	23
Figura 4.6.1 – Fluxograma do programa SIMA que calcula os valores das constantes da reação de aromatização do Propeno.....	29
Figura 4.6.2– Fluxograma de funcionamento da subrotina FCN1.....	30
Figura 4.6.3 – Fluxograma da subrotina de integração.....	31
Figura 4.6.4 – Fluxograma da subrotina DASPG.....	32
Figura 5.1 – Perfil de concentração para o propeno a 350 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	35
Figura 5.2 – Perfil de concentração para os alcenos (C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> ) a 350 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	36
Figura 5.3 - Perfil de concentração para os aromáticos (C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> ) a 350 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	36
Figura 5.4 - Perfil de concentração para os alcanos (C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> ) + H <sub>2</sub> a 350 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	37
Figura 5.5 - Perfil de concentração para os alcenos (C <sub>2</sub> – C <sub>5</sub> ) a 350 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	37
Figura 5.6 – Perfil de concentração para os alcenos (C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> ) a 350, 400, 450 e 530 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	41
Figura 5.7 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcenos (C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> ) a 350 e 400 <sup>o</sup> C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	42

Figura 5.8 – Perfil de concentração para os aromáticos ( $C_6 - C_8$ ) a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	42
Figura 5.9 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos aromáticos ( $C_6 - C_8$ ) a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	43
Figura 5.10 – Perfil de concentração para os alcenos ( $C_2 - C_5$ ) a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	43
Figura 5.11 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcenos ( $C_2 - C_5$ ) a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	44
Figura 5.12 – Perfil de concentração para os alcanos ( $C_2 - C_4$ ) + $H_2$ a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	44
Figura 5.13 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcanos ( $C_2 - C_4$ ) + $H_2$ a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	45
Figura 5.14 – Perfil de concentração para o propeno a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	45
Figura 5.15 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações do propeno a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Constantes de velocidade para reação de aromatização do propeno.....	38
Tabela 5.2 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 350°C.....	38
Tabela 5.3 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 400°C.....	39
Tabela 5.4 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 450°C.....	39
Tabela 5.5 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 530°C.....	39

## SIMBOLOGIA

A	Propeno
$A_n$	Fração em peso dos aromáticos
B	Alcenos ( $C_6-C_8$ )
C	Aromáticos ( $C_6-C_8$ )
$C_A, C_B, C_C, C_D, C_E$	Concentrações em fração mássica
$C_{ex}(i)$	Concentração experimental da espécie i (fração mássica)
$C_m$	Fração em peso das parafinas
$C_n^=, C_m^=$	Fração em peso das olefinas
D	Alcanos ( $C_2-C_4$ ) + $H_2$
$D_n$	Fração em peso dos dienos
E	Alcenos ( $C_2-C_5$ )
$E_j$	Erro
$f(x)$	Função objetivo
h	Passo de integração
$K_1, K_2, K_3, K_4, K_5$	Constantes de velocidade ( $h^{-1}$ )
$K_{a1}$	Constante de adsorção de olefinas ( $bar^{-1}$ )
$K_{a2}$	Constante de adsorção de dienos ( $bar^{-1}$ )
$K_{a3}$	Constante de adsorção de olefina cíclicas ( $bar^{-1}$ )
$K_{a4}$	Constante de adsorção de diolefinas cíclicas ( $bar^{-1}$ )
$K_{a5}$	Constante de adsorção de aromáticos ( $bar^{-1}$ )
$k_{AF(m)}$	Constante de velocidade da formação de aromáticos (mol/g.bar.h)
$k_{CR(n,m)}$	Constante de velocidade de craqueamento (mol/g.h)
$k_{DC(n)}$	Constante de velocidade da ciclização de dienos (mol/g.h)
$k_{DCR(n,m)}$	Constante de velocidade do craqueamento dos dienos (mol/g.h)
$k_{DOL}$	Constante de velocidade da interação de olefinas com dienos (mol/g.bar.h)
$k_{DF(m)}$	Constante de velocidade de formação de dienos (mol/g.bar.h)

$k_{ol(n,m)}$	Constante de velocidade de oligomerização (mol/g.bar.h)
$k_{YF(m)}$	Constante de velocidade da formação de diolefinas cíclicas (mol/h.bar.h)
$P_{Cn}^+$	Pressão parcial das olefinas (bar)
$P_{Dn}$	Pressão parcial dos dienos (bar)
$P_{Xn}$	Pressão parcial das olefinas cíclicas (bar)
$P_{Yn}$	Pressão parcial das diolefinas cíclicas (bar)
$P_A$	Pressão parcial dos aromáticos (bar)
$r_{aA}$	Velocidade de adsorção dos aromáticos (mol/g.h)
$r_{Ao}$	Velocidade de transformação de A (g de A)(massa total(g))h <sup>-1</sup> (g do catalisador) <sup>-1</sup> (g de água livre) <sup>-1</sup>
$r_{aY}$	Velocidade de adsorção das diolefinas cíclicas (mol/g.h)
$r_{Co}$	Velocidade de transformação de C (g de C)(massa total(g))h <sup>-1</sup> (g do catalisador) <sup>-1</sup> (g de água livre) <sup>-1</sup>
$r_{aD}$	Velocidade de adsorção dos dienos (mol/g.h)
$r_{AF}$	Velocidade das etapas de formação de aromáticos (mol/g.h)
$r_{aol}$	Velocidade de adsorção das olefinas (mol/g.h)
$r_{aX}$	Velocidade de adsorção das olefinas cíclicas (mol/g.h)
$r_{DC}$	Velocidade das etapas de ciclitização de dienos (mol/g.h)
$r_{DF}$	Velocidade das etapas de transformação de dienos (mol/g.h)
$r_{DOL}$	Velocidade das etapas de interação de olefinas com dienos (mol/g.h)
$r_{ol}$	Velocidade das etapas de oligomerização e craqueamento de olefinas (mol/g.h)
$r_{YF}$	Velocidade das etapas de formação de olefinas cíclicas (mol/g.h)
$t$	Tempo de reação (h)
$T$	Temperatura (K)
$X_n$	Fração em peso dos alquilciclohexenos
$Y_{DAT(i)}$	Concentração calculada da espécie i (fração mássica)
$Y_n$	Fração em peso dos alquilciclohecadienos
$[Z]$	Concentração dos sítios vazios

## LETRAS GREGAS

$\tau$	Tempo de contato (g do catalisador.h)
--------	---------------------------------------

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2 MECANISMOS DAS REAÇÕES QUÍMICAS.....</b>	<b>03</b>
2.1 Considerações preliminares.....	03
2.2 Aromatização do propano.....	04
2.3 Transformação do propeno.....	05
2.4 Transformação de olefinas leves sobre HZSM5.....	06
<b>3 MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO.....</b>	<b>08</b>
3.1 Considerações preliminares.....	08
3.2 Modelo cinético para as olefinas.....	08
3.2.1 Componentes do modelo cinético.....	09
3.2.2 Esquema reacional.....	09
3.2.3 Expressões de velocidade.....	13
3.3 Modelo cinético para reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.....	14
<b>4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS.....</b>	<b>18</b>
4.1 Considerações preliminares.....	18
4.2 Dados cinéticos.....	18
4.3 Função objetivo.....	19
4.4 Métodos de otimização.....	20
4.4.1 Introdução.....	20
4.4.2 Algoritmo “Simulated Annealing”.....	21
4.4.2.1 Critério Metropolis.....	21
4.4.3 Ótimo global e ótimo local.....	22
4.5 Integração do modelo cinético.....	23
4.6 Descrição do pacote de estimativa de parâmetros.....	25

4.6.1	Introdução.....	25
4.6.2	Descrição do programa.....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>33</b>
<b>5.2</b>	<b>Modelo cinético.....</b>	<b>33</b>
<b>5.3</b>	<b>Determinação das constantes de velocidade.....</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>49</b>
	<b>APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS ENTRE 1 E 72 HORAS.....</b>	<b>51</b>
	<b>APÊNDICE B - DADOS EXPERIMENTAIS PARA TEMPOS ENTRE 1 E 24 HORAS (AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE RODRIGUES, 1996).....</b>	<b>53</b>
	<b>APÊNDICE C - PROGRAMAS UTILIZADO PARA ESTIMAR OS VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE E O PERFIL DE CONCENTRAÇÕES.....</b>	<b>55</b>

## INTRODUÇÃO

O processo industrial mais utilizado para produzir BTX (benzeno, tolueno e xilenos) é a reforma catalítica de naftas, porém tem-se pesquisado o uso de hidrocarbonetos leves, em particular gás liquefeito de petróleo (LPG), como combustível para produção de aromáticos.

Os BTX (benzeno, tolueno e xilenos) possuem várias aplicações industriais devido, principalmente, a dois fatores: (i) seu alto índice de octanagem, o que faz com que eles constituam cerca de 30% da gasolina; apesar da atual legislação antipolvente obrigar o decréscimo de sua utilização; (ii) são uma importante fonte de matéria prima para indústria petroquímica; eles representam cerca de 30% do total de 8 milhões de compostos orgânicos conhecidos (Weissermel & Arpe, 1993).

O mecanismo da transformação de olefinas leves sobre HZSM5 (zeólita caracterizada por ter uma alta porcentagem de silício) em aromáticos inclui dois estágios principais: (i) interconversão de olefinas e (ii) aromatização de olefinas (Pines, 1981). Os dois estágios são reações catalisadas com complexos ácidos via mecanismo do íon carbênio. A complexidade da reação de aromatização reside no fato de que nesses dois estágios ocorrem outras etapas de reação. A interconversão de olefinas inclui isomerização da mesma, oligomerização e craqueamento. A aromatização envolve um número de polimerização, isomerização, ciclização e etapas de transferência de hidrogênio, agrupados sobre o termo “polimerização conjunta” (Pines, 1981). Nessas etapas são formados vários compostos intermediários, o que torna muitas vezes necessário fazer o agrupamento desses compostos para reduzir a complexidade da reação.

A reação de aromatização dos alcanos leves permite produzir compostos aromáticos (principalmente benzeno, tolueno e xilenos), e hidrogênio. Essa reação é fortemente endotérmica e deve ser efetuada a temperaturas superiores a 400°C. Do ponto de vista cinético ela é lenta, e por isso se torna necessário o uso de um catalisador. Os aromáticos e hidrogênio formados são o resultado de várias reações consecutivas e paralelas (Rodrigues, 1996).



Uma maneira de se aprofundar no estudo do mecanismo da reação de aromatização de olefinas sobre HZSM5 é obter informações quantitativas das velocidades das etapas da reação de aromatização. Essas informações não estão disponíveis na literatura e não podem ser facilmente obtidas devido à complexidade da reação de aromatização. Lukyanov et al. (1994) mostrou que uma maneira de contornar essa dificuldade é o uso da modelagem cinética como ferramenta na investigação de reações complexas e como uma maneira de estimar os parâmetros cinéticos (constante de velocidade, energia de ativação e perfil de concentrações) da reação de aromatização do propeno e do etano sobre HZSM5 e GaHZSM5.

As vantagens das zeólitas sobre catalisadores convencionais são devido a grande força ácida que elas podem ter e a grande adaptabilidade para praticamente todos os tipos de catálise. A zeólita HZSM5 apresenta a propriedade de seletividade de forma graças a sua estrutura particular com cavidades intracristalinas de abertura intermediária, em relação à faujasita Y (poros grandes) e à zeólita A (poros pequenos), e possui uma excepcional estabilidade térmica e importantes propriedades catalíticas.

Esse trabalho tem os seguintes objetivos:

- ✓ Propor um modelo cinético simplificado que represente bem a reação de aromatização do propeno;
- ✓ Desenvolver um simulador para calcular os valores dos parâmetros cinéticos;
- ✓ Calcular os valores das constantes de velocidade da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 a quatro temperaturas: 350, 400, 450 e 530°C.

### MECANISMOS DAS REAÇÕES QUÍMICAS

#### 2.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Informações microscópicas importantes podem ser obtidas através de medidas macroscópicas em laboratório. Dentre essas medidas microscópicas incluem o mecanismo de reação, as constantes de velocidade que governam as etapas da reação e a energia de ativação que descreve a dependência das constantes de velocidade com a temperatura (Terry e Messina, 1998). Uma vez que estas informações são conhecidas, pode-se fazer previsões químicas sobre o perfil de concentrações em função do tempo de reação para as espécies envolvidas e como o perfil de concentrações é afetado pela temperatura. As informações macroscópicas utilizadas para prever as informações microscópicas são os perfis de concentrações em função do tempo para todas as espécies envolvidas na reação ou um subconjunto dessas espécies.

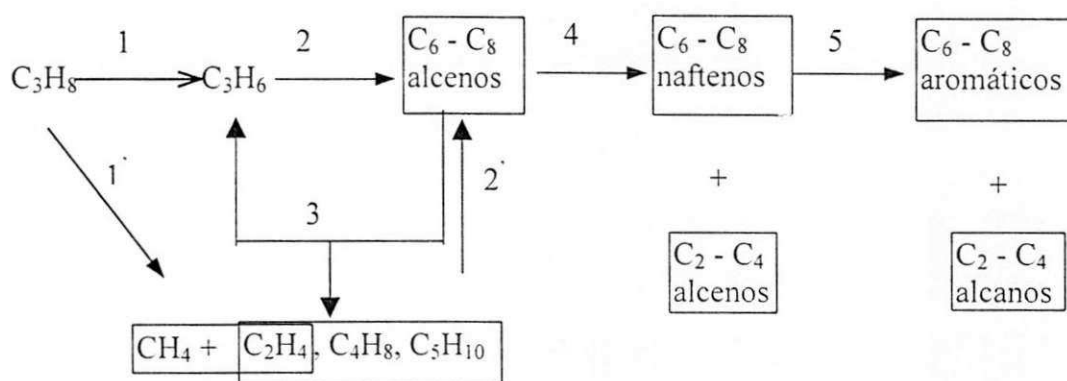
As informações microscópicas, tais como os valores das constantes de velocidade, podem ser conseguidas através da utilização da modelagem matemática e com a utilização de simuladores capazes de efetuar os cálculos necessários. Vários autores utilizaram a modelagem matemática para determinar a cinética das reações químicas, dentre esses autores pode-se citar:

- ✓ Benito et al. (1996) ⇔ Estudou a influência da desativação no processo MTG sobre ZSM5. No processo MTG metanol que é transformado em éter dimetilico, produzindo principalmente parafinas, aromáticos, cicloparafinas e olefinas  $C_6^+$ .
- ✓ Cerqueira et al. (1998) ⇔ Utilizou uma modelagem matemática simplificada para descrever o craqueamento do 1, 3, 5 triisopropilbenzeno sobre uma zeólita Y desaluminizada em três temperaturas distintas, 400, 425 e 450°C.

- ✓ Terry e Messina (1998) ⇔ Estudou um algoritmo capaz de prever as constantes de velocidade e a ordem de reação para um número limitado de dados cinéticos.
- ✓ Lukyanov et al. (1994) ⇔ Desenvolveu um modelo cinético para reação de aromatização do propeno e do eteno sobre HZSM5 e GaHZSM5.

## 2.2 – AROMATIZAÇÃO DO PROPANO

A reação de aromatização do propano já foi estudada por vários autores, dentre os quais estão: Mole et al. (1985); Bandiera & Taarit (1990); Gnep et al. (1987). O esquema reacional dessa reação já está bem definido (figura 2.2.1).



*Figura 2.2.1 - Aromatização do propano sobre HZSM5*

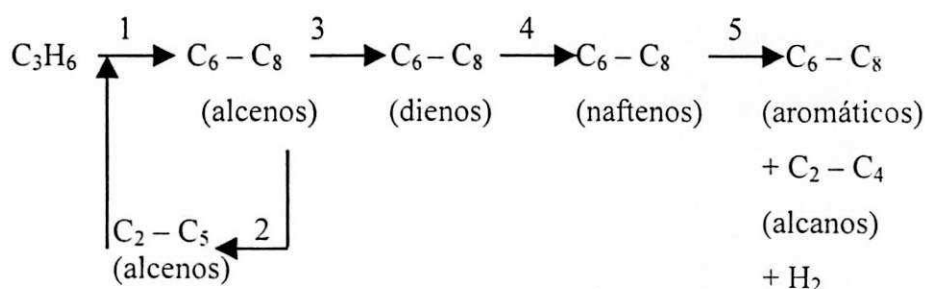
Os produtos primários dessa reação são o propeno (+ hidrogênio), metano e etileno em quantidades equimolares. Podemos observar na figura 2.2.1 as seguintes reações:

- ✓ Reação 1 – transformação do propano em propeno;
- ✓ Reação 2 - o propeno resultante da reação 1 e o etileno resultante da reação 1' sofrem uma reação de oligomerização transformando-se em alcenos ( $C_6-C_8$ );
- ✓ Reação 3 - os oligômeros resultantes da reação 1 sofrem craqueamento e transformam-se em alcenos  $C_2 - C_5$ ;
- ✓ Reação 4 - ciclização dos oligômeros;
- ✓ Reação 5 - aromatização dos alcenos ( $C_6-C_8$ );

- ✓ Reação 2' - os alcenos  $C_2 - C_5$  reagem com propeno ou etileno tornando alcenos  $C_6 - C_8$  que, como os oligômeros, podem ainda ser craqueados ou transformados em aromáticos.

### 2.3 – TRANSFORMAÇÃO DO PROPENO

Segundo Doyemet (1989) sobre as mesmas condições o propeno conduz aos mesmos produtos que o propano (figura 2.3.1) só que muito mais rapidamente (cerca de 500 vezes à  $350^\circ\text{C}$  e com uma pressão de reagente de 1 bar).



**Figura 2.3.1 – Esquema reacional da transformação do propeno sobre HZSM5**

Através da análise da figura 2.3.1 conclui-se que como na reação de aromatização do propano, o propeno (sobre sítios ácidos) forma os mesmos produtos. As etapas de reação são:

- ✓ Reação 1 – formação de oligômeros  $C_6 - C_8$ ;
- ✓ Reação 2 – craqueamento dos oligômeros em compostos  $C_2 - C_5$  olefinicos. Os referidos compostos podem se recombinar com o propeno para formar oligômeros  $C_6 - C_8$ ;
- ✓ Reação 3 - Os oligômeros sofrem reação de transferência de hidrogênio transformando-se em dienos ( $C_6 - C_8$ );
- ✓ Reação 4 – ciclização dos dienos transformando-se em naftenos;
- ✓ Reação 5 - aromatização dos naftenos, que forma além dos aromáticos, alcanos e hidrogênio.

Guisnet et al. (1992) ao realizarem a aromatização do propeno à 530°C, mostraram que o etileno, butenos e os compostos alifáticos e cíclicos C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> são os produtos primários da reação de aromatização do propeno. As distribuições dos produtos (butenos, C<sub>5</sub><sup>+</sup>, eteno e etano em porcentagens mássicas) apresentam um máximo (figura 2.3.2), mostrando que os mesmos sofrem transformações secundárias. Sendo os hidrocarbonetos aromáticos, propano e os butenos, os principais produtos dessas transformações. São formados ainda o metano e o etano em quantidade reduzida.

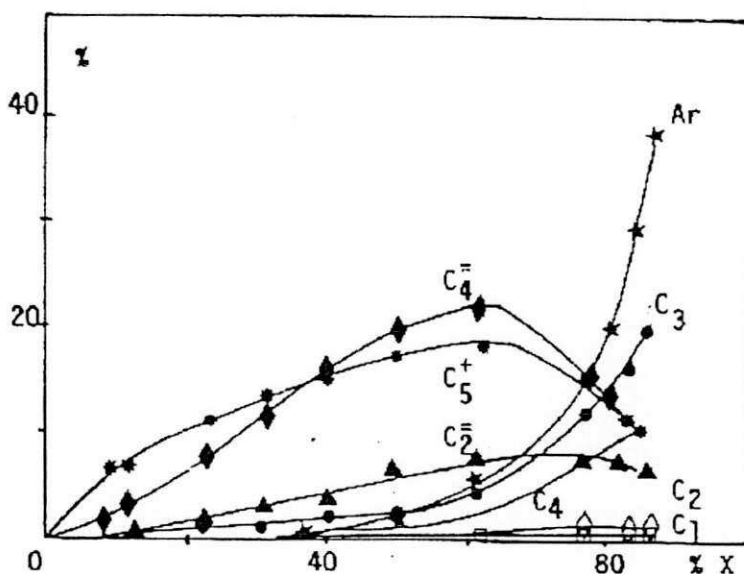
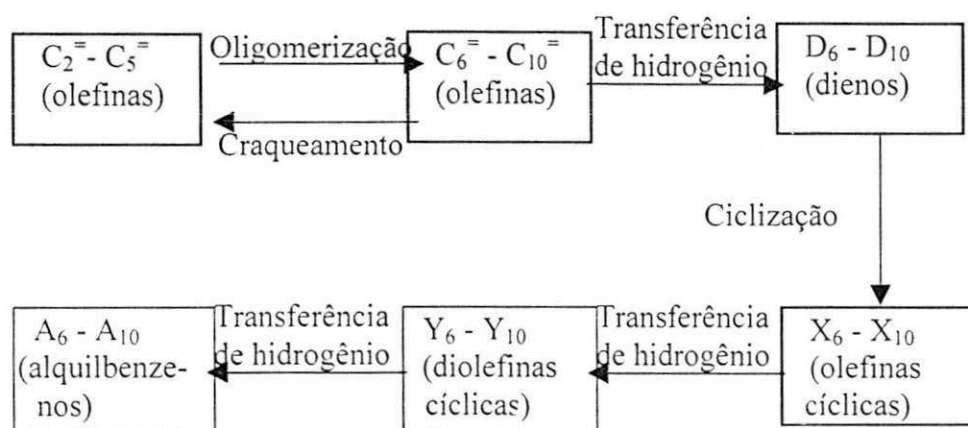


Figura 2.3.2 – Principais produtos da reação de aromatização do propeno a 530°C. (Guisnet et al., 1992)

#### 2.4 - TRANSFORMAÇÃO DE OLEFINAS LEVES SOBRE HZSM5

Segundo o mecanismo proposto por Pines (1981) e levando em consideração os resultados de estudos da aromatização de olefinas sobre HZSM5 (Gnep et al., 1987, Vedrine et al., 1980) pode-se concluir que a formação de íons carbênio olefínicos (dienos adsorvidos nos sítios ácidos protônicos) via reações de transferência de hidrogênio entre olefinas é a primeira etapa na seqüência de etapas de reação que leva a formação de aromáticos (figura 2.4.1). Uma vez formados, os íons carbênios olefínicos podem ser facilmente transformados em olefinas cíclicas e diolefinas cíclicas, de um lado, e íons carbênio, de outro lado,

resultando na formação de aromáticos. Simultaneamente à formação de aromáticos observa-se a formação de parafinas leves. Este fato é consequência do mecanismo de transferência de hidrogênio, no qual a formação de hidrocarbonetos deficientes em hidrogênio (dienos, diolefinas cíclicas e aromáticos) é balanceada pela formação de parafinas.

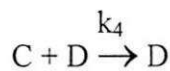
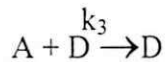
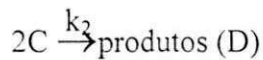
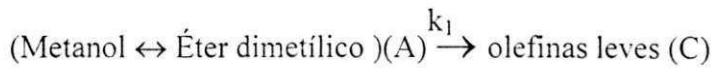


*Figura 2.4.1 – Esquema reacional da transformação de olefinas leves sobre HZSM5*

MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO

3.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

O desenvolvimento de um modelo cinético é a primeira fase no estudo dos parâmetros das reações químicas. Como dito anteriormente, vários autores estudaram a modelagem cinética como ferramenta para obter a cinética das reações químicas. Inicialmente para utilizar a modelagem eles definiram o modelo cinético representativo das reações. Dentre os autores citados estão: Lukyanov et al. (1994), Benito et al. (1996), Cerqueira et al. (1998), Terry e Messina (1996) etc.. Como exemplo, pode-se tomar o modelo desenvolvido por Benito et al. (1996) para o processo MTG:



$$r_{A0} = \frac{dX_A}{d\tau} = -k_1 X_A - k_3 X_A X_D$$

$$r_{C0} = \frac{dX_C}{d\tau} = k_1 X_A - k_2 X_C^2 - k_4 X_C X_D$$

$$X_D = 1 - X_A - X_C$$

3.2 – MODELO CINÉTICO PARA AS OLEFINAS

Sabendo que a reação de aromatização de vários compostos sobre HZSM5 procede via formação de olefinas leves (alcenos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) e sua subsequente aromatização, Lukyanov et

al. (1994) concluíram que a seqüência de etapas da aromatização de olefinas, assim como as constantes de velocidade dessas etapas seriam aproximadamente as mesmas para diferentes hidrocarbonetos (alcanos e alcenos leves). Baseado nesse fato, eles trabalharam com um modelo cinético que pudesse reunir dois critérios: (i) descrever quantitativamente os principais componentes da reação de aromatização de olefinas e (ii) formar uma base de modelos cinéticos para reação de aromatização de diferentes compostos.

### 3.2.1 - Componentes do modelo cinético

A reação de aromatização de olefinas leves é caracterizada por reações heterogêneas complexas, as quais envolvem muitas espécies reacionais que podem participar de várias etapas de reação. Devido a esse fato, não é possível considerar cada hidrocarboneto que participa da reação individualmente.

Levando isso em consideração, Lukyanov et al. (1994) fizeram um agrupamento dos isômeros de mesmo número de carbono em um componente simples, para reduzir o número de espécies reacionais. Dessa forma, foram formados 42 componentes que representam as espécies envolvidas na reação de aromatização. Foram elas: 9 olefinas  $C_2^=$  -  $C_{10}^=$ , 10 parafinas  $C_1$  -  $C_{10}$ , hidrogênio, 7 dienos  $D_4$  -  $D_{10}$ , 5 alquilciclohexenos  $X_6$  -  $X_{10}$ , 5 alquilciclohexadienos  $Y_6$  -  $Y_{10}$  e 5 alquilbenzenos  $A_6$  -  $A_{10}$ .

### 3.2.2 - Esquema reacional

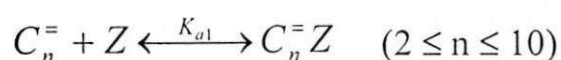
O esquema reacional utilizado por Lukyanov et al. (1994) pode ser representado pelas seguintes etapas:

#### 1 - Adsorção do hidrocarboneto nos sítios ácidos:

31 etapas de reação

5 constantes de velocidade

#### 1.1 - olefinas:





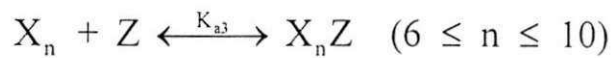
$$r_{aol} = K_{a1} P_{C_n} [Z] \quad (3.2.2.1)$$

1.2 - dienos:



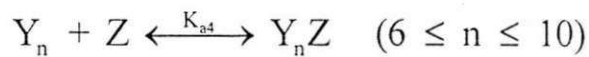
$$r_{aD} = K_{a2} P_{Dn} [Z] \quad (3.2.2.2)$$

1.3 - olefinas cíclicas:



$$r_{aX} = K_{a3} P_{Xn} [Z] \quad (3.2.2.3)$$

1.4 - dioléfinas cíclicas:



$$r_{aY} = K_{a4} P_{Yn} [Z] \quad (3.2.2.4)$$

1.5 - aromáticos:



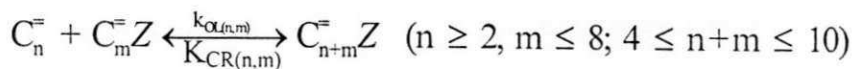
$$r_{aA} = K_{a5} P_{An} [Z] \quad (3.2.2.5)$$

2 - Oligomerização e craqueamento de olefinas:

16 etapas de reação

12 constantes de velocidade

9 componentes: olefinas  $C_2^=$  -  $C_{10}^=$



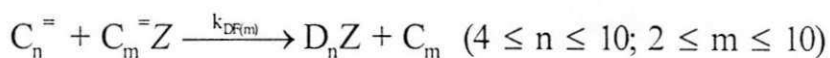
$$r_{OL} = K_{a1} k_{OL(n,m)} P_{Cn^=} P_{Cm^=} [Z] - K_{a1} k_{CR(n,m)} P_{C_{n+m}^=} [Z] \quad (3.2.2.6)$$

### 3 - Formação de dienos via transferência de hidrogênio entre olefinas e íons carbênio:

63 etapas de reação

3 constantes de velocidade

16 componentes: 7 dienos  $D_4$  -  $D_{10}$  e 9 parafinas  $C_2$  -  $C_{10}$



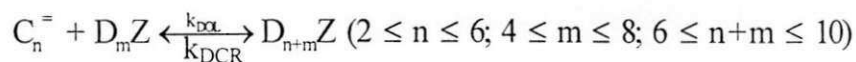
$$r_{DF} = K_{a1} k_{DF(m)} P_{Cn^=} P_{Cm^=} [Z] \quad (3.2.2.7)$$

### 4 - Interação de olefinas com dienos para formar dienos de alto peso molecular:

15 etapas de reação

2 constantes de velocidade

5 componentes: dienos  $D_6$  -  $D_{10}$



$$r_{DOL} = K_{a2} k_{DOL} P_{Cn^=} P_{Dm} [Z] - K_{a2} k_{DCR} P_{D_{n+m}} [Z] \quad (3.2.2.8)$$

### 5 - Ciclização de dienos:

5 etapas de reação

5 constantes de velocidade

5 componentes: alquilciclohexenos  $X_6 - X_{10}$



$$r_{DC} = K_{a2} k_{DC(n)} P_{Dn} [Z] \quad (3.2.2.9)$$

6 - Formação de aromáticos via transferência de hidrogênio entre olefinas cíclicas e diolefinas e íons carbênio:

90 etapas de reação

6 constantes de velocidade

19 componentes: 5 alquilciclohecadienos  $Y_6 - Y_{10}$ , 5 alquilbenzenos  $A_6 - A_{10}$  e 9 parafinas  $C_2 - C_{10}$

6.1 -



$$r_{YF} = K_{a1} k_{YF(m)} P_{Xn} P_{Cm} [Z] \quad (3.2.2.10)$$

6.2 -



$$r_{AF} = K_{a1} k_{AF(m)} P_{Yn} P_{Cm} [Z] \quad (3.2.2.11)$$

Nesse esquema, apenas anéis de seis membros foram considerados olefinas cíclicas. Isso foi feito para diminuir o número de componentes do modelo cinético.

Em concordância com estudos cinéticos anteriores das reações de olefinas sobre HZSM5 (Lukyanov e Shtal, 1991; Quann e Krambeck, 1991), as constantes de velocidade de muitas etapas de reação foram consideradas como sendo função do número de átomos de carbono nos componentes. Por exemplo: a constante de velocidade  $k_{ol(n,m)}$  depende do número de átomos de carbono em ambas moléculas olefinicas ( $C_n =$  e  $C_m =$ ) participantes das etapas de oligomerização.

O esquema reacional usado no estudo envolveu 31 etapas de reação reversíveis e 158 irreversíveis, o que levaria ao cálculo de 220 constantes de velocidade. Para solucionar esse problema, Lukyanov et al.(1994) fizeram uma aglomeração de parâmetros com as seguintes considerações: (i) as olefinas possuem a mesma reatividade em todas as etapas de reação ,exceto no craqueamento, (ii) a reatividade das ciclo olefinas e diolefinas nas etapas de transferência de hidrogênio é independente do peso molecular. Em consequência das considerações anteriores, a modelagem cinética desenvolvida envolvia o cálculo de 12 constantes de velocidade para as etapas de oligomerização e craqueamento e 16 constantes para aromatização de olefinas.

### 3.2.3 - Expressões de velocidade

Inicialmente, Lukyanov et al. (1994) fizeram duas considerações para dedução das equações de velocidade:

1. As velocidades de adsorção e desorção são superiores às velocidades de transformação dos hidrocarbonetos.
2. As constantes de adsorção são independentes do peso molecular do hidrocarboneto.

Em todas essas equações a concentração de sítios vazios é dada por:

$$[Z] = \left( 1 - \sum_{i=2}^{10} K_{a1} P_{C_i} + \sum_{i=4}^{10} K_{a2} P_{D_i} + \sum_{i=6}^{10} K_{a3} P_{N_i} + \sum_{i=6}^{10} K_{a4} P_{Y_i} + \sum_{i=6}^{10} K_{a5} P_{A_i} \right)^{-1} \quad (3.2.3.1)$$

O modelo cinético desenvolvido era formado por 42 equações que descrevem a velocidade de 42 componentes em 220 etapas de reação:

$$R_i = \sum_{s=1}^{220} \nu_{is} r_s \quad (3.2.3.2)$$

onde:  $R_i$  = velocidade de transformação do componente  $i$

$\nu_{is}$  = coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na etapa  $s$  de reação

$r_s$  = velocidade na etapa  $s$  de reação

Como os reatores utilizados em laboratório possuem uma pequena altura do leito, pode-se considerar que os mesmos apresentem comportamento semelhante ao de um reator de mistura, pois as condições operacionais são otimizadas de forma que o reator opera em regime químico (na ausência de limitações difusionais) e dessa forma se obtém uma atividade máxima do catalisador. Devido a essa consideração, utiliza-se o modelo de um reator de mistura:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i M_i \quad (1 \leq i \leq 42) \quad (3.2.3.3)$$

onde:  $C_i$  = fração em peso do componente  $i$  no reator de mistura

$t$  = tempo de reação (h)

$R_i$  = velocidade de transformação do  $i$  componente  $i$  (mol/g.h)

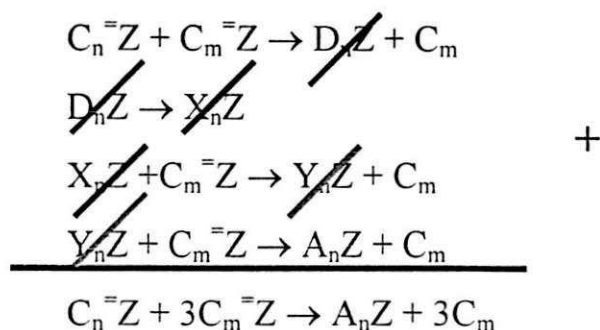
$M_i$  = peso molecular do componente  $i$  (g/mol)

### 3.3 – MODELO CINÉTICO PARA REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO PROPENO SOBRE HZSM5

Com a finalidade de determinar as equações cinéticas da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 que seriam empregadas para calcular as constantes de velocidade dessa reação, tomou-se o modelo desenvolvido por Lukyanov et al. (1994) como base de estudo. Apesar das simplificações feitas por Lukyanov et al. (1994), nas quais foram reduzidos o número de constantes e etapas de reação, ainda não era possível estimar os parâmetros cinéticos com os dados experimentais existentes, pois os mesmos não eram suficientes para a execução do ajuste. Por causa deste fator complicativo foram efetuadas algumas simplificações, as quais estão descritas abaixo:

- Um agrupamento das etapas de formação de dienos (etapa 3), ciclização de dienos (etapa 5) e formação de aromáticos (etapa 6) do modelo, as etapas são referentes ao modelo cinético da transformação do propeno sobre HZSM5 desenvolvido por Lukyanov et al. (1994). Essa simplificação foi realizada para eliminar os passos nos quais os dienos

estavam presentes, visto que não estavam disponíveis dados relativos a esse composto. Esse agrupamento foi realizado somando-se as referidas etapas da seguinte forma:



Onde:

$C_n^=$ ,  $C_m^=$ : fração em peso das olefinas

Z: sítios vazios

$D_n$ : fração em peso dos dienos

$C_m$ : fração em peso das parafinas

$X_n$ : fração em peso dos alquilciclohexenos

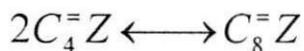
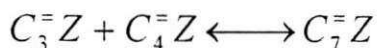
$Y_n$ : fração em peso dos alquilciclohecatdienos

$A_n$ : fração em peso dos aromáticos

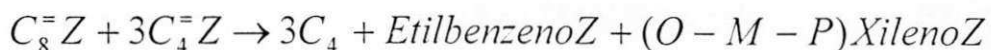
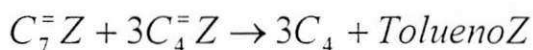
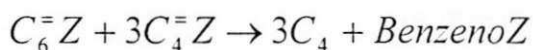
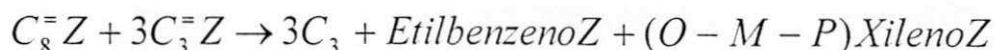
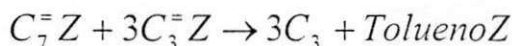
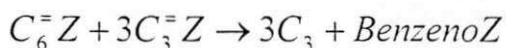
- Partindo do esquema da reação de transformação do propeno (figura 2.2.2), foi considerado apenas os alcenos e aromáticos com seis, sete e oito carbonos em sua cadeia;
- A etapa 4 da figura 2.2.2 foi eliminada, considerando os resultados obtidos por Lukyanov et al. (1994). No referido trabalho, concluiu-se que a etapa de interação dos dienos não tem influência significativa na velocidade global da reação;
- As etapas de adsorção não foram consideradas no modelo, pois no trabalho de Lukyanov et al. (1994) os mesmos concluíram que essas etapas possuem velocidades maiores que as demais.

Empregando as simplificações descritas acima, o número de etapas foi reduzido para 9, sendo 3 etapas reversíveis e 6 irreversíveis, com um total de 14 constantes e 10 compostos representativos da reação. Portanto, o modelo cinético obtido após as simplificações foi o descrito abaixo:

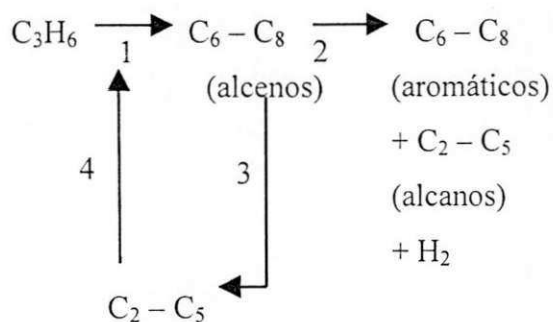
1 – Formação de alcenos  $C_6^= - C_8^=$  :



2 – Formação de aromáticos e alcanos:



No modelo cinético descrito acima estão representadas as reações de formação dos principais produtos da aromatização do propeno sobre HZSM5. Entretanto, o referido modelo ainda apresentava muitos parâmetros, dificultando dessa forma a utilização do simulador e impossibilitando a realização do cálculo dos valores das constantes de velocidade e o número de sítios ácidos (Z). Para contornar essas dificuldades não foi considerada a adsorção das espécies participantes da reação, portanto foi eliminado o cálculo do número de sítios ácidos (Z), e agrupou-se os compostos participantes da reação obtendo, dessa forma, o esquema mostrado na figura 3.3.1:



(alcenos)

*Figura 3.3.1 –Esquema simplificado da reação de aromatização do propeno*

A partir do esquema descrito acima, foi estabelecido o modelo matemático formado pelas as equações de velocidade da reação de aromatização do propeno com a finalidade de calcular os valores das constantes de velocidade dessa reação utilizando para isso um simulador em linguagem Fortran 90.



### ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

#### 4.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

No capítulo 3 foi apresentado o modelo cinético simplificado para a reação de aromatização do propeno sobre HZSM5. Para escolher o método numérico que estimasse os valores das constantes de velocidade, foi necessário pensar no modelo de forma matemática. Observa-se que o modelo é formado por um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) de primeira ordem. Esse sistema de equações diferenciais ordinárias é classificado ainda como um problema de valor inicial (PVI).

Os valores das constantes de velocidade foram encontrados através de um método numérico de otimização, que a partir de um valor inicial das constantes (geralmente 1) e com uma função objetivo, encontra os valores das constantes para os quais essa função é mínima. A função objetivo deve ser mínima pois ela é a somatória dos erros, e o que se procura são os valores das constantes para os quais os valores calculados para as concentrações são os mais próximos possível do valores experimentais.

#### 4.2 – DADOS CINÉTICOS

Utilizam-se dados de concentração dos compostos em função do tempo de reação para determinar os valores dos parâmetros cinéticos. Os dados disponíveis são os da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 obtidos por Rodrigues (1996) para reator tubular nas temperaturas de 350, 400, 450 e 530°C e os tempos de reação foram de 1, 6, 24, 30, 48, 54 e 72 horas.

A partir dos dados experimentais de Rodrigues foram construídas as curvas com a finalidade de determinar valores de concentração em intervalos de tempos de reação

menores, pois Rodrigues em seu trabalho tinha interesse de estudar a desativação do catalisador, devido à presença do coque e, portanto trabalhou com tempos de reação de até 72 horas. Como uma das metas deste trabalho foi apenas estudar a cinética da reação sem interesse na desativação, os tempos de reação utilizados nas simulações foram os dados obtidos entre 0 e 12 horas.

Devido ao fato dos tempos de reação utilizados inicialmente serem superiores a uma hora e a reação se processar quase que completamente a 1h (conversão do propeno em torno de 90%) e que a partir de uma hora observa-se a desativação do catalisador, sendo portanto necessária a utilização de uma função desativação, optou-se por obter dados entre 0 e 1 hora. Para isso foi levado em consideração o fato de que o perfil de concentrações em função do tempo de reação para o propeno apresenta um decaimento exponencial, enquanto os produtos possuem um crescimento exponencial, dessa forma foram construídas curvas para os perfis de concentração dos compostos que participam da reação, utilizando o pacote gráfico Origin versão 5.0. A partir dessas curvas foi possível obter valores para as concentrações dos compostos que participam da reação, em tempos de reação de 15, 30, e 45 minutos. Considerando que os dados obtidos através do ajuste de curvas no Origin fossem os dados experimentais foram realizadas diversas simulações para encontrar os valores das constantes de velocidade.

Terry e Messina (1998), estudaram o mecanismo de reações paralelas, reações consecutivas com etapas reversíveis e reações que envolvem um poluente ambiental, e usando o mecanismo proposto realizaram o cálculo dos valores das constantes de velocidade para essas reações. Os autores concluíram que era possível determinar as constantes de velocidade de uma reação utilizando poucos dados experimentais. Baseado no estudo desenvolvido por Terry e Messina (1998) foram feitas simulações utilizando apenas os dados experimentais de concentração apenas nos tempos de reação de 0 e 1 hora.

### **4.3 – FUNÇÃO OBJETIVO**

A otimização inicia-se pela determinação dos valores numéricos dos parâmetros do modelo matemático. Vários critérios podem ser utilizados para estimar os parâmetros de um modelo a partir de dados experimentais. Segundo Himmelblau e Edgar (1988), para cada n

pontos dados pode-se definir o erro  $E_j$  como a diferença entre o valor observado  $Y_j$ ,  $j=1, 2, \dots, p$ , e o valor encontrado através da utilização do modelo  $y_j(x)$ :

$$E_j = Y_j - y_j(x) \quad j=1, \dots, p \quad (4.3.1)$$

As variáveis independentes no vetor  $x$  podem ser diferentes variáveis ou diferentes funções da mesma variável. A soma dos erros não pode ser utilizada como função objetivo, devido ao fato de que os erros positivos e negativos se cancelam. Dessa forma uma função utilizada como função objetivo deve levar em consideração esse fato. Uma função clássica utilizada é a da soma dos erros elevados ao quadrado:

$$f = \sum_{j=1}^p E_j^2 \quad (4.3.2)$$

Quando  $f$  é minimizada leva a uma solução do problema de otimização com a determinação dos coeficientes desconhecidos. Uma outra função objetiva que muitas vezes se utiliza é:

$$f = \sum_{j=1}^p |E_j| \quad (4.3.3)$$

onde se minimiza o valor absoluto da diferença entre o valor experimental e o calculado. Com o uso dessa função evitam-se situações, onde os valores experimentais e calculados são muito pequenos, e conseqüentemente o valor do erro quadrático é baixo, conduzindo à degradação do processo de otimização.

## 4.4 – MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

### 4.4.1 – Introdução

Os métodos de otimização são utilizados para determinar os valores ótimos das variáveis que minimizam ou maximizam uma função objetivo. São utilizadas diversas técnicas de solução, a escolha da melhor técnica depende do tipo de problema que se está trabalhando, tais como programação linear (método simplex ou de pontos inteiros), programação linear inteira (planos de cortes e método “branch-and-bound”), programação não linear (método do gradiente), otimização combinatória (método da busca), etc..

#### 4.4.2 - Algoritmo “Simulated Annealing”

“Simulated annealing” é um método heurístico para encontrar soluções ótimas para problemas de otimização complexos. Esse algoritmo poderia ser mais facilmente explicado como uma extensão da simples e familiar heurística de busca local. A busca local somente requer a definição de um esquema de vizinhança e um método de avaliação do custo de uma solução particular (Neto et al.). O algoritmo busca iterativamente a vizinhança da solução corrente para obter uma solução de melhor qualidade que passará a ser a nova solução. Quando não há soluções na vizinhança corrente que melhore a qualidade da solução, o algoritmo termina em um ótimo local. Este ótimo depende da solução inicial e pode ser uma estimativa. A armadilha do ótimo local faz a busca local uma heurística pobre para muitos problemas de otimização combinatória. A figura 4.4.1 ilustra essa situação. Uma propriedade desejável de qualquer algoritmo é a habilidade de achar uma solução ótima independente do ponto de partida. Essa solução ótima, também chamada de ótimo global, é encontrada usando o critério Metropolis (Neto et al.).

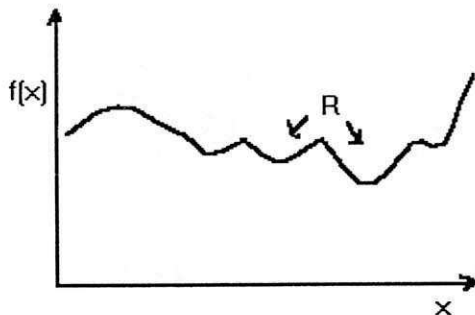


Figura 4.4.1- Ilustração de uma estratégia descendente

##### 4.4.2.1 - Critério Metropolis

Na física da matéria condensada, “annealing” (recozimento) é um processo térmico para obter estados de baixa energia em um banho quente (Neto et al.). O processo possui os seguintes passos:

- ✓ Incrementar a temperatura do banho quente para um valor máximo no qual o sólido derrete.
- ✓ Reduzir cuidadosamente a temperatura do banho quente até que as partículas se arrumem no estado de baixa energia do sólido.

Na fase líquida todas partículas do sólido arranjam-se aleatoriamente. No estado de baixa energia as partículas formam um arranjo altamente estruturado conhecido como cristal ,onde a energia do sistema é mínima. O estado fundamental do sólido é obtido somente se a temperatura máxima for suficientemente alta e o resfriamento for feito suficientemente lento. Caso contrário, o sólido é congelado em um estado meta-estável ao invés do estado fundamental.

O contrário do recozimento é um processo conhecido como têmpera, no qual a temperatura do banho quente é baixada instantaneamente. Isso resulta novamente em um estado meta-estável. O processo físico de recozimento pode ser modelado com sucesso por métodos de simulação da física da matéria condensada. Por volta de 1953, Metropolis et al. introduziram um algoritmo simples para simular a evolução de um sólido em um banho quente em equilíbrio térmico. O algoritmo introduzido por esses autores é baseado em técnicas de Monte Carlo e gera uma seqüência de estados do sólido como descrito a seguir. Dado um estado corrente  $i$  do sólido com energia  $E_i$ , então o estado subsequente  $j$  é gerado aplicando um mecanismo de perturbação, que transforma o estado corrente no próximo estado por uma pequena distorção. A energia do próximo estado é  $E_j$ . Se a diferença de energia,  $E_j - E_i$ , é menor ou igual a 0, o estado  $j$  é aceito como estado corrente. Se a diferença de energia é maior que 0, o estado  $j$  é aceito com uma certa probabilidade que é dada por:

$$\exp\left(\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right) \quad (4.4.1)$$

onde  $T$  denota a temperatura do banho quente e  $k_B$  é a *constante de Boltzmann* (Neto et al.). A regra de aceitação descrita acima é conhecida como *critério de Metrópolis* e o algoritmo que o usa é conhecido como *algoritmo de Metropolis*.

#### 4.4.3 - Ótimo global e ótimo local

Embora muitas funções objetivo possuam a propriedade da unimodalidade (apenas um ponto de mínimo ou de máximo), pode ocorrer casos em que isso não acontece. Se existe a suspeita de mais de um ótimo, deve-se dar um pequeno incremento e repetir o cálculo para localizar outro ponto ótimo. Se ao repetir o cálculo o valor for mantido, então o ótimo pode,

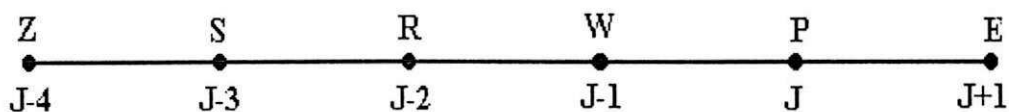
com um grau de confiança (o qual depende do número de repetições), ser considerado um ótimo global. Se, ao invés disso vários ótimos locais forem encontrados, os vários valores das funções objetivos devem ser comparados para selecionar o melhor deles.

#### 4.5 – INTEGRAÇÃO DO MODELO CINÉTICO

O método de integração numérica utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais é o “Backward Differentiation Formula” (BDF), que é o método de múltiplos pontos, pois procuram aumentar a ordem de aproximação através de informações obtidas em pontos anteriores, utilizando fórmulas de diferenças finitas retrógradas (Pinto e Lage, 1997). Os métodos BDF aproximam o valor de  $y'_{j+1}$  na forma geral de uma equação (ou sistema) algébrico diferencial, obtendo-se:

$$F(x_{j+1}, y_{j+1}, y_{j+1}^{(k)}) = 0 \quad (4.5.1)$$

onde  $y_{j+1}^{(k)}$  é uma aproximação de ordem k para  $y'_{j+1}$ , que utiliza k pontos anteriores, sendo obtida a partir de valores de  $y_i$ . A título de exemplo, a Figura 4.5.1 mostra a aproximação usando 5 pontos anteriores.



*Figura 4.5.1 – Esquema para aproximação por Série de Taylor*

As aproximações para  $y'_{j+1}$  podem ser de:

- **Primeira ordem** – obtida através da expansão em série de Taylor de P em torno do ponto E, obtendo-se:

$$y'_E = \frac{y_E - y_P}{h} \Rightarrow y'_{j+1}^{(1)} = \frac{y_{j+1} - y_j}{h} \quad (4.5.2)$$

- **Segunda ordem** – fornecida pela expansão em série de Taylor dos pontos P e W em torno do ponto E, obtendo-se:

$$y'_E = \frac{3y_E - 4y_P + y_W}{2h} \quad (4.5.3)$$

ou

$$y'_{j+1}^{(2)} = \frac{3y_{j+1} - 4y_j + y_{j-1}}{2h} \quad (4.5.4)$$

- **Terceira ordem** – determinada pela expansão em série de Taylor dos pontos R, W, e P em torno do ponto E, obtendo-se:

$$y'_E = \frac{11y_E - 18y_P + 9y_W - 2y_R}{6h} \quad (4.5.5)$$

ou

$$y'_{j+1}^{(3)} = \frac{11y_{j+1} - 18y_j + 9y_{j-1} - 2y_{j-2}}{6h} \quad (4.5.6)$$

- **Quarta ordem** – definida pela expansão em série de Taylor dos pontos S, R, W e P em torno do ponto E, obtendo-se:

$$y'_E = \frac{25y_E - 48y_P + 36y_W - 16y_R + 3y_S}{12h} \quad (4.5.7)$$

ou

$$y'_{j+1}^{(4)} = \frac{25y_{j+1} - 48y_j + 36y_{j-1} - 16y_{j-2} + 3y_{j-3}}{12h} \quad (4.5.8)$$

➤ **Quinta ordem** – fornecida pela expansão em série de Taylor dos pontos Z, S, R, W e P em torno do ponto E, obtendo-se:

$$y'_E = \frac{137y_E - 300y_P + 300y_W - 200y_R + 75y_S - 12Y_Z}{60h} \quad (4.5.9)$$

ou

$$y_{j+1}^{(5)} = \frac{137y_{j+1} - 300y_j + 300y_{j-1} - 200y_{j-2} + 75y_{j-3} - 12y_{j-4}}{60h} \quad (4.5.10)$$

## 4.6 – DESCRIÇÃO DO PACOTE DE ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

### 4.6.1 – Introdução

Com o modelo cinético simplificado representativo da reação em estudo estabelecido, o passo seguinte foi o desenvolvimento e a escolha de um ou mais métodos numéricos que pudessem ser utilizados para encontrar os valores das constantes de velocidade e dos perfis de concentração. Os métodos numéricos utilizados na resolução do modelo cinético da reação de aromatização sobre HZSM5 foram formados por um método numérico de otimização, que foi utilizado para encontrar os valores das constantes de velocidade, utilizando-se para isso dados obtidos experimentalmente, e outro método para resolução de EDO's (equações diferenciais ordinárias).

#### ✓ Método de otimização

No decorrer da realização do trabalho, dois métodos de otimização foram utilizados para tentar solucionar o problema proposto. O primeiro foi o método UNLS, que resolve um problema de mínimos quadrados não linear usando o algoritmo modificado de Levenberg-Marquart (Biblioteca Fortran). Após a realização de algumas simulações, concluiu-se que esse método não era apropriado para solucionar o problema de otimização, pois o mesmo não diferenciava entre ótimo local e ótimo global, sendo necessária a utilização de um algoritmo que fizesse essa diferenciação. Procurou-se, então, um algoritmo que escapasse do ótimo local chegando a um ótimo global. A opção, após alguns testes, foi pela utilização do algoritmo “Simulated Annealing” que segundo a revisão bibliográfica feita (tópico 4.4.2)



apresenta essa característica e durante as simulações apresentou melhores resultados que o método anterior.

#### ✓ **Método de integração**

O método de integração utilizado no simulador foi o método BDF, o qual resolve o sistema de equações diferenciais ordinárias para o modelo cinético proposto. Utilizou-se inicialmente a subrotina IVPAC, da biblioteca Fortran, que é utilizada para resolver sistema de equações ordinárias de primeira ordem. Como o simulador estava apresentando alguns erros (convergência, “overflow”) devido à utilização dessa subrotina, foi testada outra subrotina, também da biblioteca Fortran, a DASPG que resolve um sistema de equações diferencial-algébrico. Como a subrotina DASPG é mais completa que a IVPAC e o modelo cinético apresenta equação algébrica, foram obtidos melhores resultados com a utilização desse método.

#### **4.6.2 – Descrição do programa**

Os valores das constantes de velocidade para a reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 foram determinados pelo programa SIMA que utiliza uma seqüência de subrotinas para otimização e integração das funções do modelo. O programa SIMA tem como função resolver problemas de otimização utilizando o algoritmo “Simulated Annealing”.

O programa SIMA utiliza uma seqüência de subrotinas para entrada de dados, definição de variáveis, otimização e integração de funções. Ele é um método de otimização global que distingue entre diferentes ótimos locais. Partindo de um ponto inicial, o algoritmo toma um passo e a função é avaliada. Quando a função é minimizada, um passo menor é aceito e o processo repete esse novo ponto. Um passo maior pode ser aceito. Deste modo, ele pode escapar do ótimo local. Essa decisão é tomada baseada no critério *Metropolis*. Como o processo de otimização prossegue, o tamanho do passo diminui e o algoritmo fecha no ótimo global.

O programa principal é utilizado para:

- ✓ Definição das variáveis que são utilizadas para armazenar os valores das concentrações, constantes de velocidade etc.;
- ✓ Atribuição dos valores iniciais para: a) RT – Fator de redução da temperatura, b) T – valor inicial da temperatura, c) LB – O menor valor que a variável pode

assumir, d) UB – O maior valor que a variável pode assumir. Para todas as simulações utilizaram-se os valores de 0,66 para RT, 10 para T e para todas as constantes LB foi igual a 0. Os valores de UB foram escolhidos baseados na convergência dos resultados. Algumas vezes, quando se atribuía um valor inadequado para UB, os valores das constantes se igualavam a esse valor e o programa não mais otimizava os resultados. A escolha dos valores de RT e T foi baseado no fato de que ao serem testados outros valores para esses parâmetros, verificou-se que os resultados não se alteravam, aumentando apenas o tempo de processamento do simulador;

- ✓ Especificação da tolerância e número máximo de funções a serem minimizadas.

Após a configuração do sistema é chamada a subrotina SA de otimização, que por sua vez chama internamente a subrotina FCN1, onde são definidos os valores experimentais das concentrações e calculado o valor da função objetivo  $f(x)$ , definida como:

$$f(x) = |Cex(i) - YDAT(i)| \quad (4.6.1)$$

onde:  $Cex(i)$  = concentração experimental da espécie  $i$ ;

$YDAT(i)$  = concentração calculada da espécie  $i$ .

Os valores de YDAT são obtidos na subrotina de integração DERIF que é chamada internamente pela subrotina FCN1. Se  $f(x)$  for um mínimo global, o processo termina, caso contrário, prossegue até que se encontre um mínimo global ou que o critério de número máximo de iterações seja alcançado. A Figura 4.6.1 mostra as principais etapas utilizadas para cálculo os valores das constantes de velocidade. A subrotina FCN1, como dito anteriormente, avalia a função objetivo, para isso inicialmente recebe os valores das constantes, calculados pela subrotina SA, e com esses valores chama a subrotina DERIF; essa retorna com os valores das concentrações que são utilizados para calcular o valor da função objetivo (Figura 4.6.2). Os valores das concentrações são calculados utilizando os valores das constantes provenientes da subrotina de otimização.

A subrotina de integração, DERIF, é utilizada primeiro no programa SIMA e depois a mesma subrotina é utilizada no programa para calcular os valores dos perfis de concentração das espécies participantes da reação em tempos compreendidos no intervalo de 0 e 1 hora,

(15, 30, e 45 minutos). O programa PERFIL realiza o cálculo do perfil de concentrações utilizando os valores calculados para as constantes. Inicialmente, para um tempo zero é atribuído um valor inicial para as concentrações (veja Figura 4.6.3). Após um incremento no tempo são calculados, através da subrotina DASPG, novos valores para as concentrações nesse tempo. E esse processo prossegue até que o tempo final seja atingido (1 hora). A subrotina DASPG determina uma solução aproximada de um sistema de equações diferenciais algébricas, com determinados dados iniciais para  $Y$  e  $Y'$ . A subrotina utiliza as fórmulas de BDF (descritas anteriormente), destinadas a sistemas de EDO's rígidas, e tenta manter o erro global proporcional à tolerância especificada para o usuário. Os principais dados de entrada são os valores das constantes calculados pelo programa SIMA. Na Figura 4.6.4 está representado o fluxograma de funcionamento dessa subrotina. Inicialmente, calculam-se os valores das velocidades de reação e os valores da jacobina, isto é, os valores das derivadas parciais das equações diferenciais que formam o modelo cinético dessas equações. Em seguida, é calculada a concentração de cada composto (YPRIME) retornando esse valor para o programa principal.

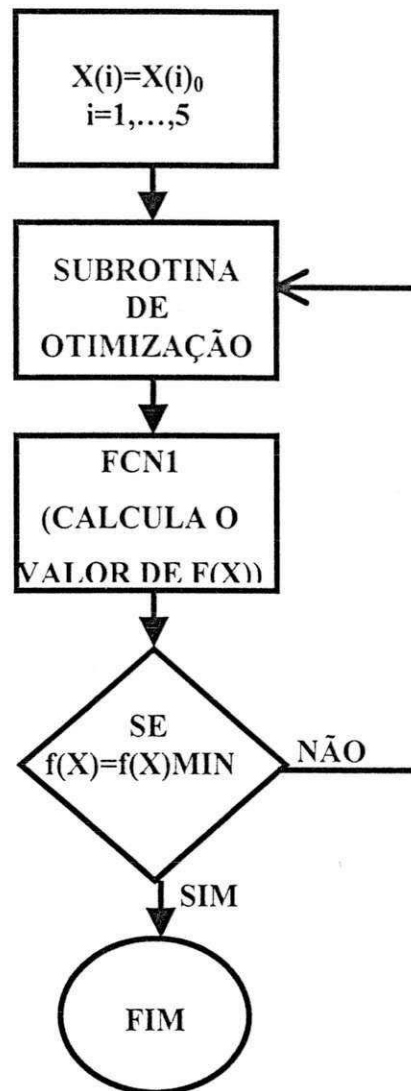
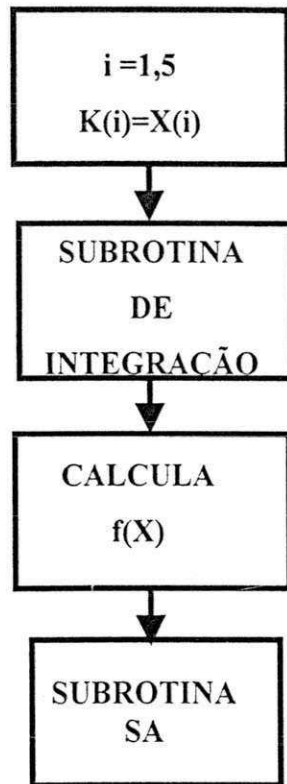


Figura 4.6.1 – Fluxograma do programa SIMA que calcula os valores das constantes da reação de aromatização do propeno.



*Figura 4.6.2– Fluxograma de funcionamento da subrotina FCNI*

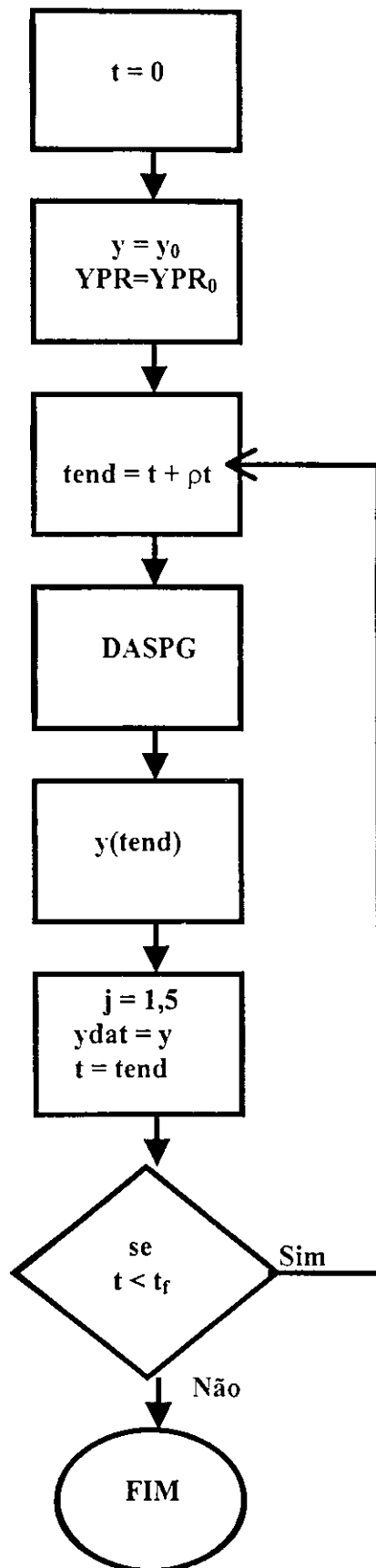
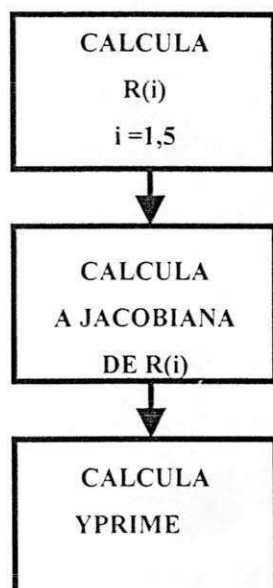


Figura 4.6.3 – Fluxograma da subrotina de integração



*Figura 4.6.4 – Fluxograma da subrotina DASP*

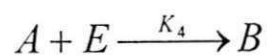
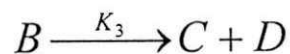
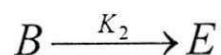
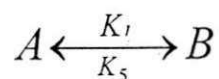
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 – INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo cinético para reação de aromatização do propeno sobre HZSM5. Para isso foram feitas algumas simplificações nos modelos existentes e foi construído um simulador capaz de determinar os valores das constantes de velocidade para essa reação. Neste capítulo, serão descritos os resultados obtidos no decorrer da realização do trabalho e através da análise desses resultados será possível fazer algumas considerações sobre o modelo proposto para a reação de aromatização do propeno a 350, 400, 450 e 530°C sobre HZSM5. Os dados experimentais usados foram os obtidos por Rodrigues (1996) para a reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 em reator tubular.

### 5.2 – MODELO CINÉTICO

Com as simplificações feitas e o esquema reacional estabelecido (descrito no capítulo de modelo cinético item 3.3 e na figura 3.3.1), o esquema cinético e as equações de velocidade usadas no simulador foram:





$$\frac{dC_A}{dt} = -(K_1 C_A + k_4 C_A C_E) + k_5 C_B \quad (5.2.1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_B + K_4 C_A C_E - K_3 C_B - k_5 C_B \quad (5.2.2)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = K_2 C_B - K_4 C_A C_E \quad (5.2.3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = K_3 C_B \quad (5.2.4)$$

$$C_D = 1 - (C_A + C_B + C_C + C_E) \quad (5.2.5)$$

onde: A: propeno

B: alcenos (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)

C: aromáticos (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)

D: alcanos (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>

E: alcenos (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>: constantes de velocidade.

C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub>, C<sub>E</sub>: concentrações em fração mássica.

As equações do modelo, constituídas por um conjunto de equações algébrico diferencial, foram integradas usando o método BDF (“Backward Differentiation Formula”) e as constantes calculadas através do algoritmo “Simulated Annealing”.

### 5.3 – DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

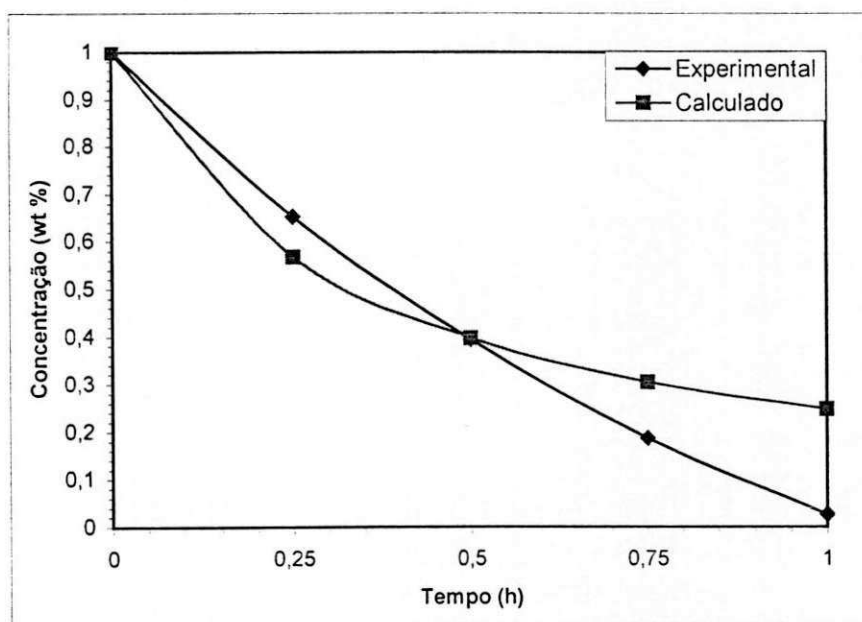
Na primeira fase da realização do trabalho, como foi descrito anteriormente na metodologia de estimativa de parâmetros, tentou-se fazer simulações utilizando os dados obtidos experimentalmente para tempos de reação superiores a uma hora. Após algumas simulações e analisando mais cuidadosamente os dados experimentais disponíveis (Apêndice A), chegou-se à conclusão de que não seria possível estabelecer um modelo cinético para reação usando esses dados devido a dois fatos:

1. Ao final de uma hora de reação, praticamente todo o propeno foi consumido, o que significa dizer que a reação está praticamente completa.
2. Para tempos superiores a uma hora, observa-se a presença do coque, tornando necessário introduzir uma função desativação para o catalisador, o que tornaria o modelo mais complexo.

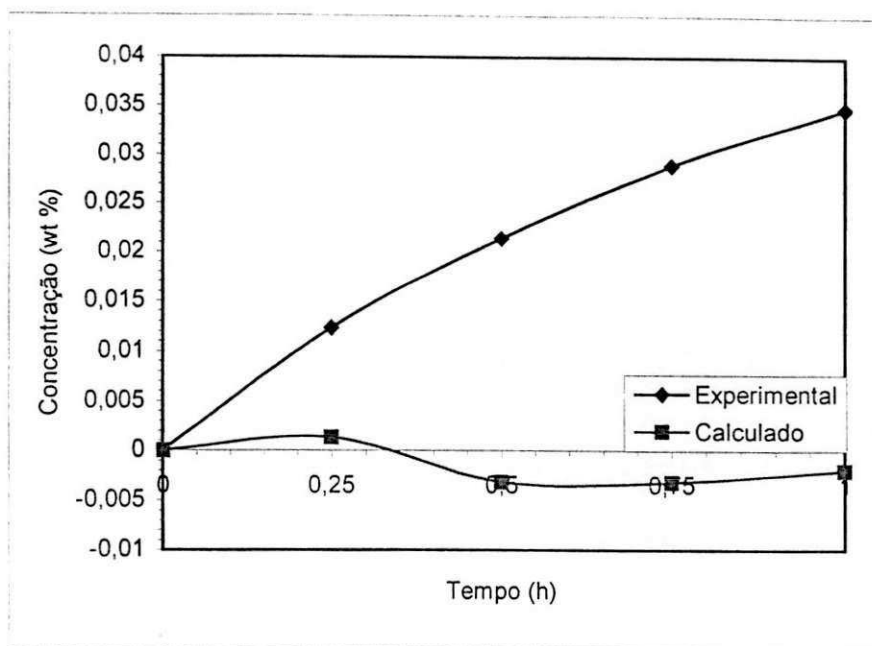
Considerando esses fatos, decidiu-se estudar a cinética para tempos de reação inferiores a uma hora como forma de facilitar a realização do trabalho.

As simulações foram realizadas em tempos de reação inferiores a uma hora. Para tanto foram utilizados os valores da concentração em função do tempo obtidos através de um ajuste de curvas realizado no pacote gráfico Origin (versão 5.0), para os dados experimentais da reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 a 350°C obtidos por Rodrigues (1996).

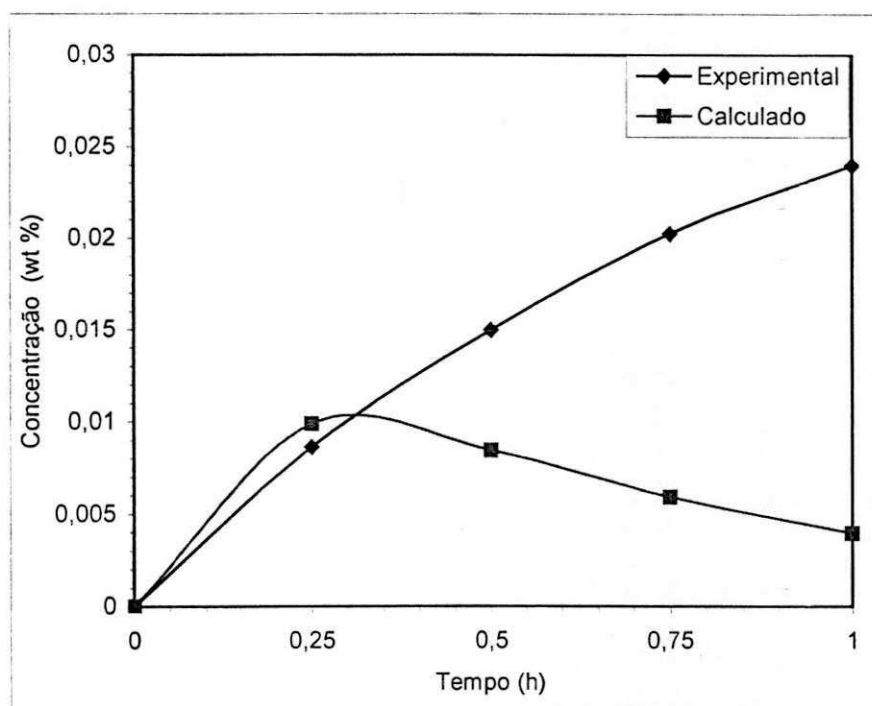
Analisando as curvas das Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, verifica-se que os dados calculados estão em concordância com os dados experimentais somente para o propeno e os alcanos, nos outros casos, principalmente para os alcenos  $C_6 - C_8$  ocorre um erro elevado entre os dados calculados e os experimentais. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o ajuste feito pelo Origin não levou em consideração as transformações secundárias sofridas por alguns compostos e também pelo fato de que o simulador trabalha melhor com um número de dados inferior a cinco.



**Figura 5.1 – Perfil de concentração para o propeno a 350°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.**



*Figura 5.2 – Perfil de concentração para os alcenos (C<sub>6</sub> –C<sub>8</sub>) a 350°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.*



*Figura 5.3 - Perfil de concentração para os aromáticos (C<sub>6</sub> –C<sub>8</sub>) a 350°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.*

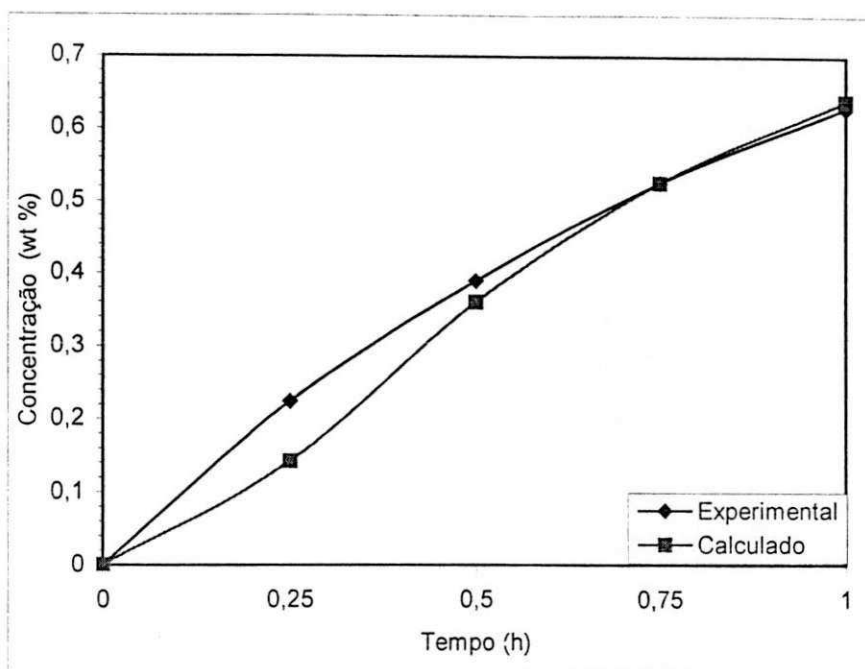


Figura 5.4 - Perfil de concentração para os alcanos (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub> a 350°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

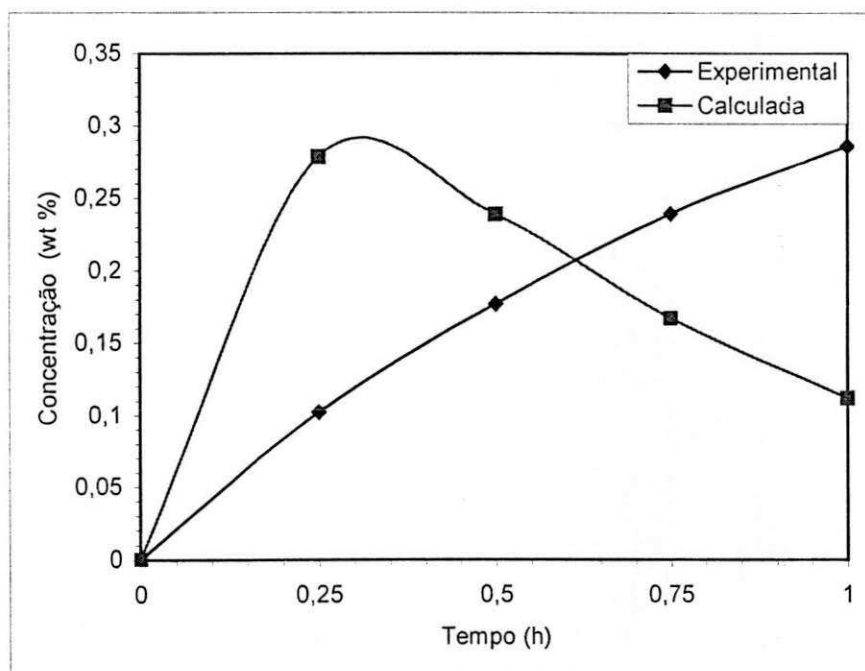


Figura 5.5 - Perfil de concentração para os alcenos (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) a 350°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

Como não foi possível minimizar o erro entre os valores calculados e experimentais, optou-se por outra abordagem do problema. Nessa nova abordagem, as simulações para encontrar os valores das constantes cinéticas foram realizadas para quatro temperaturas, 350, 400, 450 e 530°C, utilizando os dados experimentais obtidos por Rodrigues (1996) para a reação de aromatização do propeno sobre HZSM5, realizada em reator tubular para tempos de reação de zero e 1 hora. Na Tabela 5.1 são encontrados os resultados dos valores das constantes de velocidade para a reação de aromatização do propeno sobre o catalisador HZSM5.

**Tabela 5.1 – Constantes de velocidade para reação de aromatização do propeno**

T °C	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub>
350	2,317	1,376	1,300	9,082	0,085
400	1,823	0,751	2,115	22,000	1,1x10 <sup>-5</sup>
450	1,614	0,684	2,9191	23,993	0,612
530	1,495	0,7842	3,4998	12,373	0,9993

Para atingir os valores dessas constantes foi utilizada uma função objetivo que calculava o erro absoluto entre o valor da concentração estimado pelo simulador e o experimental.

Nas tabelas 5.2 a 5.5 são mostrados os valores das concentrações (em fração mássica) durante o tempo de reação de uma hora a 350, 400, 450 e 530°C.

**Tabela 5.2 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 350°C**

Composto	Experimental	Calculado	Erro absoluto	Erro relativo
Propeno	0,0258	0,0294	0,0036	0,1395
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0,0347	0,0312	0,0035	0,1009
Aromáticos	0,0240	0,0241	0,0001	0,0042
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	0,6296	0,6296	0,00	0,00
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	0,2858	0,2857	0,0001	0,0003

Tabela 5.3 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 400°C

Composto	Experimental	Calculado	Erro absoluto	Erro relativo
Propeno	0,0179	0,0293	0,0114	0,6369
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0,0416	0,0416	0,00	0,00
Aromáticos	0,0819	0,0819	0,00	0,00
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	0,7161	0,7070	0,0091	0,0127
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	0,1401	0,1401	0,00	0,00

Tabela 5.4 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 450°C

Composto	Experimental	Calculado	Erro absoluto	Erro relativo
Propeno	0,0304	0,0439	0,0135	0,4441
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0,0103	0,0097	0,0006	0,0582
Aromáticos	0,1480	0,1473	0,0007	0,0047
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	0,7092	0,6883	0,0209	0,0295
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	0,0877	0,1108	0,0231	0,2633

Tabela 5.5 – Comparação entre os valores de concentrações experimentais e calculados para os compostos. Reação de aromatização do propeno a 530°C

Composto	Experimental	Calculado	Erro absoluto	Erro relativo
Propeno	0,0930	0,1313	0,0383	0,4183
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0,0090	0,0095	0,0005	0,0555
Aromáticos	0,3129	0,3134	0,0005	0,0016
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	0,4061	0,4047	0,0014	0,0034
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	0,1407	0,1407	0,00	0,00

Analisando os valores apresentados nas tabelas, observa-se que existe uma boa concordância entre os dados calculados de concentrações e os experimentais. Esse fato não é verdadeiro apenas para o propeno. Esse comportamento pode ser explicado porque a

concentração do referido composto diminui rapidamente, tornando difícil a simulação e conseqüentemente o ajuste.

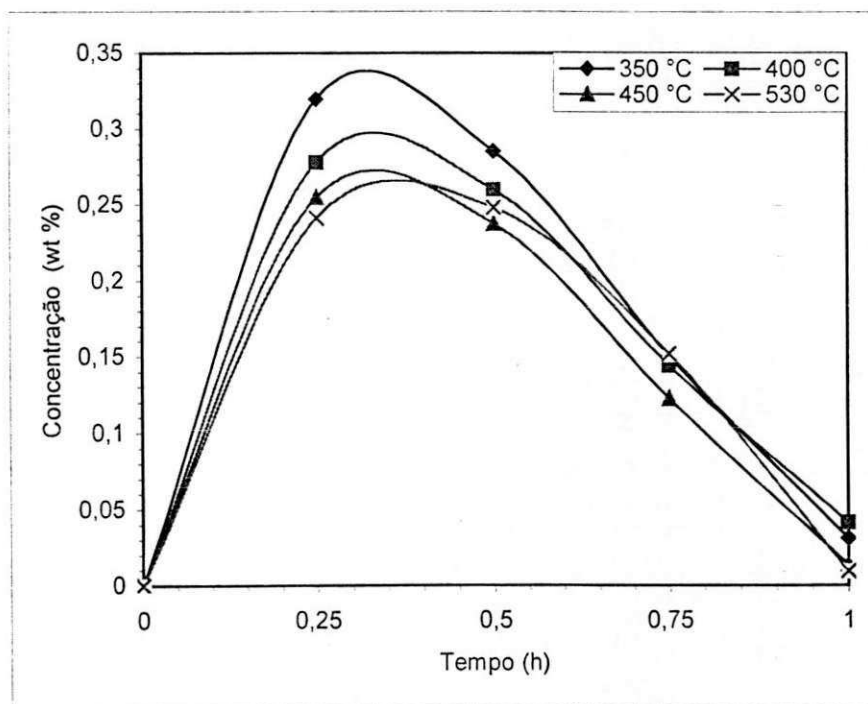
É possível verificar que o erro é menor para os aromáticos nas quatro temperaturas, enquanto que para os alcenos ( $C_2-C_5$ ) esse fato é verdadeiro para 350, 400 e 530°C. Verifica-se também que foi a 400°C que um melhor concordância entre os dados foi alcançado, excetuando o propeno.

De posse dos valores das constantes cinéticas, diversas simulações utilizando o modelo cinético foram realizadas com o programa PERFIL, originando os dados mostrados nas curvas dos gráficos que seguem, os quais mostram o perfil de concentrações (em frações mássicas), para os compostos representativos da reação nas temperaturas de 350, 400, 450 e 530°C e nos tempos de reação de 0 a 1 hora. Foram construídas curvas comparativas entre o comportamento dos perfis de concentração para tempos superiores a uma hora para temperaturas de 350 e 530°C, visto que os dados para as outras temperaturas para tempos de reação superiores a uma hora foram insuficientes (Apêndice A).

Através de uma análise do comportamento dos perfis de concentração, pode-se fazer uma comparação com os perfis obtidos para um modelo mais geral realizado experimentalmente por Guisnet et al. (1992) e Rodrigues (1996). No estudo realizado por Guisnet et al. (1992), os mesmos comprovam que os alcenos  $C_6-C_8$  (representados por  $C_5^+$  na Figura 2.3.2) são produtos primários da reação e sofrem transformações secundárias como pode ser evidenciado na Figura 5.6. O pico encontrado na curva para o perfil de concentração do alcenos é justificado também pelo esquema simplificado para reação de aromatização do propeno (Figura 3.3.1), onde é observado que esses são compostos intermediários e não produtos da reação. A Figura 5.8 representa o resultado dos perfis de concentração dos aromáticos e pode-se verificar que entre 0,75 e 1 h tem-se um máximo e após esse intervalo de tempo ocorre uma tendência de queda na concentração. Isso concorda com os resultados experimentais descritos por Rodrigues (1996) (Apêndice A), onde a concentração desses compostos tende a cair com o aumento do tempo de reação. Em relação ao perfil de concentrações dos alcenos  $C_2-C_5$  (Figura 5.10) tem-se uma concordância com os dados experimentais, pois é a 350 °C que ocorre uma maior produção desses compostos, reduzindo em temperaturas maiores, onde ocorre uma maior produção de aromáticos. Considerando que foi realizado um agrupamento do etano, propano, butano e pentano, observa-se na Figura 5.12 uma concordância com os dados experimentais de Rodrigues e Guisnet et al., onde as concentrações desses compostos crescem entre 0 e 1h e depois

apresentam uma diminuição para um intervalo maior de tempo. Em relação ao comportamento do propeno, o que se observa, apesar do erro encontrado, é uma tendência de decaimento exponencial acentuada com o tempo (Figura 5.14), o que está em concordância com os estudos realizados por Rodrigues (1996) nesse intervalo de tempo.

Uma análise dos gráficos comparativos mostra que, para uma hora, apenas os aromáticos apresentam um erro acentuado para temperatura de 350°C. O comportamento a partir do tempo de reação de uma hora para o perfil de concentrações dos aromáticos (Figura 5.9) mostra que a tendência de decaimento é mantida. Para os alcenos (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), observa-se um erro acentuado para a temperatura de 350°C no tempo de reação de uma hora e que a tendência de decaimento da concentração é mantida (Figura 5.11). A concentração dos alcanos (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub> sofre uma pequena queda a 400°C permanecendo praticamente constante, e a 350°C ocorre um pequeno crescimento (figura 5.13). Observa-se na Figura 5.15 que a concentração do propeno tende a um aumento devido à desativação do catalisador, o que é válido também para os alcenos (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) (Figura 5.7). Maiores comparações não podem ser feitas, pois a partir do tempo de reação de uma hora ocorre a desativação do catalisador e a reação praticamente já esta completa.



**Figura 5.6 – Perfil de concentração para os alcenos (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.**



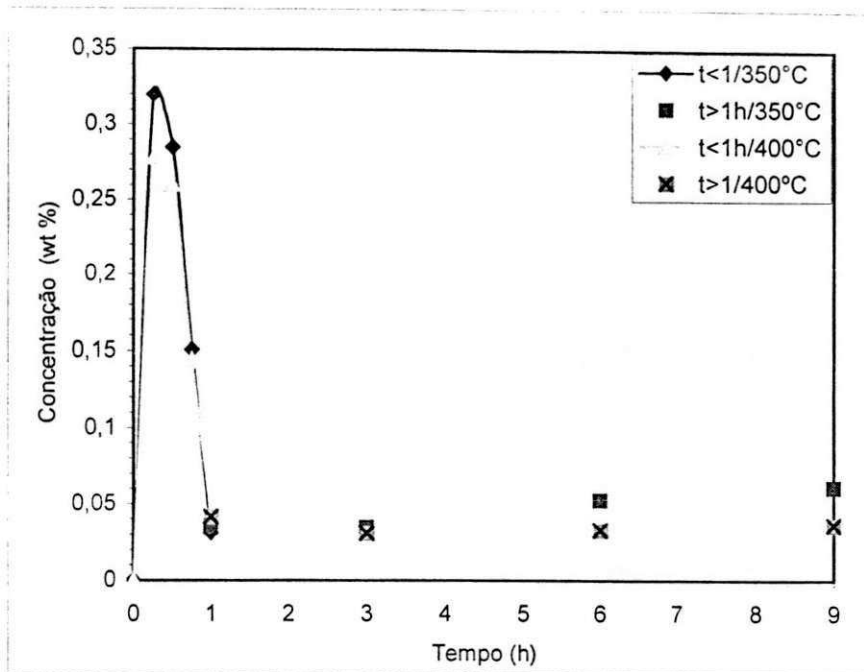


Figura 5.7 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcenos ( $C_6-C_8$ ) a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

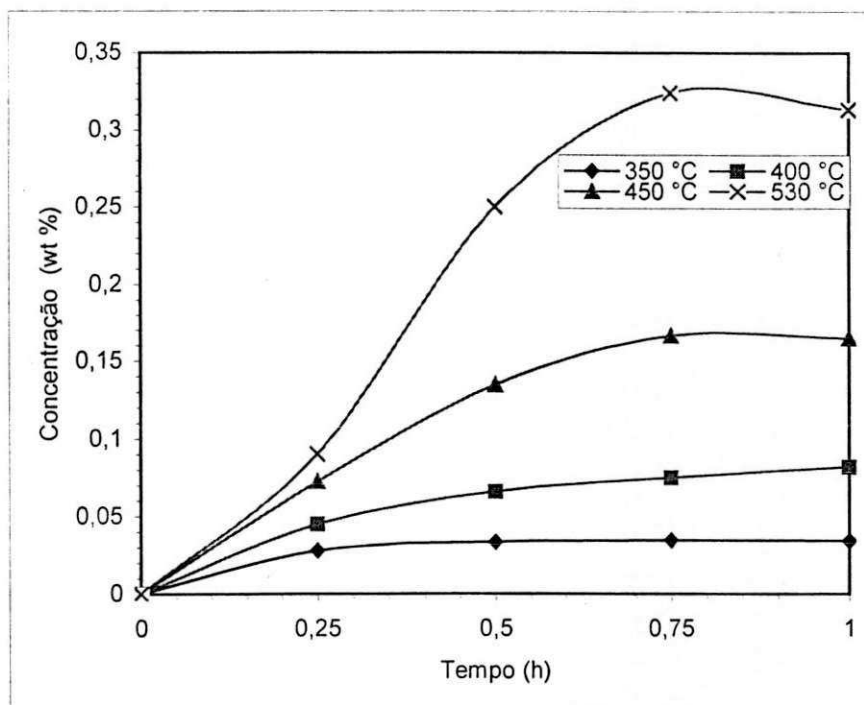


Figura 5.8 – Perfil de concentração para os aromáticos ( $C_6-C_8$ ) a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

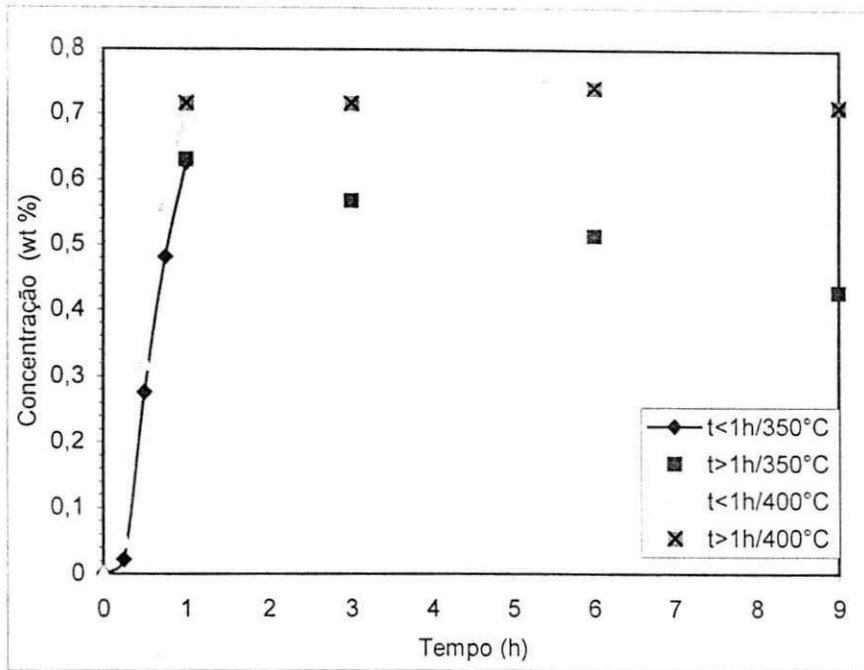


Figura 5.9 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos aromáticos (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

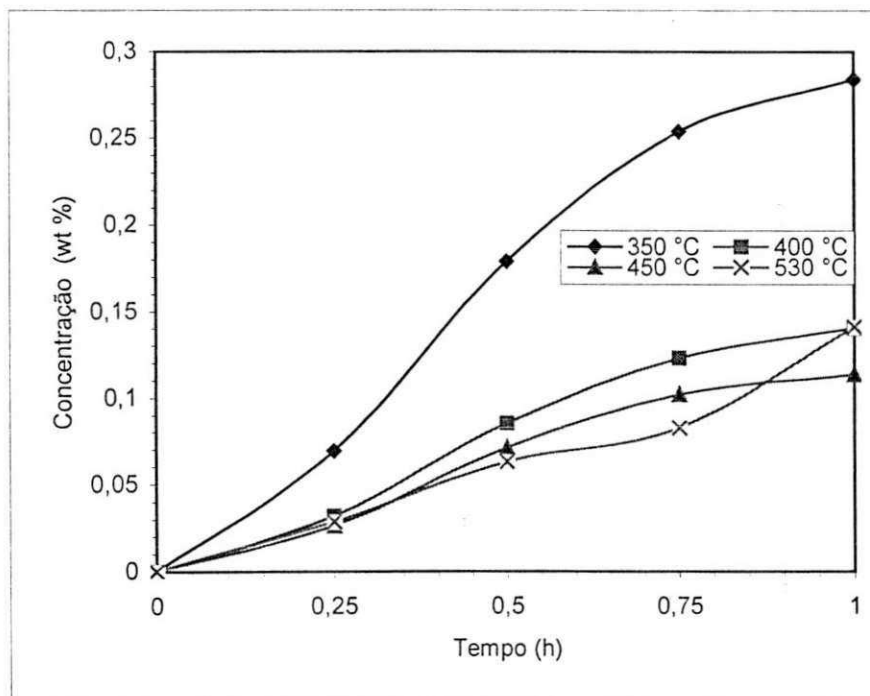


Figura 5.10 – Perfil de concentração para os alcenos (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

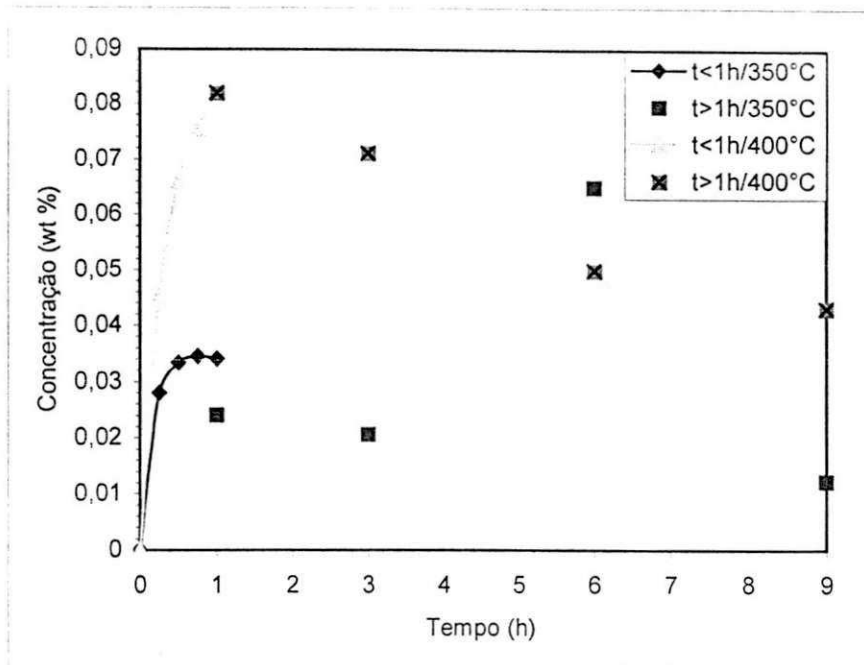


Figura 5.11 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcenos ( $C_2-C_3$ ) a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

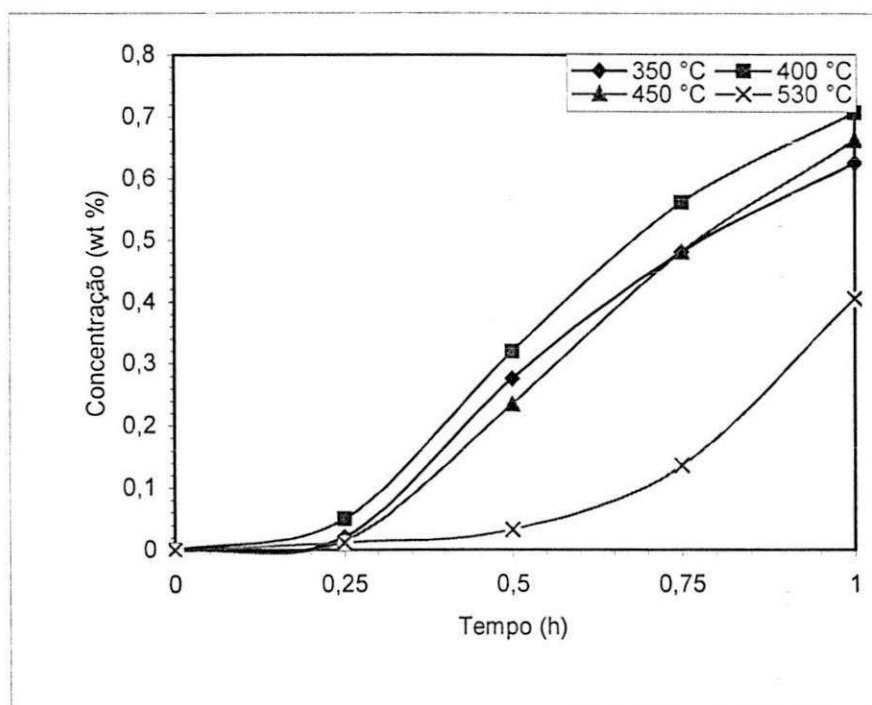


Figura 5.12 – Perfil de concentração para os alcanos ( $C_2-C_4$ ) +  $H_2$  a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

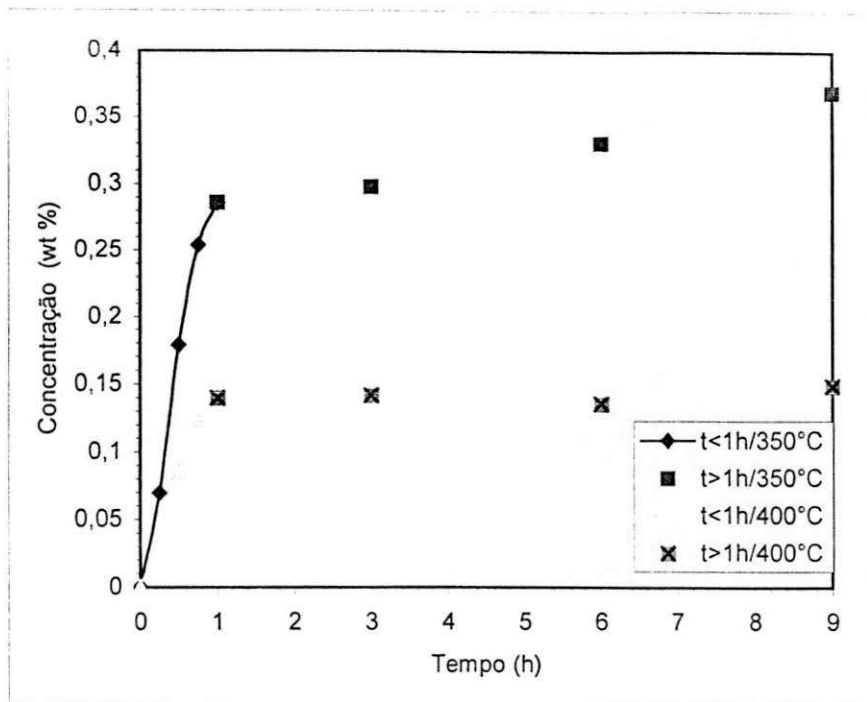


Figura 5.13 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações dos alcanos ( $C_2-C_4$ ) +  $H_2$  a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

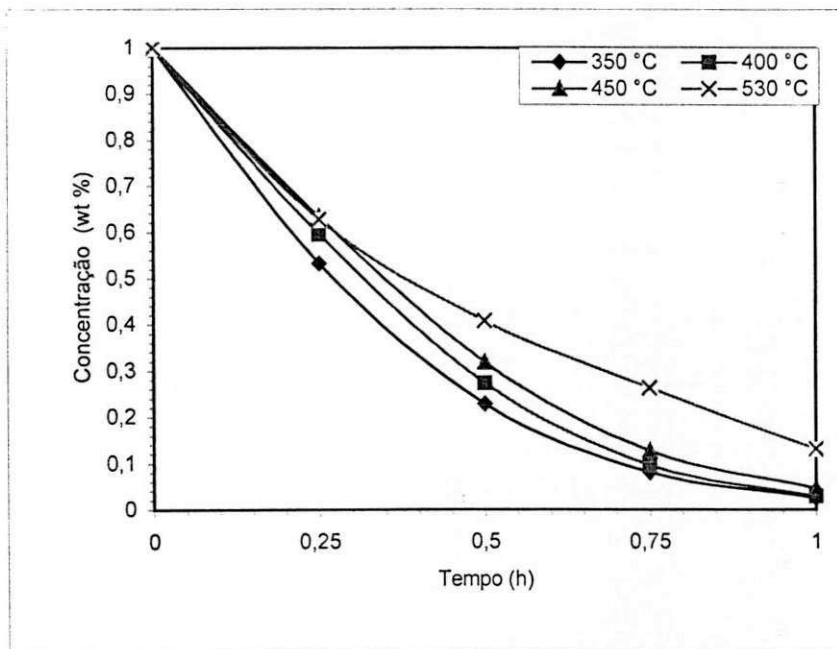


Figura 5.14 – Perfil de concentração para o propeno a 350, 400, 450 e 530°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

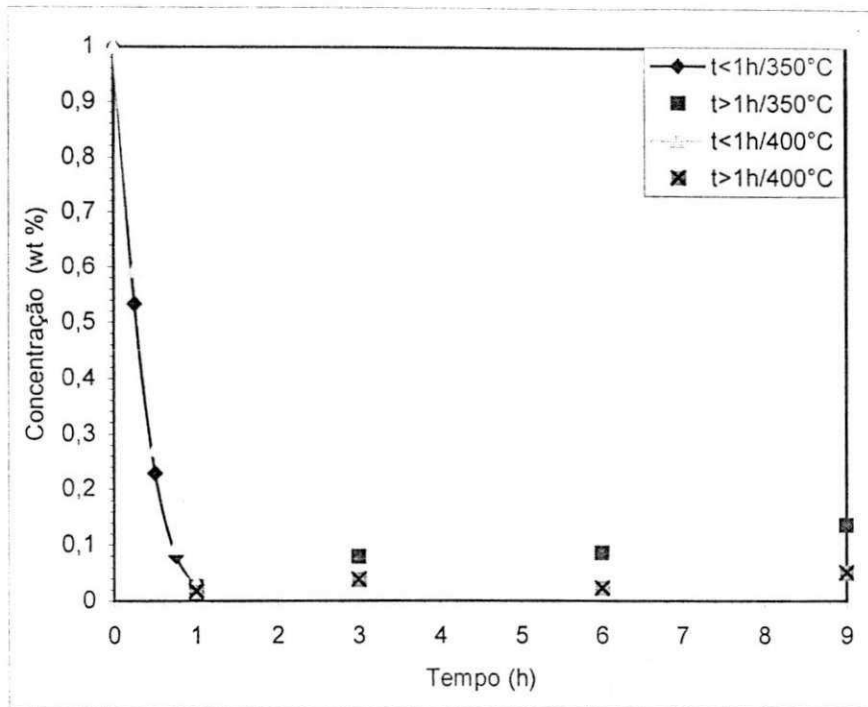


Figura 5.15 – Gráfico comparativo para o perfil de concentrações do propeno a 350 e 400°C. Reação de aromatização do propeno sobre HZSM5.

### CONCLUSÕES

- ✓ O modelo cinético simplificado obtido para reação de aromatização do propeno sobre HZSM5 pode ser considerado satisfatório, pois representa as principais etapas dessa reação. Participam dessas etapas os compostos que apresentam uma maior concentração em função do tempo de reação e os aromáticos, que são os produtos de interesse dessa reação.
- ✓ A previsão feita para os tempos de reação de 0 e 1h e para as temperaturas de 350, 400, 450 e 530°C apresentou resultados satisfatórios, visto que apenas para o propeno o erro encontrado nas quatro temperaturas foi elevado.
- ✓ Os perfis de concentração para os tempos de reação entre 0 a 1h e para as temperaturas de 350, 400, 450 e 530°C apresentaram um comportamento esperado quando comparado com os resultados obtidos por Rodrigues (1996) e Guisnet et al. (1992).
- ✓ Para intervalos de tempo de reação superiores a uma hora observa-se que para os aromáticos a tendência de queda é mantida e que a concentração do propeno sofre um pequeno aumento. Esses fatos se devem à desativação do catalisador pelo coque.
- ✓ O simulador desenvolvido para o estudo da reação apresentou resultados satisfatórios no cálculo das constantes de velocidade, podendo ser utilizado para outras reações que não apresentem nem um número muito grande de constantes (no máximo cinco) e nem de dados experimentais (no máximo quatro).

### SUGESTÕES

Tendo em vista a continuidade deste trabalho, sugerimos:

- ✓ Realizar experimentalmente a reação de aromatização do propeno para coletar dados experimentais em tempos de reação inferiores a uma hora nas quatro temperaturas.
- ✓ Obter experimentalmente os dados que faltam para tempos superiores a uma hora nas quatro temperaturas.
- ✓ A partir dos dados obtidos para tempos inferiores a uma hora testar o modelo cinético proposto e verificar se os valores obtidos para as constantes nesse intervalo estão corretos.
- ✓ Propor uma função desativação para ser utilizada em tempos de reação superiores a uma hora.
- ✓ Usar o simulador para calcular a energia de ativação e os coeficientes da equação de Arrhenius para cada etapa de reação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- BENITO, Pedro L., GAYUBO, Ana G., AGUAYO, Andrés T., CASTILHA, Marta, BILBAO, Javier. Concentration-Dependent Kinetic Model for Catalyst Deactivation in the MTG Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, vol. 35, p. 81-89.
- CERQUEIRA, Henrique Soares, VALLE, Maria Leticia Murta, SOUSA-AGUIAR, Eduardo Falabella, BISCAIA, Evaristo Chalbaud, SOBRINHO, Eledir Vitor. Modelagem do Craqueamento Catalítico de 1, 3, 5 Triisopropilbenzeno: Influência da Temperatura. 9º Congresso Brasileiro de Catálise. 1998.
- DOYEMET, Jean Yves. "Aromatization de L'ethane et du Propane sur des Zeolithes der Type MFI". Docteur de L'Universite de Poitiers. 1989.
- GNEP, N. S., DOYMET, J.Y., SECO, A. M., RAMOA RIBEIRO, F., GUISET, M. Conversion of Light Alkanes into Aromatic Hydrocarbons. 1-Dehydrocyclodimerization of Propane on PtHZSM5 Catalysts. *Appl. Catal.* 1987, vol. 35, p. 93.
- GUISET, M., GNEP, N. S. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts. *Appl. Catal.* 1992, vol. 89, p. 1-30.
- HIMMELBLAU, D. M., EDGAR, T.F.. Optimization of Chemical Processes. McGraw-Hill Book Company. New York: 1ª ed, 1988.
- J. BANDIEIRA, BEM TAARIT, *Appl. Catal.* 1990, vol. 62, p. 309
- LUKYANOV, D. B., SHTRAL, V. I. Use of a Kinetic Model for Investigation of Light Olefin Aromatization Reactions over HZSM5 Zeolites. In *preprints of Symposium on Alkylation, aromatization, Oligomerization of Short-Chain Hydrocarbons over heterogeneous Catalysts.* ACS division of petroleum Chemistry, Inc. New York: 1991, vol. 36, p 693.
- LUKYANOV, Dimitri B. GNEP, N. Suor, GUISET, Michel R. Kinetic Modeling of Ethene and Propene Aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, vol. 33, p. 223-234.



NETO, Júlio Barros, NETO, Manoel Bezerra Campelo, SILVA, Pedro Soares da Silva. A metaheurística Simulated Annealing. Internet: [www.po.ufrj.br/~jfb Barros/saindic.htm#topo](http://www.po.ufrj.br/~jfb Barros/saindic.htm#topo).

QUANN, R. J., KRAMBECK, F. J. Olefin Oligomerization Kinetics over ZSM5. In *Chemical Reactions in Complex Mixtures. The Mobil Workshop*; Sapre, A. V., Krambeck, F. J., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1991; p 143.

PINES, H. Chemistry of catalytic Hydrocarbon Conversion. Academic Press. New York: 1981, Chapter 1.

PINTO, J. C. , LAGE, P. L. C. "Métodos Numéricos em problemas de engenharia Química". Programa de Engenharia Química/ COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro: 1997.

RODRIGUES, Meiry G. Freire. "Mecanisme de Desactivation par Depot de Coke des Catalyseurs d'Aromatisation". Docteur de L'Universite de Poitiers: 1996.

TERRY, David B., MESSINA, Michael. Heuristic Search Algorithms for the Determination of Rate Constants and Reaction Mechanisms from Limited Concentration Data. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998, vol. 38, p. 1232-1238.

T. MOLE, J. R. ANDERSON, G. GREER. *Appl. Catal.* 1985, vol. 17, p. 141

VEDRINE, J. C., DEJAIFVE, P., GARBOWSKI, E. D., DEROUANE, E. G. Aromatics Formation from Methanol and light olefins conversions on HZSM-5 Zeolite: Mechanism and intermediate Species. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1980, vol. 5, p. 29.

WEISSERMEL, K., ARPE, H. J. Industrial Organic Chemistry. 2<sup>a</sup> ed. Verlagsgelleschaft mbH: Weinheim, Germany, 1993; p 333.

## APÊNDICE A

---

DADOS EXPERIMENTAIS ENTRE 1 E 72 HORAS

Tabela 1 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 350°C (Rodrigues, 1996)

COMPOSTO	1h	6h	24h	30h	48h	54h	72h
Propeno	2.58	8.60	13.61	14.79	20.95	26.4	27.19
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	3.47	5.55	10.02		12.52	11.80	11.70
Aromáticos	2.41	1.65	0.14	0.12	0.11	0.03	0.02
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	62.96	51.34	18.61	15.95	13.09	8.36	7.47
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	28.58	33.12	57.60		53.03	53.21	52.69

Tabela 2 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 400°C (Rodrigues, 1996)

COMPOSTO	1h	6h	24h	30h	48h	54h	72h
Propeno	1.79	2.29	3.97	3.82	8.51	9.74	13.49
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	4.16	3.33	5.77	7.00	10.49	11.72	9.45
Aromáticos	8.19	6.55	3.34	2.35	1.22	0.76	0.48
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	71.61	74.03	68.61	66.99	52.71	48.80	37.53
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	14.01	13.54	18.15	19.70	26.99	28.86	38.97

Tabela 3 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 450°C (Rodrigues, 1996).

COMPOSTO	1h	6h	24h	30h	48h	54h	72h
Propeno	3.04	4.76		8.12	20.98	21.77	24.00
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	1.03	1.19	4.00	6.04	6.64	7.83	8.93
Aromáticos	14.80	10.22		1.33	1.36	0.81	0.75
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	70.92	72.41	64.5	60.02	34.42	30.64	21.56
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	8.77	10.14	18.40	23.97	36.41	37.11	44.63

Tabela 4 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 530°C (Rodrigues, 1996).

COMPOSTO	1h	6h	24h	30h	48h	54h	72h
Propeno	9.30	12.27	23.28				
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0.90						
Aromáticos	31.29	24.76	16.42				
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	40.61	43.94	24.78				
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	14.07	15.56	34.65				

## **APÊNDICE B**

---

## APÊNDICE B

### DADOS EXPERIMENTAIS PARA TEMPOS ENTRE 1 E 24 HORAS (AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE RODRIGUES, 1996)

Tabela 1 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 350°C.

COMPOSTO	1h	3h	6h	9h	12h	15h	18h	21h	24h
Propeno	2.58	7.96	8.60	13.60	15.73	15.73	16.85	19.22	14.78
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	3.47	3.47	5.25	6.08	7.02	7.07	7.92	8.31	8.86
Aromáticos	2.41	2.063	1.65	1.23	0.92	0.92	0.59	0.37	0.15
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	62.96	56.71	51.34	42.65	36.12	30.80	26.09	21.58	18.61
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	28.59	29.79	33.12	37.00	40.90	44.68	46.63	48.70	57.60

Tabela 2 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 400°C.

COMPOSTO	1h	3h	6h	9h	12h	15h	18h	21h	24h
Propeno	1.79	3.81	2.29	5.08	5.48	5.20	5.42	5.31	5.16
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	4.16	3.11	3.33	3.65	3.97	4.35	4.72	5.25	5.77
Aromáticos	8.19	7.10	6.55	5.00	4.31	3.80	3.28	2.95	2.15
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	71.61	71.58	74.03	71.18	70.68	70.64	70.02	69.47	68.61
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	14.01	14.16	13.54	14.88	15.36	15.82	16.38	16.85	18.15

Tabela 3 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 450°C.

COMPOSTO	1h	3h	6h	9h	12h	15h	18h	21h	24h
Propeno	3.04		4.70						
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	1.03	0.75	1.19	1.60	2.05	2.55	3.00	3.50	4.00
Aromáticos	14.80		10.22						
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	70.92	71.30	72.41	71.45	71.20	70.10	68.90	67.28	64.50
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	8.77	8.60	10.14	11.00	12.20	13.65	15.05	16.60	18.40

Tabela 4 – Distribuição dos produtos para reação de aromatização do propeno a 530°C.

COMPOSTO	1h	3h	6h	9h	12h	15h	18h	21h	24h
Propeno	9.30	10.67	12.27	14.17	15.81	17.71	19.63	21.32	23.28
Alcenos (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	0.90								
Aromáticos	31.29	28.20	24.76	21.30	19.20	17.50	16.30	16.40	16.42
Alcanos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	40.61	41.55	43.94	41.40	40.20	38.30	35.00	29.00	24.78
Alcenos (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> )	14.07	14.00	15.56	16.90	19.00	21.40	24.20	27.60	34.68

## APÊNDICE C

---



**PROGRAMAS UTILIZADO PARA ESTIMAR OS VALORES DAS  
CONSTANTES DE VELOCIDADE E O PERFIS DE  
CONCENTRAÇÕES**

**C1 - PROGRAMA SIMA UTILIZADO PARA ESTIMAR OS VALORES DAS  
CONSTANTES DE VELOCIDADE.**

```

PARAMETER (N = 5, NEPS = 10)
  DOUBLE PRECISION LB(N), UB(N), X(N), XOPT(N), C(N), VM(N), &
    FSTAR(NEPS), XP(N), T, EPS, RT, FOPT, SAIDA
  INTEGER NACP(N), NS, NT, NFCNEV, IER, ISEED1, ISEED2, &
    MAXEVL, IPRINT, NACC, NOBDS
  LOGICAL MAX
  COMMON/ SAI/ SAIDA(1,5)
  EXTERNAL FCN1
! Set underflows to zero on IBM mainframes.
! CALL XUFLOW(0)
! Set input parameters.
  MAX = .FALSE.
  EPS = 1.0D-6
  RT = .66
  ISEED1 = 1
  ISEED2 = 2
  NS = 20
  NT = 20
  MAXEVL = 100000
  IPRINT = 1
  DO 10, I = 1, N
    LB(I) = 0.
    C(I) = 1.0
10 CONTINUE
! Note start at local, but not global, optima of the Judge function.
! Set input values of the input/output parameters.
  UB(1)=3.0E0
  UB(2)=3.0E0
  UB(3)=3.0E0
  UB(4)=12.0E0
  UB(5)=1.0E0
  X(1)=1.
  X(2)=1.
  X(3)=1.

```

```

      X(4)=1.
      X(5)=1.
      T = 10.
      DO 20, I = 1, N
        VM(I) = 1.0
20 CONTINUE
      WRITE(*,1000) N, MAX, T, RT, EPS, NS, NT, NEPS, MAXEVL, IPRINT, &
        ISEED1, ISEED2
      CALL PRTVEC(X,N,'STARTING VALUES')
      CALL PRTVEC(VM,N,'INITIAL STEP LENGTH')
      CALL PRTVEC(LB,N,'LOWER BOUND')
      CALL PRTVEC(UB,N,'UPPER BOUND')
      CALL PRTVEC(C,N,'C VECTOR')
      WRITE(*,(/," **** END OF DRIVER ROUTINE OUTPUT ****" &
        /," **** BEFORE CALL TO SA. ****"))
      CALL SA(N,X,MAX,RT,EPS,NS,NT,NEPS,MAXEVL,LB,UB,C,IPRINT,ISEED1, &
        ISEED2,T,VM,XOPT,FOPT,NACC,NFCNEV,NOBDS,IER, &
        FSTAR,XP,NACP)
      WRITE(*,(/," **** RESULTS AFTER SA **** "))
      CALL PRTVEC(XOPT,N,'SOLUTION')
      CALL PRTVEC(VM,N,'FINAL STEP LENGTH')
      WRITE(*,1001) FOPT, NFCNEV, NACC, NOBDS, T, IER
1000 FORMAT(/,' SIMULATED ANNEALING EXAMPLE',/ , &
        /,' NUMBER OF PARAMETERS: ',I3,' MAXIMAZATION: ',L5, &
        /,' INITIAL TEMP: ',G8.2,' RT: ',G8.2,' EPS: ',G8.2, &
        /,' NS: ',I3,' NT: ',I2,' NEPS: ',I2, &
        /,' MAXEVL: ',I10,' IPRINT: ',I1,' ISEED1: ',I4, &
        ' ISEED2: ',I4)
1001 FORMAT(/,' OPTIMAL FUNCTION VALUE: ',G20.13 &
        /,' NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS: ',I10, &
        /,' NUMBER OF ACCEPTED EVALUATIONS: ',I10, &
        /,' NUMBER OF OUT OF BOUND EVALUATIONS: ',I10, &
        /,' FINAL TEMP: ',G20.13,' IER: ',I3)
      WRITE(*,*) 'SAIDA='
      DO I=1,1
        WRITE(*,*) SAIDA(I,1), SAIDA(I,2), SAIDA(I,3),SAIDA(I,4),SAIDA(I,5)
      ENDDO
      STOP
      END
      SUBROUTINE FCN1(N,X,F)
! This subroutine is from the example in Judge et al., The Theory and
!Practice of Econometrics, 2nd ed., pp. 956-7. There are two optima:
!F(.864,1.23) = 16.0817 (the global mininum) and F(2.35,-.319) = 20.9805.
      DOUBLE PRECISION X(N), F, Keq1, Keq2, Keq3, C,DIF,SOMA(5) &
        , DIFT,YDAT(1,5), div(5), SAIDA
      COMMON /PAR3/C(5), cex(1,5)
      COMMON/ SAI/ SAIDA(1,5)
      DATA((Cex(i,j),j=1,5),i=1,1)/ &
        .0258,0.0312,.0241,.6296,.2857/
      DO 9 i=1,5

```

```

      C(i)=X(i)
9  CONTINUE
      CALL DERIF (YDAT)
      GO TO 10
      WRITE (*,*) 'cex'
      DO I=1,1
      WRITE (*,'(5X,5F12.8,/)' ) cex(I,1), cex(I,2), cex(I,3),cex(I,4), cex(I,5)
ENDDO
      WRITE (*,*) 'K'
      WRITE (*,'(5X,5F12.8,/)' ) C
      WRITE (*,*) 'YDAT'
      DO I=1,1
          WRITE (*,'(5X,5F12.8,/)' )YDAT(I,1), YDAT(I,2), YDAT(I,3), YDAT(I,4),
YDAT(I,5)
      ENDDO
10  F=0.0
      DO 12 I=1,1
      DO 11 j = 1, 5
          a=cex(i,j)
          b=ydat(i,j)
          SAIDA(I,J)=YDAT(I,J)
          SOMA(J)=abs(A-B)
          F = SOMA(j) + F
11  CONTINUE
12  CONTINUE
      RETURN
      END
!
!
SUBROUTINE    SA(N,X,MAX,RT,EPS,NS,NT,NEPS,MAXEVL,LB,UB,C,IPRINT,
&
            ISEED1,ISEED2,T,VM,XOPT,FOPT,NACC,NFCNEV,NOBDS,IER, &
            FSTAR,XP,NACP)

! Type all external variables.
      DOUBLE PRECISION X(5), LB(5), UB(5), C(5), VM(5), FSTAR(5), &
            XOPT(5), XP(5), T, EPS, RT, FOPT
      INTEGER NACP(5), N, NS, NT, NEPS, NACC, MAXEVL, IPRINT, &
            NOBDS, IER, NFCNEV, ISEED1, ISEED2
      LOGICAL MAX

! Type all internal variables.
      DOUBLE PRECISION F, FP, P, PP, RATIO
      INTEGER NUP, NDOWN, NREJ, NNEW, LNOBDS, H, I, J, M
      LOGICAL QUIT

! Type all functions.
      DOUBLE PRECISION EXPREP
      DOUBLE PRECISION RANMAR

```

```

! Initialize the random number generator RANMAR.
  CALL RMARIN(ISEED1,ISEED2)

! Set initial values.
  NACC = 0
  NOBDS = 0
  NFCNEV = 0
  IER = 99

  DO 10, I = 1, N
    XOPT(I) = X(I)
    NACP(I) = 0
10  CONTINUE

  DO 20, I = 1, NEPS
    FSTAR(I) = 1.0D+20
20  CONTINUE

! If the initial temperature is not positive, notify the user and
! return to the calling routine.
  IF (T .LE. 0.0) THEN
    WRITE(*,'(/," THE INITIAL TEMPERATURE IS NOT POSITIVE. " &
      /," RESET THE VARIABLE T. "/)')
    IER = 3
    RETURN
  END IF

! If the initial value is out of bounds, notify the user and return
! to the calling routine.
  DO 30, I = 1, N
    IF ((X(I) .GT. UB(I)) .OR. (X(I) .LT. LB(I))) THEN
      CALL PRT1
      IER = 2
      RETURN
    END IF
30  CONTINUE

! Evaluate the function with input X and return value as F.
  CALL FCN1(N,X,F)

! If the function is to be minimized, switch the sign of the function.
! Note that all intermediate and final output switches the sign back
! to eliminate any possible confusion for the user.
  IF(.NOT. MAX) F = -F
  NFCNEV = NFCNEV + 1
  FOPT = F
  FSTAR(1) = F
  IF(IPRINT .GE. 1) CALL PRT2(MAX,N,X,F)

! Start the main loop. Note that it terminates if (i) the algorithm

```

```

! successfully optimizes the function or (ii) there are too many
! function evaluations (more than MAXEVL).
100 NUP = 0
    NREJ = 0
    NNEW = 0
    NDOWN = 0
    LNOBDS = 0

    DO 400, M = 1, NT
        DO 300, J = 1, NS
            DO 200, H = 1, N

! Generate XP, the trial value of X. Note use of VM to choose XP.
        DO 110, I = 1, N
            IF (I .EQ. H) THEN
                XP(I) = X(I) + (RANMAR()*2.- 1.) * VM(I)
            ELSE
                XP(I) = X(I)
            END IF

! If XP is out of bounds, select a point in bounds for the trial.
            IF((XP(I) .LT. LB(I)) .OR. (XP(I) .GT. UB(I))) THEN
                XP(I) = LB(I) + (UB(I) - LB(I))*RANMAR()
                LNOBDS = LNOBDS + 1
                NOBDS = NOBDS + 1
                IF(IPRINT .GE. 3) CALL PRT3(MAX,N,XP,X,FP,F)
            END IF
110     CONTINUE

! Evaluate the function with the trial point XP and return as FP.
        CALL FCN1(N,XP,FP)
        IF(.NOT. MAX) FP = -FP
        NFCNEV = NFCNEV + 1
        IF(IPRINT .GE. 3) CALL PRT4(MAX,N,XP,X,FP,F)

! If too many function evaluations occur, terminate the algorithm.
        IF(NFCNEV .GE. MAXEVL) THEN
            CALL PRT5
            IF (.NOT. MAX) FOPT = -FOPT
            IER = 1
            RETURN
        END IF

! Accept the new point if the function value increases.
        IF(FP .GE. F) THEN
            IF(IPRINT .GE. 3) THEN
                WRITE(*,(" POINT ACCEPTED"))
            END IF
            DO 120, I = 1, N
                X(I) = XP(I)

```

```

120     CONTINUE
        F = FP
        NACC = NACC + 1
        NACP(H) = NACP(H) + 1
        NUP = NUP + 1

```

! If greater than any other point, record as new optimum.

```

        IF (FP .GT. FOPT) THEN
        IF(IPRINT .GE. 3) THEN
            WRITE(*,(' NEW OPTIMUM'))
        END IF
        DO 130, I = 1, N
            XOPT(I) = XP(I)
130     CONTINUE
        FOPT = FP
        NNEW = NNEW + 1
        END IF

```

! If the point is lower, use the Metropolis criteria to decide on  
! acceptance or rejection.

```

        ELSE
        P = EXPREP((FP - F)/T)
        PP = RANMAR()
        IF (PP .LT. P) THEN
            IF(IPRINT .GE. 3) CALL PRT6(MAX)
            DO 140, I = 1, N
                X(I) = XP(I)
140     CONTINUE
            F = FP
            NACC = NACC + 1
            NACP(H) = NACP(H) + 1
            NDOWN = NDOWN + 1
        ELSE
            NREJ = NREJ + 1
            IF(IPRINT .GE. 3) CALL PRT7(MAX)
        END IF
        END IF

```

```

200     CONTINUE

```

```

300     CONTINUE

```

! Adjust VM so that approximately half of all evaluations are accepted.

```

        DO 310, I = 1, N
        RATIO = DFLOAT(NACP(I)) /DFLOAT(NS)
        IF (RATIO .GT. .6) THEN
            VM(I) = VM(I)*(1. + C(I)*(RATIO - .6)/.4)
        ELSE IF (RATIO .LT. .4) THEN
            VM(I) = VM(I)/(1. + C(I)*(.4 - RATIO)/.4)
        END IF
        IF (VM(I) .GT. (UB(I)-LB(I))) THEN

```

```

        VM(I) = UB(I) - LB(I)
    END IF
310  CONTINUE

    IF(IPRINT .GE. 2) THEN
        CALL PRT8(N,VM,XOPT,X)
    END IF

    DO 320, I = 1, N
        NACP(I) = 0
320  CONTINUE

400  CONTINUE

    IF(IPRINT .GE. 1) THEN
        CALL PRT9(MAX,N,T,XOPT,VM,FOPT,NUP,NDOWN,NREJ,LNOBDS,NNEW)
    END IF

! Check termination criteria.
    QUIT = .FALSE.
    FSTAR(1) = F
    IF ((FOPT - FSTAR(1)) .LE. EPS) QUIT = .TRUE.
    DO 410, I = 1, NEPS
        IF (ABS(F - FSTAR(I)) .GT. EPS) QUIT = .FALSE.
410  CONTINUE

! Terminate SA if appropriate.
    IF (QUIT) THEN
        DO 420, I = 1, N
            X(I) = XOPT(I)
420  CONTINUE
        IER = 0
        IF (.NOT. MAX) FOPT = -FOPT
        IF(IPRINT .GE. 1) CALL PRT10
        RETURN
    END IF

! If termination criteria is not met, prepare for another loop.
    T = RT*T
    DO 430, I = NEPS, 2, -1
        FSTAR(I) = FSTAR(I-1)
430  CONTINUE
    F = FOPT
    DO 440, I = 1, N
        X(I) = XOPT(I)
440  CONTINUE

! Loop again.
    GO TO 100

```

END

FUNCTION EXPREP(RDUM)

! This function replaces exp to avoid under- and overflows and is  
! designed for IBM 370 type machines. It may be necessary to modify  
! it for other machines. Note that the maximum and minimum values of  
! EXPREP are such that they has no effect on the algorithm.

DOUBLE PRECISION RDUM, EXPREP

IF (RDUM .GT. 174.) THEN  
EXPREP = 3.69D+75  
ELSE IF (RDUM .LT. -180.) THEN  
EXPREP = 0.0  
ELSE  
EXPREP = EXP(RDUM)  
END IF

RETURN  
END

subroutine RMARIN(IJ,KL)

! This subroutine and the next function generate random numbers. See  
! the comments for SA for more information. The only changes from the  
! original code is that (1) the test to make sure that RMARIN runs first  
! was taken out since SA assures that this is done (this test didn't  
! compile under IBM's VS Fortran) and (2) typing ivec as integer was  
! taken out since ivec isn't used. With these exceptions, all following  
! lines are original.

!This is the initialization routine for the random number generator

! RANMAR()

!NOTE: The seed variables can have values between: 0 <= IJ <= 31328

! 0 <= KL <= 30081

DOUBLE PRECISION U(97), C, CD, CM

integer I97, J97

common /raset1/ U, C, CD, CM, I97, J97

if( IJ .lt. 0 .or. IJ .gt. 31328 .or. &

KL .lt. 0 .or. KL .gt. 30081 ) then

print '(A)', ' The first random number seed must have a value &  
between 0 and 31328'

print '(A)', ' The second seed must have a value between 0 and &  
30081'

stop

endif

i = mod(IJ/177, 177) + 2

j = mod(IJ , 177) + 2

k = mod(KL/169, 178) + 1

l = mod(KL, 169)

do 2 ii = 1, 97



```

s = 0.0
t = 0.5
do 3 jj = 1, 24
  m = mod(mod(i*j, 179)*k, 179)
  i = j
  j = k
  k = m
  l = mod(53*l+1, 169)
  if (mod(l*m, 64) .ge. 32) then
    s = s + t
  endif
  t = 0.5 * t
3  continue
  U(ii) = s
2  continue
C = 362436.0 / 16777216.0
CD = 7654321.0 / 16777216.0
CM = 16777213.0 / 16777216.0
I97 = 97
J97 = 33
return
end

```

```

function ranmar()
DOUBLE PRECISION U(97), C, CD, CM
integer I97, J97
common /raset1/ U, C, CD, CM, I97, J97
uni = U(I97) - U(J97)
if( uni .lt. 0.0 ) uni = uni + 1.0
U(I97) = uni
I97 = I97 - 1
if(I97 .eq. 0) I97 = 97
J97 = J97 - 1
if(J97 .eq. 0) J97 = 97
C = C - CD
if( C .lt. 0.0 ) C = C + CM
uni = uni - C
if( uni .lt. 0.0 ) uni = uni + 1.0
RANMAR = uni
return
END

```

#### SUBROUTINE PRT1

!This subroutine prints intermediate output, as does PRT2 through  
!PRT10. Note that if SA is minimizing the function, the sign of the  
!function value and the directions (up/down) are reversed in all  
!output to correspond with the actual function optimization. This  
!correction is because SA was written to maximize functions and  
!it minimizes by maximizing the negative a function.

```
WRITE(*,('/', " THE STARTING VALUE (X) IS OUTSIDE THE BOUNDS " &  
/, " (LB AND UB). EXECUTION TERMINATED WITHOUT ANY" &  
/, " OPTIMIZATION. RESPECIFY X, UB OR LB SO THAT " &  
/, " LB(I) .LT. X(I) .LT. UB(I), I = 1, N. "/))
```

```
RETURN  
END
```

```
SUBROUTINE PRT2(MAX,N,X,F)
```

```
DOUBLE PRECISION X(*), F  
INTEGER N  
LOGICAL MAX
```

```
WRITE(*,(' " "'))  
CALL PRTVEC(X,N,'INITIAL X')  
IF (MAX) THEN  
  WRITE(*,(' INITIAL F: ",/, G25.18')) F  
ELSE  
  WRITE(*,(' INITIAL F: ",/, G25.18')) -F  
END IF
```

```
RETURN  
END
```

```
SUBROUTINE PRT3(MAX,N,XP,X,FP,F)
```

```
DOUBLE PRECISION XP(*), X(*), FP, F  
INTEGER N  
LOGICAL MAX
```

```
WRITE(*,(' " "'))  
CALL PRTVEC(X,N,'CURRENT X')  
IF (MAX) THEN  
  WRITE(*,(' CURRENT F: ",G25.18')) F  
ELSE  
  WRITE(*,(' CURRENT F: ",G25.18')) -F  
END IF  
CALL PRTVEC(XP,N,'TRIAL X')  
WRITE(*,(' POINT REJECTED SINCE OUT OF BOUNDS'))
```

```
RETURN  
END
```

```
SUBROUTINE PRT4(MAX,N,XP,X,FP,F)
```

```
DOUBLE PRECISION XP(*), X(*), FP, F  
INTEGER N  
LOGICAL MAX
```

```

WRITE(*,(' '))
CALL PRTVEC(X,N,'CURRENT X')
IF (MAX) THEN
  WRITE(*,(' CURRENT F: ",G25.18)') F
  CALL PRTVEC(XP,N,'TRIAL X')
  WRITE(*,(' RESULTING F: ",G25.18)') FP
ELSE
  WRITE(*,(' CURRENT F: ",G25.18)') -F
  CALL PRTVEC(XP,N,'TRIAL X')
  WRITE(*,(' RESULTING F: ",G25.18)') -FP
END IF

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PRT5

```

```

WRITE(*,(/," TOO MANY FUNCTION EVALUATIONS; CONSIDER " &
/, " INCREASING MAXEVL OR EPS, OR DECREASING " &
/, " NT OR RT. THESE RESULTS ARE LIKELY TO BE " &
/, " POOR.",/))

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PRT6(MAX)

```

```

LOGICAL MAX

```

```

IF (MAX) THEN
  WRITE(*,(' THOUGH LOWER, POINT ACCEPTED'))
ELSE
  WRITE(*,(' THOUGH HIGHER, POINT ACCEPTED'))
END IF

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PRT7(MAX)

```

```

LOGICAL MAX

```

```

IF (MAX) THEN
  WRITE(*,(' LOWER POINT REJECTED'))
ELSE
  WRITE(*,(' HIGHER POINT REJECTED'))
END IF

```

```

RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PRT8(N,VM,XOPT,X)

DOUBLE PRECISION VM(*), XOPT(*), X(*)
INTEGER N

WRITE(*,'(/, &
" INTERMEDIATE RESULTS AFTER STEP LENGTH ADJUSTMENT",/))
CALL PRTVEC(VM,N,'NEW STEP LENGTH (VM)')
CALL PRTVEC(XOPT,N,'CURRENT OPTIMAL X')
CALL PRTVEC(X,N,'CURRENT X')
WRITE(*,'(" ")')

RETURN
END

SUBROUTINE
PRT9(MAX,N,T,XOPT,VM,FOPT,NUP,NDOWN,NREJ,LNOBDS,NNEW)

DOUBLE PRECISION XOPT(*), VM(*), T, FOPT
INTEGER N, NUP, NDOWN, NREJ, LNOBDS, NNEW, TOTMOV
LOGICAL MAX

TOTMOV = NUP + NDOWN + NREJ

WRITE(*,'(/, &
" INTERMEDIATE RESULTS BEFORE NEXT TEMPERATURE REDUCTION",/))
WRITE(*,'(" CURRENT TEMPERATURE:      ",G12.5) T
IF (MAX) THEN
  WRITE(*,'(" MAX FUNCTION VALUE SO FAR: ",G25.18)') FOPT
  WRITE(*,'(" TOTAL MOVES:          ",I8)') TOTMOV
  WRITE(*,'("  UPHILL:          ",I8)') NUP
  WRITE(*,'("  ACCEPTED DOWNHILL:    ",I8)') NDOWN
  WRITE(*,'("  REJECTED DOWNHILL:    ",I8)') NREJ
  WRITE(*,'("  OUT OF BOUNDS TRIALS:   ",I8)') LNOBDS
  WRITE(*,'("  NEW MAXIMA THIS TEMPERATURE:",I8)') NNEW
ELSE
  WRITE(*,'(" MIN FUNCTION VALUE SO FAR: ",G25.18)') -FOPT
  WRITE(*,'(" TOTAL MOVES:          ",I8)') TOTMOV
  WRITE(*,'("  DOWNHILL:          ",I8)') NUP
  WRITE(*,'("  ACCEPTED UPHILL:      ",I8)') NDOWN
  WRITE(*,'("  REJECTED UPHILL:     ",I8)') NREJ
  WRITE(*,'("  TRIALS OUT OF BOUNDS:  ",I8)') LNOBDS
  WRITE(*,'("  NEW MINIMA THIS TEMPERATURE:",I8)') NNEW
END IF
CALL PRTVEC(XOPT,N,'CURRENT OPTIMAL X')
CALL PRTVEC(VM,N,'STEP LENGTH (VM)')
WRITE(*,'(" ")')

RETURN

```

```

END

SUBROUTINE PRT10

WRITE(*,('/', " SA ACHIEVED TERMINATION CRITERIA. IER = 0. ",/))

RETURN
END

SUBROUTINE PRTVEC(VECTOR,NCOLS,NAME)
!This subroutine prints the double precision vector named VECTOR.
!Elements 1 thru NCOLS will be printed. NAME is a character variable
!that describes VECTOR. Note that if NAME is given in the call to
!PRTVEC, it must be enclosed in quotes. If there are more than 10
!elements in VECTOR, 10 elements will be printed on each line.

INTEGER NCOLS
DOUBLE PRECISION VECTOR(NCOLS)
CHARACTER *(*) NAME

WRITE(*,1001) NAME

IF (NCOLS .GT. 10) THEN
  LINES = INT(NCOLS/10.)

  DO 100, I = 1, LINES
    LL = 10*(I - 1)
    WRITE(*,1000) (VECTOR(J),J = 1+LL, 10+LL)
100  CONTINUE

    WRITE(*,1000) (VECTOR(J),J = 11+LL, NCOLS)
  ELSE
    WRITE(*,1000) (VECTOR(J),J = 1, NCOLS)
  END IF

1000 FORMAT( 10(G12.5,1X))
1001 FORMAT(/,25X,A)

RETURN
END
SUBROUTINE DERIF (YDAT)
USE DFIMSL
INTEGER N

PARAMETER (N=5)
! SPECIFICATIONS FOR PARAMETERS
INTEGER ICHAP, IGET, INUM, IPUT, IRNUM
PARAMETER (ICHAP=5, IGET=1, INUM=6, IPUT=2, IRNUM=7)
! SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
INTEGER IDO, IN(50), INR(20), IOPT(2), IVAL(2), NOUT

```

```

REAL    C0, SVAL(5), T, TEND, Y(N), YPR(N)
        DOUBLE PRECISION C, YDAT(1,5)
!           SPECIFICATIONS FOR SUBROUTINES
! EXTERNAL  DASPG, IUMAG, SUMAG, UMACH
!           SPECIFICATIONS FOR FUNCTIONS
EXTERNAL GCN
        COMMON /PAR2/J
        COMMON /PAR3/C(5), cex(1,5)

!           Define initial data
I=0
IDO = 1
T = 0.
TEND = 0.25
!           Initial values
C0 = 1.D-0
Y(1) = 1.
Y(2) = 0.
Y(3) = 0.
        Y(4) = 0.
Y(5) = 0.
!           Initial derivatives
YPR(1) = 0.
YPR(2) = 0.
YPR(3) = 0.
        YPR(4) = 0.
YPR(5) = 0.
!           Get option numbers
        inr(5)=0.1
        inr(6)=1e-16
!           Integrate ODE/DAE
10 CALL DASPG (N, T, TEND, IDO, Y, YPR, GCN)
! WRITE (NOUT,99999) T, Y, YPR

        IF(TEND.LE.5.0E-1)THEN
                TEND=TEND+2.5E-1
                I=I+1
                DO J=1,5
                        YDAT(I,J)=Y(J)
                ENDDO
        GO TO 10
        ENDIF

        IDO=3
        TEND=T +0.0001
        CALL DASPG (N, T, TEND, IDO, Y, YPR, GCN)
!           Reset floating options
!           to defaults

99998 FORMAT (11X, 'T', 14X, 'Y followed by Y"')

```

```

99999 FORMAT (F15.5/(5F15.5))
  END
!
! SUBROUTINE GCN (N, T, Y, YPR, GVAL)
! SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
INTEGER N
REAL T, Y(N), YPR(N), GVAL(N)
DOUBLE PRECISION C
! SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
COMMON /PAR2/J
COMMON /PAR3/C(5), cex(1,5)
!
! C1 = 7.89E-10
! C2 = 1.1E7
! C3 = 1.13E9
!
! C4 = 1.13E3
!
GVAL(1) = -C(1)*Y(1) - C(4)*Y(1)*Y(5) + C(5)*Y(2) - YPR(1)
GVAL(2) = C(1)*Y(1) - C(3)*Y(2) - C(4)*Y(1)*Y(5) - C(2)*Y(2) - C(5)*Y(2) - YPR(2)
GVAL(3) = C(3)*Y(2) - YPR(3)
GVAL(4) = -1. + (Y(1) + Y(2) + Y(3) + Y(4) + Y(5))
GVAL(5) = C(2)*Y(2) - C(4)*Y(1)*Y(5) - YPR(5)
RETURN
END
SUBROUTINE DJSPG (N, T, Y, YPR, CJ, PDG, LDPDG)
! SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
INTEGER N, LDPDG
REAL T, CJ, Y(N), YPR(N), PDG(LDPDG,N)
DOUBLE PRECISION C
! SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
!
COMMON /PAR2/J
COMMON /PAR3/C(5), cex(1,5)
!
! C1 = 7.89E-10
! C2 = 1.1E7
!
! C3 = 1.13E9
! C4 = 1.13E3
!
PDG(1,1) = -C(1) - C(4)*Y(5) - CJ
PDG(1,2) = C(5)
PDG(1,5) = -C(4)*Y(1)
PDG(2,1) = C(1) + C(4)*Y(5)
PDG(2,2) = -C(3) - C(5) - C(2) - CJ
PDG(2,5) = C(4)*Y(1)
PDG(3,2) = C(3)
PDG(3,3) = - CJ
PDG(4,1) = 1.

```

```

    PDG(4,2) = 1.
    PDG(4,3) = 1.
    PDG(4,4) = 1.
    PDG(4,5) = 1.
    PDG(5,1) = -C(4)*Y(5)
    PDG(5,2) = C(2)
    PDG(5,5) = -C(4)*Y(1) -CJ
    RETURN
END

```

## C2 - PROGRAMA PERFIL UTILIZADO PARA CALCULAR OS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO.

```

USE DFIMSL
INTEGER N

PARAMETER (N=5)
! SPECIFICATIONS FOR PARAMETERS
INTEGER ICHAP, IGET, INUM, IPUT, IRNUM
PARAMETER (ICHAP=5, IGET=1, INUM=6, IPUT=2, IRNUM=7)
! SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
INTEGER IDO, IN(50), INR(20), IOPT(2), IVAL(2), NOUT
REAL C0, SVAL(5), T, TEND, Y(N), YPR(N)
DOUBLE PRECISION C, YDAT(4,5)
! SPECIFICATIONS FOR SUBROUTINES
! EXTERNAL DASPG, IUMAG, SUMAG, UMACH
! SPECIFICATIONS FOR FUNCTIONS
EXTERNAL GCN
! COMMON /PAR2/J
! COMMON /PAR3/C(5), cex(4,5)
OPEN(unit=2, file='CONCx.dat', status='unknown')
! Define initial data
I=0
IDO = 1
T = 0.
TEND = 0.25
! Initial values
C0 = 1.D-0
Y(1) = 1.
Y(2) = 0.
Y(3) = 0.
Y(4) = 0.
Y(5) = 0.
! Initial derivatives
YPR(1) = 0.
YPR(2) = 0.
YPR(3) = 0.

```



```

        YPR(4) = 0.
        YPR(5) = 0.
!           Get option numbers
        inr(5)=0.01
        inr(6)=1e-16
!           Integrate ODE/DAE
10  CALL DASPG (N, T, TEND, IDO, Y, YPR, GCN)
    WRITE (*,'(4x,F8.2,4x,5F8.5,/)' ) T, Y
    WRITE (2,'(4x,F8.2,4x,5F8.5,/)' ) T, Y
    IF(TEND.LE.0.75E0)THEN
        TEND=TEND+0.25
        I=I+1
        DO J=1,5
            YDAT(I,J)=Y(J)
        ENDDO
    GO TO 10
    ENDIF

    IDO=3
        TEND=T +0.001
    CALL DASPG (N, T, TEND, IDO, Y, YPR, GCN)
!           Reset floating options
!           to defaults

99998 FORMAT (11X, 'T', 14X, 'Y followed by Y"')
99999 FORMAT (F15.5/(5F15.5))
    END
!
    SUBROUTINE GCN (N, T, Y, YPR, GVAL)
!           SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
    INTEGER  N
    REAL    T, Y(N), YPR(N), GVAL(N)
    DOUBLE PRECISION C(5)
!           SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES
!
    C(1)=2.3168
        C(2)=1.37593
        C(3)=1.2995
        C(4)=9.0821
        C(5)=0.084746
        GVAL(1) = -C(1)*Y(1) - C(4)*Y(1)*Y(5) + C(5)*Y(2)- YPR(1)
        GVAL(2) = C(1)*Y(1) - C(3)*Y(2) - C(4)*Y(1)*Y(5) - C(2)*Y(2)- C(5)*Y(2)-YPR(2)
        GVAL(3) =C(3)*Y(2) - YPR(3)
        GVAL(4) =-1.+(Y(1)+Y(2)+Y(3)+Y(4)+Y(5))
        GVAL(5) = C(2)*Y(2)-C(4)*Y(1)*Y(5)-YPR(5)
    RETURN
    END
    SUBROUTINE DJSPG (N, T, Y, YPR, CJ, PDG, LDPDG)
!           SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS
    INTEGER  N, LDPDG

```

REAL T, CJ, Y(N), YPR(N), PDG(LDPDG,N)

DOUBLE PRECISION C(5)

!  
! SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES

C(1)=2.3168

C(2)=1.3758

C(3)=1.2995

C(4)=9.0821

C(5)=0.084746

PDG(1,1) = -C(1) - C(4)\*Y(5) - CJ

PDG(1,2) = C(5)

PDG(1,5) = -C(4)\*Y(1)

PDG(2,1) = C(1) + C(4)\*Y(5)

PDG(2,2) = -C(3)-C(5)-C(2)-CJ

PDG(2,5) = C(4)\*Y(1)

PDG(3,2) = C(3)

PDG(3,3) = - CJ

PDG(4,1) = 1.

PDG(4,2) = 1.

PDG(4,3) = 1.

PDG(4,4) = 1.

PDG(4,5) = 1.

PDG(5,1) = -C(4)\*Y(5)

PDG(5,2) = C(2)

PDG(5,5) = -C(4)\*Y(1) -CJ

RETURN

END