



## OTIMIZAÇÃO EM TEMPO REAL EM UM PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETILENO

Normando José Castro de Jesus

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

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto

Enrique Luis Lima

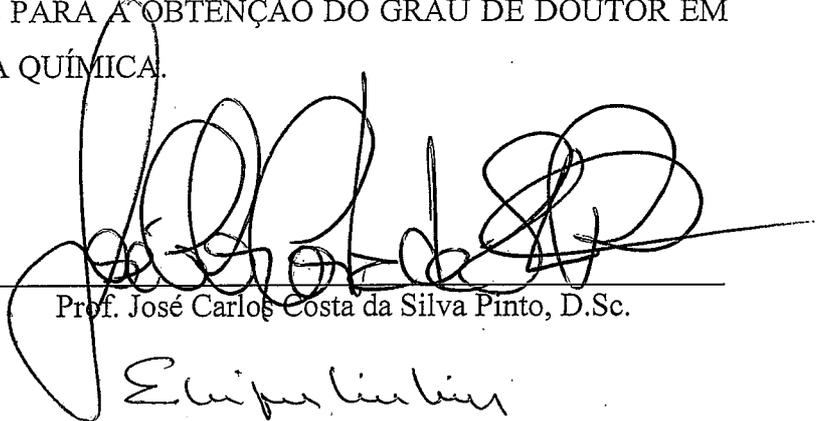
Rio de Janeiro  
Outubro de 2011

OTIMIZAÇÃO EM TEMPO REAL EM UM PROCESSO INDUSTRIAL DE  
PRODUÇÃO DE ETILENO

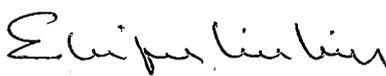
Normando José Castro de Jesus

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

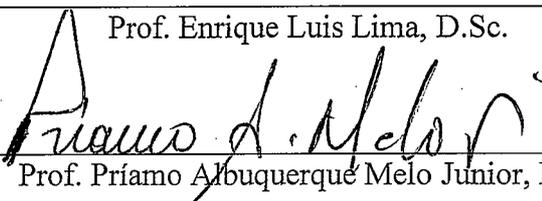
Examinada por:



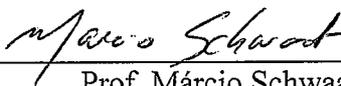
Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.



Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.



Prof. Márcio Schwaab, D.Sc.



Prof. Darci Odloak, D.Sc.



Eng. Euclides Almeida Neto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2011

Jesus, Normando José Castro de

Otimização em Tempo Real em um Processo Industrial de  
Produção de Etileno / Normando José Castro de Jesus. –  
Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XXI, 202 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto

Enrique Luis Lima

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 4; 34-40; 74-76; 108-  
111; 137-139; 168-170; 202.

1. Otimização em Tempo Real. 2. Reconciliação de Dados.  
3. Etileno. 4. Forno de Pirólise. I. Pinto, José Carlos Costa  
da Silva, *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

aos meus amores Thaís e Luísa e aos meus pais e irmãos que, mesmo longes, estão dentro de mim.

Agradeço  
o amor, apoio, paciência e compreensão da minha esposa e filha  
o eterno acompanhamento, ternura e torcida dos meus pais e irmãos  
aos orientadores formais e informais do meu crescimento: Enrique, Marcelo Embiruçu e Paulo Freitas  
à universidade, pela excelência que tanto nos orgulha  
a Braskem, pelo apoio e incentivo  
aos amigos do laboratório, pelo apoio e boas discussões  
em especial, fonte infinita de inspiração, ao professor e amigo Zé Carlos  
Obrigado a todos

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

## OTIMIZAÇÃO EM TEMPO REAL EM UM PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETILENO

Normando José Castro de Jesus

Outubro/2011

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Enrique Luis Lima

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal desse trabalho de tese é implementar procedimentos de otimização em tempo real, incluindo os procedimentos de reconciliação de dados para a correção de dados e parametrização do modelo do processo. Os procedimentos foram implementados em uma planta industrial de produção de etileno para maximização dos lucros de produção.

Utilizou-se uma técnica estocástica para a otimização em tempo real, considerando de forma rigorosa os dados estatísticos disponíveis no processo para resolver o problema de reconciliação de dados e estimação de parâmetros. O modelo do processo foi confeccionado e validado à luz de dados industriais reais.

O processo foi conduzido a um estado operacional com maior retorno financeiro, em conformidade com os objetivos da otimização. Apesar da elevada dimensão do problema e de sua complexidade, não foi observada problemas de convergência, o que mostra a robustez dos procedimentos aplicados. O tempo característico e as técnicas numéricas utilizadas para representar o processo reduziram os impactos do alto recurso computacional requerido por técnicas estocásticas. Por intermédio de procedimentos de reconciliação de dados e estimação de parâmetros foi identificado o caráter estacionário do desempenho do processo, considerado na estratégia de otimização.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## REAL-TIME OPTIMIZATION IN AN INDUSTRIAL ETHYLENE PLANT

Normando José Castro de Jesus

October/2011

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Enrique Luis Lima

Department: Chemical Engineering

The main objective of this thesis is to implement procedures for real-time optimization, including procedures for data reconciliation to data correlation and parameterization of the process model. The procedures were implemented in an industrial plant to produce ethylene for profit production maximization.

It was used a stochastic technique for real-time optimization, considering the available statistical data in the process to solve the problem of data reconciliation and parameter estimation. The process model was built and validated using real industrial data.

The process has led to an operational state with higher financial return in accordance with the objectives of optimization. Despite the high dimension of the problem and its complexity, there was no convergence problem, which shows the robustness of the procedures. The characteristic time and the numerical procedures used to represent the problem reduced the impact of the high computational resources required by stochastic techniques. Through data reconciliation and parameter estimation procedures it has been identified the character of the stationary process performance, considered in the optimization strategy.

## Sumário

Capítulo I. Introdução	1
I.1. Introdução	2
I.2. Descrição dos Capítulos	3
I.3. Referências Bibliográficas	4
Capítulo II. Otimização em Processo de Produção de Etileno	5
II.1. Introdução	6
II.2. Otimização – Definições e Tendências	8
II.2.1. Otimização em Tempo Real?	8
II.2.2. Elementos Chaves para a Otimização em Tempo Real	10
II.2.2.1. Reconciliação de Dados	10
II.2.2.2. Modelo do Processo	12
II.2.2.3. Algoritmo para Solução de Problema de Otimização	13
II.3. Breve Descrição de uma Planta Típica de Etileno	14
II.4. Otimização do Processo de Etileno	17
II.4.1. Otimização em Tempo Real (Estacionária)	17
II.4.1.1. História e Experiências	19
II.4.1.2. Variáveis de Otimização	21
II.4.1.3. Método Numérico	22
II.4.2. Otimização em Tempo Real Dinâmica	23
II.4.3. Otimização e Controle em uma Única Camada	25
II.4.4. Sumário de Aplicações de Otimização em Tempo Real	26
II.4.5. Outras Técnicas de Otimização Aplicadas ao Processo de Etileno	29
II.4.5.1. Otimização Multi-objetivo	29
II.4.5.2. Variáveis Discretas em Otimização	30
II.5. Conclusão	33
II.6. Referências Bibliográficas	34
Capítulo III. Fornos de Pirólise: Teoria e Modelagem	41
III.1. Introdução	42
III.2. Fornos de Pirólise	42
III.2.1. Marcos Históricos	44
III.2.2. Formação de Coque	46
III.3. Descrição de Fornos de Pirólise e o Arranjo Braskem	46

III.3.1.	Zona de Radiação	48
III.3.2.	Forno da Braskem	48
III.4.	Modelo do Forno	50
III.4.1.	Modelo do Reator	50
III.4.2.	Cinética do Processo	54
III.4.3.	A Reação de Combustão	55
III.5.	Arquitetura do Programa de Simulação do Forno	58
III.5.1.	Método Numérico para o Sistema de Equações Cinéticas	60
III.6.	Validação do Modelo	61
III.6.1.	Conservação de Massa	61
III.6.2.	Reação em Regime Adiabático - $U_i$ igual a Zero	64
III.6.3.	Coefficiente Global de Transporte de Calor Tendendo ao Infinito	65
III.6.4.	Comparação com Dados Operacionais	66
III.7.	Avaliações do Processo a Partir do Modelo Desenvolvido	72
III.8.	Conclusão	73
III.9.	Referências Bibliográficas	74
Capítulo IV.	Reconciliação de Dados para Um e Mais Fornos	77
IV.1.	Introdução	78
IV.2.	Procedimento de Reconciliação de Dados	82
IV.2.1.	Método de Máxima Verossimilhança	82
IV.2.2.	Detecção de Dinâmica	83
IV.2.3.	Procedimento de Verificação de Estimabilidade	85
IV.3.	Formulação Matemática dos Problemas de Reconciliação de Dados	86
IV.3.1.	Modelo	87
IV.3.2.	Variáveis de Entrada, de Saída e Parâmetros	87
IV.3.3.	Janela de Dados para a Reconciliação	89
IV.3.4.	Variâncias	90
IV.3.5.	Algoritmo Numérico	91
IV.4.	Caso a – Um Forno de Pirólise	92
IV.5.	Caso b – Conjunto de Fornos de Pirólise	101
IV.6.	Conclusões	108
IV.7.	Referências Bibliográficas	108
Capítulo V.	Avaliação da Dinâmica do Forno de Pirólise sob o Aspecto da Otimização do Processo	112

V.1. Introdução	113
V.2. Características do Coque da Braskem	118
V.3. Desempenho dos Fornos ao Longo das Campanhas	122
V.4. Reconciliação de Dados na Identificação das Influências do Coque	129
V.5. Conclusão	137
V.6. Referências Bibliográficas	137
Capítulo VI. Aplicação de Procedimentos de Otimização em Tempo Real na Unidade de Etileno da Braskem	140
VI.1. Introdução	141
VI.2. Formulação Matemática do Problema de Otimização	143
VI.2.1. Função Objetivo	147
VI.2.2. Modelo	147
VI.2.3. Definição das Variáveis de Decisão de Otimização	148
VI.2.4. Restrições do Processo	152
VI.2.5. Algoritmo Numérico	153
VI.2.6. Arquitetura de Automação	155
VI.3. Resultados e Discussões	156
VI.4. Conclusão	167
VI.5. Referências Bibliográficas	168
Capítulo VII. Conclusão e Recomendação	171
VII.1. Conclusão	172
VII.2. Recomendações	173
Anexo A. Cinética da Pirólise do Etano, Propano, N-butano, Isobutano, Etileno e Propileno	175
Anexo B: Métodos Matemáticos	194
B1. Métodos Numéricos para a Solução de EDOs	194
B2. Método de Máxima Verossimilhança	197
B3. Programa Máxima para a Reconciliação de Dados	200
B4. Revisão Bibliográfica	202

## Índice de Figuras

Figura II.1: Arquitetura de automação.	7
Figura II.2: Otimizações para as escalas do processo e de tempo (baseada em CHEN, 1998).	9
Figura II.3: Diagrama esquemático de uma unidade produtora de etileno.	14
Figura II.4: Fluxograma do otimizador em tempo real.	18
Figura III.1: Desenho esquemático de um forno de pirólise.	47
Figura III.2: Esquema da distribuição de uma serpentina da radiação do forno.	49
Figura III.3: Fluxograma do programa de simulação do modelo do forno.	59
Figura III.4: Perfis de concentração de radicais ao longo do comprimento do reator para as abordagens com e sem integração no espaço das equações cinéticas dos radicais livres.	62
Figura III.5: Termo de acúmulo de radicais, para a abordagem com a integração no espaço das equações cinéticas dos radicais livres.	63
Figura III.6: Perfis de concentração das espécies ao longo do reator de pirólise para as matérias-primas etano (a), propano (b), n-butano (c), isobutano (d), etileno (e) e propileno (f).	63
Figura III.7: Perfil de temperatura e conversão para a reação em regime adiabático.	64
Figura III.8: Perfil de temperatura da reação e temperatura da câmara para o coeficiente global de transferência de calor tendendo a infinito.	65
Figura III.9: Relação entre a severidade (temperatura de saída) e conversão, para uma mistura de propano e etano.	66
Figura III.10: Dados operacionais não reconciliados versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com propano.	67
Figura III.11: Dados operacionais não reconciliados versus de modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com etano.	67
Figura III.12: Dados operacionais não reconciliados versus de modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com etano, considerando o COT do modelo 24 °C superior ao COT medido.	69
Figura III.13: Diferencial de pressão na serpentina.	71
Figura III.14: Sensibilidade da composição de saída em relação ao coeficiente	

global de transferência de calor.	72
Figura III.15: Perfis de temperatura, calor transferido e coeficiente global de transferência de calor ao longo do reator.	73
Figura IV.1: Dinâmica da câmara de combustão numa transição de operação (redução de 10% no gás combustível do forno, mantendo-se a alimentação constante).	84
Figura IV.2: Evolução da função objetivo em relação aos parâmetros estimados, para diferentes valores iniciais (indicado pelos rótulos vermelho e o valor do parâmetro).	86
Figura IV.3: Abrangência das estratégias de reconciliação de dados com os objetivos (a) de identificar aspectos dinâmicos do processo e (b) de otimização do processo.	87
Figura IV.4: Janelas de dados para o cálculo de variância.	90
Figura IV.5: Dados operacionais versus resultados da reconciliação para o forno com etano, para os casos: Estimação (apenas o U é estimado); 7 VarEnt (reconciliação envolvendo 7 variáveis de entrada); e Todas VarEnt (reconciliação com todas as variáveis de entrada originais).	95
Figura IV.6: Dados operacionais versus resultados da reconciliação para o forno com propano, para os casos: Estimação (apenas o U é estimado); de 6 a 8 VarEnt (reconciliação envolvendo de 6 a 8 variáveis de entrada); e Todas VarEnt (reconciliação com todas as variáveis de entrada originais).	96
Figura IV.7: Evolução da função objetivo ao longo das iterações para as alimentações de etano e propano da estratégia Todas VarEnt.	96
Figura IV.8: Parâmetro U estimado em um problema de estimação e um problema de reconciliação com todas as variáveis disponíveis.	98
Figura IV.9: Variáveis de saída medidas e resultantes das estratégias Estimação e Reconciliação: (a) hidrogênio; (b) metano; (c) etileno; (d) etano; (e) propileno; (f) propano; (g) temperatura de saída; e (h) temperatura da câmara.	99
Figura IV.10: Variáveis de entrada medidas e resultantes da estratégia Reconciliação: (a) carga e temperatura de entrada; (b) número de Wobbe e vazão de combustível; e (c) concentração de n-butano e propileno na carga.	100
Figura IV.11: Relação entre a função objetivo com o coeficiente global de transferência de calor.	101
Figura IV.12: Sensibilidade das variáveis de saída com as variáveis de entrada e	

parâmetros para o processamento do etano	102
Figura IV.13: Sensibilidade das variáveis de saída com as variáveis de entrada e parâmetros para o processamento do propano	102
Figura IV.14: Variáveis de dependentes da reconciliação de dados por forno: (a) concentração de hidrogênio; (b) concentração de metano; (c) temperatura de saída; e (d) temperatura da câmara.	106
Figura IV.15: Variáveis de independentes da reconciliação de dados por forno: (a) carga para o forno; (b) número de Wobbe; (c) concentrações da carga; (d) oxigênio na câmara.	107
Figura V.1: Coque em tubos descendente: (a) no 5° metro; (b) não uniformidade; (c) espessuras de até 10 mm (valor típico é de 8 mm).	119
Figura V.2: Coque em tubos ascendentes em fornos de pirólise: (a) com propano; (b) com etano; (c) comparativo entre propano (esquerda) e etano (direita).	120
Figura V.3: Perfis de temperatura do reator, coque e concentração de etileno.	121
Figura V.4: Imagem de SEM do coque do lado do processo (face interna). Região 1: (a) 5.000 x; (b) 50.000 x. Região 2: (c) 5.000x; (d) 70.000 x.	123
Figura V.5: Imagem de SEM do coque ao longo de sua espessura: (a) 7.000 x; (b) 80.000 x.	124
Figura V.6: Imagem do SEM do coque do lado do tubo (face externa): (a) 5.000 x; (b) 60.000 x.	124
Figura V.7: Dados industriais da evolução da perda de carga na serpentina nos fornos de pirólise 1, 2 e 3 (a) e 4, 5 e 6 (b).	125
Figura V.8: Dados industriais da evolução da perda de carga na serpentina no forno de pirólise discriminando carga de etano e carga de propano.	125
Figura V.9: Evolução do diferencial de pressão em serpentinas novas e antigas.	126
Figura V.10: Relação entre o diferencial de pressão e taxas de depósito de coque nas serpentinas.	127
Figura V.11: Dados industriais da evolução da temperatura de parede da serpentina (TMT) no forno de pirólise.	128
Figura V.12: Serpentina incandescente, causada pela ausência de fluxo, e entupimento das serpentinas por acúmulo de coque.	128
Figura V.13: Sensibilidade da composição de saída em relação à espessura de coque para o forno com propano, calculada com o modelo.	130
Figura V.14: Sensibilidade da composição de saída em relação à espessura de	

coque para o forno com etano.	131
Figura V.15: Sensibilidade da composição de saída em relação ao diferencial de pressão.	131
Figura V.16: Evolução do U nos fornos 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e),6 (f).	133
Figura V.17: Oscilação no U em virtude de mudanças nas condições de operação: variação de concentração de etano na carga de propano, com reflexos nas concentrações dos produtos hidrogênio, metano e etileno.	134
Figura V.18: Parâmetros resultantes das estimações do U e do par formado por U e espessura de coque.	136
Figura V.19: Funções objetivos resultantes das estimações de U e do par formado por U e espessura de coque.	136
Figura VI.1: Abrangência da otimização do processo de etileno.	146
Figura VI.2: Sensibilidade da função objetivo em relação à temperatura de saída.	149
Figura VI.3: Sensibilidade das concentrações e quantidades de produtos efluente do forno de pirólise.	150
Figura VI.4: Sensibilidade da função objetivo em relação à temperatura de saída para uma otimização abrangendo apenas o forno de pirólise.	150
Figura VI.5: Sensibilidade da função objetivo em relação à diluição da carga com vapor.	151
Figura VI.6: Sensibilidade da função objetivo em relação às misturas das matérias-primas.	152
Figura VI.7: Estrutura de otimização implementada na Braskem.	156
Figura VI.8: Amostra da região de busca das variáveis de decisão.	158
Figura VI.9: Perfil de busca para a temperatura de saída do forno 1.	159
Figura VI.10: Evolução da função objetivo (Fobj) ao longo das iterações (valores normalizados).	160
Figura VI.11: Função objetivo para a otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima e a otimização individual dos fornos (número de iterações normalizado de 0 a 100).	164
Figura VI.12: Região de confiança para 99,5% da função objetivo: (a) temperatura de saída dos fornos 2 e 3 em relação ao forno 1; (b) temperatura de saída dos fornos 4 e 5 em relação ao forno 1; (c) desvios de etano e propano em relação à temperatura de saída do forno 1; (d) diluição do forno 1 em relação à temperatura de saída do forno 1.	165

Figura VI.13: Função da Objetivo a partir das Variáveis Medidas, Reconciliadas e Otimizadas.

168

## Índice de Tabelas

Tabela II.1: Sumário de aplicações de RTO em unidades de etileno	27
Tabela III.1: Características da zona de radiação dos fornos de pirólise da Braskem	49
Tabela III.2: Constantes de calor específico, $C_p$ , para T em K e $C_p$ em cal/(mol.K) (PERRY, 1999)	53
Tabela III.3: Calor padrão de formação a 25°C (PERRY, 1999)	54
Tabela III.4: Tabela estequiométrica para reação de combustão	57
Tabela III.5: PCI e densidade componentes puros (COSTA, 2007) encontrados no gás combustível da Braskem	57
Tabela III.6: Calor padrão de combustão a 25°C (PERRY, 1999)	58
Tabela III.7: Variáveis de saída da integração para as abordagens com e sem a integração dos radicais livres no espaço	61
Tabela III.8: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com propano	68
Tabela III.9: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com etano	68
Tabela III.10: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com etano, com a temperatura de saída 24°C maior do que a medida	69
Tabela III.11: Dados operacionais de entradas utilizados na validação	70
Tabela IV.1: Variância das variáveis	91
Tabela IV.2: Decomposição da matriz de sensibilidade do etano	92
Tabela IV.3: Decomposição da matriz de sensibilidade do propano	93
Tabela IV.4: Função objetivo para o problema com diferentes dimensões	95
Tabela IV.5: Decomposição da matriz de sensibilidade do etano	104
Tabela VI.1: Correntes e componentes do processo de etileno	147
Tabela VI.2: Condições do processo e função objetivo via variáveis medidas, reconciliadas e otimizadas	161
Tabela VI.3: Otimização sem restrição (apenas os limites operacionais padrões) e com restrição na secção recuperação ( $T_{sai} > 826^\circ\text{C}$ )	162
Tabela VI.4: Comparação da otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima versus a otimização individual dos fornos	163
Tabela VI.5: Perfil dos produtos para a otimização do conjunto de fornos de	

mesma matéria-prima e a otimização individual dos fornos	164
Tabela VI.6: Condições do processo e função objetiva via variáveis medidas, reconciliadas e otimizadas	166
Tabela A.1: Modelo cinético para a pirólise de etano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	175
Tabela A.2: Modelo cinético para a pirólise de propano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	177
Tabela A.3: Modelo cinético para a pirólise de n-butano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	180
Tabela A.4: Modelo cinético para a pirólise de isobutano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	184
Tabela A.5: Modelo cinético para a pirólise de etileno (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	188
Tabela A.6: Modelo cinético para a pirólise de propileno (SUNDARAM e FROMENT, 1978)	190

## Nomenclatura

### Latina

$A$	Parâmetro para a equação de decaimento do coeficiente global de transferência de calor
$A_o$	Fator de frequência, 1/s ou L/(mol.s)
$c_1, c_2$	Pesos que enfatizam as experiências individuais e da população no método do Exame de Partícula
$C_k$	Funções de autocorrelação
$C_p$	Calor específico a pressão constante, cal/(mol.K)
$d$	Diâmetro do tubo, m
$E$	Energia de ativação, kcal/mol
$f$	Função objetivo
$F$	Fator de atrito de Fanning
$F_j$	Vazão molar do componente $j$ , mol/h
$Fr$	Fator de fricção, 1/m
$\bar{g}$	Restrições sob a forma de inequações
$G$	Velocidade de escoamento mássico gasoso na superfície, kg/(m <sup>2</sup> .s)
$g_{best}$	Posição na população com o melhor valor da função objetivo (Exame de Partícula)
$h$	Coefficiente de transferência de calor por convecção, cal/(h.m <sup>2</sup> .K)
$\bar{h}$	Restrições sob a forma de equações algébricas
$\bar{H}'$	Matriz Hessian modificada
$h_j$	Entalpia do componente $j$ , cal/mol
$j$	Condições pontuais referentes a instantes de tempo específicos
$J$	Matriz de derivadas (matriz Jacobiana)
$k$	Número da iteração
$k_i$	Constante cinética da reação $i$ , 1/s ou L/(mol.s)
$LB$	Parâmetro de Law e Bailey
$N$	Número de componentes
$NC$	Horizonte de controle
$NE$	Número de experimentos
$NP$	Horizonte de predição
$NR$	Número de reações

$p$	Indica a posição no método Exame de Partículas
$P$	Pressão, Pa
$pbest$	Posição da partícula com o melhor valor da função objetivo (Exame de Partícula)
$PM$	Massa molar, g/mol ou kg/kmol
$Q$	Calor fornecido ou retirado
$R$	Constante universal dos gases ideais, m <sup>3</sup> Pa/(mol.K)
$r_1, r_2$	Números aleatórios que definem as direções de minimização na região de busca no método Exame de Partícula
$R_b$	Raio da curva, m
$Re$	Número de Reynolds
$r_i$	Taxa molar de reação, mol/(h.m <sup>3</sup> )
$S$	Matriz de estimabilidade
$\bar{s}$	Direção de busca
$s_{ij}$	Coefficiente estequiométrico de um componente ( $j$ ) para uma determinada reação( $i$ )
$T$	Temperatura, °C ou K
$t$	Tempo
$U$	Coefficiente global de transferência de calor, cal/(m <sup>2</sup> .h.K)
$\bar{u}$	Vetor de variáveis discretas e binárias
$\bar{u}$	Vetor das variáveis manipuladas
$u_b$	velocidade do fluido, m/h
$v$	Indica velocidade no método Exame de Partícula
$V_z, V_y, V_x$	Matriz de covariância das variáveis $z$ , $y$ e $x$ , respectivamente
$W_i$	Matrizes de peso para os termos da função objetivo da otimização integrada ao controle multivariável
$w$	Peso de inércia (Exame de Partículas)
$x$	Fração molar
$x$	Vetor de variáveis independentes
$\bar{y}$	Vetor de variáveis dependentes em um modelo
$y$	Predição linear das variáveis controladas dinamicamente
$y_{sp}$	Variáveis controladas de referência ( <i>setpoint</i> )
$z$	Deslocamento, m

$\bar{z}$  Vetor de variáveis contínuas dependentes e independentes do processo  
(pressão, temperatura, vazão *etc.*)

### **Grega, Romana e Símbolo**

$\Delta$	Diferença (ex.: $\Delta u$ )
$\varepsilon$	Emissividade
$\eta$	Conversor de unidade
$\bar{\theta}$	Vetor de parâmetros do modelo matemático
$\lambda$	Coefficiente de relaxação
$\Lambda$	Ângulo da curva, °
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann, kcal/(h.m <sup>2</sup> .K <sup>4</sup> )
$\wp$	Densidade de probabilidade
$\nabla$	Vetor gradiente

### **Sobrescrito**

$0$	Condição inicial
$c$	Indicar valores calculados pelo procedimento de reconciliação de dados
$L$	Limite inferior
$U$	Limite superior

### **Subscrito**

$c$	Combustão (entalpia de combustão, $h_c$ )
$f$	Final (tempo final, $t_f$ )
$f$	Formação (entalpia de formação, $h_f$ )
$i$	Numeral de identificação da reação
$i$	Identifica a partícula no método Exame de Partícula
$j$	Numeral de identificação do componente
$m$	Numeral de identificação do forno
$sp$	valor de referência ( <i>set point</i> )
$T$	Total

### **Abreviaturas**

SA	Recozimento Simulado ( <i>Simulated Annealing</i> )
----	---

COT	Temperaturas de saída da serpentina ( <i>Coil Outlet Temperature</i> )
DRTO	Otimização dinâmica em tempo real ( <i>Dynamic Real Time Optimization</i> )
EDO	Equações diferenciais ordinárias
ERP	Planejamento de recursos empresariais ( <i>Enterprise Resource Planning</i> )
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado ( <i>Fluidized Catalytic Cracking</i> )
GA	Algoritmo genético ( <i>Genetic Algorithm</i> )
GLP	Gás liquefeito
MILP	Programação linear inteira mista ( <i>Mixed-Integer Linear Programming</i> )
MINLP	Programação não linear inteira mista ( <i>Mixed-Integer Nonlinear Programming</i> )
MPC	Controle preditivo baseado em modelo ( <i>Model Predictive Control</i> )
NDDR	Reconciliação dinâmica e não linear ( <i>Nonlinear Dynamic Data Reconciliation</i> )
NMPC	Controle preditivo baseado em modelo não linear ( <i>Nonlinear Model Predictive Control</i> )
PCA	Análise em componentes principais ( <i>Principal Component Analysis</i> )
PSO	Exame de Partículas ( <i>Particle Swarm Optimization</i> )
OLE	Protocolo padrão de comunicação ( <i>Object Linking and Embedding</i> )
OPC	Protocolo padrão de comunicação para atender a demanda industrial ( <i>OLE for Process Control</i> )
RTO	Otimização em tempo real ( <i>Real Time Optimization</i> )
SDCD	Sistema distribuído de controle digital
SQP	Programação quadrática seqüencial ( <i>Sequential Quadratic Programming</i> )
SVD	Decomposição em valores singulares ( <i>Singular Value Decompose</i> )
TLE	Trocador de calor da linha de transferência ( <i>Transfer Line heat Exchange</i> )

## **Capítulo I. Introdução**

### **Resumo**

Neste capítulo são abordados o objetivo e a motivação para realização do presente trabalho. É também feita a apresentação dos demais capítulos desta tese.

### **Palavras-chave**

Etileno, Otimização, Tempo real, Reconciliação.

## I.1. Introdução

No mundo globalizado e com alto grau de competição, a busca por melhores rotas de processo, por indicadores de desempenho e por ferramentas para monitoração, controle e otimização tem sido contínua e dispendiosa. A redução dos preços de produtos, diminuindo as margens de lucros das empresas, requer a minimização constante dos custos dos processos produtivos. Esta demanda incentiva a criação de novas técnicas e tecnologias que visam ao melhor uso das matérias-primas, utilizando para isso a menor quantidade possível de recursos naturais.

O mercado de etileno e derivados, tais como o polietileno e o poliestireno, está em expansão e o número de aplicações vem crescendo continuamente. Inicialmente considerado como produto sintético e associado a produtos de qualidade inferior aos produzidos com materiais como o ferro, aço, papel *etc.*, o plástico atualmente possui muitas propriedades vantajosas em relação àqueles de outros materiais. Particularmente, o etileno é um dos produtos de maior produção em volume no mundo, com produção total ao redor de 100.000.000 de toneladas por ano (RIOPOL, 2005).

Como o etileno é uma *commodity*, as plantas industriais de etileno são caracterizadas por grandes volumes de produção, sendo que os insumos (matéria-prima e energia) representam a maior parcela dos custos. Estas características motivam a busca incessante pelo melhor aproveitamento dos recursos, a fim de reduzir os custos e aumentar a margem de lucro.

Esta tese tem como objetivo a implementação de procedimentos de otimização em tempo real em um processo industrial de produção de etileno, considerando as dificuldades inerentes a aplicações industriais, tais como erros e/ou indisponibilidade de medições, imprecisão de modelos, escala do processo (que reflete no número de variáveis) *etc.* Serão inicialmente desenvolvidos modelos matemáticos para a planta de produção de etileno de uma unidade industrial da Braskem situada em Duque de Caxias-RJ. A modelagem do processo está fundamentada nos princípios de conservação de massa, energia e quantidade de movimento.

Os procedimentos de reconciliação de dados implementados estão baseados no comportamento estatístico dos dados de processo, como caracterizado a partir de dados reais de operação extraídos do sistema de aquisição de dados. A caracterização estatística dos dados é necessária para formular as funções de distribuição das

flutuações do processo, a serem usadas como funções objetivo e maximizadas durante o procedimento de reconciliação (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Os procedimentos de otimização em tempo real estão baseados na estratégia estocástica de Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995). A escolha se deve ao fato de que esta técnica é pouco sensível à existência de mínimos locais e pouco suscetível à divergência, que são desvantagens possíveis em técnicas baseadas em aproximação quadrática das funções objetivo e das restrições (YIQING *et al.*, 2007, e SCHWAAB *et al.*, 2008). Além disso, a simplicidade e robustez da técnica a tornam apropriada para aplicações no meio industrial.

A metodologia empregada nesse trabalho inclui as etapas de revisão bibliográfica (para conhecer o atual cenário das aplicações de otimizações em tempo real em processos de etileno), de confecção de modelos (a serem utilizados nas etapas seguintes), de reconciliação de dados e de otimização de processo. Um programa de otimização foi implementado em tempo real para análise dos dados e avaliação do desempenho do processo.

## **I.2. Descrição dos Capítulos**

Os capítulos são organizados a seguir, conforme as etapas requeridas para um projeto de otimização. A primeira etapa diz respeito à análise de aplicações em unidades semelhantes. São avaliados as estratégias usadas, as restrições do problema e os desempenhos reportados. No Capítulo II, essa tarefa é realizada e é feita uma revisão bibliográfica sobre aplicações de otimizações em tempo real (RTO) em unidades industriais de etileno. Além de experiências, é revelado o atual grau de difusão dos procedimentos de RTO no meio industrial.

O Capítulo III é dedicado ao desenvolvimento do modelo do processo, utilizado tanto na etapa de reconciliação de dados quanto na etapa de otimização. Para efeito de otimização, a planta de etileno é descrita em termos do equipamento onde são gerados os produtos e onde ocorre o maior consumo de energia: o forno de pirólise. O modelo é validado quanto aos princípios de conservação (massa, energia e quantidade de movimento) e à capacidade de descrever dados industriais reais, podendo ser utilizado para o acompanhamento de processo, o projeto de engenharia e o planejamento de produção.

Como etapa imprescindível no procedimento de otimização, no Capítulo IV é desenvolvida e discutida uma estrutura para detecção de erros grosseiros, para reconciliação de dados e para estimação de parâmetros, conduzidas em tempo real. Neste momento, o modelo é validado quanto à representatividade do processo.

No Capítulo V é avaliada a dinâmica do processo sob a ótica dos procedimentos de otimização. A operação dos fornos de pirólise é realizada em função do acúmulo de coque ao longo do tempo. Por isso, verifica-se a influência dos teores de coque sobre o desempenho do processo e avalia-se a relevância dessa variável para a identificação da condição ótima de operação.

A etapa final é apresentada no Capítulo VI, em que é feita a descrição da estratégia de otimização, baseada em uma função objetivo econômica, no modelo do processo desenvolvido no Capítulo III e em restrições adicionais do processo. O processo é avaliado quanto às novas condições de operação.

O Capítulo VII apresenta as conclusões obtidas, os principais resultados alcançados e algumas recomendações para a realização de trabalhos futuros.

### I.3. Referências Bibliográficas

- RIOPOL, 2005, *Documento Interno da Riopol (Atual BRASKEM)*, Rio de Janeiro;
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, "Particle Swarm Optimization", In: *Proceedings of the 1995 IEEE International Conference on neural Networks*, v. IV, pp 1942-1948, Piscataway, NJ: IEEE Center;
- SCHWAAB, M., BISCAIA JR, E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, "Nonlinear Parameter Estimation Through Particle Swarm Optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp 1542-1552;
- SCHWAAB, M. e PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers;
- YIQING, L., XIGANG, Y, YONGJIAN, L., 2007, "An Improved PSO Algorithm for Solving Non-convex NLP/MINLP Problems with Equality Constrains", *Computer & Chemical Engineering*, v. 31, pp 153-162.

## **Capítulo II. Otimização em Processo de Produção de Etileno**

### **Resumo**

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica sobre aplicações de otimização em unidades produtoras de etileno, com ênfase em otimização em tempo real, com o objetivo de revelar o atual estágio do conhecimento e as tendências futuras. A técnica de reconciliação de dados, o modelo do processo e o algoritmo de otimização emergem como elementos chaves para os procedimentos de otimização em tempo real. Observa-se que os processos petroquímicos estão na vanguarda de aplicações de técnicas de otimização, no que se refere às aplicações industriais. O conhecimento da aplicação é bastante difundido e há grande aceitação das técnicas neste meio. Aplicações de diferentes técnicas de otimização são descritas, abordando variáveis contínuas e discretas, modelos estacionários e dinâmicos, e múltiplos objetivos. Mostra-se que as publicações das aplicações da técnica de otimização em tempo real em plantas de etileno têm foco principal na divulgação de resultados e são superficiais sobre a aplicação, não explanando as premissas, simplificações ou abordagens adotadas. Por exemplo, não são apresentadas considerações sobre o comportamento estatístico do processo durante a reconciliação de dados e a estimação de parâmetro. Além disso, não são apresentadas avaliações sobre as imprecisões do modelo.

### **Palavras-chave**

Etileno, Otimização, RTO.

## II.1. Introdução

Em plantas petroquímicas, o controle eficiente do processo é atualmente uma condição básica para a operação. Tecnologias de controle são debatidas amplamente nessa área, resultando em melhores usos e em melhorias contínuas. Com as estratégias de controle regulatório e supervísório amplamente difundidas, o desafio atual está associado à camada de otimização. A larga escala do processo torna o problema de otimização um grande desafio, ao mesmo tempo em que o torna atrativo. A otimização de unidades industriais requer a coordenação de aspectos do processo e do negócio, envolvendo com frequência um número de variáveis monitoradas ao redor de 1.000. Essa atividade só pode ser exercida em sua plenitude com o auxílio de ferramentas matemáticas adequadas.

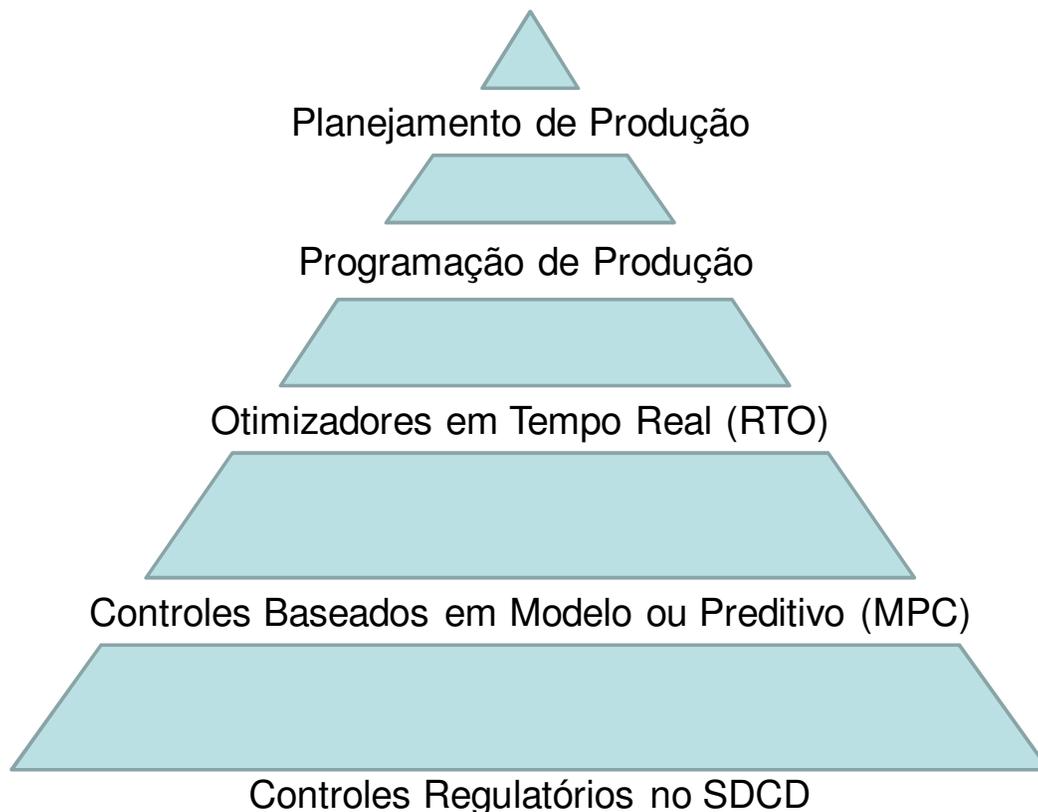
O maior benefício de um otimizador é a melhoria do desempenho econômico do processo, mas outros ganhos indiretos resultantes desta tecnologia são esperados (FORBES e MARLIN, 1996, GOLSHAN *et al.*, 2005, e DARBY e TEETER, 2005):

- Redução de emissão de poluentes;
- Melhor entendimento do processo;
- Identificação de erros nos instrumentos de medição;
- Avaliação de desempenho de equipamentos, via estimação de parâmetros;
- Desenvolvimento de uma ferramenta para monitoramento do processo, manutenção, projeto, planejamento de produção e testes de controle avançado.

A automação em processos químicos pode ser descrita de forma hierárquica, em que as diferentes atividades são dispostas em camadas, definidas umas sobre as outras, com fluxos de informações entre elas (Figura II.1). A otimização em tempo real (RTO) apresenta-se na camada limítrofe entre a área industrial e a corporativa. Sobre ela encontram-se as camadas de programação de produção e planejamento da produção, onde as informações são relativas às demandas de produtos, capacidades e coeficientes de produtividades. Abaixo e adjacente à camada de otimização, o controle preditivo baseado em modelo (MPC); na camada mais inferior, o computador de processo (SDCD), onde são realizados os controles regulatórios, lógicas de proteção e de seqüenciamento *etc.* NATH e ALZEIN (2000) e GOMES (2007) citam a camada de MPC como pré-requisito para a otimização, a fim de evitar que variações drásticas

levem a oscilações indesejáveis. Esta observação é ratificada pelas aplicações das várias referências consultadas, com exceção de um estudo sobre fornos de pirólise, em que o otimizador atua diretamente sobre as malhas de controle regulatório configuradas no SDCD (WU e HACKNEY, 2002).

De acordo com a experiência prática e a prática usual de literatura (GEORGIU *et al.*, 1998), o controlador preditivo, o otimizador e a programação estão instalados em estações dedicadas, separadas do SDCD. A comunicação entre eles faz-se através de uma outra estação, responsável pela transmissão de dados (ex.: servidor OPC).



**Figura II.1: Arquitetura de automação.**

A unidade de produção de etileno, devido às características intrínsecas de seu processo, é considerada como caso modelo para a validação de procedimentos de otimização (PIERUCCI *et al.*, 1996):

- O processo é movido por condições de mercado, devido às rápidas mudanças nos preços dos produtos ao longo do ano e disponibilidade de matérias-primas

de diferentes qualidades, que podem ser processadas em diferentes graus de severidade para permitir a produção do leque de produtos desejados;

- A unidade é operada nas suas restrições, localizadas em diferentes seções do processo em diferentes momentos. Mudanças operacionais são normalmente seguidas de alterações das restrições ativas;
- O tamanho do problema é considerável, envolvendo de 100 a 120.000 equações diferenciais e algébricas. Por isso, a otimização em tempo real requer a utilização de algoritmos robustos.

O principal objetivo deste capítulo é relatar as aplicações de otimização RTO em unidades de produção de etileno. Inicialmente, são introduzidos elementos-chaves para a RTO, apresentando discussões recentes e relevantes para o desenvolvimento deste projeto. É explanado de forma sucinta o processo de produção de etileno, a fim de revelar suas características. São apresentadas as aplicações de RTO no processo em questão. Por fim, aplicações também no processo de etileno de técnicas de otimização são abordadas.

## **II.2. Otimização – Definições e Tendências**

### *II.2.1. Otimização em Tempo Real?*

Qual é o tempo real? Minutos? Horas? Dias?

Esta seção não tem a intenção de dissertar sobre essa questão, mas de ilustrar a dubiedade do termo “otimização em tempo real”, enquadrando-o no contexto.

A Figura II.2, apresentada por CHEN (1998), ilustra diversas abordagens de otimizações para as escalas de processo e de tempo. Os limites para cada abordagem de otimização foram modificados do texto original, de forma a ilustrar as atuais abrangências das aplicações. É mostrado que a maximização do lucro corporativo de múltiplas unidades requer a distribuição de matérias-primas, para atender às demandas por produtos. Isto é um problema de otimização, tipicamente com milhares de variáveis, para as quais valores ótimos devem ser determinados. A técnica de programação linear é usualmente utilizada para resolver estes problemas. A frequência de atualização do ponto ótimo é, em geral, semanal ou mensal; como resultado, são determinadas as melhores taxas de produção para cada unidade. As otimizações tipicamente

implementadas com este perfil utilizam as técnicas de programação linear inteira mista (MILP) e de programação não linear inteira mista (MINLP) (CHEN, 1998).

Para a escala de variável e de operação unitária, o objetivo é a otimização de variáveis de decisão (temperatura, pressão *etc.*), a partir da minimização das diferenças entre os valores medidos e os desejados. Este tipo de otimização envolve modelos não lineares com dimensão de dezenas de variáveis e restrições, com atualizações instantâneas. Fazem parte desta classificação os controles MPC.

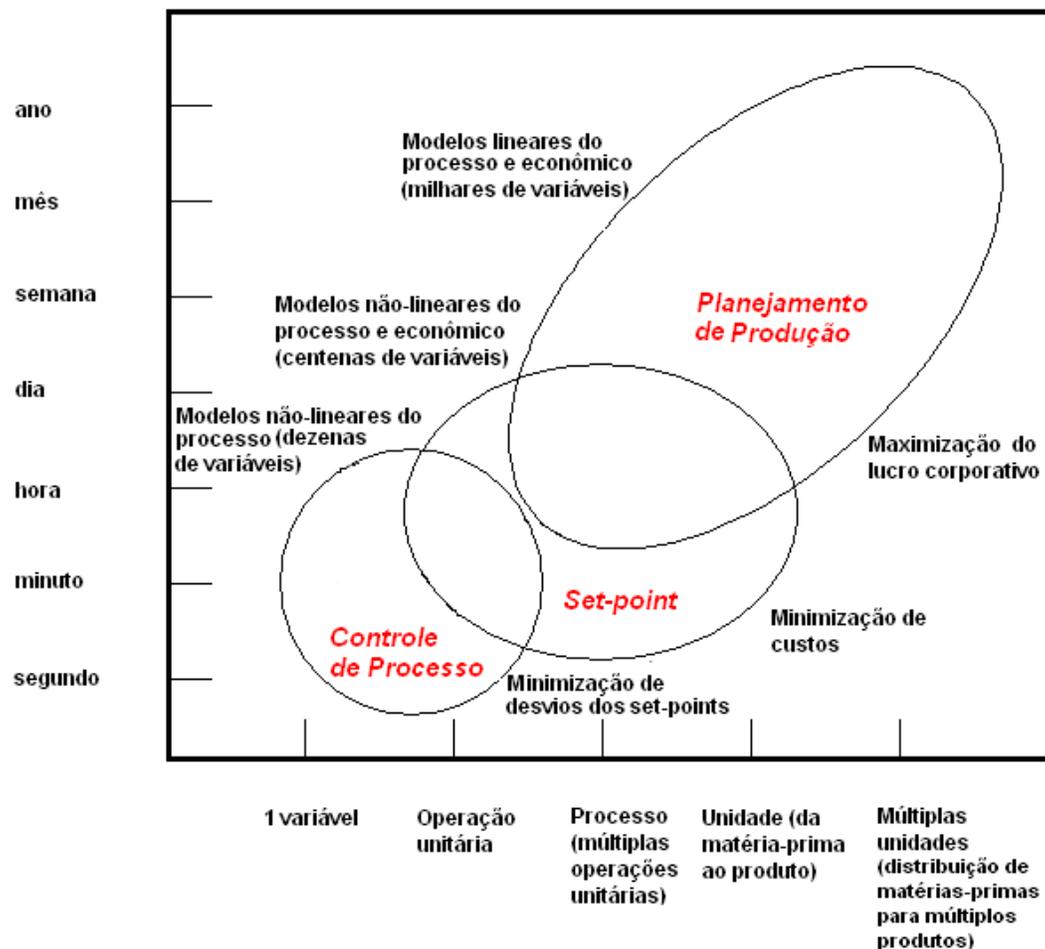


Figura II.2: Otimizações para as escalas do processo e de tempo (baseada em CHEN, 1998).

Nas escalas de unidade de produção e de múltiplas operações unitárias, o objetivo da otimização é encontrar as condições ótimas operacionais que minimizem os custos da produção. Este tipo de otimização usualmente envolve modelos não lineares do processo e modelos econômicos, tendo a dimensão de centenas ou milhares de variáveis e restrições. As atualizações variam de minutos a dias, a depender da dinâmica

do processo. Se o processo operar em estado estacionário e se o modelo usado for estacionário, os intervalos entre otimizações sucessivas devem ser maiores que o tempo característico de resposta do processo, para garantir o retorno da unidade ao estado estacionário. Em este perfil de otimização enquadra-se a otimização em tempo real (RTO) que é objetivo desta tese.

### *II.2.2. Elementos Chaves para a Otimização em Tempo Real*

O desempenho econômico da RTO é medido pela expectativa de ganho a ser alcançado. Este é influenciado basicamente por dois fatores: a diferença entre o ótimo verdadeiro do processo e o predito pelo modelo (livre de ruído); e a variabilidade da predição do modelo (YIP e MARLIN, 2003). O primeiro tem como causa principal os inevitáveis erros nos modelos e nos parâmetros. Para a variabilidade, as causas são as perturbações de alta frequência que se propagam no circuito da RTO. Redução das diferenças entre o ótimo verdadeiro e o predito e da variabilidade melhoram o desempenho da RTO (YIP e MARLIN, 2003). Portanto, os elementos chaves para a otimização em tempo real são:

- Reconciliação de dados (para reduzir as flutuações induzidas pelos inevitáveis ruídos do processo);
- Modelo do processo (para garantir a boa representação da operação);
- Algoritmo de otimização (para garantir o cálculo eficiente do ponto ótimo de operação).

#### II.2.2.1. Reconciliação de Dados

A reconciliação de dados pode ser escrita como a minimização dos erros de medição à luz de um modelo que represente o comportamento do processo. A técnica de estimação de parâmetros pode ser, segundo uma abordagem ineficiente, encarada como o passo seguinte à etapa de reconciliação de dados, na qual os valores reconciliados são usados para determinar os parâmetros do modelo. TJOA (1991) propôs a resolução simultânea dos problemas de reconciliação de dados e de estimação de parâmetros, que atualmente constitui a abordagem mais empregada. Apesar das técnicas de reconciliação de dados e de estimação de parâmetros serem bem conhecidas, aplicações no meio industrial não são frequentemente apresentadas na literatura aberta. PRATA *et al.*

(2006) e PRATA *et al.* (2008a) implementaram em um reator industrial de polimerização de propileno o procedimento simultâneo de reconciliação de dados e estimação de parâmetros pela primeira vez em tempo real. A função objetivo utilizada estava baseada no critério de máxima verossimilhança e o modelo empregado tinha caráter dinâmico e não linear. PRATA *et al.* (2007) apresentaram o monitoramento em tempo real do índice de fluidez em uma extrusora industrial com base no procedimento de reconciliação de dados. Os resultados indicaram que o monitoramento foi realizado satisfatoriamente, uma vez que os valores reconciliados possuíam uma flutuação muito menor que os valores obtidos pelo reômetro e que estavam sempre muito próximos dos valores analisados em laboratório.

Os erros oriundos de eventos aleatórios, conhecidos como erros grosseiros (ver Capítulo IV), podem afetar significativamente os resultados da reconciliação de dados. A detecção e tratamento dos erros grosseiros tem sido feita de diversas formas. A literatura científica tem mostrado que a junção das técnicas de reconciliação de dados, de estimação de parâmetros e de detecção de erros grosseiros emerge como elemento chave para as aplicações industriais em tempo real, sendo que os estimadores robustos são bons candidatos para este fim (PRATA *et al.*, 2010 e PRATA *et al.*, 2008c). ARORA e BIEGLER (2001) avaliaram o desempenho dos estimadores de Hampel, Huber e Fair em uma simulação dinâmica como caso de estudo, concluindo que o melhor desempenho foi obtido para o primeiro, apesar de o método depender de uma boa inicialização para evitar mínimos locais. Em PRATA *et al.* (2008b), a análise comparativa é mais abrangente, adicionando os estimadores de Andrews, Bisquare, Huber, Talwar, Welsch e Lorenziana. Nesse estudo, os estimadores de Welsch e Lorenziana apresentaram melhores resultados. PRATA *et al.* (2008c) utilizaram o estimador de Welsch com sucesso em um caso industrial.

Uma das maneiras usadas para avaliar a qualidade da estimação de parâmetros é a análise da região de confiança. SCHWAAB (2005) ressalta que a alta correlação entre os parâmetros torna o procedimento de minimização extremamente difícil, resultando em regiões de confiança que apresentam formas não convencionais. SCHWAAB e PINTO (2007) e SCHWAAB *et al.* (2008b) apresentaram estudos de re-parametrização tanto para uma constante cinética quanto para múltiplas constantes cinéticas, cujos resultados são a eliminação ou redução das correlações entre os parâmetros. O procedimento proposto, segundo os autores, pode ser estendido para qualquer modelo. A utilização de algoritmos estocásticos pode eficientemente fornecer tanto as

estimativas dos parâmetros como a sua região de confiança (SCHWAAB *et al.*, 2008a). SCHWAAB (2005) comparou os desempenhos de diversos algoritmos estocásticos em problemas de estimação de parâmetros e concluiu que o algoritmo do Enxame de Partículas era o que apresentava os melhores resultados, com o menor esforço computacional.

Visando à melhoria da predição do modelo em procedimentos em tempo real, MILETIC e MARLIN (1998), YIP e MARLIN (2002) e YIP e MARLIN (2003) propuseram três técnicas complementares. MILETIC e MARLIN (1998) introduziram um procedimento que avalia em tempo real a estimabilidade do problema, via técnica de decomposição do valor singular (SVD), evitando que estimações mal condicionadas sejam utilizadas para a otimização da planta. YIP e MARLIN (2002) sugeriram a utilização de múltiplos estados estacionários para a estimação, com as vantagens de aumentar a observabilidade e a redução do efeito do ruído. YIP e MARLIN (2003) propuseram ainda a incorporação da metodologia de planejamento de experimentos, que considera na função objetivo as perdas antes e durante o planejamento experimental e os ganhos promovidos pela redução da diferença entre o modelo e a planta. O número de experimentos e as condições operacionais do experimento são variáveis a serem determinadas pelo procedimento.

#### II.2.2.2. Modelo do Processo

Durante a otimização, admite-se em geral que o modelo é perfeito. Os modelos utilizados na engenharia química, mesmo quando baseados em preceitos teóricos rigorosos, estão sujeitos a muitas simplificações. Além disso, mesmo que a estrutura do modelo fosse perfeita, ainda assim os parâmetros do modelo têm que ser estimados a partir de dados experimentais reais, corrompidos por erros. SANTOS e PINTO (1998) propuseram um procedimento iterativo para estimação de parâmetros, que considera tanto erros experimentais quanto erros de modelagem.

YIP e MARLIN (2004) compararam as abordagens de otimização por busca direta livre de modelo e a baseada em modelo. A busca direta livre de modelo faz a otimização baseada no gradiente de desempenho do processo, estimado a partir dos dados reais do processo. Os resultados mostram que o uso de modelos rigorosos leva a melhores desempenhos, enquanto a busca direta requer um período maior para alcançar

a condição ótima. Isso justifica tecnicamente o esforço para o desenvolvimento de modelos de processo.

GOMES (2007) testou o desempenho de metamodelos, com foco no modelo Kriging, como ferramenta para a otimização em tempo real em uma simulação de uma unidade de destilação de petróleo. Metamodelos são utilizados para aproximações de modelos rigorosos, substituindo-os total ou parcialmente quando os códigos computacionais oriundos destes demandam esforços computacionais demasiadamente grandes. Também são interessantes nos casos em que o modelo rigoroso apresente limitações relacionadas a aspectos numéricos, como problemas de convergência em procedimentos iterativos. Mesmo com a atual disponibilidade de eficientes simuladores baseados em modelos rigorosos, observam-se recentes publicações sobre os metamodelos (KAHRS e MARQUARDT, 2007) e aumento crescente pelo desenvolvimento de metamodelos (ALBERTON *et al.*, 2009).

### II.2.2.3. Algoritmo para Solução de Problema de Otimização

Os algoritmos empregados nos problemas de otimização datam das décadas de 60 a 80. As inovações nessa área dizem respeito principalmente às aplicações, para fins de otimização.

Na literatura consultada a respeito de aplicações industriais em processos de produção de etileno de técnicas de otimização em tempo real (Seção II.4.1.3), o método numérico determinístico SQP é o único citado. As maiores desvantagens desses métodos são a potencial determinação de mínimos locais e o possível aparecimento de problemas de divergência, não encontrados em métodos estocásticos (SCHWAAB, 2005). Os métodos estocásticos têm ainda as vantagens de não requererem boa estimativa inicial nem derivadas do modelo. Como desvantagem, os métodos estocásticos demandam um grande número de iterações e tempos computacionais mais longos. Contudo, essas restrições vêm ficando cada vez menos importantes, à medida que se desenvolvem computadores cada vez mais rápidos. SCHWAAB (2005) avaliou a utilização de vários algoritmos estocásticos de otimização (Monte Carlo, Algoritmo Genético, Recozimento Simulado e Enxame de Partícula) para resolução do problema de estimação de parâmetros de modelos não lineares, concluindo que a técnica do Enxame de Partículas leva aos melhores resultados.

### II.3. Breve Descrição de uma Planta Típica de Etileno

Há um número limitado de empresas de engenharia no mundo que projetam plantas produtoras de etileno. Embora os projetos variem, são guardadas muitas semelhanças entre eles (NATH e ALZEIN, 2000). O etileno é usualmente produzido através da reação (conhecida como pirólise ou craqueamento) de matérias-primas, tais como hidrocarbonetos leves (etano e propano), nafta ou gásóleo. A definição a respeito da seleção da matéria-prima mais adequada é economicamente muito importante. Etano, por exemplo, apresenta as maiores conversão e seletividade a etileno, quando comparado com as matérias-primas de maior massa molar. Além disso, o processamento é relativamente mais simples, envolvendo menor custo em capital (TARAFDER *et al.*, 2005). Uma planta típica de etileno pode ser dividida nos sistemas descritos a seguir, ilustrados na Figura II.3.

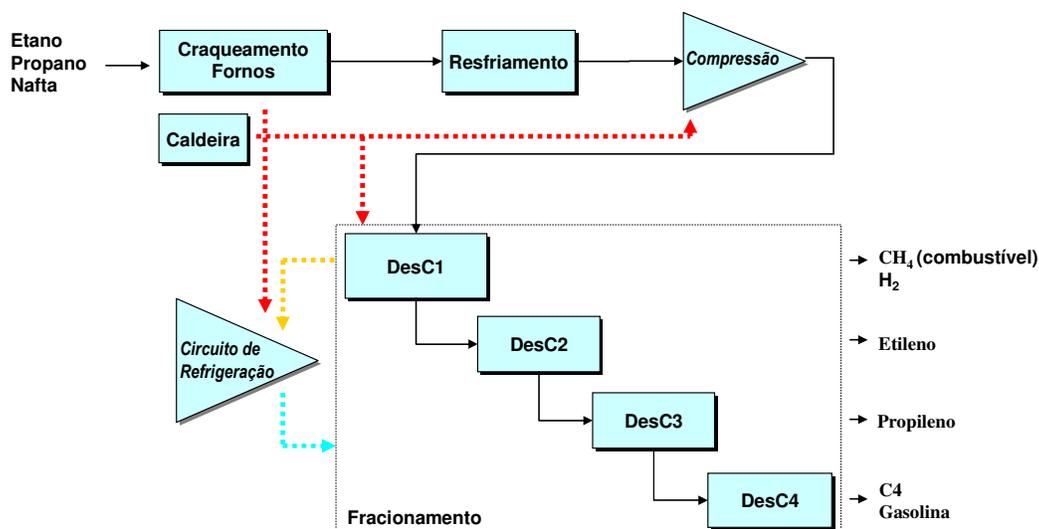


Figura II.3: Diagrama esquemático de uma unidade produtora de etileno.

#### Craqueamento

O craqueamento ocorre fundamentalmente nos fornos de pirólise. A reação de pirólise é um processo endotérmico, realizado com o propósito de reduzir a massa molar, requerendo energia suficiente para que o gás de reação atinja temperaturas de 800 a 900°C. As reações ocorrem em longos reatores tubulares, conhecidos como serpentinas, dispostos verticalmente em uma câmara de combustão ampla e retangular (forno de pirólise, descrito no Capítulo III). Vapor é adicionado à matéria-prima para

reduzir a pressão parcial das moléculas aromáticas de alta massa molar, reduzindo a importância das reações de condensação e contribuindo para a inibição da formação de coque.

Os fornos de pirólise operam em paralelo ao longo de campanhas que variam em média de 10 a 90 dias, dependendo da matéria-prima e das condições operacionais, devido à formação e depósito de coque na parede das serpentinas. EDWIN e BALCHEN (2001) citaram que a formação de coque reduz também a seletividade a olefinas, pois aumenta a perda de carga (pressão) no interior da serpentina (essa observação não foi validada no presente estudo, apresentado em detalhes no Capítulo V). O número de fornos é geralmente maior do que 4 e menor do que 20.

Além da seção da reação, os fornos possuem trocadores de calor para recuperar a energia do gás de combustão e do efluente da reação.

Os fornos são os principais equipamentos de uma planta de etileno, pois nos fornos são gerados os produtos e é consumida a maior parte da energia. Do ponto de vista econômico, o forno transforma produtos de menor valor agregado em produtos de maior valor agregado.

#### Resfriamento do Efluente dos Fornos e Compressão

O efluente dos fornos contém grande quantidade de energia. Seu resfriamento é realizado em uma coluna de recheio ou pratos, com contato direto com a água. A energia do efluente é recuperada e utilizada como fluido de aquecimento em refeedores de colunas de destilação e em outros trocadores de calor. Uma parcela da água é utilizada para a diluição da carga para os fornos, como citado anteriormente. Desta forma, a circulação de água ocorre em dois circuitos fechados, com objetivos de aproveitamento da energia e manipulação do processo. Quando a nafta é utilizada como matéria-prima, o resfriamento é realizado em duas etapas. A primeira ocorre por contato direto com o hidrocarboneto de alta massa molar, que circula em circuito fechado e é utilizado como fluido de aquecimento em trocadores de calor. A segunda é o resfriamento com água, como já foi citado.

A compressão dos gases efluentes é feita por um compressor de 3 a 5 estágios, com resfriamento entre eles. O aumento de pressão propicia a separação do metano e do hidrogênio em temperaturas mais amenas. O gás é desumidificado ao longo das consecutivas compressões e resfriamentos e, ao final, é seco através de uma coluna de adsorção.

### Fracionamento

A seção de fracionamento é constituída basicamente de colunas de destilação; entretanto, outras operações unitárias são também utilizadas, tais como reação em leito fixo e adsorção. A seqüência das colunas de destilação pode variar. Na Figura II.3, o fluxograma ilustra a separação de compostos leves, enquanto o restante da corrente segue para etapa seguinte. A desmetanização (desC1) é a separação do metano e do hidrogênio. Além de destilação, conta-se com um leito de adsorção para fazer a purificação do hidrogênio. Nesta fase são alcançadas as temperaturas mais frias do processo. Em seguida, a desetanização (desC2) separa os compostos de dois carbonos, hidrogenam-se os alcinos e separa-se o etileno do etano por intermédio de uma superfracionadora (coluna de alta razão refluxo / carga). Na despropanização (desC3) são separados os compostos de três carbonos, hidrogenados os alcinos e dienos e separado o propileno do propano, com auxílio de uma superfracionadora. A desbutanizadora (desC4) varia em função da matéria-prima. Para a nafta, a quantidade produzida é suficiente para justificar a separação de compostos específicos, tais como butadieno, benzeno, buteno *etc.* Para o etano e o propano, esta seção é mais simples e envolve a separação por destilação e a hidrogenação dos alcenos e alcinos.

### Circuitos de Refrigeração e Utilidades

Outros processos imprescindíveis são os circuitos de refrigeração (para diferentes níveis de temperatura) e de utilidades, presentes em qualquer indústria química. Em número, os circuitos de refrigeração variam de 1 a 3, enquanto os fluidos refrigerantes são geralmente metano, etileno e propileno.

Os processos de utilidades fornecem água para a geração de vapor e o circuito de água de resfriamento (via torre de resfriamento) e ar para instrumentos, além de promoverem o tratamento de efluentes, eliminando os hidrocarbonetos presentes nas correntes de exaustão do processo. Vale citar que a geração de vapor ocorre tanto na caldeira quanto durante o reaproveitamento de energia dos fornos. O vapor oferece energia na forma de trabalho para a movimentação de turbina de compressores e bombas, e na forma de calor para refeedores de colunas de destilação e trocadores em geral.

## II.4. Otimização do Processo de Etileno

São relatadas na literatura inúmeras aplicações de diversas técnicas de otimização em unidades produtivas de etileno, para resolver problemas típicos encontrados nesses processos, envolvendo variáveis contínuas e restrições, variáveis discretas e múltiplas funções objetivos. Nesta seção, são abordadas as aplicações de otimização para variáveis contínuas com uma função objetivo. São discutidas estratégias de otimização, cujos modelos podem ser estacionários ou dinâmicos, requerendo diferentes estratégias para equacionamento e solução numérica. Outras técnicas de otimização são discutidas na Seção II.4.5.

Os artigos consultados para as aplicações de otimização em tempo real são, na sua maioria, apresentados em congressos e não estão publicados em revistas científicas. A qualidade e conteúdo desses trabalhos visa mais diretamente à divulgação e informação sobre um produto do que à discussão científica. Os autores quase sempre estão associados à empresa fornecedora da aplicação. As informações são quase sempre superficiais, provavelmente por tratarem de questões proprietárias. O valor destes artigos pode ser associado, principalmente, à caracterização da difusão da técnica e das tendências da aplicação no setor industrial em questão.

### II.4.1. Otimização em Tempo Real (Estacionária)

Um problema de otimização cuja função objetivo é não linear e que apresenta restrições lineares ou não lineares pode ser escrito matematicamente da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Eq. II.1} \quad & \min f(\bar{z}, \bar{\theta}) \\ & \text{sujeito a:} \\ & \bar{h}(\bar{z}, \bar{\theta}) = \bar{0} \\ & \bar{g}(\bar{z}, \bar{\theta}) \leq \bar{0} \\ & \bar{z}^L \leq \bar{z} \leq \bar{z}^U \end{aligned}$$

onde  $f(\bar{z}, \bar{\theta})$  é a função objetivo normalmente de cunho econômico;  $\bar{z}$  é o vetor de variáveis contínuas que representa as variáveis do processo (pressão, temperatura, vazão etc);  $\bar{\theta}$  é o vetor de parâmetros do modelo;  $\bar{h}(\bar{z}, \bar{\theta})$  representa as restrições do problema, usualmente relacionadas aos princípios de conservação, à cinética das

reações, à termodinâmica etc; e  $\bar{g}(\bar{z}, \bar{\theta})$  representa as especificações ou limites do processo ou de equipamento.

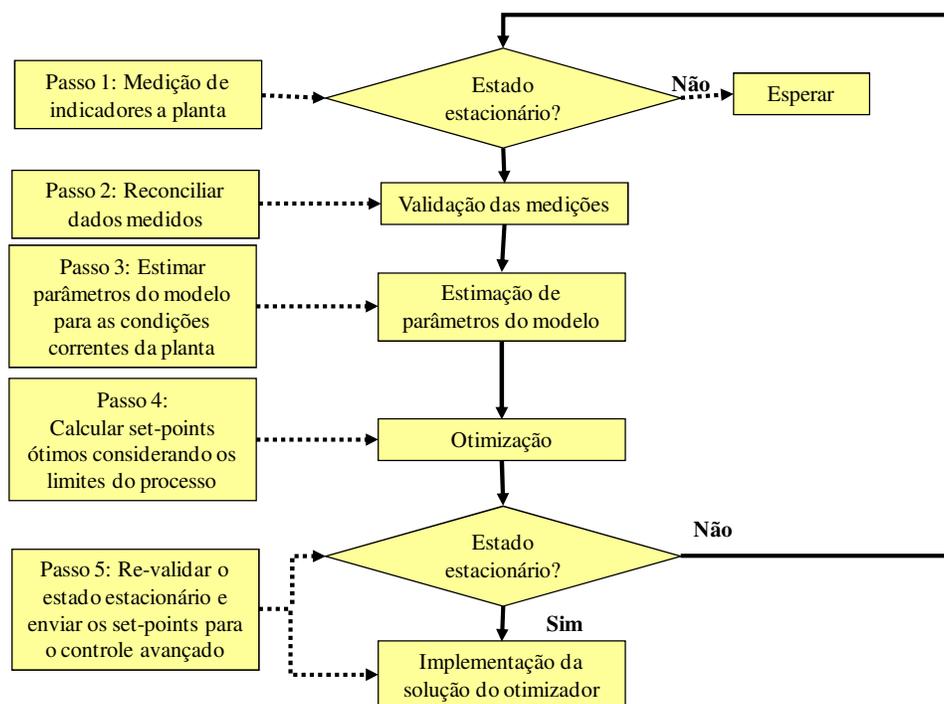
Para os procedimentos de RTO em estado estacionário, a literatura (NATH e ALZEIN, 2000 e GEORGIU *et al.*, 1998) recomenda que o procedimento numérico seja realizado na forma apresentada na Figura II.4 e discriminado a seguir:

Passo 1: Medição de indicadores da planta, para garantir que o processo está no estado estacionário e que os dados podem ser utilizados para estabelecer o estado do processo;

Passos 2 e 3: Reconciliação de dados e estimação de parâmetros, para reconciliar os dados do processo e determinar os parâmetros do modelo que melhor ajustam o estado do processo estabelecido na etapa anterior. As etapas de reconciliação de dados e estimação de parâmetros são atualmente realizadas concomitantemente;

Passo 4: Otimização para definir as condições ótimas de operação;

Passo 5: Revalidação do estado estacionário e envio dos valores ótimos para o controle avançado, para garantir que o estado estacionário ótimo será alcançado.



**Figura II.4: Fluxograma do otimizador em tempo real.**

A desvantagem apresentada por esta técnica, presente praticamente em toda a bibliografia consultada (NATH e ALZEIN, 2000), é sua limitação quanto ao estado estacionário. A planta de etileno (podendo estender para os demais processos químicos industriais) raramente está em estado estacionário. Na prática, isso requer a definição de uma tolerância para caracterização do que é estado estacionário. Há dois extremos: um critério rigoroso, que pode implicar em longa espera e perda de oportunidade para a otimização; e um critério relaxado, em que a otimização é mais freqüente, mas pode ocorrer maior incerteza quanto ao estado estacionário encontrado.

Nos artigos da década de 90 (NATH e ALZEIN, 2000 e GEORGIU *et al.*, 1998) encontram-se relatos de que o ciclo definido na Figura II.4 pode durar de 40 a 120 minutos em computadores com velocidades em torno de 500MHz. Perturbações ocorridas no processo durante a execução do programa podem invalidar os resultados e resultar na perda do benefício possível. O tempo de espera para atingir o estado estacionário após a introdução de mudanças operacionais pode levar a ciclos de RTO em plantas de etileno com duração de 4 a 8 horas.

#### II.4.1.1. História e Experiências

Desde a metade dos anos 90, o número de sucessos relatados para projetos de RTO tem aumentado continuamente devido a dois fatores: acúmulo de experiência e melhorias na tecnologia, tais como disponibilidade de modelos padrões (BARTUSIAK e SHETH, 2002).

ROBERTSON e HANESIAN (1975) realizaram um estudo de otimização do forno de pirólise de etano, baseado em balanços de massa e energia. Na época, o estudo foi considerado inovador porque os modelos eram empíricos, obtidos por regressão de parâmetros de dados operacionais. Os problemas mais comuns para a modelagem apontados pelos autores são a presença de ruído nas medições e os limites de escala de instrumentos (vale ressaltar que tais problemas, atualmente, podem ser minimizados ou completamente superados). Neste estudo, a função objetivo foi a produção de etileno anual no forno por unidade de matéria-prima disponível, enquanto o perfil de temperatura no forno foi a variável de decisão. Foram adotadas simplificações para a cinética de reação e o balanço de energia admitiu um perfil de temperaturas na parede do tubo fixo, ao invés de considerar um modelo para a câmara de combustão. A

temperatura ótima do reator foi superestimada (temperatura na saída igual a 854°C), quando comparada às encontradas na indústria, justificada pelo sub-dimensionamento da taxa de formação de coque. Uma forte crítica que pode ser feita ao trabalho é a utilização da produção de etileno no forno como função objetivo, ao invés de considerar a seletividade global a etileno, visto que no balanço global as matérias-primas são consumidas completamente. O estudo realizado por ROBERTSON e HANESIAN (1975), apesar de adotar premissas discutíveis, abordou de uma maneira simples o problema de definir a conversão nos fornos, considerando a produção em longo prazo durante todo o tempo de operação dos fornos.

Como a otimização de uma unidade de etileno constitui um problema de grande escala, a otimização em tempo real utilizando a estratégia simultânea de otimização tem sido a mais utilizada. PIERUCCI *et al.* (1996) investigaram a eficiência da utilização da estratégia modular seqüencial e da simultânea. Nesse caso, a escolha da abordagem modular seqüencial foi motivada pela utilização de modelos pré-estabelecidos, disponíveis comercialmente na época, com o ônus do maior esforço computacional requerido. Modelos de operações unitárias e sua solução numérica estavam, na época, consolidados; porém, disponibilizados apenas em programas proprietários.

GEORGIU *et al.* (1998) relataram os resultados financeiros obtidos e o desempenho técnico da aplicação da RTO na planta de etileno da Mobil Chemical Co em Beaumont, Texas, Estados Unidos. A aplicação acoplou um otimizador baseado em um modelo estacionário rigoroso de toda a unidade de etileno e um controle avançado para os fornos de pirólise, compressores e colunas de destilação. Em uma pesquisa de grande adesão do setor petroquímico, realizada em 1996, a empresa foi a primeira colocada na América do Norte no quesito de controle (automação e tecnologia de controle de processo), demonstrando o pioneirismo quanto ao uso da RTO em unidades industriais de etileno.

GEORGIU *et al.* (1998) ainda discutiram a importância da seção de recuperação para a otimização da unidade de etileno. Apesar do forno fornecer os produtos da planta e consumir a maior parte da energia em uma planta de etileno, restrições são freqüentemente encontradas na seção de recuperação. Na unidade objeto desta tese, esta restrição não existe, pois os equipamentos dessa seção estão em níveis de utilização aquém de suas capacidades.

WU e HACKNEY (2002) mencionaram o uso do otimizador para os fornos de pirólise diretamente no controle regulatório, dispensando o controle preditivo. Apesar

de não apresentar os resultados (e, por isso, ser de pouca relevância técnica), é uma referência importante por ser o único artigo consultado que realiza a otimização (nos fornos de pirólise) sem o controle preditivo baseado em modelo, que é também o interesse da presente tese.

Para a RTO estacionária, GEORGIOU *et al.* (1998) citaram que o projeto teve retorno financeiro em 9 meses. Novos recordes de produção foram encontrados, visto que o controle levou o processo a operar no limite de inúmeras restrições simultâneas. Algumas métricas foram elaboradas para medir o nível de utilização do otimizador, mostrando níveis médios de 80% dos *setpoints* gerados do otimizador para o controle avançado.

LAUKS *et al.* (1992) revisaram aplicações industriais de otimização em tempo real reportadas na literatura de 1983 a 1991, encontrando 5 aplicações em unidades de etileno. Geralmente, os ganhos econômicos proporcionados encontram-se ao redor de 3% ao ano, equivalentes a uma média de R\$5.000.000 por ano.

#### II.4.1.2. Variáveis de Otimização

O número de variáveis de decisão, alimentadas pelo otimizador ao controlador preditivo, flutua ao redor de 50 (48 em GEORGIOU *et al.*, 1998; 60 em PIERUCCI *et al.*, 1996; 37 em LAUKS *et al.*, 1992), sendo a maioria relacionadas ao controle dos fornos de pirólise.

Nos fornos de pirólise, a temperatura, a razão vapor / óleo, a vazão de carga e a pressão no forno são as variáveis de decisão mais freqüentes e que determinam o balanço global econômico da planta (GEORGIOU *et al.*, 1998; PIERUCCI *et al.*, 1996; LAUKS *et al.*, 1992). A solução ótima depende da disponibilidade de matéria-prima e das demais restrições do processo. Outras variáveis de otimização incluem a pressão no forno, as taxas de degradação de produto e o grau de fracionamento das colunas.

Nas demais seções da unidade (resfriamento, compressão e fracionamento), as variáveis de decisão envolvem a pureza das correntes, o grau de abertura das válvulas nas linhas de produtos laterais, as restrições de controle e os indicadores de consumo de utilidades.

O número de restrições praticadas numa planta de etileno é usualmente maior que 100 (106 em LAUKS *et al.*, 1992), como:

- Em fornos: valor mínimo de oxigênio na câmara de combustão, pressão mínima na câmara de combustão, consumo mínimo de gás combustível, máxima taxa admissível de formação de coque, temperatura mínima e máxima de parede da serpentina;
- Nas demais seções: pureza mínima dos produtos, capacidade máxima de processamento, expressa pelo limite de capacidade dos compressores (das seções de compressão ou de refrigeração) ou pelo máximo diferencial de pressão admissível nas colunas de destilação.

#### II.4.1.3. Método Numérico

A técnica de programação quadrática seqüencial (*Sequential Quadratic Programming*, SQP) é a única citada nos artigos consultados para a resolução do problema de otimização em unidades industriais. Em documentação não publicada de um fornecedor de RTO, são citados dois métodos numéricos de otimização disponíveis: SQP e Complex. EDGAR e HIMMELBLAU (1988) classificaram o SQP como o melhor método de otimização. A literatura consultada não faz referências a problemas de convergência em aplicações com o SQP, embora a experiência indique que esses problemas podem ocorrer (PRATA *et al.*, 2009).

A técnica SQP foi apresentada por WILSON (1963). A metodologia consiste em aproximar localmente a função objetivo por uma função quadrática e as restrições por funções lineares, de forma que o problema quadrático possa ser resolvido recursivamente. No problema de otimização descrito genericamente pela Eq. II.1, a direção de busca  $\bar{s}$ , é obtida como a solução do seguinte problema:

$$\text{Eq. II.2} \quad \min \left[ \bar{s}^T \nabla f(\bar{z}, \bar{\theta}) + \frac{1}{2} \bar{s}^T \bar{H}' \bar{s} \right]$$

sujeito a:

$$\bar{h}(\bar{z}, \bar{\theta}) + \bar{s}^T \nabla \bar{h}(\bar{z}, \bar{\theta}) = \bar{0}$$

$$\bar{g}(\bar{z}, \bar{\theta}) + \bar{s}^T \nabla \bar{g}(\bar{z}, \bar{\theta}) \leq \bar{0}$$

onde  $\bar{s}$  é a direção de busca;  $\nabla$  indica o vetor gradiente da função; e  $\bar{H}'$  representa a matriz Hessiana (ou de derivadas de segunda ordem) da função objetivo, modificada para garantir que a matriz seja definida positiva. EDGAR e HIMMELBLAU (1988)

citam inúmeras referências de códigos disponíveis para implementação de técnica de SQP.

#### II.4.2. Otimização em Tempo Real Dinâmica

Uma importante classe de problemas de otimização é aquela que usa equações diferenciais ordinárias como restrições. Este tipo de problema é geralmente denominado de problema de controle ótimo. O modelo dinâmico torna a atuação do sistema de otimização independente do estabelecimento de um estado estacionário de referência no processo (MAGALHÃES, 2010), além de eliminar uma das fontes de erro de modelagem que é uso de um modelo estático para representar dados que expressam comportamento dinâmico. GOMES (2007) cita ainda que, nesta abordagem, é possível a solução simultânea de problemas de otimização e controle.

A utilização de modelos dinâmicos em aplicações industriais de RTO, conhecidas também como DRTO, está ainda em fase inicial (GOMES, 2007). Apesar de um grande número de estudos, há poucas aplicações industriais reportadas na literatura. O que confirma que a petroquímica é um setor de vanguarda na aplicação de tecnologias de ponta para o aumento de eficiência operacional, pois muitas das aplicações de DRTO já reportadas na literatura técnica estão relacionadas a esse setor (BOEL *et al.*, 2004, NG *et al.*, 2002, NATH e ALZEIN, 2000, NATH *et al.*, 2000, NATH *et al.*, 2001 e EDWIN e BALCHEN, 2001).

A DRTO pode ser descrita matematicamente na forma variacional como:

$$\text{Eq. II.3} \quad \min f(\bar{z}(t_f), t_f, \bar{\theta})$$

sujeito a:

$$\frac{d\bar{z}(t)}{dt} = \bar{m}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta}); \bar{z}(0) = \bar{z}^0, \bar{z}(t_f) = \bar{z}_{t_f}$$

$$\bar{h}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta}) = \bar{0}$$

$$\bar{g}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta}) \leq \bar{0}$$

$$\bar{j}(\bar{z}(t_s), t_s, \bar{\theta}) = \bar{0}$$

$$\bar{z}^L \leq \bar{z} \leq \bar{z}^U$$

onde  $f(\bar{z}(t_f), t_f, \bar{\theta})$  é a função objetivo;  $\bar{m}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta})$  representa o lado direito das restrições diferenciais;  $\bar{h}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta})$  representa as restrições algébricas;  $\bar{g}(\bar{z}(t), t, \bar{\theta})$  representa as especificações ou limites do processo ou de equipamento;  $\bar{j}(\bar{z}(t_s), t_s, \bar{\theta})$  representa as restrições pontuais que devem ser satisfeitas em instantes de tempo específicos ( $t_s$ );  $\bar{z}$  é o vetor de variáveis contínuas;  $\bar{z}^0$  representa as condições iniciais de  $\bar{z}$ ;  $\bar{z}_{t_f}$  representa as condições finais de  $\bar{z}$ ;  $\bar{\theta}$  representam os parâmetros do modelo matemático (invariantes no tempo) e  $t_f$  é o tempo final. É importante enfatizar que não é necessário que o modelo dinâmico seja apresentado na forma explícita, como admitido na Eq. II.3.

Na literatura consultada sobre aplicações de DRTO em indústrias petroquímicas, a técnica foi aplicada em várias unidades por uma única empresa detentora da tecnologia. Um modelo dinâmico empírico foi o utilizado pelo controlador preditivo, por requerer menor esforço de implementação. TOSUKHOWONG *et al.* (2004) propuseram que o modelo usado para otimização em uma unidade real fosse formado por vários modelos simples, válidos em diferentes regiões de operação. BOEL *et al.* (2004) citaram em compensação aos efeitos não lineares nos fornos de pirólise a utilização de um modelo estático (SPYRO) como referência, para adaptar os ganhos do processo.

Enquanto otimizadores RTO baseados em balanços estacionários são executados tipicamente a cada 4 horas, otimizadores dinâmicos são executados tipicamente em minutos (BOEL *et al.*, 2004). Na abordagem dinâmica, há quase sempre uma forte integração entre a otimização e o controle, através da definição dos *set-points* ótimos e dos parâmetros de controle ajustados às características dinâmicas do processo (THEODOROPOULOS, 2011, AIMIN *et al.*, 2011, NATH e ALZEIN, 2000).

Em 1997 foi aplicada pela primeira vez a técnica de DRTO em uma unidade industrial, no caso a petroquímica de Petromont em Varennes (NATH e ALZEIN, 2000). O escopo dessa e de outras aplicações (NG *et al.*, 2002; NATH *et al.*, 2001; BOEL *et al.*, 2004) abrangem toda a unidade de produção de etileno e proporcionaram incrementos de produção superiores a 3%. BOEL *et al.* (2004) reportaram ainda que o tempo operacional efetivo do otimizador e do controlador foi de 90% do tempo de operação, indicando que em apenas 10% do tempo houve alguma necessidade de manter o sistema em modo manual.

EDWIN e BALCHEN (2001) reportam o uso de modelos mecanísticos para a otimização da operação do forno de pirólise, incluindo as reações de pirólise, o modelo da câmara de combustão e a formação de coque. A otimização dinâmica foi comparada à estática, considerando o desempenho durante a produção e uso da energia ao longo do tempo. O estudo não foi aplicado a um processo industrial real, mas os modelos são os mesmos encontrados em aplicações industriais. A otimização foi baseada numa função objetivo formulada em termos dos preços de matérias-primas e produtos e nos custos de combustível, vapor, procedimentos de decoque e manutenção. As variáveis de decisão foram a vazão de carga, a razão vapor / hidrocarboneto e a severidade (temperatura) da reação.

### II.4.3. Otimização e Controle em uma Única Camada

ZANIN *et al.* (2000) e ZANIN *et al.* (2002) descreveram aplicações da otimização integrada ao controle preditivo na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de uma refinaria da Petrobras. GOUVÊA e ODLOAK (1998), SOUZA *et al.* (2010) e ADETOLA e GUAY (2010) avaliaram essa estratégia utilizando simulações de processos como plataforma. Não há referências de aplicações dessa estratégia em unidades de produção de etileno, mas por causa das semelhanças entre os processos, as aplicações no processo FCC serão citadas.

Os problemas de controle multivariável e otimização econômica são resolvidos simultaneamente em uma mesma algoritmo, resolvido a partir da minimização da equação com a forma:

$$\text{Eq. II.4} \quad \min \left[ \sum_{i=1}^{NP} \|W_1 (y_i - y_{sp})\|^2 + \sum_{j=1}^{NC} \|W_2 \Delta u_j\|^2 + W_3 f(\bar{z}(t_f), t_f, \bar{\theta}) \right]$$

A função objetivo do problema é composta pelas parcelas do controle dinâmico e da otimização. Os dois primeiros termos da equação são relativos, respectivamente, à minimização dos erros preditos das variáveis controladas dinamicamente ( $y_i - y_{sp}$ ) e à penalização dos movimentos das variáveis manipuladas ( $\Delta u_j$ ); o terceiro termo da função objetivo corresponde à maximização da lucratividade da unidade no estado estacionário.  $W_1$ ,  $W_2$  e  $W_3$  são as matrizes de pesos para os termos da função objetivo e  $NC$  e  $NP$  são os horizontes de controle e de predição. Não está explícito, mas o

problema pode ter restrições de igualdade, correspondentes ao modelo estacionário do processo, e de desigualdade, para indicar limites do processo.

GOUVEA e ODLOAK (1998) e ZANIN *et al.* (2002) compararam a estratégia de otimização em uma camada àquela de duas camadas (Seção II.4.1) em uma simulação rigorosa do processo FCC. Concluiu-se que a primeira assimila mais rapidamente mudanças nos estados estacionários e apresenta uma resposta mais suave, tornando o processo mais estável. Mesmo para grandes perturbações, foi observado um bom desempenho do otimizador (ZANIN *et al.*, 2000). ZANIN *et al.* (2002) implementaram no processo industrial a estratégia de otimização com uma camada e os resultados mostraram o aumento de 10% na produção de gás liquefeito (GLP). O tempo necessário para solução do problema de otimização em uma camada na aplicação foi de 1 segundo, não representando uma restrição da abordagem por ser inferior ao tempo de atualização de dados que era de 1 minuto (isso ilustra como as restrições computacionais vêm perdendo a importância em muitas aplicações reais). Uma desvantagem desse tipo de estratégia é o número elevado de parâmetros que devem ser ajustados, relativos ao controle multivariável e aos pesos,  $W$ , da função objetivo.

#### II.4.4. *Sumário de Aplicações de Otimização em Tempo Real*

As aplicações de RTO em processos de produção de etileno foram iniciadas em meados dos anos 80 (DARBY e TEETER, 2005 e NATH *et al.*, 2001). Desde então, um número significativo de projetos foi realizado e os benefícios foram documentados.

No encontro de produtores de etileno (AIChE *Annual Meeting Ethylene Producers' Conference*) podem ser encontrados vários relatos e experiências a respeito das aplicações de RTO. Vários artigos revelam o processo de implementação, as melhorias praticadas, os procedimentos de manutenção e os resultados alcançados. WU e HACKNEY (2002) relatam experiências nas aplicações de RTO na indústria Equistar. BARTUSIAK e SHETH (2002) reportaram as dificuldades e os procedimentos de manutenção requeridos para estratégias de RTO na Exxon Mobil.

MATTHEWS *et al.* (2002) apresentaram os resultados de uma pesquisa de opinião aplicada a 55 empresas da América do Norte e Europa, em que são reveladas informações a respeito do uso de RTO, sem esclarecer detalhes a respeito da natureza estacionária ou dinâmica dos modelos. Das 55 empresas consultadas, 29 tinham otimizadores, sendo que 15 estavam em operação, 3 eram novos e os demais não

estavam em funcionamento ou estavam sendo re-avaliados. No Brasil, não há estatística publicada, mas é sabido que, até o presente momento, duas das seis unidades produtoras de etileno operam com a RTO com o modelo estacionário.

A Tabela II.1 sumariza as aplicações de RTO em unidades de produção de etileno. As informações cronológicas tentam evidenciar a evolução da técnica nas aplicações industriais.

Na década de 90, empresas de controle avançado e de modelagem formaram parcerias, visando a atender a demanda industrial da solução integrada de otimizador em tempo real e controlador preditivo. Atualmente, as empresas que lideram este segmento são oriundas de aquisições: Aspen Technology, Set Point e DMC Corporation, com o AspenPlus; Simulation Science e Shell Development Company, com o otimizador Romeo; Profimatics e Honeywell, com o Profit Optimizer.

DARBY e TEETER (2005) reportam que o otimizador comercial AspenPlus é o mais frequentemente citado nas aplicações de RTO. Profit Optimizer é o único citado em aplicações de DRTO na indústria de produção de etileno. Vale ressaltar que há discussões em que o Profit Optimizer é citado como um controle baseado em um modelo não linear (NMPC) e não como um DRTO. Para o modelo do forno, o SPYRO é também frequentemente citado.

**Tabela II.1: Sumário de aplicações de RTO em unidades de etileno**

<b>Empresa</b>	<b>Modelo</b>	<b>Ano</b>	<b>Benefícios</b>	<b>Comentários</b>
Basell, Alemanha (BOEL <i>et al.</i> , 2004)	Dinâmico	2002	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento de capacidade de 3,2%;</li> <li>▪ Aumento do recorde de produção de 1,5%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ DRTO comercial;</li> <li>▪ Modelo estacionário e rigoroso da reação no forno, para atualização de parâmetros do modelo dinâmico;</li> <li>▪ Tempo operacional do sistema de 90% do tempo total.</li> </ul>
Petrochemical Corporation Singapore (NG <i>et al.</i> , 2002)	Dinâmico	1999	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento de capacidade de 4%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Idem anterior.</li> </ul>
Petromont, Varenes (NATH e ALZEIN, 2000)	Dinâmico	1997	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento de capacidade de 3,7%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Idem anterior.</li> </ul>

Tabela II.1 (continuação)

<b>Empresa</b>	<b>Modelo</b>	<b>Ano</b>	<b>Benefícios</b>	<b>Comentários</b>
Mobil, Beaufort GEORGIU <i>et al.</i> (1998)	Estacionário rigoroso	1994	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Retorno financeiro em 9 meses;</li> <li>▪ Operação em inúmeras restrições simultâneas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estratégia simultânea;</li> <li>▪ Modelo estacionário rigoroso do processo de etileno e controle avançado para os fornos, compressores e colunas;</li> <li>▪ Modelo de otimização com 216.000 variáveis, 193.000 equações e 996.000 elementos não nulos na matriz Jacobiana;</li> <li>▪ Tempo de processamento de 60 minutos.</li> </ul>
OEMV	---	<1991	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento do tempo de campanha dos fornos em 30%;</li> <li>▪ Aumento da eficiência dos fornos em 3%;</li> <li>▪ Aumento da capacidade dos fornos em 4%;</li> <li>▪ Aumento da produção de etileno em 2%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Otimização executada a cada 4 horas.</li> </ul>
Lyondell	---	1991	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Razão de retorno financeiro em 9 meses;</li> <li>▪ Melhorias no processo;</li> <li>▪ Monitoração dos equipamentos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Grande escala;</li> <li>▪ Malha fechada.</li> </ul>
OMV	Estacionário rigoroso para os fornos  Simplificado para as demais seções	1991	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento de margem (bruta) de 1 a 3%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estratégia simultânea;</li> <li>▪ Tempo computacional característico para obter as variáveis de decisão da otimização de 60 a 70 minutos;</li> <li>▪ 37 variáveis de decisão;</li> <li>▪ 106 restrições;</li> <li>▪ &gt;5000 equações lineares e não lineares.</li> </ul>
---	Estacionário rigoroso	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aumento de margem (bruta) de 1 a 3%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Seqüencial modular.</li> </ul>

--- dado não informado.

## II.4.5. Outras Técnicas de Otimização Aplicadas ao Processo de Etileno

### II.4.5.1. Otimização Multi-objetivo

Problemas reais de otimização encontrados na indústria usualmente lidam com mais de um objetivo. Tradicionalmente, a solução de tais problemas envolve o uso de pesos, para ponderações diferenciadas dos diferentes objetivos perseguidos. Por estar sujeito à percepção individual, essa estratégia de otimização pode resultar em um processo deficiente. TARAFDER *et al.* (2005) propuseram pela primeira vez o uso de uma representação multi-objetivo para a otimização de uma unidade de produção de etileno. A solução de um problema de otimização multi-objetivo requer a geração do conjunto ótimo de Pareto (o conjunto ótimo de Pareto é formado por pontos em que não é possível melhorar quaisquer dos objetivos perseguidos sem prejudicar ao menos um dos outros objetivos). Algoritmos numéricos baseados em simulação estocástica têm a capacidade de encontrar este grupo de pontos com um incremento marginal de esforço computacional (TARAFDER *et al.*, 2005).

TARAFDER *et al.* (2005) apresentaram um estudo pioneiro de otimização multi-objetivo realizado para encontrar uma faixa de condições operacionais que melhoram o desempenho do forno de pirólise. As funções objetivos utilizadas foram a seletividade a etileno, a quantidade de etano consumido e a vazão de etileno produzido, resolvidas duas a duas e as três concomitantemente. O problema envolveu nove variáveis de decisão, sendo quatro variáveis de processo contínuas (temperatura, pressão, vazão e fração de vapor da carga), duas variáveis de projeto discretas (número e diâmetro de serpentina) e três parâmetros (parâmetros de uma função quadrática de fluxo de calor). O trabalho de TARAFDER *et al.* (2005) torna-se uma referência relevante também por apresentar uma análise de sensibilidade entre as variáveis de decisão e os indicadores de desempenho do forno de pirólise.

Para solução do problema de otimização foi utilizado um método baseado no Algoritmo Genético (GA), modificado para incorporar o conceito de não inferioridade, também conhecido como otimalidade de Pareto. Como já mencionado, uma solução não inferior é aquela em que uma melhoria posterior em uma das funções objetivo causa a degradação de outras. Outras aplicações e detalhes de implementação para problemas multi-objetivo podem ser encontrados em SRINIVAS e DEB (2001), SECCHI (2001), SILVA e BISCAIA (2003) e CURTEANU *et al.* (2006).

### II.4.5.2. Variáveis Discretas em Otimização

Muitos problemas na operação, no projeto e no planejamento de operações industriais envolvem variáveis que não são contínuas, mas discretas, tais como a decisão de manter forno em operação ou desligado. Na literatura, estes problemas são classificados como do tipo programação não linear inteira mista (*Mixed-Integer Nonlinear Programming*, MINLP), que são aqueles cuja função objetivo apresenta tanto variáveis discretas quanto contínuas. Vale ressaltar que estas otimizações na maioria das vezes não são realizadas em tempo real. Os problemas de MINLP podem ser formulados como:

**Eq. II.5**       $\min f(\bar{z}, \bar{u})$   
 sujeito a:

$$h(\bar{z}, \bar{u}) = 0$$

$$g(\bar{z}, \bar{u}) \leq 0$$

$$z^L \leq \bar{z} \leq z^U$$

$$\bar{u} \in \{0,1\}$$

em que  $\bar{u}$  é o vetor de variáveis binárias (ou variáveis discretas) e os demais termos são definidos de forma similar à já apresentada.

Na bibliografia consultada, a técnica MINLP foi utilizada em unidades produtoras de etileno para a otimização de planejamentos da produção (cadeia de suprimento e plano de produção) e de programação de processo (programa de operação e parada dos fornos de pirólise, decisão de operação de bombas com motor elétrico ou com turbina a vapor). A motivação para o estudo é o significativo valor econômico envolvido nas definições de composição (principalmente para a nafta), condições operacionais, disponibilidade de matéria-prima, demanda de produção, nível de inventário e preços.

A programação de processo tem sido tradicionalmente vista como uma atividade entre o planejamento de produção e a RTO. O planejamento de produção objetiva normalmente a otimizar a compra de matérias-primas. A programação de processo propõe a definição da melhor alocação e condições de uso (severidade de fornos de pirólise) ao longo do tempo. A técnica de RTO é mais freqüentemente usada para otimizar a utilização das matérias-primas (VASBINDER e KELLY, 2005).

Devido à natureza mista e não linear do problema, a otimização de planejamento e programação pode ser muito desafiadora. O grau de dificuldade para solução do problema de otimização não linear não é só medido pelo tamanho do modelo, mas também pelo número de graus de liberdade e da distância do ponto inicial ao ponto ótimo. Em problemas de planejamento e programação, o modelo é geralmente menor que o usado em um RTO tradicional, porém o número de graus de liberdade é muito similar (tipicamente menor que 100). Como a otimização é realizada em vários períodos para as variáveis de decisão, o número total de graus de liberdade torna-se muito maior que da RTO tradicional. Em relação à condição inicial, a programação de produção é significativamente diferente da RTO. Nesta, o ponto inicial pode ser obtido da solução anterior, que foi implementada em um passado recente (poucas horas), enquanto este período na programação de produção é tipicamente de um dia (MORAES *et al.*, 2005).

O tempo de processamento requerido para a solução de um problema MINLP é de aproximadamente 6 a 10 vezes maior que o necessário para uma otimização com variáveis contínuas e 100 vezes maior que a simulação do modelo (DIAZ e BANDONI, 1996). A fim de contornar o excesso de tempo de processamento, é sugerida a combinação de diferentes tipos de modelos (rigoroso e simplificado) para equipamentos individuais e propriedades termodinâmicas.

A primeira referência encontrada que aplica a MINLP em unidades de etileno foi apresentada por TJOA *et al.* (1997). O planejamento ótimo da produção foi obtido considerando simultaneamente suprimentos de matérias-primas, condições operacionais e inventários e demandas de produtos. Segundo os autores, o maior desafio foi a formulação MINLP do problema de gerenciamento da matéria-prima (nafta), que incluía vasos de armazenamento de produtos, tanques e misturas de inventários.

Outras aplicações posteriores foram apresentadas por SCHULZ *et al.* (2005) (que envolveu plantas de gás natural, amônia e uréia, etileno, polietileno e outros polímeros derivados do etileno) e por MORAES *et al.* (2005) (que contemplam unidades de etileno, utilidades e estocagem). SCHULZ *et al.* (2005) representaram o processo de etileno por modelos lineares e compararam com os resultados com aqueles obtidos com modelos não-linear, mostrando o pior desempenho relativo dos primeiros. MORAES *et al.* (2005) usaram como o modelo principal um polinômio de pequena ordem, obtido a partir do modelo rigoroso SPYRO. Esta opção foi motivada pela rapidez e robustez proporcionada pela estratégia simultânea, comparada com a estratégia seqüencial modular, que seria necessária com a utilização do SPYRO.

SCHULZ *et al.* (2005) citam outras aplicações de MINLP para complexos petroquímicos.

JAIN e GROSSMANN (1998) analisaram o caso particular dos fornos de pirólise em planta de etileno, com base em nafta. Devido ao depósito de coque, o desempenho dos fornos pode piorar significativamente com o tempo de operação, observado tanto pelo consumo de energia quanto pela inferência do fator de incrustação, requerendo periódicas paradas para limpeza. Para estas unidades, a determinação do melhor planejamento de parada constitui um desafio. JAIN e GROSSMANN (1998) adotaram, para cada forno, uma taxa de aumento do fator de incrustação e um período fixo de campanha.

ZHAO *et al.* (2010) e SCHULZ *et al.* (2006a e 2006b) propuseram modelos para o planejamento de paradas de fornos de pirólise. Usaram a técnica MINLP para otimizar a operação do processo. O decréscimo de desempenho de fornos de pirólise oriundo do depósito de coque foi modelado como uma função linear do tempo, impactando tanto a produção quanto o consumo de energia. Também, foi admitido que o tempo de campanha é fixo e igual para todos os fornos de pirólise. Os valores iniciais de coque formados na serpentina dos fornos de pirólise são diferentes. A otimização foi realizada apenas por simulação, mas os modelos utilizados foram validados com os dados históricos de planta, constituindo uma poderosa ferramenta para o aumento do desempenho econômico do processo.

É importante enfatizar que as premissas adotadas por SCHULZ *et al.* (2006a e 2006b) podem não refletir a operação das unidades industriais, já que o tempo de campanha pode ser influenciado pelo histórico e procedimentos realizados em cada forno e campanha. Outro ponto que merece reflexão é a eficiência de regeneração (procedimento de decoqueamento), que nem sempre coloca os fornos no mesmo nível de limpeza em relação aos depósitos de coque. O decaimento linear de desempenho dos fornos por deposição de coque pode não descrever adequadamente os dados reais, como na presente tese que, também com forno com etano, alterações significativas em seu desempenho não são observadas.

DIAZ e BANDONI (1996) realizaram a otimização com um simulador, cujo modelo inclui tanto a unidade de produção de etileno quanto a de utilidades, considerando simultaneamente a geração de vapor e a demanda de energia elétrica. Há registro de sua utilização na indústria como ferramenta de avaliação e foram reportados ganhos econômicos anuais expressivos para o balanço de vapor. Um tópico relevante

abordado por DIAZ e BANDONI (1996) diz respeito à comparação das otimizações MINLP e NLP. A primeira apresentou ganhos 25% superiores à segunda. O otimizador MINLP propõe a reorganização do arranjo de turbinas a vapor e dos motores elétricos para as bombas industriais, resultando em ganho econômico no balanço de energia. Foi ressaltado que a única restrição ativa em todas as iterações dos algoritmos MINLP e NLP foi a carga térmica da fracionadora de etileno, alcançando consistentemente o limite superior. Este resultado era esperado, visto que o fracionamento é o gargalo de produção e a fracionadora de etileno é um dos equipamentos de maior custo capital e variável.

Soluções com técnicas MINLP de otimização para os planejamentos de produção e de processo são de interesse de grandes empresas de engenharia que iniciaram a comercialização ou confecção de tais programas (vide VASBINDER e KELLY, 2005), ratificando o potencial da ferramenta. Aplicações com programas comerciais em unidades de etileno são apresentadas por JUN *et al.* (2005) para a Shanghai Petrochemical Co pela empresa Honeywell e por MORAES *et al.* (2005) para COPESUL (atual Braskem unidade de olefinas do Rio Grande do Sul) pela empresa Optience para aplicações *off-line*.

## II.5. Conclusão

A petroquímica é um segmento da indústria na vanguarda das tecnologias de ponta para o aumento de eficiência operacional. Por isso, as técnicas de otimização são bastante difundidas neste setor. Baseados em dados de América do Norte, Europa e Brasil, é possível afirmar que pelo menos 30% das unidades petroquímicas possuem RTO instalada e em operação.

Grandes empresas de engenharia oferecem RTO, DRTO e MINLP. Os programas comerciais têm grande robustez, apresentando percentuais de 90% de tempo de operação. Os modelos usados em DRTO e MINLP são normalmente simplificados, o que lhes garante menor tempo de processamento. Os modelos presentes nas RTO comerciais são usualmente fenomenológicos. As técnicas de otimização em tempo real oferecem ganhos superiores a 3%, sendo, assim, de grande aceitação entre os produtores de etileno.

A maior parte das informações industriais publicadas sobre RTO na área de produção de etileno são superficiais e de pouco valor técnico. O foco é quase sempre a

divulgação de resultados, de maneira que detalhes técnicos da aplicação são freqüentemente omitidos, provavelmente por motivos de confidencialidade. De forma geral, não são explanadas as premissas, simplificações ou abordagens de modelagem adotadas. Ainda mais raramente são apresentadas considerações sobre a estatística do processo, para fins de reconciliação de dados e estimação de parâmetros.

## II.6. Referências Bibliográficas

- ADETOLA, V., GUAY, M. , 2010, “Integration of real-time optimization and model predictive control”, *Journal of Process Control*, v. 20, pp 125-133;
- ALBERTON, A.L., SCHWAAB, M., FONTES, C.E., BITTENCOURT, R.C., PINTO, J.C., 2009, “Hybrid Modeling of Methane Reformers. 1. A Metamodel for the Effectiveness Factor of a Catalyst Pellet with Complex Geometry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, n. 23, pp 10277-10283;
- AIMIN, A., CHAO, Z., SHENGZHI, D., XHIAOHONG, H., 2011, “Hierarchical model predictive control based on dynamical real-time optimization and its application in chemical process”, *CIESC Journal*, <http://en.cnki.com.cn/>;
- ARORA, N. e BIEGLER, L., 2001, “Redescending Estimators for Data Reconciliation and Parameter Estimation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, pp 1585-1599;
- BARTUSIAK, R. D., SHETH, K. R., 2002, “Maintaining Realtime Optimization Applications”, *AICHE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers’ Conference*, 100d, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March;
- BOEL, M., VASBINDER, R., CASTELIJNS, N., 2004, “Optimization Ethylene Plant Production Using Model Predictive Control and Dynamic Real Time Optimization”, *AICHE Annual Meeting 16<sup>th</sup> Ethylene Producers’ Conference*, 65a, New Orleans, Louisiana, USA, 24-29 April;
- CHEN, X., 1998, *The Optimal Implementation of On-line Optimization for Chemical and Refinery Processes*. Ph.D. dissertation, Louisiana State University at Baton Rouge, Louisiana, USA;
- CURTEANU, S., LEON, F., GÂLEA, D., 2006, “Alternatives for Multiobjective Optimization of a Polymerization Process”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, pp 3680-3695;

- DARBY, M., TEETER, E., 2005, "Best Practices of MPC/RTO in Ethylene", *AIChE Annual Meeting 17<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, TA006a, Atlanta, Georgia, USA, 10-14 April;
- DIAZ, M. S., BANDONI, J. A., 1996, "A Mixed Integer Optimization Strategy for a Large Scale Chemical in Operation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, n. 5, pp 531-545;
- EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, 1988, *Optimization of Chemical Processes*, 1<sup>st</sup> ed., McGraw-Hill;
- EDWIN, E. H., BALCHEN, J. G., 2001, "Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3, pp 989-997;
- FORBES, J. F., MARLIN, T. E., 1996, "Design Cost: a Systematic Approach to Technology Selection for Model-Based Real-Time Optimization Systems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp 717-734;
- GEORGIU, A., SAPRE, A. V., TAYLOR, P., GALLOWAY, R. E., CASEY, L. K., 1998, "Ethylene Optimization System Reaps Operations and Maintenance Benefits", *Oil & Gas Journal*, v. 96, n. 10, pp 46-50;
- GOLSHAN, M., BOZORGMEHRY BOOZARJOMEHRY, R., PISHVAIE, M. R., 2005, "Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation", *Chemical Engineering Journal*, v. 112, pp 33-44;
- GOMES, M. V. C., 2007, *Otimização Seqüencial por Aproximações – Uma Aplicação em Tempo Real par o Refino de Petróleo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- GOUVÊA, M. T., ODLOAK, D., 1998, "One-layer Real-time Optimization of LPG Production in a FCC Unit: Procedure, Advantages and Disadvantages", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp S191-S198;
- JAIN, V., GROSSMANN, I. E., 1998, "Cyclic Scheduling of Continuous Parallel – Process Units with Decaying Performance", *AIChE Journal*, v. 44, n. 8, pp 1623-1636;
- JUN, W. H., XING, C. J., PING, L. G., YONG, G., HONG, Z. G., WEN, T. X., ADAMS, D., YU, Y. X., 2003, "Application of Planning Model System to Optimize Ethylene Plant Feed", In: *AIChE Annual Meeting 15<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, vol. 12, pp 50-71, New Orleans, Louisiana, USA;

- KAHRS, O., MARQUARDT, W., 2007, "The Validity Domain of Hybrid Process Models and its Application in Process Optimization", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46, n. 11, pp. 1054-1066;
- LAUKS, U. E., LEEUWEN, C., VALKENBURG, P. J., VASBINDER, R. J., 1992, "On-line Optimization of an Ethylene Plant", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp S213-S220;
- MAGALHÃES, O. I. B., 2010, *Desenvolvimento de um Sistema de Otimização Dinâmica em Tempo Real*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- MATTHEWS, W. E., BARTUSIAK, R. D., HACKNEY, J. E., JONES, J. T., 2002, "2001 Advanced Process Control Staffing Survey", *AIChE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, 100e, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March;
- MILETIC, I. P., MARLIN, T. E., 1998, "Results Diagnosis for Real-Time Process Operations Optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp S475-S482;
- MORAES, G. D. C., CRUSSE, D. J., CLARO, E. R., P. ROSINHA, P. B., MULLER, G., DeFAZIO, J. A., TJOA, B., HAMID, O. A., 2005, "Development of Simplified Cracker Yield Model Correlation Based on SPYRO Rigorous Simulator for Various Operational Optimization Application", *AIChE Annual Meeting 17<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, TA006b, New Atlanta, Georgia, USA, 10-14 April.
- NATH, R., ALZEIN, Z., 2000, "On-line Dynamic Optimization of Olefins Plants", *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, pp 533-538;
- NATH, R., ALZEIN, Z., POWER, R., 2001, "Dynamic Real-time Optimization and Process Control of Twin Olefins Plants at DEA Wesseling Refinery", *AIChE Annual Meeting 13<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, 78e, Houston, Texas, USA, 22-26 April;
- NATH, R., ALZEIN, Z., VASBINDER, R., 2000, "Robust On-line Dynamic Optimization of Olefins Plants", *Internationa Symposium on Advanced Control of Chemical Processes ADCHEM*, Pisa, Italy, 14-16 June;
- NG, C. W., ANG, K. H., KHAIR, M., YAP, P., HALBERG, M., NATH, R., 2002, "On-line Dynamic Optimization of PCS Olefins I", *AIChE Annual Meeting 14<sup>th</sup>*

- Ethylene Producers' Conference*, 100c, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March;
- PIERUCCI, S., BRANDANI, P., RANZI, E., SOGARO, A., 1996, "An Industrial Application of an On-Line Data Reconciliation and Optimization Problem", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp S1539-S1544;
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2006, "Simultaneous Data Reconciliation and Parameter Estimation in Bulk Polypropylene Polymerizations in Real Time", *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp 91-103;
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008a, "In-line Monitoring of Bulk Polypropylene Reactors Based on Data Reconciliation Procedures", *Macromolecular Symposia*, v. 271, n. 1, pp 26-37;
- PRATA, D. M., OLIVEIRA, J. A., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2007, "Monitoramento em Tempo Real do Índice de Fluidez em uma Extrusora Industrial com Base no Procedimento de Reconciliação de Dados". In: *90 Congresso Brasileiro de Polímeros*, v. 1, pp 1-10, Campina Grande, PB, 7 - 11 de Outubro;
- PRATA, D. M., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2008b, "Comparative Analysis of Robust Estimators on Nonlinear Dynamic Data Reconciliation", *18<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18*, Lyon, França, 1-4 de Junho;
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008c, "Robust Data Reconciliation and Gross Error Detection Through Particle Swarm Optimization for an Industrial Polypropylene Reactor", XVII COBEQ, Recife, Pernambuco, Brasil, 14-17 de Setembro;
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2009, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation Through Particle Swarm Optimization: Application for an Industrial Polypropylene Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp 3953-3967;
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2010, "Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 17, pp 4943-4954;
- ROBERTSON, R. W. J., HANESIAN, D., 1975, "An Optimization Study of the Pyrolysis of Ethane in a Tubular Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Product Design and Development*, v. 14, n. 3, pp 216-221;

- SANTOS, T. J., PINTO, J. C., 1998, "Taking Variable Correlation into Consideration During Parameter Estimation", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, pp 1-20;
- SCHULZ, E. P., DIAZ, M. S., BANDONI, J. A., 2005, "Supply Chain Optimization of Large-scale Continuous Processes", *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, pp 1305-1316;
- SCHULZ, E. P., BANDONI, J. A., DIAZ, M. S., 2006a, "Optimal Shutdown Policy for Maintenance of Cracking Furnaces in Ethylene Plants", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 8, pp 2748-2757;
- SCHULZ, E. P., BANDONI, J. A., DIAZ, M. S., 2006b, "Process Optimization and Scheduling of Parallel Furnaces Shutdown in Large-scale Plants". In: *16<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Chemical Engineering*, v. 21B, pp 1833-1838;
- SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- SCHWAAB, M., 2007, *Desenvolvimento e Implementação de Novas Técnicas de Estimação de Parâmetros e Planejamento Seqüencial de Experimentos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- SCHWAAB, M., BISCAIA JR, E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008a, "Nonlinear Parameter Estimation Through Particle Swarm Optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp 1542-1552;
- SCHWAAB, M., LEMOS, L. P., PINTO, J. C., 2008b, "Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 2: Problems Involving Multiple Reparameterizations", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp 2895-2906;
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, "Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Reparameterization", *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp 2750-2764;
- SECCHI, A. R., 2001, "Otimização de Processos", Notas de Aula, UFRGS;
- SILVA, C. M., BISCAIA JR, E. C., 2003, "Genetic Algorithm Development for Multi-objective Optimization of Batch Free-radical Polymerization Reactors", *Computers & Chemical Engineering*, v. 27, pp 1329-1244;

- SOUZA, G., ODLOAK, D., ZANIN, A. C., 2010, "Real time optimization (RTO) with model predictive control (MPC)", *Computers & Chemical Engineering*, v. 34, n. 12, pp 1999-2006;
- SRINIVAS, N., DEB, K., 2001, "Multiobjective Optimization Using Nondominated Sorting in Genetic Algorithm", *Journal of Evolutionary Computation*, v. 2, n. 3, pp 221-248;
- TARAFDER, A., LEE, B. C. S., RAY, A. K., RANGAIAH, G. P., 2005, "Multiobjective Optimization of an Industrial Ethylene Reactor Using a Nondominated Sorting Genetic Algorithm", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 1, pp 124-141;
- THEODOROPOULOS, C., 2011, "Optimisation and Linear Control of Large Scale Nonlinear Systems: A Review and a Suite of Model Reduction-Based Techniques", *Computational Science and Engineering*, v. 75, pp 37-61;
- TJOA, I. B. F., 1991, *Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Data Analysis*. Ph.D. dissertation, Carnegie Mellon University at Pittsburgh, Pennsylvania, USA;
- TJOA, L. B., OTA, Y. MATSUO, H., NATORI, Y., 1997, "Ethylene Plant Scheduling System Base don a MINLP Formulation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, pp S1073-S1077;
- TOSUKHOWONG, T., LEE, J. M., LEE, J. H., LU, J., 2004, "An Introduction to a Dynamic Plant-wide Optimization Strategy for an Integrated Plant, *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, pp 199-208;
- VASBINDER, R. J., KELLY, J. D., 2005, "Ethylene Furnace Scheduling", [www.eptq.com](http://www.eptq.com) *Petrochemical & Gas Processing*, n. Q4;
- WILSON, R. B., 1963, *A Simplicial Algorithm for Concave Programming*. PhD Thesis, Harvard University, Cambridge, MA, USA;
- WU, J., HACKNEY, J., 2002, "Developing and Implementing Olefin Plant Advanced Control and Real Time Optimization Best Practices within Equistar", *AIChE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, 100f, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March.
- YIP, W. S., MARLIN, T. E., 2002, "Multiple Data Sets for Model Updating in Real-time Operations Optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, pp 1345-1362;

- YIP, W. S., MARLIN, T. E., 2003, "Designing Plant Experiments for Real-time Optimization Systems", *Control Engineering Practice*, v. 11, pp 837-845;
- YIP, W. S., MARLIN, T. E., 2004, "The Effect Model Fidelity on Real-time Optimization Performance", *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp 267-280;
- ZANIN, A. C., GOUVÊA, M. T., ODLOAK, D., 2000, "Industrial Implementation of a Real-time Optimization Strategy for Maximization Production of LPG in a FCC Unit", *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, pp 525-531;
- ZANIN, A. C., GOUVÊA, M. T., ODLOAK, D., 2002, "Integrating Real-time Optimization into the Model Predictive Controller of the FCC System", *Control Engineering Practice*, v. 10, pp 819-831;
- ZHAO, C., LIU, C., XU, Q., 2010, "Cyclic Scheduling for Ethylene Cracking Furnace System with Consideration of Secondary Ethane Cracking", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 12, pp 5765-5774.

## **Capítulo III. Fornos de Pirólise: Teoria e Modelagem**

### **Resumo**

Neste capítulo, o processo de pirólise é apresentado. É também apresentada uma abordagem teórica do processo, sendo descrita a evolução das composições das principais parafinas e olefinas presentes em unidades industriais de produção de etileno a partir do gás natural.

O forno de pirólise é um reator tubular. O modelo da reação de pirólise é, como nos demais processos químicos, constituído por equações de conservação (massa, energia e quantidade de movimento). As equações e parâmetros cinéticos foram extraídos da literatura (SUNDARAM e FROMENT, 1978), baseados em dados experimentais obtidos em condições próximas das condições industriais. A reação de craqueamento térmico ocorre por mecanismo de radicais livres. Para compor a modelagem, outros parâmetros termodinâmicos foram extraídos de referências mais modernas. O modelo foi validado com a realização de testes numéricos, para verificar o cumprimento da conservação da massa e a coerência em tendência dos resultados obtidos em condições adiabáticas e de máxima transferência de calor entre a fonte de calor e o processo.

### **Palavras-chave**

Forno, Pirólise, Modelo.

### **III.1. Introdução**

O forno de pirólise, em um processo de produção de etileno, ocupa uma posição de destaque. Neste equipamento, a matéria-prima é transformada em componentes finais. Na saída do reator, os produtos desejados estão presentes, porém em condições ainda não aproveitáveis, requerendo etapas de purificação para a obtenção de produtos com graus de pureza elevados.

Diz-se na indústria petroquímica que nos fornos de pirólise é onde se ganha o dinheiro; nas seções seguintes de purificação, onde se perde. Esta afirmação deve-se ao fato de que o desempenho do forno é responsável pelo melhor aproveitamento da matéria-prima; ou seja, sua conversão para produtos de maior rendimento econômico. As etapas seguintes do processo (seção de recuperação), imprescindíveis para a produção, são de purificação e separação. Nestas, preocupa-se em minimizar as perdas na separação via, principalmente, melhor fracionamento e menor consumo de energia.

Conforme citado no Capítulo II, as restrições são frequentemente encontradas na seção de recuperação (GEORGIU *et al.*, 1998). Como atualmente no processo de produção de etileno da Braskem estas restrições não existem (sem detalhar os motivos, por se tratar de informação confidencial, os equipamentos estão em níveis de utilização aquém de suas capacidades), a otimização será realizada exclusivamente na seção dos fornos.

Este capítulo tem como objetivo desenvolver a modelagem do forno de pirólise usado para o processamento de parafinas e olefinas na fase gasosa, como tipicamente encontrado em complexos petroquímicos alimentados por gás natural. O modelo é constituído por um conjunto de equações algébricas e diferenciais, derivadas dos princípios de conservação (massa, energia e quantidade de movimento) e de equações que descrevem o mecanismo cinético das reações. O modelo constitui a plataforma usada tanto para a reconciliação dos dados da unidade industrial quanto para a otimização em tempo real, a serem discutidos nos capítulos seguintes.

### **III.2. Fornos de Pirólise**

A tecnologia de produção de olefinas por craqueamento térmico está em contínua evolução. As pesquisas abrangem os diversos componentes encontrados em um forno e os mais variados temas. Para a serpentina, que é um reator tubular, há

estudos tanto a respeito do uso de materiais com maior resistência à temperatura (com características favoráveis de condutibilidade e de menor formação de coque) quanto da geometria do sistema (para minimização do tempo de residência e maximização de área de troca). Para a câmara de radiação, são realizados estudos no material refratário e de isolamento. Para o queimador, são analisados tanto aspectos ambientais (como a combustão, com menor geração de poluentes  $\text{NO}_x$  e CO) quanto térmicos. Essas e outras linhas de pesquisas têm como motivações o aumento da seletividade a olefinas de maior valor econômico, aumento dos tempos de campanha do reator e a redução do consumo de energia.

Na década de 60, as questões relativas à pirólise de parafinas a baixas temperaturas (450 a 600 °C) tinham sido resolvidas com o estudo detalhado da decomposição dos componentes que contêm de 2 a 5 carbonos,  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_5$ . Era sabido que as reações procediam exclusivamente por via radicalar do tipo Rice-Herzfeld (PACEY e PURNELL, 1972). Discrepâncias entre os dados de taxa obtidos por diferentes laboratórios se justificavam por problemas experimentais, como, por exemplo, a presença de traços de oxigênio. Ao fim da década de 70, havia controvérsias somente a respeito do valor absoluto dos parâmetros de Arrhenius para algumas etapas da reação e de uma interpretação detalhada das reações paralelas minoritárias.

Uma observação interessante apresentado por PACEY e PURNELL (1972) diz que, na pirólise de etano e butano a baixas temperaturas, a adição de etileno desloca o equilíbrio na direção do propileno. O consumo de etileno é mínimo, formando acetileno na proporção de 1:5 em relação ao propileno. Vale ressaltar que os estudos realizados por PACEY e PURNELL (1972) foram conduzidos a baixas temperaturas, de maneira que efeitos negativos associados à formação de coque foram pouco explorados.

BROWN *et al.* (1997) simularam a seção de radiação de fornos de pirólise, fazendo uso de técnicas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*). A combustão foi estudada em fase gás homogênea e heterogênea, na presença de particulados. Foram considerados termos de transferência de calor por condução, convecção e radiação. A simulação acoplou o lado do processo (reações de pirólise no interior da serpentina) com a câmara de combustão. O resultado interessante observado nesse estudo foi a distribuição não homogênea de temperatura no interior do forno, oriunda de sua geometria. Diferenças nas temperaturas de saída das serpentinas (COT) de até 18 °C foram observadas entre as serpentinas, sendo que as serpentinas mais próximas das laterais do forno eram as mais frias. Foram também observadas diferenças na

temperatura do refratário entre os lados de saída do efluente da combustão e seu oposto. Nos fornos industriais, estas influências têm seu efeito no COT minimizadas por causa da compensação das vazões nas serpentinas.

HEYNDERICKX (1992) inovou, apresentando uma nova configuração de reator, concebido pelo Instituto Francês de Petróleo. Um feixe de tubos de arranjo triangular foi verticalmente montado em um casco cilindro. A contribuição da transferência de calor convectivo foi consideravelmente maior (70%), quando comparada com um forno de pirólise convencional (10%). A combustão ocorre em uma câmara separada e o gás efluente adentra pelo fundo do reator de forma ascendente, concorrente ao fluxo do processo. As temperaturas de parede dos tubos registraram valores de até 1030 °C, que são aceitáveis na entrada do reator, quando a taxa de formação de coque é baixa. A taxa de formação do coque inicialmente aumenta com o comprimento, por causa do aumento da concentração dos precursores com a conversão, mas decresce após uma distância crítica, juntamente com a temperatura de parede. A taxa de formação de coque não excedeu 15 g/m<sup>2</sup>h, valor relativamente baixo. A alta razão entre a superfície de troca e o volume do reator permite altas taxas de transferência de calor; portanto, alta severidade e baixo tempo de residência (100 ms), favorecendo a produção de olefinas. Apesar das vantagens apresentadas, registros de instalações industriais de fornos com esse arranjo de feixe tubular não foram encontrados.

### *III.2.1. Marcos Históricos*

A literatura apresenta uma discussão rica sobre as reações de craqueamento térmico. Até meado da década de 60, mecanismos de reações contendo várias espécies eram apresentados, porém os resultados não eram satisfatórios. Dois saltos significativos foram obtidos com a modelagem da reação de craqueamento térmico por mecanismo de radicais livres (LEIDLER, 1965) e a proposição de um mecanismo de reação que envolve um número satisfatório de elementos (espécies e radicais) e apresentação dos respectivos parâmetros cinéticos, baseados em dados experimentais coletados em condições próximas às industriais (SUNDARAM e FROMENT, 1978).

O trabalho de SUNDARAM e FROMENT (1978) pode ser encarado como a etapa final de um processo de investigação para determinação da cinética química. Foi proposto um conjunto de 133 reações, com as respectivas energias de ativação e fatores

de frequência para representar a cinética da reação de pirólise para componentes parafínicos e olefínicos em fase gás. Em estudos anteriores, os mecanismos de reação tinham sido deduzidos de dados obtidos em pressões sub-atmosféricas, a baixas temperaturas e a baixas conversões, além de considerarem um número mínimo de reações (de 6 a 12).

SUNDARAM e FROMENT (1978) também estudaram craqueamentos de misturas binárias e terciárias, contendo etano, etileno, propano, propileno, n-butano e iso-butano. O mecanismo de reação para a pirólise de uma mistura foi obtido pela superposição dos mecanismos de pirólise de componentes puros, sem a necessidade de ajustar os parâmetros cinéticos para obter resultados válidos com os experimentais.

RANGAIAH (1987) avaliou os modelos cinéticos propostos na literatura até aquele momento, concluindo que o modelo apresentado por SUNDARAM e FROMENT (1978) era o mais representativo. Em estudos recentes (TARAFDER *et al.*, 2005 e SAENZ, 2005), observa-se ainda a utilização do esquema apresentado originalmente por Froment e seu grupo. O mecanismo cinético proposto em SUNDARAM e FROMENT (1978) foi utilizado por ZARONI (2006) para representar o forno de pirólise industrial da Braskem (antiga Rio Polímeros), ponto de partida para o presente estudo.

Outra referência relevante para a descrição de reações de pirólise é o trabalho desenvolvido por DENTE e RANZI (1979). Os autores introduziram as equações básicas para construção do simulador SPYRO, de grande aceitação na indústria, e descreveram uma parte das equações cinéticas, referentes ao etano e ao propano como matérias-primas, insuficiente para o desenvolvimento do presente estudo, que também contempla o n-butano, propileno e etileno. Tanto as equações quanto os parâmetros usados para descreverem as reações de pirólise do etano e propano diferem dos apresentados por SUNDARAM e FROMENT (1978). EDWIN (1994) (*apud* EDWIN e BALCHEN (2001)) propôs reações adicionais ao conjunto proposto por DENTE e RANZI (1979).

No mecanismo cinético da pirólise, os radicais livres são espécies químicas intermediárias. As reações envolvendo radicais livres são, geralmente, divididas em iniciação, propagação e terminação:

- Reações de iniciação resultam em um aumento do número de radicais livres. Elas podem envolver a formação de radicais de espécies estáveis ou podem

envolver reações de radicais livres com espécies estáveis, para formar mais radicais livres;

- Reações de propagação envolvem radicais livres, porém o número total de radicais permanece o mesmo;
- Reações de terminação resultam no decréscimo do número de radicais livres. Tipicamente, dois radicais se combinam para formar espécies mais estáveis.

### *III.2.2. Formação de Coque*

A campanha de fornos de pirólise é limitada pela deposição de coque na superfície interna do reator (serpentina), resultando em isolamento térmico e restrição de área de escoamento. Há uma extensa bibliografia sobre a cinética de formação do coque, descrevendo o mecanismo, os agentes catalisadores, as características do material, dentre outros fatores; porém, não existe ainda um modelo cinético com parâmetros validados industrialmente. Este assunto será abordado com detalhes no Capítulo V, identificando as influências do coque no processo em questão.

EDWIN e BALCHEN (2001) citaram que a camada de coque formada reduz a seletividade a olefinas, por causa do aumento de perda de carga no interior da serpentina. Entretanto, no conjunto de equações apresentado, não foi explicitada a dependência do diâmetro e do coeficiente de transferência global de troca de calor ( $U$ ) com o tempo. As equações de balanço usadas são as mesmas apresentadas neste trabalho, com exceção da consideração do coeficiente global de troca de calor, em virtude da formação de coque ser dependente da coordenada longitudinal.

### **III.3. Descrição de Fornos de Pirólise e o Arranjo Braskem**

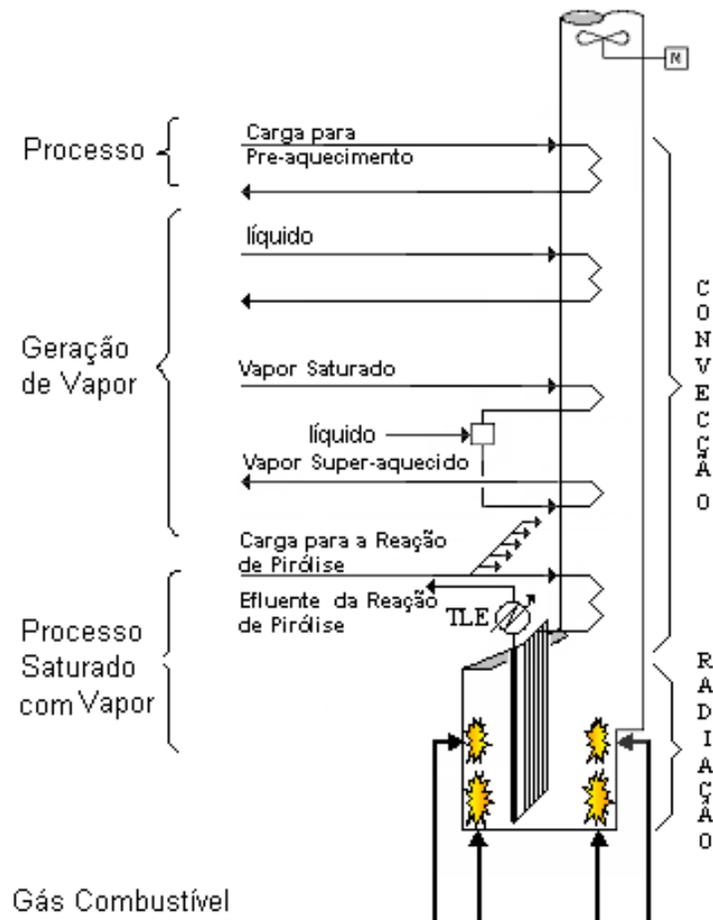
O forno de pirólise é apresentado a seguir de forma sucinta. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em ZARONI (2006).

O forno de pirólise é constituído por regiões (Figura III.1). As definições variam nas diferentes publicações, mas sua constituição é a mesma. Neste trabalho, o forno foi dividido em duas regiões:

- câmara de combustão ou zona de radiação, onde ocorre a queima do gás combustível para fornecer energia (na maior parte, por radiação) necessária para

o processo. No lado do processo, no interior de serpentinas, ocorrem as reações, conhecidas como reações de craqueamento ou de pirólise;

- zona de convecção, onde parte da energia liberada na combustão é transferida via convecção ao processo (para o pré-aquecimento, antes de adentrar à câmara de combustão) e à geração de vapor (no aquecimento da água e superaquecimento do vapor).



**Figura III.1: Desenho esquemático de um forno de pirólise.**

O forno possui uma chaminé, através da qual os gases de combustão são descartados para a atmosfera, e queimadores de chão e de parede na zona de radiação, para realizar a combustão e seu aquecimento. Como acessório do forno, trocadores de calor da linha de transferência (TLE) recebem o efluente das serpentinas combinadas em pares, para o seu resfriamento e recuperação do calor.

### III.3.1. Zona de Radiação

As diferentes tecnologias associadas ao forno de pirólise referem-se principalmente à zona de radiação, pois nesta região ocorrem as reações, função principal do forno. Os fornos de pirólise de alta severidade sofreram significantes melhorias no arranjo, nos materiais e nas condições operacionais ao longo das décadas de 70 a 90. Reações com maior seletividade a etileno e a olefinas de maior valor agregado são derivadas do uso de melhores ligas metálicas, que permitem o aumento de temperatura na parede dos tubos e, por conseguinte, a redução do tempo de residência e da perda de carga (PARKS *et al.*, 1995). Atualmente, as temperaturas de parede de serpentina alcançam valores de 1060 a 1150°C. O desempenho das ligas metálicas depende das características de fluência (*creep strength*), carburização, estabilidade da camada de óxido e ductibilidade a altas temperaturas (PARKS *et al.*, 1995).

Fornos de pirólise surgiram comercialmente no início da década de 50, com unidades de capacidade relativamente pequenas, serpentinas posicionadas ao longo de direção horizontal e construídas com aço inox do tipo 304. O aumento de capacidade e elevação de temperatura acompanhou a introdução de ligas metálicas mais resistentes ao calor. PARKS *et al.* (1995) ilustraram a relação entre o tempo de residência e os diâmetros das serpentinas com a evolução das ligas metálicas.

KAISER (2007) descreveu detalhadamente as geometrias típicas de serpentinas, apontando vantagens e características. As variáveis relevantes (do ponto de vista reacional) para o projeto de forno são a vazão de hidrocarboneto, a vazão de vapor, o tempo de residência, a pressão média, a temperatura média e a área específica de superfície (razão entre a área do tubo e a vazão mássica), sendo este último valor uma referência para severidade e formação de coque.

### III.3.2. Forno da Braskem

Como já citado, as variações dos fornos estão associadas principalmente às configurações de sua zona de radiação, região onde ocorrem as reações. A zona de convecção visa ao aproveitamento energético e à preparação da carga para a reação.

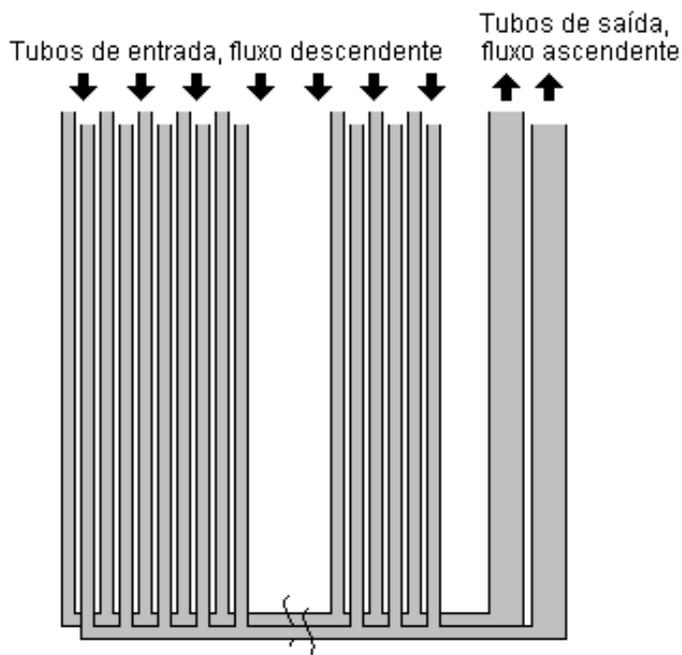
As principais características da zona de radiação dos fornos da Braskem são apresentadas na Tabela III.1 e na Figura III.2. A carga pré-aquecida e saturada com

água é dividida e controlada por seis malhas de vazão. Cada malha é igualmente dividida em dezesseis linhas de alimentação, por meio de uma restrição instalada no tubo que mantém o fluxo sob velocidade sônica. As dezesseis serpentinas adentram a zona de radiação em direção descendente, juntando-se em dois coletores. Depois, atravessam novamente a zona de radiação na direção ascendente. Por fim, este conjunto de serpentinas se junta a outro adjacente, conectando-se a um TLE.

**Tabela III.1: Características da zona de radiação dos fornos de pirólise da Braskem**

Características dos Fornos	Zona de Radiação	
	Descendente	Ascendente
	(Entrada)	(Saída)
Número de passes por forno	96	12
Comprimento da serpentina exposto à radiação (m)	13,7	13,7
Comprimento da serpentina exposto à convecção (m)	0,4	0,4
Comprimento da serpentina adiabático (m)	---	2,7
Área superficial (m <sup>2</sup> )	262,7	80,4
Diâmetro externo (mm)	63,5	155,5
Espessura da parede (mm)	6,4	7,9
Temperatura máxima da parede (°C)	1110	1125

--- não se aplica



**Figura III.2: Esquema da distribuição de uma serpentina da radiação do forno.**

### III.4. Modelo do Forno

#### III.4.1. Modelo do Reator

Devido à alta razão entre o comprimento e o diâmetro (215 no fluxo descendente e 88 no fluxo ascendente) do reator e à alta velocidade do fluido (número de Reynolds de  $0,9 \times 10^6$  para o fluxo ascendente e de  $3 \times 10^6$  para o fluxo descendente), o modelo de reator tubular de escoamento uniforme (PFR) pode ser utilizado com confiança para simular o reator de craqueamento térmico. Os reagentes são consumidos, à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento. As equações de balanço para o estado estacionário podem ser dadas na forma que segue (MASOUMI *et al.*, 2006; TOWFIGHI *et al.*, 2002; PLEHIERS *et al.*, 1990; BENNETT e MYERS, 1978).

**Balanço material** para o componente  $j$ :

$$\text{Eq. III.1} \quad \frac{dF_j}{dz} = \left( \sum_{i=1}^{NR} s_{ij} r_i \right) \frac{\pi d^2}{4}, \quad j = 1, \dots, N$$

em que  $F_j$  é a vazão molar do componente  $j$ ,  $z$  é o deslocamento no reator,  $s_{ij}$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $j$  para a reação  $i$ ,  $r_i$  é a taxa da reação  $i$ ,  $N$  é o número de componentes e  $NR$  é o número de reações.

**Balanço de energia** no lado do tubo:

$$\text{Eq. III.2} \quad \frac{dT}{dz} = \left[ \frac{U\pi d(T - T_{tubo}) + \sum_{j=1}^N h_j \frac{dF_j}{dz}}{\sum_{j=1}^N (F_j C_{p_j})} \right]$$

em que  $T$  é temperatura do processo,  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor,  $T_{tubo}$  é a temperatura da parede do reator,  $h_j$  é a entalpia do componente  $j$  e  $C_p$  é a capacidade calorífica a pressão constante.

O primeiro termo à direita da Eq. III.2 é a energia absorvida pelo fluido ( $Q_{reação}$ ) por intermédio de troca de calor com a parede do tubo, definido como:

$$\text{Eq. III.3} \quad Q_{\text{reação}} = -U\pi d(T - T_{\text{tubo}})$$

O balanço de troca de energia na serpentina está descrito na Eq. III.4, em que se admite que o calor absorvido pela serpentina é igual ao calor transferido da combustão na câmara do forno por convecção e radiação (na Seção III.4.3, encontra-se o modelo de combustão, tendo como resultante a temperatura da câmara). Dessa forma, despreza-se a dinâmica da parede do tubo, dada a alta condutividade do metal e a pequena massa dos tubos, em relação aos demais volumes do equipamento.

$$\text{Eq. III.4} \quad U(T - T_{\text{tubo}}) = U_{\text{câmara}}(T_{\text{câmara}} - T_{\text{tubo}}) + \sigma(\epsilon_{\text{câmara}}T_{\text{câmara}}^4 - \epsilon_{\text{tubo}}T_{\text{tubo}}^4)$$

O coeficiente global de transferência de calor  $U_{\text{câmara}}$  e as emissividades da câmara ( $\epsilon_{\text{câmara}}$ ) e do tubo ( $\epsilon_{\text{tubo}}$ ) são parâmetros fixos no modelo, iguais a  $5 \times 10^6$  cal/(m<sup>2</sup>hK), 0,94 e 0,94, respectivamente. Já o coeficiente de transferência de calor  $U$  é um dos tópicos de estudo deste trabalho, e por isso será abordado com detalhes nos capítulos seguintes. Neste momento, vale citar apenas que duas abordagens serão utilizadas:

- o  $U$  é estimado via técnica de reconciliação de dados;
- o  $U$  é calculado com as condutividades térmicas do tubo e do coque de literatura (Eq. III.5), sendo o coeficiente de convecção ( $h$ ) calculado pelas propriedades e condições operacionais do fluxo no interior do tubo.

$$\text{Eq. III.5} \quad U = \frac{1}{\frac{A_2(r_2 - r_1)}{k_{\text{tubo}} \left[ \ln \left( \frac{A_2}{A_1} \right) / (A_2 - A_1) \right]} + \frac{A_2(r_1 - r_0)}{k_{\text{coque}} \left[ \ln \left( \frac{A_1}{A_0} \right) / (A_1 - A_0) \right]} + \frac{A_2}{hA_0}}$$

$$\text{Eq. III.6} \quad h = f u_b \rho C_p$$

$$\text{Eq. III.7} \quad f = 0,046 \text{Re}^{-0,2}$$

sendo  $k_{\text{tubo}}$  e  $k_{\text{coque}}$  as condutividades do tubo e coque e iguais a 4.628,7 cal/(mK) (BENNETT e MYERS, 1978) e 5.592,8 cal/(mK) (HEYNDERICKX *et al.*, 2006).  $A$  e  $r$  são a área de transferência e o raio, respectivamente. Os índices 0, 1 e 2 representam, respectivamente, os limites externos do fluido, coque e reator.  $h$  é o coeficiente de troca de calor por convecção,  $f$  é o fator de atrito de Fanning,  $u_b$  é a velocidade do fluido,  $\rho$  é a densidade e  $Re$  é o número de Reynolds.

As constantes para o cálculo do calor específico para cada componente presente no meio reacional, conforme Eq. III.8, são mostradas na Tabela III.2.

$$\text{Eq. III.8} \quad C_p = 2,39 \times 10^{-4} \left\{ a + b \left[ \frac{c}{T} / \sinh\left(\frac{c}{T}\right) \right]^2 + d \left[ \frac{e}{T} / \cosh\left(\frac{e}{T}\right) \right]^2 \right\}$$

Por fim, a entalpia de um dado componente a qualquer temperatura (Tabela III.3) é calculada a partir dos calores padrões de formação a 25°C e dos respectivos calores específicos, na forma:

$$\text{Eq. III.9} \quad h_j = h_f^{298} + \int_{298K}^T C_{p_j} dT$$

**Balço de momento:**

$$\text{Eq. III.10} \quad \frac{dP}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left( \frac{1}{PM} \right) + \frac{1}{PM} \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right)}{\left( \frac{1}{PM} \frac{1}{P} - \frac{P}{\eta G^2 RT} \right)}$$

onde  $G$  é a velocidade de escoamento mássico gasoso na superfície e  $Fr$  é o fator de fricção, dado por:

$$\text{Eq. III.11} \quad Fr = \frac{0,092 Re^{-0.2}}{d} + \frac{\zeta}{\pi R_b}$$

Tabela III.2: Constantes de calor específico,  $C_p$ , para  $T$  em K e  $C_p$  em cal/(mol.K) (PERRY, 1999)

Espécie	$a \cdot 10^{-5}$	$b \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^{-5}$	e
H <sub>2</sub>	0,2762	0,0956	2,4660	0,0376	567,60
CH <sub>4</sub>	0,3330	0,7993	2,0869	0,4160	991,96
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,3199	0,5424	1,5940	0,4325	607,10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,3338	0,9479	1,5960	0,5510	740,80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,4033	1,3422	1,6555	0,7322	752,87
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,4478	1,0917	1,5508	0,6750	658,20
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,4339	1,5200	1,4250	0,7860	623,90
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,5192	1,9245	1,6265	1,1680	723,60
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0,5095	1,7050	1,5324	1,3370	685,60
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,5998	2,0846	1,5884	1,2940	707,30
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,5765	2,1150	1,6299	1,2872	739,10
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,6125	2,0660	1,5450	1,2057	676,00
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,7134	2,4300	1,6300	1,5033	730,42
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,6549	2,4776	1,5870	1,5750	-706,99
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,7595	2,5525	1,5820	1,6660	713,00
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,8805	3,0110	1,6502	1,8920	747,60
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,5817	3,1717	1,5435	2,1273	701,62
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,9180	3,0220	1,5742	2,0320	715
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	1,0712	3,0258	1,5273	2,0975	689,62
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	1,2307	3,4942	1,5280	2,4617	694,81
C*	$2,673 \times 10^{-5}$	$2,617 \times 10^{-8}$	$-1,169 \times 10^2$	---	---
O <sub>2</sub>	0,2910	0,1004	2,5265	0,0936	1153,8
CO <sub>2</sub>	0,2937	0,3454	1,4280	0,2640	588
H <sub>2</sub> O	0,3336	0,2679	2,6105	0,0890	1169
N <sub>2</sub>	0,2911	0,0861	1,7016	0,0010	909,79

Utiliza-se para o cálculo de  $C_p$  a equação Eq. III.8, exceto para o carbono, C.

\* Cálculo de  $C_p$  segue a equação  $C_p = a + bT + cT^{-2}$ .

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> representa 1,3butadieno; 2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> representa cisbuteno2; C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> representa ciclohexeno; C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> representa 1-hexeno; C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> representa 1-heptino; C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> representa 1-octino.

--- utilizado para indicar que não há parâmetro para o respectivo componente.

O termo  $\zeta$  é igual a 0 para os trechos retos do tubo e segue a equação de curva de 180° para os trechos com curva.

$$\text{Eq. III.12} \quad \zeta = \left( 0,7 + 0,35 \frac{\Lambda}{90^\circ} \right) \left( 0,051 + 0,19 \frac{d}{R_b} \right)$$

Nesta equação  $\Lambda$  é igual a  $180^\circ$  e  $R_b$  é igual a 0,016 m. A viscosidade para o cálculo do número de Reynolds é, *a priori*, considerada constante e igual a 0,024 cp.

**Tabela III.3: Calor padrão de formação a 25°C (PERRY, 1999)**

Espécie	$h_f^{298}$ (cal/mol)
H <sub>2</sub>	0
CH <sub>4</sub>	-17.811
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	54.542
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12.550
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20.034
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	44.193
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.711
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25.020
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	26.109
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-129
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-1.769
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-4.087
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-30.065
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-32.070
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-5.091
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-35.077
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	-1.099
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-10.038
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	24.618
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	19.671
C	0

### III.4.2. Cinética do Processo

Uma hipótese que está sendo considerada é de que as reações são elementares e suas taxas obedecem à equação de Arrhenius (SUNDARAM e FROMENT, 1978).

Desta forma, as expressões de taxa de reação ( $r_i$ , Eq. III.1) são escritas pela multiplicação da constante cinética pelas concentrações dos reagentes. Em Tabela A.1, Tabela A.2, Tabela A.3, Tabela A.4, Tabela A.5 e Tabela A.6 do Anexo A são encontradas as equações cinéticas para a pirólise do etano, do propano, do n-butano, do iso-butano, do etileno e do propileno, respectivamente. Como exemplo, as taxas cinéticas para as espécies envolvidas na reação de número 1, presente no mecanismo de reação da pirólise do etano (Tabela A.1), propano (Tabela A.2), na Tabela A.3 e na Tabela A.5 do Anexo A, são dadas por:

$$\text{Eq. III.13} \quad r_{C_2H_6} = -k_1 \cdot [C_2H_6]$$

$$\text{Eq. III.14} \quad r_{CH_3} = 2 \cdot k_1 \cdot [C_2H_6]$$

onde  $[C_2H_6]$  é a concentração de etano ( $C_2H_6$ ) e  $k_1$  é a constante cinética da reação 1. De forma genérica, as constantes cinéticas são calculadas a partir dos parâmetros fornecidos no modelo cinético, conforme Eq. III.15.

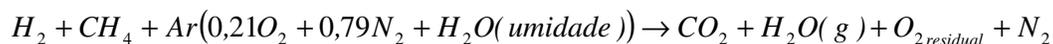
$$\text{Eq. III.15} \quad k_i = A_{0i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

em que  $E$  é a energia de ativação,  $A_o$  é o fator de frequência,  $R$  é a constante universal dos gases ideais e o subscrito  $i$  indica a reação. Os valores de  $E$  e  $A_o$ , para cada reação, estão descritos nas Tabela A.1, Tabela A.2, Tabela A.3, Tabela A.4, Tabela A.5 e Tabela A.6 do Anexo A.

As constantes utilizadas neste trabalho são as mesmas originalmente apresentadas por SUNDARAM e FROMENT (1978). Para cada matéria-prima, um conjunto de equações cinéticas é utilizado para representar a reação de pirólise. Para as misturas, foram utilizados os conjuntos superpostos, sem o ajuste dos parâmetros.

### III.4.3. A Reação de Combustão

Na zona de radiação, do lado da câmara, ocorre a reação de combustão. O combustível é uma mistura de metano e hidrogênio e o comburente é o ar, ambos alimentados na temperatura ambiente. Admite-se que a seguinte reação global ocorre na câmara de combustão:



A Tabela III.4 apresenta a estequiometria da reação de combustão, onde se vêem as vazões molares ( $F$ ) de cada componente (subscrito) e a identificação de condição inicial no sobrescrito. Admite-se que a combustão na câmara é instantânea, completa e o hidrogênio e metano são consumidos completamente.

As variáveis medidas do processo industrial e relacionadas à etapa de combustão são a vazão de gás combustível, o oxigênio residual do efluente da combustão e o número de Wobbe<sup>1</sup>, utilizado para o cálculo do poder calorífico (VERBEEK e DIJKSTRA, 1993) e da composição do gás combustível.

As seguintes premissas são adotadas para o cálculo de vazões mássicas:

- O gás combustível é majoritariamente composto de hidrogênio e metano. As concentrações de cada componente são determinadas pela Eq. III.16 a partir do valor medido para o número de Wobbe da mistura, dos poderes caloríficos e densidades dos componentes puros disponíveis em literatura (Tabela III.5). Os demais componentes encontrados no gás combustível (etileno, etano e acetileno) foram desprezados, por apresentarem composição inferior a 0,5% mol;
- Inicialmente, o valor de umidade do ar será fixo e igual a 12,5 grama de água por quilograma de ar seco ou 0,0196 mol de água por mol de ar úmido, equivalente à umidade relativa de 65% e temperatura de bulbo seco de 25°C. Em uma avaliação preliminar, verificou-se que o percentual da energia para o aquecimento da fração de água no ar em relação à energia transferida para a reação pode variar de 2,5 (que corresponde à condição de 25°C e 65% de umidade) a 8% (que corresponde à condição de 40°C e 100% de umidade). Essa diferença é significativa e deve ser considerada no momento da reconciliação de dados.
- A combustão é completa, não ocorrendo a produção de monóxido de carbono nem existência de metano e hidrogênio residuais.

---

<sup>1</sup> Wobbe Index ou Número de Wobbe é a medida de quantidade de energia, determinada pela demanda estequiométrica de ar necessária para a combustão, medido pelo oxigênio residual da queima:

$$\textit{Número de Wobbe} = \frac{\textit{Poder Calorífico}}{\sqrt{\frac{\rho_{\textit{gás combustível}}}{\rho_{\textit{ar}}}}}$$


---

Tabela III.4: Tabela estequiométrica para reação de combustão

Espécie	Entra	Varição	Sai
H <sub>2</sub>	$F_{H_2}^0$	$-F_{H_2}^0$	0
CH <sub>4</sub>	$F_{CH_4}^0$	$-F_{CH_4}^0$	0
O <sub>2</sub>	$F_{O_2}^0$	$-(0,5F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$	$F_{O_2}^0 - (0,5F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$
CO <sub>2</sub>	0	$F_{CH_4}^0$	$F_{CH_4}^0$
H <sub>2</sub> O	$F_{H_2O}^0$	$+(1F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$	$F_{H_2O}^0 + (1F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$
N <sub>2</sub>	$F_{N_2}^0$	$F_{N_2}^0$	$F_{N_2}^0$

Tabela III.5: PCI e densidade componentes puros (COSTA, 2007) encontrados no gás combustível da Braskem

Componente	Poder Calorífico Inferior, PCI (kcal/Nm <sup>3</sup> )	Densidade, $\rho$ (kg/Nm <sup>3</sup> )
Hidrogênio	2.570	0,09
Metano	8.570	0,72

$$\text{Eq. III.16} \quad \text{Número de Wobbe} = \frac{x_{CH_4} PCI_{CH_4} + x_{H_2} PCI_{H_2}}{\sqrt{\frac{x_{CH_4} \rho_{CH_4} + x_{H_2} \rho_{CH_4}}{\rho_{ar}}}}$$

sendo  $x$  a fração molar.

**Balço de energia** no lado da câmara:

$$\text{Eq. III.17} \quad Q_{reação} = \sum_{j(\text{Reagentes})} \int_{T_{ambiente}}^{298K} F_j C_{p_j} dT + \sum_{j(\text{Reagentes})} F_j h_c^{298} + \sum_{j(\text{Produtos})} \int_{298K}^{T_{camara}} F_j C_{p_j} dT$$

Os calores de combustão,  $h_c^{298}$ , dos reagentes estão descritos na Tabela III.6 e os calores específicos,  $C_{p_j}$ , são calculados conforme Eq. III.8.

**Tabela III.6: Calor padrão de combustão a 25°C (PERRY, 1999)**

<b>Espécie</b>	$h_c^{298}$ (cal/mol)
H <sub>2</sub>	-57.798
CH <sub>4</sub>	-191.759

Admite-se que a temperatura na câmara é homogênea. Em trabalhos recentes, a distribuição de temperaturas na câmara é modelada, observando-se grandes diferenciais de temperatura e presença de pontos quentes (que são potenciais precursores de coque). EDWIN e BALCHEN (2001) modelaram a câmara de combustão e representaram a correta posição dos queimadores com auxílio de técnicas de CFD, acusando as heterogeneidades de temperatura no interior da câmara.

### **III.5. Arquitetura do Programa de Simulação do Forno**

A Figura III.3 apresenta o fluxograma de blocos do programa de simulação que representa o modelo do processo. O procedimento se inicia com estimativas iniciais para a temperatura da câmara de combustão e pressão de entrada e com valores reais de temperatura, composição e pressão na entrada na serpentina. A temperatura da câmara é utilizada no balanço de energia na serpentina (Eq. III.4), para a determinação da temperatura de parede ao longo do comprimento, no presente passo de integração. Os demais valores são usados como valores iniciais para as equações diferenciais que representam os princípios de conservação (massa, Eq. III.1, energia, Eq. III.2, e quantidade de movimento, Eq. III.10). A cada passo de integração ao longo do comprimento do reator, a temperatura na parede do tubo é calculada pela Eq. III.4. Como resultados, são determinados os perfis estacionários de temperatura, de pressão e de composição ao longo do reator e a energia absorvida da câmara pela serpentina.

O número de Wobbe e o excesso de oxigênio são utilizados para a determinação da composição do gás combustível. A composição do gás combustível, a energia absorvida pela serpentina (obtida pelos balanços supracitados) e a vazão do gás combustível são utilizadas na Eq. III.17 para a determinação da temperatura da câmara de combustão.

A convergência do algoritmo proposto na Figura III.3 é verificada, comparando-se a estimativa inicial da temperatura da câmara com o valor de temperatura obtido pela Eq. III.17 e a pressão resultante da integração com o valor conhecido de pressão de

saída. O cálculo é repetido, atualizando-se a estimativa inicial com auxílio do esquema de relaxação descrito na Eq. III.18, até que as diferenças entre esses valores sejam menor que um mínimo valor admissível.

$$\text{Eq. III.18} \quad i^{k+1} = i^k + \lambda \Delta i$$

onde  $\Delta i$  é a diferença observada entre os valores admitidos e calculados para a variável  $i$  e  $\lambda$  é o coeficiente de relaxação.  $\lambda$  é igual a 0,01 para a temperatura da câmara e igual a 1 para a pressão de saída.

Desta forma, é feito o acoplamento do modelo do processo no interior da serpentina e na câmara de combustão. As constantes de relaxação foram definidas com o auxílio de testes numéricos, para otimização do desempenho de busca da raiz.

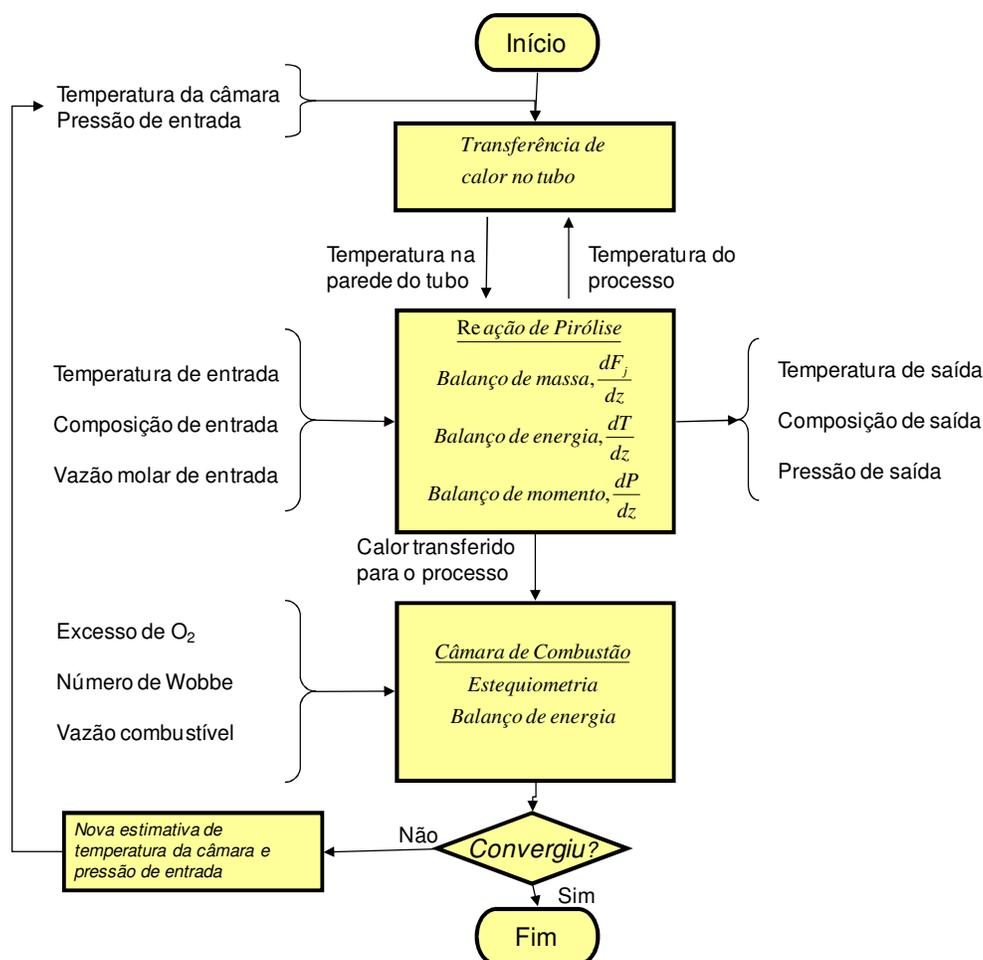


Figura III.3: Fluxograma do programa de simulação do modelo do forno.

### III.5.1. Método Numérico para o Sistema de Equações Cinéticas

A integração numérica das equações do modelo ao longo do tubo foi feita com auxílio de quatro técnicas distintas. Na primeira, as equações foram integradas com auxílio do integrador numérico DASSL (PETZOLD, 1989). Na segunda, o integrador numérico foi substituído pelo Adams-Moulton (PINTO e LAGE, 2001). Na terceira, as equações cinéticas dos radicais livres foram simplificadas e consideradas estacionárias no espaço (ou seja, o termo  $\frac{dF}{dz}$  igual a zero) e resolvidas explicitamente, com auxílio de procedimentos iterativos do tipo Newton-Raphson (PINTO e LAGE, 2001). As equações remanescentes foram resolvidas com auxílio do integrador Adams-Moulton. Tal simplificação foi motivada pelas dificuldades numéricas de integração simultânea de variáveis de ordem de grandezas distintas, como as concentrações dos componentes moleculares e dos radicais livres. Na quarta, o sistema de equações diferenciais algébricas foi resolvido com auxílio do integrador DASSL, após inicialização consistente dos dados. De forma geral, observou-se que a primeira estratégia se mostrou menos sujeita a problemas de integração nas diferentes condições testadas; porém, o tempo característico de simulação, para um computador de 2GHz e 1GByte de memória RAM, e precisão de  $10^{-7}$ , foi de 3,8 segundos. Na segunda técnica, este tempo foi de 51,4 segundos. Considerando as interações (*loops*) do modelo e o objetivo de aplicar os procedimentos de reconciliação dados e otimização em tempo real, cujo número de simulações do modelo cinético é de algumas centenas de vezes, o intervalo entre otimizações seria superior a 24 horas. Nas terceira e quarta estratégias, os tempos de simulações foram, respectivamente, de 0,2 e 0,8 segundos, adequados para os procedimentos em tempo real; porém, o sistema algébrico resultante da consideração de estados estacionários no espaço admite soluções fisicamente inconsistentes (valores negativos, por exemplo) e múltiplas soluções, que podem perturbar sobremaneira a integração apropriada do sistema. Tais problemas foram contornados com uma boa inicialização e adição de limites nos resultados, restringindo a valores positivos. Para verificar se a consideração de estacionaridade no espaço das equações cinéticas dos radicais livres impacta no resultado final do modelo, a primeira técnica e a terceira técnica são comparadas. A Tabela III.7 mostra que os resultados são semelhantes, o que releva o problema ao quesito de tempo de simulação. Desta forma, a estratégia adotada em todas as simulações foi a terceira.

**Tabela III.7: Variáveis de saída da integração para as abordagens com e sem a integração dos radicais livres no espaço**

<b>Variável</b>	<b>Completa</b>	<b>Quasi-estacionária</b>	<b>Diferença (%)</b>
Hidrogênio (% mol)	16,57	16,54	0.18
Metano (% mol)	30,68	30,61	0.23
Etileno (% mol)	28,91	28,87	0.14
Etano (% mol)	5,98	6,01	-0.50
Propileno (% mol)	10,99	11,02	-0.27
Propano (% mol)	6,84	6,91	-1.02
Temperatura de saída (°C)	809,25	808,76	0.06
Temperatura da câmara (°C)	1276,27	1277,24	-0.08

A Figura III.4 ilustra o perfil de concentração dos radicais mais relevantes ao longo do reator para as estratégias com e sem a integração no espaço das equações cinéticas dos radicais livres e mostra que há diferenças apenas nos primeiros metros do comprimento do reator, sendo mais significativa para o radical  $2C_3H_7\cdot$ . O termo de acúmulo dos radicais, apresentado na Figura III.5, evidencia esta dinâmica de forma mais clara para o radical  $2C_3H_7\cdot$ . As descontinuidades dos perfis da Figura III.4 e da Figura III.5 nos comprimentos 13,7 m e 27,8 devem-se a alterações de características do meio reacional (ver detalhes das características em Tabela III.1).

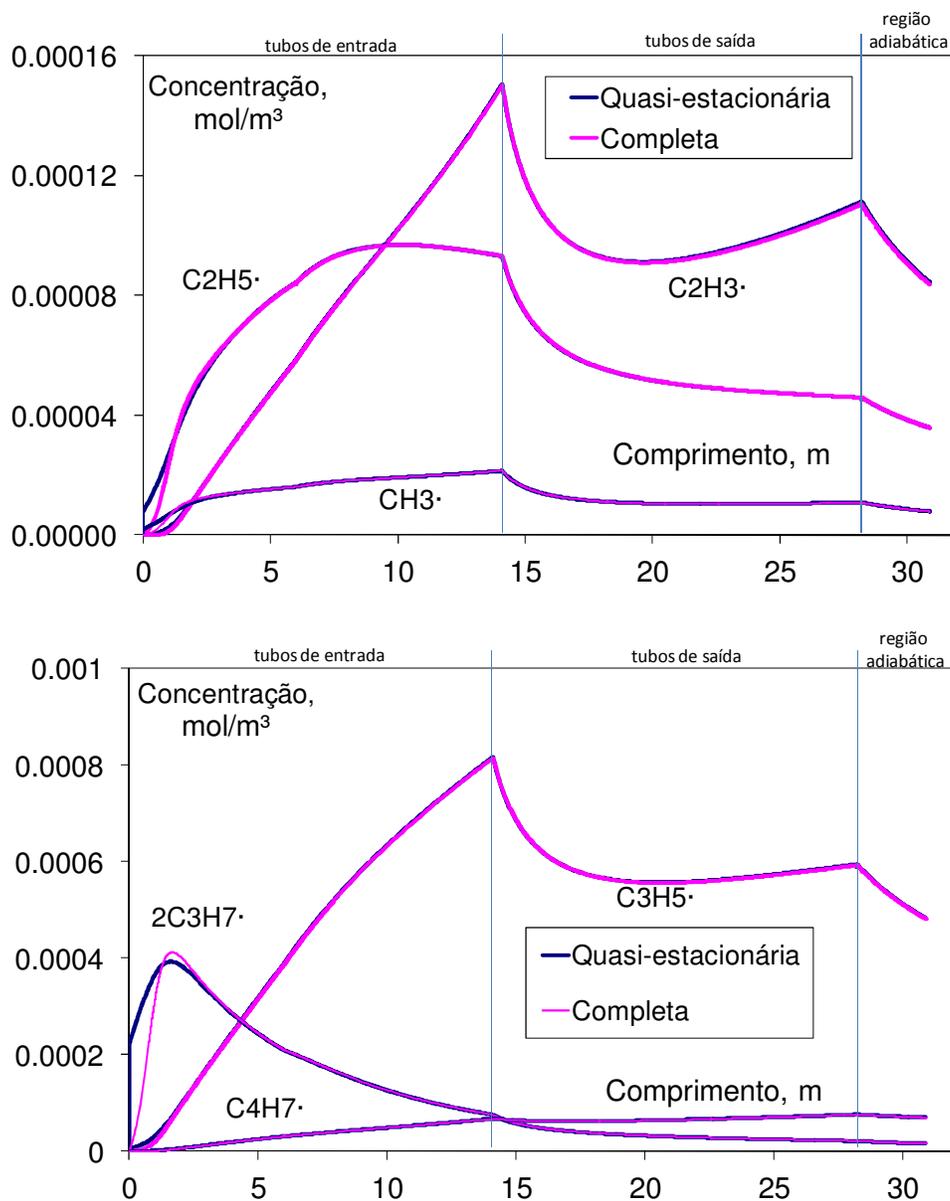
### **III.6. Validação do Modelo**

A validação numérica do modelo foi feita a partir da avaliação individual de determinados critérios que são apresentados ao longo das próximas seções. Não cabe nesta etapa do trabalho verificar se os valores gerados nas simulações são compatíveis aos do processo. A comparação entre os valores simulados e aqueles obtidos diretamente do processo de craqueamento térmico dos fornos da Braskem será feita no Capítulo V.

#### *III.6.1. Conservação de Massa*

A massa total ao longo do reator deve ser conservada. Para esta verificação, foi simulada a situação de reação de pirólise com diferentes cargas em condições de transferência de energia semelhantes às condições operacionais. A Figura III.6

(continuação) ilustra os resultados da simulação da reação de pirólise para as matérias-primas puras etano, propano, n-butano, isobutano, etileno e propileno, e temperaturas de entrada em 607 °C e de saída entre 840 e 850 °C. A partir dos gráficos, é possível verificar a conservação de massa do sistema. Observa-se, além disso, que as parafinas de baixa massa molar alimentadas são consumidas, à medida que são produzidas olefinas, outras parafinas e hidrogênio, como esperado.



**Figura III.4:** Perfis de concentração de radicais ao longo do comprimento do reator para as abordagens com e sem integração no espaço das equações cinéticas dos radicais livres.

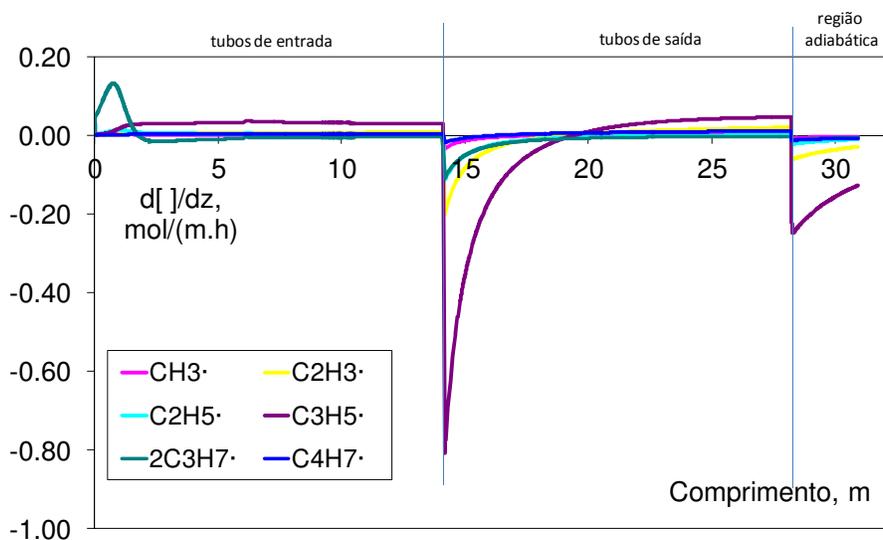


Figura III.5: Termo de acúmulo de radicais, para a abordagem com a integração no espaço das equações cinéticas dos radicais livres.

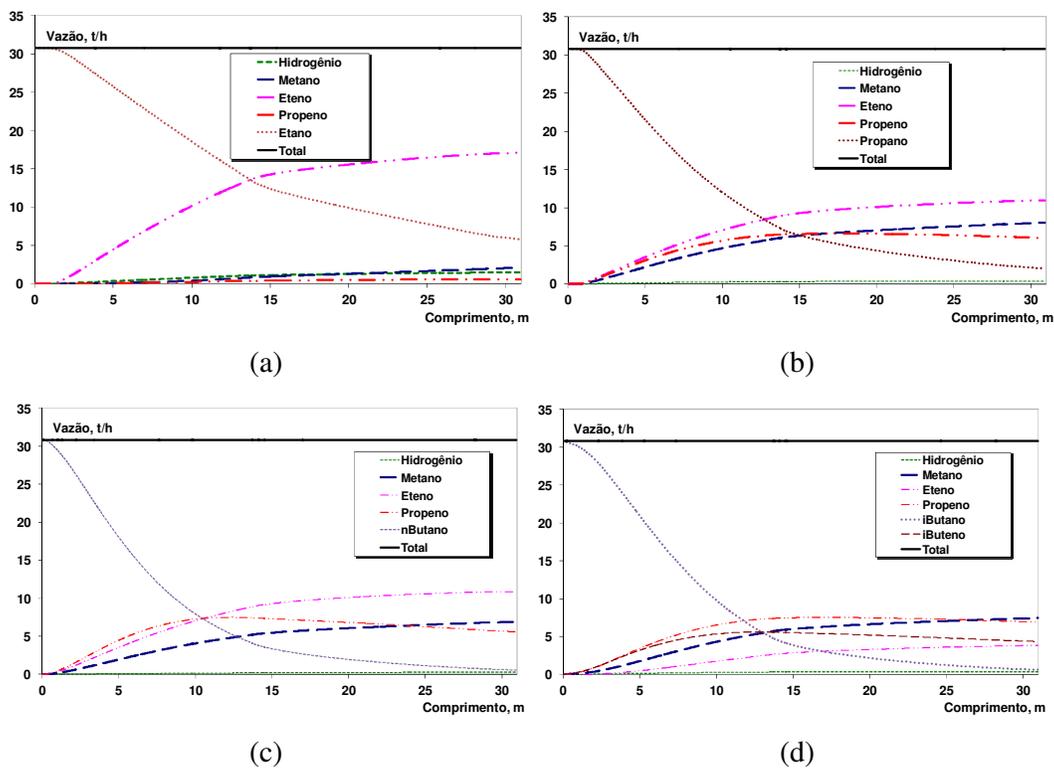


Figura III.6: Perfis de concentração das espécies ao longo do reator de pirólise para as matérias-primas etano (a), propano (b), n-butano (c), isobutano (d), etileno (e) e propileno (f).

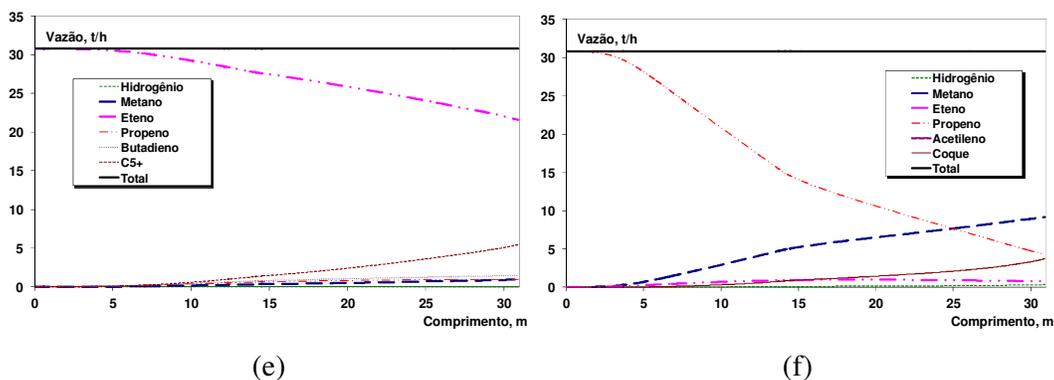


Figura III.6 (continuação): Perfis de concentração das espécies ao longo do reator de pirólise para as matérias-primas etano (a), propano (b), n-butano (c), isobutano (d), etileno (e) e propileno (f).

### III.6.2. Reação em Regime Adiabático - $U_i$ igual a Zero

A simulação foi avaliada para a reação em regime adiabático, admitindo-se que o coeficiente global de transferência de calor é igual a zero. Como a reação é endotérmica, a temperatura do processo deve cair, à medida que a reação ocorre. A Figura III.7 ilustra o perfil de temperaturas ao longo do reator, à medida que o reagente (mistura de etano e propano) é consumido. A simulação foi realizada para as temperaturas de alimentação de 600, 700 e 800 °C. Observa-se, como esperado, a redução das temperaturas de reação na medida em que a conversão aumenta ao longo de uma mesma trajetória.

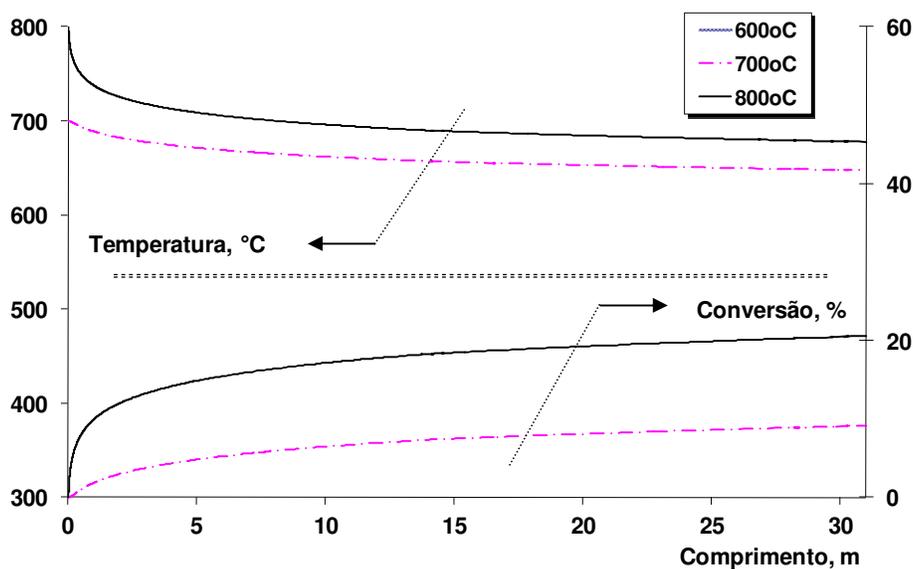


Figura III.7: Perfil de temperatura e conversão para a reação em regime adiabático.

### III.6.3. Coeficiente Global de Transporte de Calor Tendendo ao Infinito

Em um processo de escoamento de gás ao longo de um tubo, cujas paredes apresentam temperatura maior que a do gás, ocorre a transferência de calor do tubo para o gás. Se o coeficiente de troca térmica tende a infinito, a temperatura do gás tende à temperatura do tubo. Quanto maior o valor deste coeficiente, menor é o tempo necessário para que a temperatura do gás atinja a temperatura da parede do tubo. Para validar o modelo em relação a este critério, foram realizadas quatro simulações para uma mesma carga, aplicando-se diferentes valores para o coeficiente de troca térmica, sendo todos de grandeza elevada. A Figura III.8 mostra que a diferença entre a temperatura do processo e da câmara se reduz com o aumento do coeficiente global de transferência de calor,  $U$ . Como esperado, a transferência de calor foi maior para maiores valores de  $U$ , como também já era previsto.

Os resultados das simulações acima permitem ainda observar a relação entre severidade (temperatura de saída do reator) e conversão de matérias-primas a produtos (Figura III.9). À medida que se aumenta a severidade, a conversão aumenta. A severidade ótima depende da relação entre os preços das matérias-primas e os diversos produtos efluentes da reação de pirólise. Nos capítulos posteriores, este tópico será amplamente abordado.

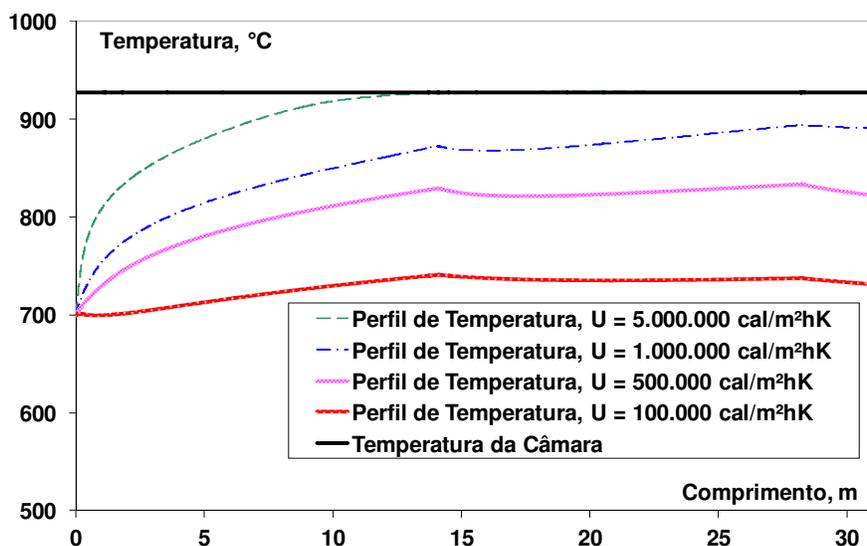
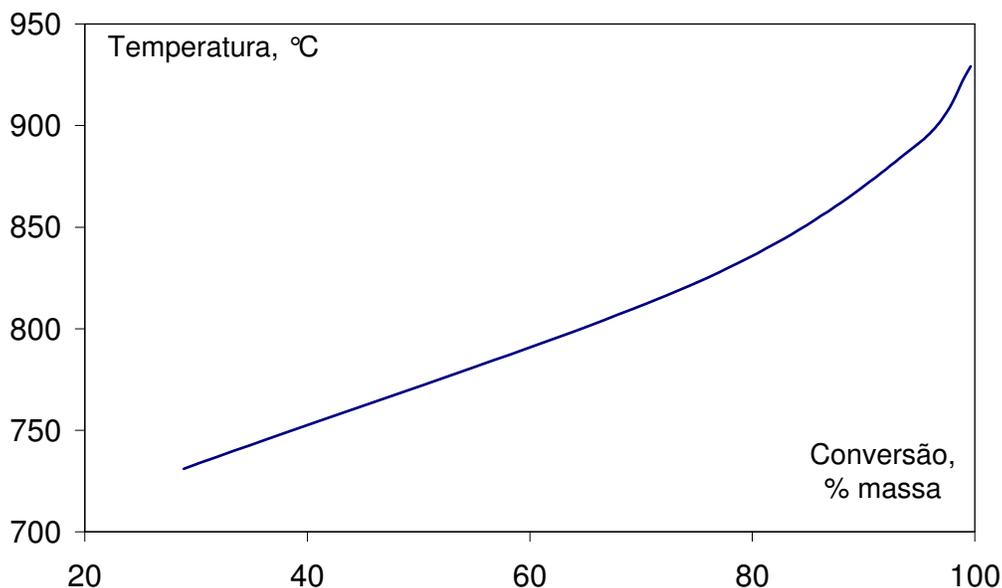


Figura III.8: Perfil de temperatura da reação e temperatura da câmara para o coeficiente global de transferência de calor tendendo a infinito.



**Figura III.9: Relação entre a severidade (temperatura de saída) e conversão, para uma mistura de propano e etano.**

#### *III.6.4. Comparação com Dados Operacionais*

Por fim, uma vez que o modelo foi validado numericamente quanto aos princípios de conservação, os dados operacionais coletados para as duas matérias-primas disponíveis (etano e propano), em diversos momentos operacionais e estados estacionários, foram comparados com os resultados do modelo. É importante salientar que neste momento nenhuma avaliação estatística será realizada (mas sim no capítulo seguinte), significando que os erros presentes nas variáveis medidas não estão sendo considerados nesse momento. A Figura III.10, a Figura III.11, a Tabela III.8 e a Tabela III.9 ilustram que o modelo da reação de pirólise representa os dados operacionais satisfatoriamente bem, a despeito de nenhuma estimativa de parâmetros ter sido realizada. A discrepância encontrada no etano pode ser explicada pelo diferente grau de conversão do reagente aos produtos; ou seja, no conjunto de dados que representa os valores medidos há uma menor quantidade de etano residual e, por conseguinte, uma maior quantidade de produtos (hidrogênio, metano, etileno e propileno). De posse dessa informação, o modelo do forno com etano foi novamente validado, considerando o aumento de 24°C na temperatura de saída medida, conforme ilustrado na Figura III.12 e Tabela III.10. A significativa melhora do ajuste dos dados indica que, para o etano, ajustam-se melhor os dados industriais em questão se for considerado um desvio

permanente de temperatura ou, equivalentemente, um fator multiplicativo nos parâmetros cinéticos das reações associadas ao etano como reagente. Esta diferença não necessariamente indica um erro no modelo, podendo ser efeito de erro de instrumento, principalmente o de medição de temperatura (calibração, transferência de calor com o meio externo, etc). Vale ressaltar que os valores em comparação são os disponíveis pelo processo industrial. Portanto, parece que o modelo proposto pode ser usado com confiança nas próximas etapas do trabalho.

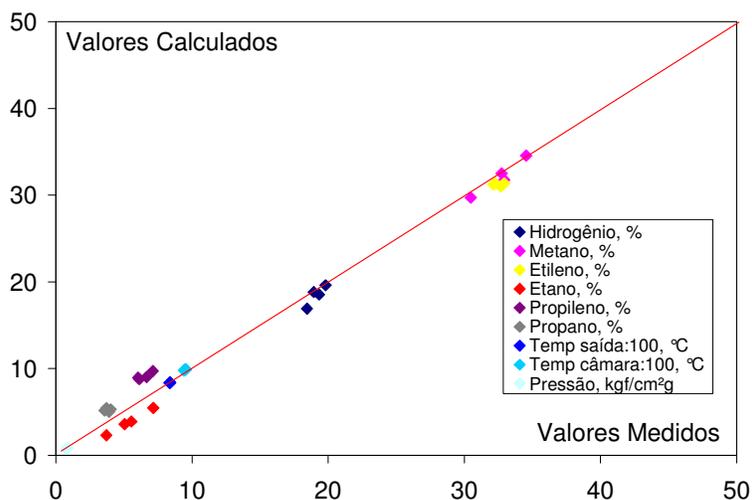


Figura III.10: Dados operacionais não reconciliados versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com propano.

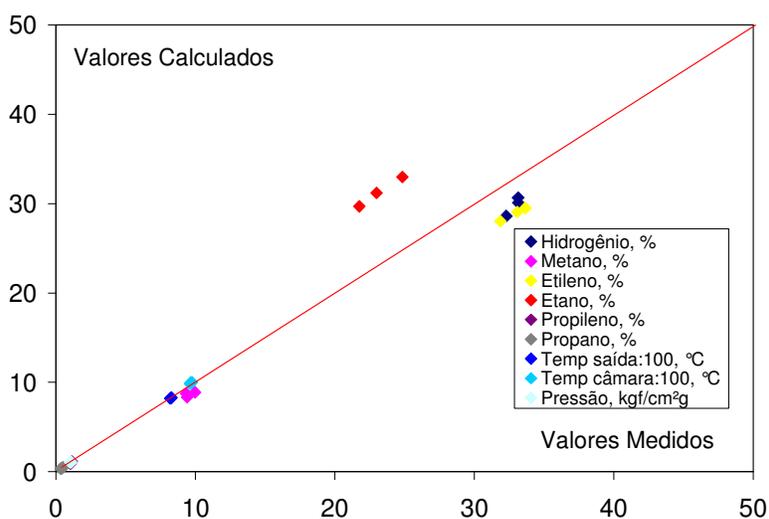


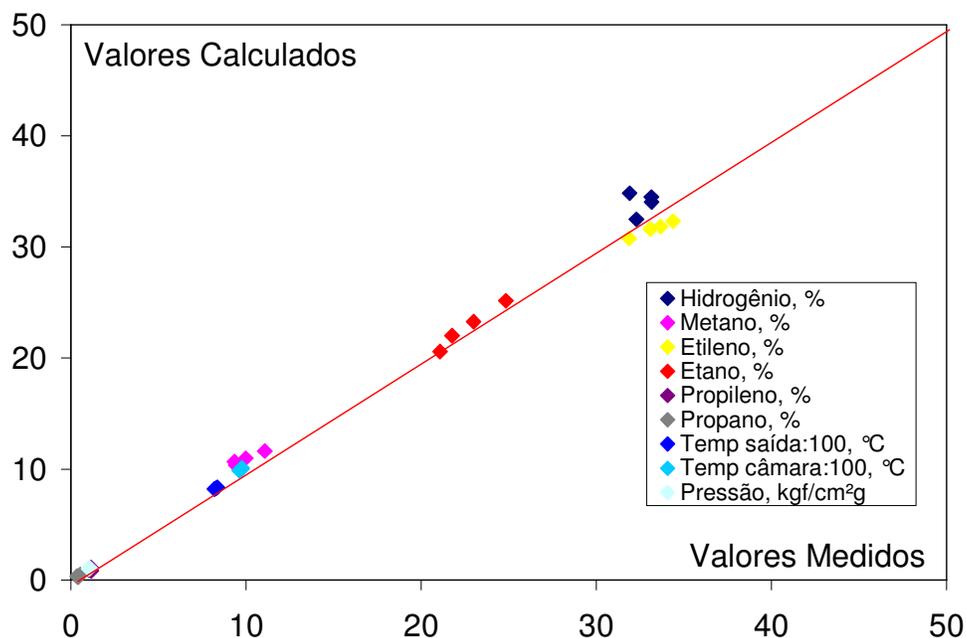
Figura III.11: Dados operacionais não reconciliados versus de modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com etano.

**Tabela III.8: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com propano**

Variável	Unidade	Dados 1		Dados 2		Dados 3		Dados 4	
		Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo
Hidrogênio	% mol	18,95	18,84	19,81	19,61	18,44	16,91	19,34	18,54
Metano	% mol	32,94	31,78	30,48	29,72	34,54	34,56	32,75	32,50
Etileno	% mol	32,94	31,36	32,68	31,00	32,14	31,20	32,28	31,33
Etano	% mol	5,54	3,90	7,16	5,46	3,71	2,32	5,05	3,60
Propileno	% mol	6,04	8,95	6,14	8,77	7,12	9,72	6,67	9,01
Propano	% mol	3,58	5,18	3,72	5,44	4,03	5,29	3,91	5,02
Temp. de saída	°C	840,0	840,3	835,0	835,3	837,0	837,4	838,0	838,4
Temp. da câmara	°C	956,3	991,0	951,2	990,2	939,7	978,9	952,7	985,2
Pressão	kgf/cm <sup>2</sup> g	0,78	0,78	0,835	0,84	0,85	0,85	0,86	0,86

**Tabela III.9: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com etano**

Variável	Unidade	Dados 1		Dados 2		Dados 3		Dados 4	
		Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo
Hidrogênio	% mol	31,90	31,33	32,29	28,62	33,15	30,10	33,15	30,66
Metano	% mol	11,07	9,61	9,33	8,75	9,41	8,34	9,99	8,89
Etileno	% mol	34,38	30,41	31,88	28,02	33,09	29,07	33,67	29,51
Etano	% mol	21,07	27,55	24,83	32,98	22,99	31,20	21,76	29,70
Propileno	% mol	1,17	0,84	1,15	1,13	1,01	0,94	1,06	0,91
Propano	% mol	0,41	0,26	0,52	0,50	0,35	0,35	0,39	0,32
Temp. de saída	°C	835,5	835,7	819,7	820,0	825,9	825,7	829,8	829,7
Temp. da câmara	°C	976,6	1010,7	961,6	984,7	967,1	995,6	975,5	1001,2
Pressão	kgf/cm <sup>2</sup> g	1,01	1,01	1,09	1,09	1,04	1,04	1,04	1,04



**Figura III.12: Dados operacionais não reconciliados versus de modelo da reação de pirólise na saída do reator, para o forno com etano, considerando o COT do modelo 24 °C superior ao COT medido.**

**Tabela III.10: Dados operacionais versus os calculados pelo modelo da reação de pirólise, para o forno com etano, com a temperatura de saída 24°C maior do que a medida**

Variável	Unidade	Dados 1		Dados 2		Dados 3		Dados 4	
		Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo	Medido	Cálculo
Hidrogênio	% mol	31,90	34,83	32,29	32,48	33,15	34,04	33,15	34,49
Metano	% mol	11,07	11,63	9,33	10,66	9,41	10,35	9,99	10,97
Etileno	% mol	34,38	32,33	31,88	30,76	33,09	31,60	33,67	31,84
Etano	% mol	21,07	20,57	24,83	25,15	22,99	23,27	21,76	22,00
Propileno	% mol	1,17	0,55	1,15	0,76	1,01	0,62	1,06	0,59
Propano	% mol	0,41	0,09	0,52	0,19	0,35	0,12	0,39	0,11
Temp. de saída	°C	835,5	860,0	819,7	843,6	825,9	850,1	829,8	854,3
Temp. da câmara	°C	976,6	1047,3	961,6	1029,3	967,1	1038,0	975,5	1046,0
Pressão	kgf/cm <sup>2</sup> g	1,01	1,01	1,09	1,09	1,04	1,04	1,04	1,04

A pressão de entrada da serpentina do forno de pirólise não é uma variável registrada automaticamente, de forma que sua coleta é pouco freqüente, para fins de

modelagem, reconciliação e otimização do processo. Entretanto, para a validação do modelo foram coletadas as pressões de entrada e saída, assim como as demais variáveis relevantes para o modelo do forno de pirólise, no início de uma campanha operacional. Como será visto adiante neste trabalho (Capítulo V), o diferencial de pressão varia ao longo da campanha do forno, indicando a formação e depósito de coque na serpentina. A pressão diferencial em torno de 0,23 kgf/cm<sup>2</sup> medida no processo industrial coincide com o calculado pelo modelo, apresentado na Figura III.13. Esta figura ilustra que 70% do decaimento do perfil de pressão ocorre nos tubos descendentes (menor diâmetro).

**Tabela III.11: Dados operacionais de entradas utilizados na validação**

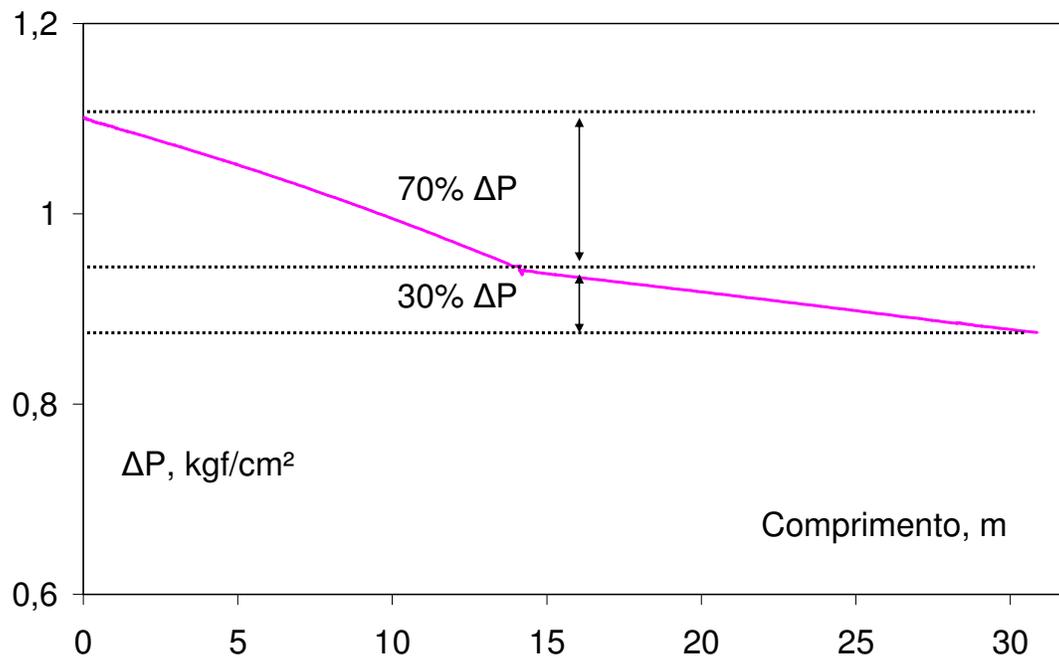
Variável	Unidade	Etano				Propano			
		Dados 1	Dados 2	Dados 3	Dados 4	Dados 1	Dados 2	Dados 3	Dados 4
Temp Ent	°C	665,5	648,33	654,0	659,2	639,5	634,5	634,0	634,4
Carga*	kg/h	5778,0	5785,5	5783,4	5785,2	6366,8	6420,3	5883,5	5928,4
Diluição	kg/kg	0,27	0,25	0,26	0,27	0,32	0,30	0,32	0,32
Metano	% mol	1,33	1,31	0,89	0,98	---	---	---	---
Etano	% mol	88,75	88,91	90,34	89,93	16,66	21,73	8,47	15,10
Propano	% mol	8,88	9,48	8,42	8,84	---	---	---	---
Etileno	% mol	1,04	0,30	0,35	0,25	---	---	---	---
Propileno	% mol	---	---	---	---	0,14	0,11	0,10	0,02
n-Butano	% mol	---	---	---	---	4,65	4,44	5,27	4,48

\* valor de uma serpentina

--- não se aplica

Para a câmara de combustão, a comparação com dados operacionais mostraram diferenças significativas. Utilizando Dados 4 do forno com propano (Tabela III.8 e Tabela III.11), para exemplificar, em que o número de Wobbe é igual a 9684 kcal/Nm<sup>3</sup>, o oxigênio residual é igual a 3,88% mol, a vazão de combustível é igual a 3379 kg/h e a energia transferida para o tubo (calculada pelo modelo da reação de pirólise) é igual a 18,5 Gcal/h, a temperatura da câmara calculada foi de 1087 °C. Foi considerada uma perda fixa para atmosfera de 0,12 Gcal/h, referente às trocas térmicas com o meio ambiente. Vale lembrar que o valor medido e o calculado pelo modelo da reação de

pirólise, para estas condições, foram 952,7 °C e 985,2 °C, respectivamente, como mostrado na Tabela III.8. Na busca de erros na instrumentação do processo industrial, foi encontrado no número de Wobbe um problema de calibração, que tornava essa diferença ainda maior. Nas avaliações futuras, estes erros serão considerados para a interpretação dos resultados, somados na forma de um desvio persistente.



**Figura III.13: Diferencial de pressão na serpentina.**

Apesar dos cálculos anteriores para a validação do modelo terem sido realizados com base no  $U$  obtido a partir das equações Eq. III.5 a Eq. III.7, um dos objetivos perseguidos foi o de observar a influência dos depósitos de coque na transferência de calor e na reação de pirólise. Desta forma, o coeficiente  $U$  será estimado, pressupondo que as propriedades variam ao longo do tempo. Na abordagem aqui adotada, o  $U$  foi considerado fixo ao longo da serpentina. A Figura III.14 demonstra que, apenas quando se impõem variações significativas de  $U$ , percebem-se alterações significativas do perfil de produtos da reação de pirólise. Conclui-se, portanto, que a proposta de manter  $U$  constante ao longo do tubo pode ser implementada sem prejuízos significativos de fidelidade do modelo.

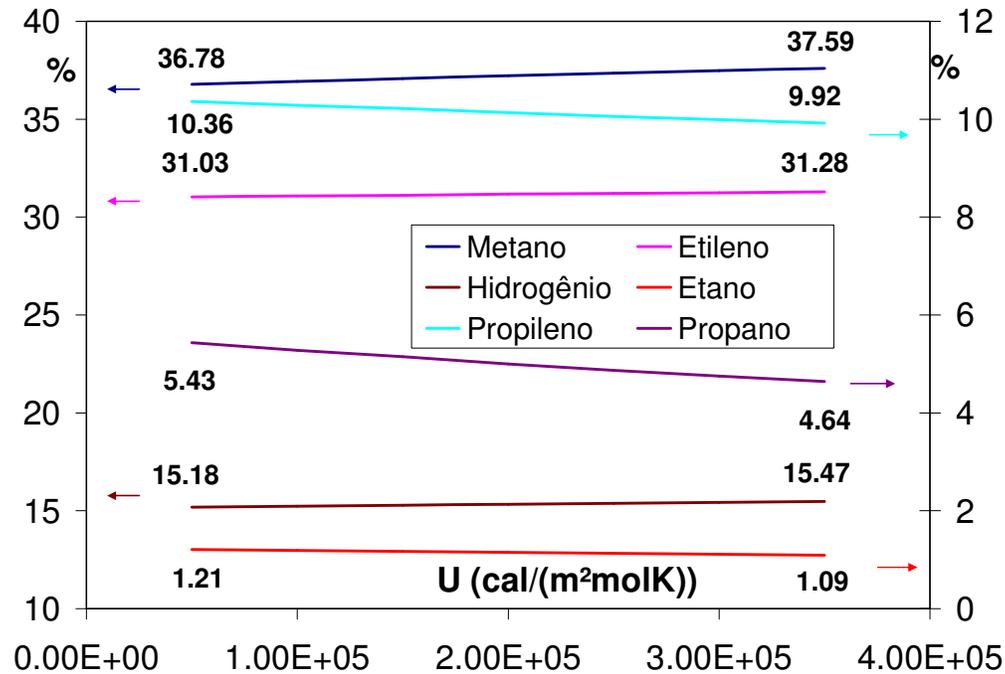
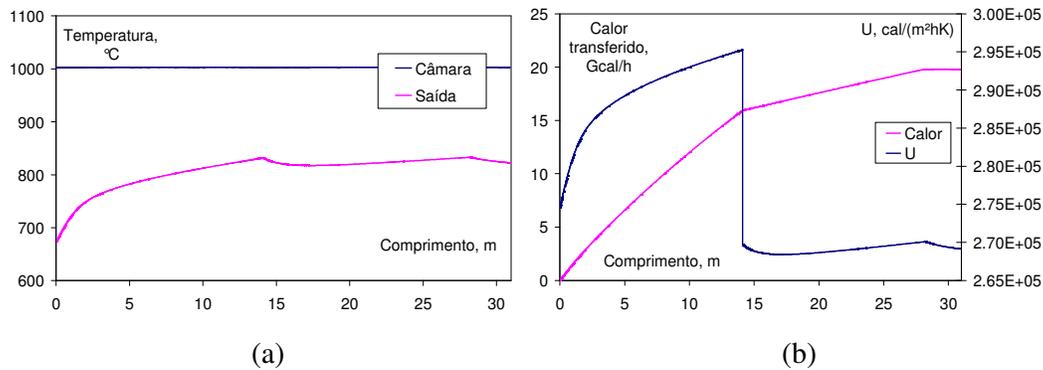


Figura III.14: Sensibilidade da composição de saída em relação ao coeficiente global de transferência de calor.

### III.7. Avaliações do Processo a Partir do Modelo Desenvolvido

Os perfis de temperatura, composição e pressão chamaram a atenção por concentrar em nos tubos descendentes (entrada) do reator a maior parte das mudanças. Na Tabela III.1, é mostrado que a área total do conjunto de tubos descendentes (262,7 m<sup>2</sup>) é aproximadamente 4 vezes maior do que a dos tubos ascendentes (80,4 m<sup>2</sup>). Esta diferença, somada ao maior diferencial de temperatura entre a câmara e o processo (Figura III.15a) e ao maior coeficiente de troca de calor por convecção (Figura III.15b) no início da serpentina dos fornos de pirólise nos fornos da Braskem favorece a transferência de calor. Os perfis de temperatura e composição são conseqüências diretas do calor transferido e das reações envolvidas. Pode-se observar na Figura III.6 (continuação) que a taxa de formação do etileno é reduzida nos tubos ascendentes, até permanecer praticamente constante no final. Os demais produtos, de menor valor agregado, são formados nestes tubos, o que demonstra um desalinhamento com os objetivos econômicos do processo produtivo.



**Figura III.15: Perfis de temperatura, calor transferido e coeficiente global de transferência de calor ao longo do reator.**

Com relação aos perfis supracitados, no Capítulo V é mostrado um outro aspecto de significativa relevância para o processo: a formação e deposição de coque nos tubos de entrada da serpentina. Os depósitos nestes tubos comprometem de forma mais significativa a área de escoamento, o que faz antecipar a parada do equipamento para a execução de procedimentos de remoção dos depósitos.

Por estas razões, parece válido questionar se as dimensões do reator presente nas instalações industriais da Braskem são as mais adequadas. Vale ressaltar que tais dimensões podem resultar em diferentes perfis de temperatura e composição quando são processadas outras cargas.

### III.8. Conclusão

O modelo do forno de pirólise é composto tanto pelo lado do processo quanto pelo lado da câmara de combustão. As equações de processo foram extraídas basicamente de SUNDARAM e FROMENT (1978). Para o lado da câmara, utilizou-se o balanço de energia envolvido na combustão de metano e hidrogênio. O modelo foi confeccionado para simular a pirólise de parafinas e olefinas tipicamente encontradas em unidades industriais de produção de etileno a partir do gás natural: etano, etileno, propano, propileno, n-butano e isobutano. O modelo foi validado numericamente quanto à coerência dos balanços de massa e de energia e quanto aos dados industriais disponíveis, indicando que o modelo pode ser usado com confiança nas próximas etapas do projeto.

O modelo permitiu avaliar a adequação do projeto às demandas industriais, concluindo que modificações nas dimensões da serpentina dos fornos podem resultar em maiores ganhos econômicos, tanto pelo melhor aproveitamento da matéria-prima, quanto pela redução da indisponibilidade do equipamento para a execução de procedimentos de remoção de depósitos de coque.

### III.9. Referências Bibliográficas

- BENNETT, C. O., MYERS J. E., 1978, *Fenômenos de Transporte de Quantidade de Movimento, Calor e Massa*, São Paulo, McGraw-Hill do Brasil;
- BROWN, D. J., CREMER, M. A., WAIBEL, R. T., 1997, “Fireside Modeling in Cracking Furnaces”, *AIChE 9<sup>th</sup> Annual Ethylene Producers Conference*, Houston, TX, EUA, March;
- COSTA, F., 2007, “Site Krona”. Disponível em: [http:// www.krona.srv.br/display05.htm](http://www.krona.srv.br/display05.htm). Consulta em 16 de Novembro de 2007;
- DENTE, M. E., RANZI, E. M., 1979, “Detailed Prediction of Olefin Yields from Hydrocarbon Pyrolysis Through a Fundamental Simulation Model (SPYRO)”, *Computers & Chemical Engineering*, vol. 3, n. 1, pp 61-75;
- EDWIN, E. H., 1994, “Modeling, model-based control, and optimization of thermal cracking and ethylene production”. University of Trondheim NTNU, Division of Engineering Cybernetics, report no. 94-89-W.
- EDWIN, E. H., BALCHEN, J. G., 2001, “Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3, pp 989-997;
- GEORGIU, A., SAPRE, A. V., TAYLOR, P., GALLOWAY, R. E., CASEY, L. K., 1998, “Ethylene Optimization System Reaps Operations and Maintenance Benefits”, *Oil & Gas Journal*, v. 96, n. 10, pp 46-50;
- HEYNDERICKX, G. J., FROMENT, G. F., MARTIN, G. H., 1992, “A Shell-and-Tube Pyrolysis Reactor for Olefins Production”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 9, pp 2080-2087;
- HEYNDERICKX, G. J., SCHOOLS, E. M., MARIN, G. B., 2006, “Simulation of the Decoking of an Ethane Cracker with a Steam/air Mixture”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp 1779-1789;
- KAISER, V. (2007) “Ethylene Technology”, Apostila de Curso;

- LEIDLER, K. J., 1965, *Chemical Kinetics*. 1 ed. New York, McGraw-Hill;
- MASOUMI, M. E., SADRAMELI, S. M., TOWFIGHI, J., NIAEI, A., 2006, "Simulation, Optimization and Control of a Thermal Cracking Furnace", *Energy*, v. 31, n. 4, pp 516-527;
- PACEY, P. D., PURNELL, J. H., 1972, "Propylene from Paraffin Pyrolysis", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 11, n. 2, pp 233-239;
- PARKS, S. B., SCHILLMOLLER, C. M., 1995, "Update in Alloy Selection for Ethylene Furnaces", *AIChE*, 24, Houston, Texas, USA, 19 – 23 Marh;
- PERRY, J. H., 1999, *Perry's Chemical Engineers's Handbook*, 7 ed., McGraw-Hill;
- PETZOLD, L. R., 1989, "DASSL code, version 1989", Computing and Mathematical Research Division, Lawrence National Laboratory, L316, Po Box, Livermore, CA 94559;
- PINTO, J. C. e LAGE, P. L., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers;
- PLEHIERS, P. M., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F., 1990, "Simulation of Run Length of an Ethane Cracking Furnace", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 4, pp 636-641;
- RANGAIAH, G. P., PANG, N. S., TAY, V. L. T., 1987, "A Study of Kinetic Models for Simulating Industrial Ethane Cracking Reactors", *4<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE)*, Singapore;
- SAENZ, J. B. S., 2005, *Identifying Structural Mismatch for Optimization Models*, 1998, M. Sc. dissertation, Texas Tech University, Lubbock, Texas, USA;
- SUNDARAM, K. M., FROMENT, G. F., 1978, "Modeling of Thermal Cracking Kinetics. 3. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins and Their Mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 17, n. 3, pp 174-182;
- TARAFDER, A., LEE, B. C. S., RAY, A. K., RANGAIAH, G. P., 2005, "Multiobjective Optimization of an Industrial Ethylene Reactor Using a Nondominated Sorting Genetic Algorithm", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 1, pp 124-141;
- TOWFIGHI, J., NIAEI, A., KARIMZADEH, R., 2002, "Simulation of the Pyrolysis Reactions and Coke Deposition in Industrial LPG Cracking Furnace", *APCChE 9<sup>th</sup> Congress and CHEMECA*, 677, Christchurch, New Zealand, 29 September – 3 October;

- VERBEEK, H., DIJKSTRA, K., 1993, "Development of a New Wobbe Index Meter for Combustion Control", *Measurement Science and Technology*, v. 4, n. 5, pp 554-558;
- VISUAL NUMERIC, 1997, *IMSL Numerical Libraries*, 3 ed. Houston, Texas, USA, Visual Numerics;
- ZARONI, L. S. K., 2006, *Modelagem e Simulação do Processo de Pirólise em Fornos Industriais*. Projeto de Final de Curso, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## **Capítulo IV. Reconciliação de Dados para Um e Mais Fornos**

### **Resumo**

Neste capítulo é abordado o tema de reconciliação de dados. São avaliados dois problemas distintos, sendo o primeiro constituído por um único forno, em que o coeficiente global de transferência de calor é estimado e o objetivo é avaliar os aspectos dinâmicos do processo. O segundo problema abrange um conjunto simultâneo de fornos, estratégia a ser utilizada nos procedimentos de otimização. A função objetivo usada para a reconciliação dos dados é a mesma em ambos os problemas: verossimilhança, com variâncias obtidas a partir dos dados do processo. Mostra-se que as reconciliações de dados reduziram a função objetivo, permitindo representar os dados operacionais satisfatoriamente bem. Todavia, foi identificado via análise em componentes principais (PCA) que o problema proposto é mal condicionado. Por isso, reduções na dimensão do problema original foram propostas para mitigar o problema da estimabilidade. Para a abordagem com um único forno, a redução da dimensão para o forno alimentado por etano ocorreu sem ônus no resultado final, enquanto para o forno alimentado por propano o re-dimensionamento do problema resultou em sub-otimizações.

### **Palavras-chave**

Reconciliação, Estimabilidade, Erro.

## IV.1. Introdução

A disponibilidade de medições precisas do processo é essencial para o bom desempenho de sua estratégia de otimização do processo. Medidas mais precisas podem ser obtidas utilizando-se a técnica da reconciliação de dados, obrigando-os a satisfazer as restrições (modelo) do processo. O mesmo procedimento pode ser usado para ajuste do modelo e determinação dos parâmetros representativos de operação.

A existência de ruído é inerente a todos os sensores utilizados em processos químicos. SAENZ (2005) mostra que a presença de ruídos leva a um aumento da variabilidade dos parâmetros do modelo. Assim, o decréscimo do ruído melhora o desempenho da aplicação do RTO, uma vez que permite obter modelos mais precisos do processo. O autor mostra, também, que a presença do ruído provoca o distanciamento do verdadeiro ponto ótimo da solução encontrada pelo RTO. O forno de pirólise é um dos casos estudados e o aumento do ruído resultou em variações de lucro ótimo da ordem de U\$ 200 a U\$ 22.000 por dia.

O trabalho de SAENZ (2005) reforça a importância de obter dados confiáveis para a otimização e, também, para a monitoração e análises de engenharia. A literatura consultada sobre aplicações industriais em unidades produtoras de etileno de técnicas de otimização em tempo real não é explícita ou é pouco detalha quanto à reconciliação. Uma exceção é o texto de PIERUCCI *et al.* (1996), em que uma função de mínimos quadrados foi usada como função objetivo para estimação de parâmetros, não considerando os erros presentes nas medições. Outra prática conhecida nas aplicações industriais, porém não citada na literatura consultada, é a redução significativa do número de variáveis reconciliáveis em relação ao tamanho do problema.

Uma limitada porção das medições de uma unidade industrial é coletada para a reconciliação. Esta escolha pode ser baseada na satisfação dos seguintes requisitos (PIERUCCI *et al.*, 1996):

- Econômico, quando a variável estiver envolvida com a função objetivo da otimização. Medições típicas são vazões de produto, de matérias-primas e de utilidades;
- Operabilidade, quando presente nas restrições, pois especificam a condição operacional;

- Estimabilidade, para as variáveis envolvidas e necessárias para realização da estimação de parâmetros. Como exemplo, podem-se citar os coeficientes de transferência de calor e as temperaturas de processo, fundamentais para a modelagem e otimização, objetos deste trabalho;
- Controle, tais como os valores de referência (*setpoints*), restrições ou medições, que participam das malhas de controle, para que se atinjam os objetivos pré-definidos.

PRATA (2005) apresentou uma síntese com conceitos e linhas de desenvolvimento de técnicas de detecção de erros grosseiros e reconciliação de dados. Segundo o autor, os erros que afetam os dados podem ser divididos em duas classes:

- Erros aleatórios e pequenos: referem-se à precisão limitada dos sensores. A reconciliação, neste caso, pode ser baseada na consideração de que os erros são independentes, normalmente distribuídos, com variância conhecida e média nula;
- Erros grosseiros: oriundos de eventos aleatórios, têm pouca ou nenhuma ligação com o valor medido. Podem estar relacionados às medidas, como mau funcionamento do elemento sensor, ou ao processo, como vazamentos. Os erros grosseiros são subdivididos em erros sistemáticos (*bias*), que consistem em valores consistentemente mais altos ou mais baixos que o valor real, e valores espúrios (*outliers*), que não seguem qualquer distribuição estatística representativa do conjunto de dados (CHEN e ROMAGNOLI, 1998 e PRATA *et al.*, 2010).

Outros conceitos relevantes podem ser encontrados em PRATA (2005), incluindo o conceito de redundância espacial, quando mais dados do que o necessário estão disponíveis para definir completamente o estado do processo em qualquer tempo. Variáveis redundantes são aquelas que transformam um subconjunto das equações do modelo em um sistema de equações super-determinado. Variáveis observáveis são aquelas que podem ser calculadas inequivocamente pelo modelo a partir de um conjunto de medidas disponíveis. Caso contrário, as variáveis são ditas não-observáveis.

A reconciliação pode ser utilizada tanto com modelos estacionários quanto dinâmicos. O modelo usado na presente tese é híbrido no sentido de que ele apresenta

características dinâmicas e estacionárias. O modelo é dinâmico, porque ele será usado de forma a responder às perturbações dinâmicas impostas ao processo (mudança de vazão, temperatura, pressão e, principalmente, deposição de coque). Dessa forma, todas as perturbações do processo. Portanto, trajetórias dinâmicas deverão ser consideradas para fins de otimização e reconciliação dos dados. Sob outro ponto de vista, o modelo é estacionário, porque os termos de acúmulo no processo são de fato desprezíveis. Por exemplo, os tempos de residência nas serpentinas e na câmara de combustão são da ordem de alguns poucos segundos. Portanto, o principal vínculo dinâmico do processo é o teor de coque no interior das serpentinas, que respondem à história da operação. Como pretende-se estimar os teores de coque (na verdade, os coeficientes de troca de calor) a partir das medidas disponíveis na planta, pretende-se utilizar esta trajetória paramétrica para fins de otimização do processo ao longo do horizonte de campanha. Do ponto de vista da aplicação, essa é uma abordagem inédita para o problema aqui analisado.

Os trabalhos de McBRAYER *et al.* (1998), ABU-EL-ZEET *et al.* (2002) e, mais recentemente, PRATA *et al.* (2008) avaliam estratégias de reconciliação com modelos dinâmicos não lineares. No primeiro, a técnica de reconciliação dinâmica e não linear (*Nonlinear Dynamic Data Reconciliation*, NDDR), que utiliza a função de verossimilhança como função objetivo, um conjunto (janela) de dados e um modelo dinâmico são usados para representar um vaso com medições de nível e vazão. Equações diferenciais são convertidas em equações algébricas pelo método de colocação ortogonal em elementos finitos no domínio do tempo, sendo então aplicadas rotinas de programação não linear para a solução do problema. No segundo, é apresentada uma combinação da identificação de *bias* e de *outlier* durante a reconciliação dinâmica. Para a identificação de *outlier*, foi modificada, de forma intuitiva, a técnica de CHEN e ROMAGNOLI (1998), conhecida como técnica de *cluster*, que consiste em utilizar um peso entre 0 e 1 na função objetivo para dados que apresentem grandes desvios em relação às previsões do modelo. Valores identificados como *outlier* são ponderados com pesos inferiores a 1, minimizando o impacto na reconciliação. O último merece destaque por tratar de uma aplicação da técnica de reconciliação dinâmica, concomitante com a estimação de parâmetro, para um sistema complexo: a reação de polimerização (polipropileno). O estudo foi validado com dados industriais reais.

Uma das etapas do procedimento de reconciliação de dados, às vezes negligenciada e ainda pouca explorada na literatura, é a verificação de estimabilidade do

problema. Espera-se que, em problemas mal condicionados, os parâmetros estimados sejam inconsistentes, ampliando a variabilidade (ruído) das variáveis e influenciando negativamente os resultados da otimização. MILETIC e MARLIN (1998) introduziram um procedimento, que utiliza a técnica de decomposição do valor singular (SVD, *Singular Value Decomposition*), para diagnosticar das causas do mau condicionamento do problema. Neste trabalho, a matriz de covariância do problema é decomposta e as variáveis mais significativas dos vetores característicos com os menores valores característicos são eliminados. Nesta tese, o procedimento proposto em MILETIC e MARLIN (1998) foi aplicado, substituindo (por conveniência de disponibilidade dos códigos numéricos e sem detrimientos dos resultados) a técnica SDV pela técnica de decomposição em componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*).

A reconciliação de dados em estado estacionário foi introduzida na engenharia química por KUEHN e DAVIDSON (1961), consistindo na solução de um problema de otimização, que minimiza uma função objetivo de mínimos quadrados ponderados, tendo os balanços de massa e energia como restrições. GERTLER e ALMASY (1973) estenderam a abordagem original para restrições dinâmicas lineares. KNEPPER e GORMAN (1980) resolveram por linearizações sucessivas o problema de reconciliação de dados com restrições não lineares. Posteriormente, VEVERNEKA e MADRON (1997) aplicaram a mesma técnica para um problema industrial. LIEBMAN e EDGAR (1988) demonstraram que, usando programação não linear ao invés de sucessivas linearizações, os resultados podem ser significativamente melhorados. TJOA e BIEGLER (1991) utilizaram uma equação normal contaminada como função objetivo, resolvendo simultaneamente o problema de erros grosseiros, sem necessidade de um procedimento iterativo para remoção dos dados suspeitos. Abordagens baseadas nas técnicas de PCA (análise de componentes principais) (TONG e CROWE, 1995), *cluster* (CHEN e ROMAGNOLI, 1998) e rede neuronal (VACCHANI *et al.*, 2001) também foram propostas na literatura. LIEBMAN *et al.* (1992) e PRATA *et al.* (2006) resolveram problemas não lineares e dinâmicos, sendo que o último é o único exemplo encontrado na literatura consultada que envolve uma aplicação industrial. A literatura sobre reconciliação de dados é vasta e boas revisões foram escritas por MAH (1990), CROWE (1996), NARASHIMHAN e JORDACHE (2000), ROMAGNOLI e SANCHES (2000) e SCHWAAB e PINTO (2007).

## IV.2. Procedimento de Reconciliação de Dados

### IV.2.1. Método de Máxima Verossimilhança

A função de mínimos quadrados para a solução de ajuste de parâmetros é bastante limitada, pois admite implicitamente que todas as variáveis analisadas pertencem ao mesmo conjunto amostral; ou seja, são medidas de uma mesma variável, obtidas com a mesma precisão em qualquer condição experimental. Uma maneira de considerar as diferentes grandezas envolvidas, distintas precisões das variáveis e do instrumento de medida ao longo de sua escala e independência de variáveis é fazer uso do método de máxima verossimilhança.

O método de máxima verossimilhança está baseado em três pressupostos relativamente simples (explorados no ANEXO B): admite-se que a distribuição dos erros experimentais é conhecida; admite-se que o modelo é perfeito; e admite-se que o experimento é bem feito. Desta abordagem pode-se extrair a função de mínimos quadrados ponderados quando as funções experimentais são descritas pela distribuição normal, descrita por Eq. IV.1. Esta será a função objetivo utilizada para a reconciliação de dados e o ajuste de parâmetros do modelo.

$$\text{Eq. IV.1} \quad F = \sum_{i=1}^{NE} \left\{ \left[ (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta))^T V_y^{-1} (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta)) \right] + \left[ (x_i - x_i^c)^T V_x^{-1} (x_i - x_i^c) \right] \right\}$$

em que  $x$  é o vetor de variáveis independentes,  $y$  é o vetor de variáveis dependentes,  $\theta$  é o vetor de parâmetros a serem estimados e  $V$  é a matriz de covariância das variáveis independentes ( $V_x$ ) e dependentes ( $V_y$ ). Os índices  $m$  e  $c$  indicam, respectivamente, medido e calculado, e  $NE$  é o número de experimentos.

Neste trabalho não será abordada a identificação de erros grosseiros. O sistema de medição da Braskem se mostrou robusto e não apresentou dados espúrios com frequência (Figura IV.4). Todavia, diferenças permanentes encontradas entre os valores medidos e os valores reconciliados podem estar associadas a problemas de medição classificados como erros grosseiros, do tipo desvio permanente. Neste trabalho, este problema foi contornado alterando para valores menores as ponderações de variáveis com maior grau de incerteza da sua precisão. Para trabalhos futuros, é sugerida a utilização também de funções robustas, para formulação do problema de reconciliação

(TJOA e BIEGLER, 1991; ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996; CHEN *et al.*, 1998; ARORA e BIEGLER, 2001; PRATA *et al.*, 2008).

#### IV.2.2. *Detecção de Dinâmica*

Conforme citado no Capítulo II, a primeira etapa dos procedimentos de RTO, antecedendo a reconciliação de dados, é a medição de indicadores da planta, para garantir que o processo está no estado estacionário e que os dados podem ser utilizados para estabelecer o estado do processo. Um problema amplamente citado é que a planta de etileno raramente está em estado estacionário e que o tempo de espera para atingir o estado estacionário após a introdução de mudanças operacionais (inclusive as do RTO) está em torno de 4 a 8 horas (NG *et al.*, 2002, NATH e ALZEIN, 2000).

A estratégia adotada para os procedimentos de otimização e reconciliação de dados não contempla a seção de recuperação, o que reduz ou mitiga o problema de dinâmica citado acima. A seção de recuperação apresenta grandes acúmulos, sendo a responsável pelo longo tempo de resposta. Pelo contrário, os fornos de pirólise no lado da serpentina constituem um processo quasi-estacionário. A modelagem estacionária é, portanto, adequada e não requer qualquer avaliação preliminar do processo quanto a sua estacionariedade. Já pelo lado da câmara, uma pequena dinâmica característica de 3 minutos pode ser detectada (Figura IV.1). Neste caso, o procedimento descrito a seguir foi utilizado para garantir que a reconciliação de dados fosse realizada quando o processo estivesse em estado estacionário. As variáveis envolvidas são aquelas associadas à câmara de combustão: vazão de gás combustível, número de Wobbe e composição de oxigênio na câmara.

Para determinar se o processo está em regime estacionário ou dinâmico, é necessário identificar se os dados obtidos são aleatórios e/ou se podem estar correlacionados entre si. Para tanto, são definidas funções de autocorrelação e de correlação cruzada, que indicam se existe uma memória entre dados que se sucedem em uma série e se as variáveis flutuam de forma independente ou em conjunto (SCHWAAB e PINTO, 2007). A função de correlação utilizada neste trabalho pode ser definida na forma:

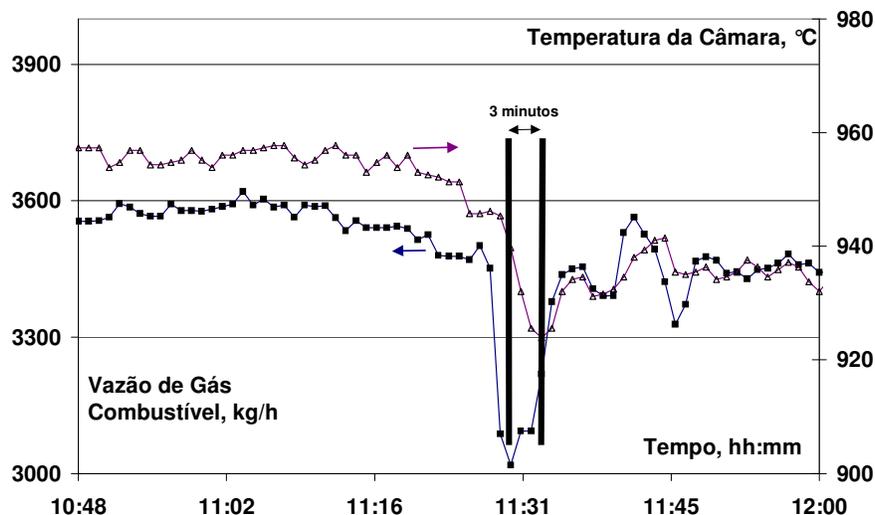


Figura IV.1: Dinâmica da câmara de combustão numa transição de operação (redução de 10% no gás combustível do forno, mantendo-se a alimentação constante).

Eq. IV.2

$$C_{x_k} = \frac{\sum_{i=1}^{NE-k} (z_i - \bar{z}_o)(y_{i+k} - \bar{y}_k)}{\left[ \sum_{i=1}^{NE-k} (z_i - \bar{z}_o)^2 \right]^{0,5} \cdot \left[ \sum_{i=1}^{NE-k} (y_{i+k} - \bar{y}_k)^2 \right]^{0,5}}$$

em que é calculada a correlação de dados amostrais ( $z$  e  $y$ ) deslocados de  $k$  unidades no tempo.  $\bar{z}_o$  é a média amostral dos primeiros  $NE-k$  valores amostrados para a variável  $z$ , enquanto  $\bar{y}_k$  é a média amostral dos últimos  $NE-k$  valores amostrados para a variável  $y$ . Quando  $y$  é igual a  $z$ , a função de correlação é chamada de auto-correlação. De forma genérica, quando o valor absoluto do fator de (auto) correlação é superior a 0,7, diz-se que há dependência entre as variáveis analisadas (SCHWAAB e PINTO, 2007). Portanto, se  $y$  é igual a  $z$ , isso indica que há memória (dinâmica) no sistema, dado que uma medida pode ser relacionada a uma outra medida deslocada no tempo. Logo, esse pode ser um indicativo para definição de um estado estacionário (medidas deslocadas no tempo devem ser independentes). Se  $y$  e  $z$  são variáveis distintas, pode-se concluir que existe dependência entre as duas variáveis analisadas, não cabendo a análise dos dois sinais.

### IV.2.3. *Procedimento de Verificação de Estimabilidade*

O problema de estimabilidade do modelo foi identificado, quando os procedimentos de reconciliação de dados foram aplicados em um mesmo conjunto de dados, mas com diferentes estimativas iniciais do parâmetro. A Figura IV.2 descreve a evolução da função objetivo e do parâmetro ao longo das iterações, identificando respostas com parâmetros significativamente diferentes. Duas hipóteses podem explicar esse resultado: a presença de mínimos locais ou a existência de uma região de confiança excessivamente larga. Para resolver o primeiro problema, é necessário considerar que os procedimentos de reconciliação de dados em tempo real contam com boas estimativas iniciais (parâmetros estimados da última atualização), de maneira que a existência de múltiplos mínimos locais não chega a representar um problema muito relevante. Para o segundo caso, é necessário avaliar as correlações existentes entre as variáveis e verificar se há informações suficientes para resolução adequada do problema de reconciliação proposto. Por isso, foi aplicada a técnica de PCA à matriz descrita pela Eq. IV.3, que representa os erros de estimação dos parâmetros do problema (SCHWAAB e PINTO, 2007; e MILETIC e MARLIN, 1998):

$$\text{Eq. IV.3} \quad S = \left( \frac{dy^T}{d\theta} V_y^{-1} \frac{dy}{d\theta} \right)^{-1}$$

onde  $S$  é a matriz de estimabilidade,  $V_y$  é a matriz de covariância das variáveis  $y$  e  $\frac{dy}{d\theta}$  é a matriz de sensibilidade, composta pelo vetor gradiente das variáveis de saída em função dos parâmetros e variáveis de entrada no ponto considerado. Faz parte do procedimento usual a normalização das variáveis, a fim de evitar que a ordem de grandeza das variáveis distorça a interpretação dos resultados.

Os valores característicos e vetores característicos são os resultados obtidos da decomposição. Os valores característicos indicam a variabilidade ao longo de cada direção, enquanto os vetores característicos representam as diferentes direções de variação dos dados. Nessa perspectiva, é possível observar que o problema pode ter sua dimensão reduzida quando valores característicos muito pequenos são detectados, por meio da eliminação dos termos de baixa variabilidade.

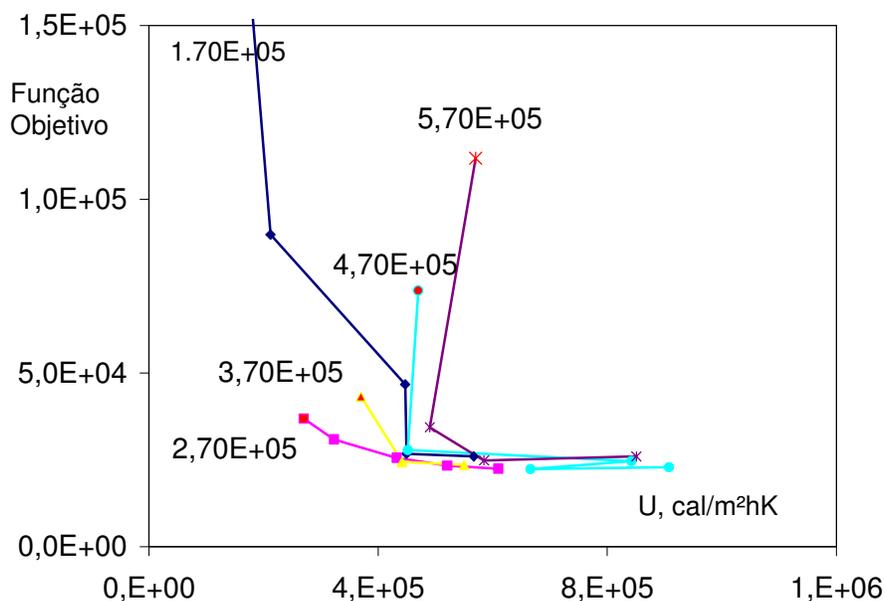


Figura IV.2: Evolução da função objetivo em relação aos parâmetros estimados, para diferentes valores iniciais (indicado pelos rótulos vermelho e o valor do parâmetro).

### IV.3. Formulação Matemática dos Problemas de Reconciliação de

#### Dados

Dois casos são objetos de estudo, cuja abrangência está ilustrada em Figura IV.3:

- (a) A reconciliação de dados abrange um único forno (identificado por *caso a*). O objetivo é identificar aspectos dinâmicos do forno de pirólise, como, por exemplo, a eventual redução da capacidade de transferência de calor entre a serpentina e a câmara de combustão devido ao depósito de coque no interior das serpentinas, que ocorre durante a operação do forno. Para tanto, o coeficiente global de transferência de calor  $U$ , descrito no Capítulo III, seção III.4.1, é um parâmetro a ser estimado;
- (b) A reconciliação do conjunto de fornos de pirólise em operação (identificado simplesmente por *caso b*). Esta abordagem visa a atender o objetivo principal desta tese, que é a otimização em tempo real do processo. Como os fornos de pirólise têm variáveis comuns, a reconciliação em conjunto aumenta o grau de redundância do processo. Por motivos que serão explanados no Capítulo V, o

coeficiente global de transferência de calor  $U$  será calculado nessa seção com as Eq. III.5, Eq. III.6 e Eq. III.7.

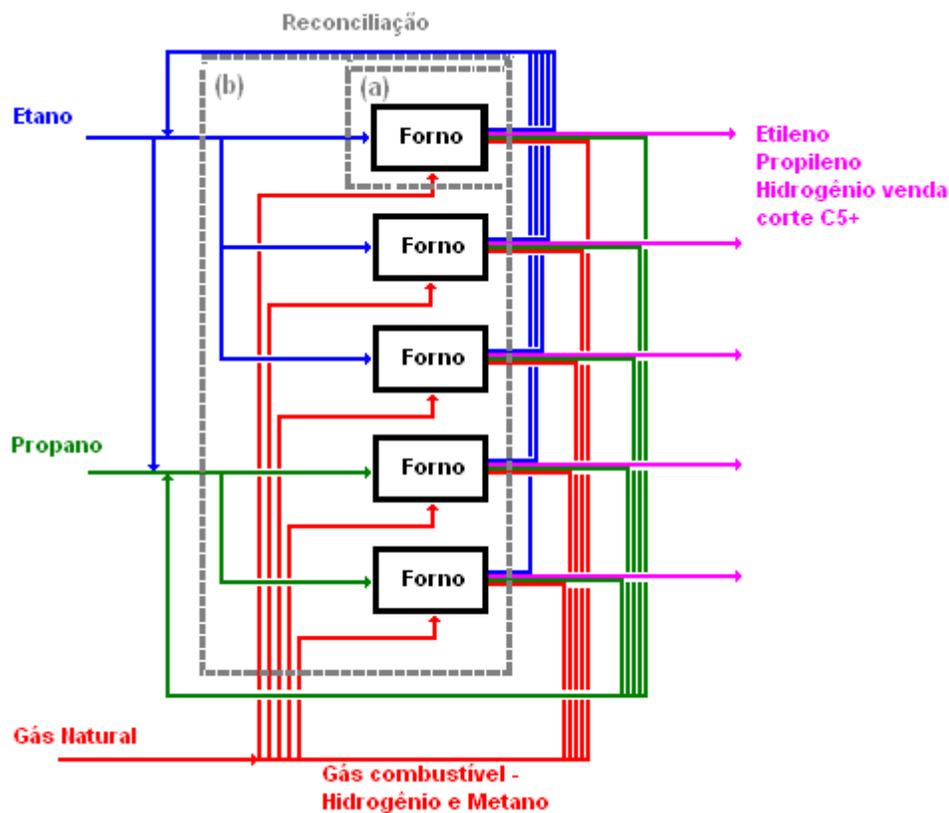


Figura IV.3: Abrangência das estratégias de reconciliação de dados com os objetivos (a) de identificar aspectos dinâmicos do processo e (b) de otimização do processo.

#### IV.3.1. Modelo

Os modelos utilizados para reconciliar os dados em ambos os casos de estudo supracitados foram apresentados no Capítulo III (Eq. III.1 a Eq. III.15), referentes ao reator de pirólise e à câmara de combustão. No caso *b*, o coeficiente global de transferência de calor  $U$  será calculado utilizando as equações Eq. III.5, Eq. III.6 Eq. III.7.

#### IV.3.2. Variáveis de Entrada, de Saída e Parâmetros

Os componentes envolvidos no modelo proposto estão presentes em número bastante superior aos mensurados. Enquanto o modelo envolve vinte e dois (22) componentes moleculares e treze radicais (13), os valores mensurados no processo

constituem um conjunto de três composições na entrada e 6 composições na saída do forno de pirólise.

As variáveis disponíveis para a reconciliação de dados estão descritas a seguir. No *caso b*, o número de variáveis envolvidas depende do número de fornos em operação, sendo independentes (comuns a todos os fornos) as composições da carga e o número de Wobbe.

#### Variáveis de entrada

- Composição da carga: metano, etileno e propano (para os fornos de pirólise que processarem a corrente de etano); etano, propileno e n-butano (para os fornos de pirólise que processarem a corrente de propano) (% mol);
- Temperatura de entrada na serpentina (média de seis entradas) (°C);
- Vazão mássica de carga para o forno (média de seis entradas) (kg/h);
- Razão entre hidrocarboneto e vapor (kg/kg);
- Vazão de combustível (kg/h);
- Número de Wobbe (kcal/Nm<sup>3</sup>);
- Concentração de oxigênio na câmara de combustão (% mol).

#### Variáveis de saída

- Composição de saída: hidrogênio, metano, etileno, etano, propileno e propano (% mol);
- Temperatura de saída na serpentina (média de seis serpentinas) (°C);
- Temperatura na câmara de combustão,  $T_{\text{câmara}}$  (°C).
- Pressão na saída da serpentina (kgf/cm<sup>2</sup>g);

#### Parâmetros (apenas para o caso a)

- Coeficiente global de transferência de calor da face interna da serpentina,  $U$  (cal/(m<sup>2</sup>.h.°C)): ao longo das campanhas dos fornos, esperam-se variações do  $U$  em função da formação e deposição de coque nas serpentinas. Logo, esse parâmetro deverá se estimado no procedimento de reconciliação. Os demais coeficientes do modelo (coeficiente global de transferência de calor da face externa, emissividade do tubo e emissividade do refratário da câmara) não sofrem alterações em função do tempo e, por isso, são parâmetros mantidos fixos nas simulações.

As variáveis do problema são também avaliadas pelos procedimentos de estimabilidade, sendo definidas quais variáveis devem fazer parte dos procedimentos de reconciliação de dados para que um desempenho satisfatório possa ser obtido.

#### *IV.3.3. Janela de Dados para a Reconciliação*

Além de permitir a definição mais precisa dos estados do processo para o problema de otimização, o procedimento de reconciliação de dados também é útil para o monitoramento e controle do processo. Dessa forma, a frequência de atualização dos dados reconciliados deve ser maior do que a frequência de otimização. Para definir o tamanho da janela de dados, foram considerados os seguintes aspectos: maximização do número de dados a serem reconciliados; aumento do nível de redundância, para aumentar a precisão da estimação do parâmetro; minimização do esforço computacional necessário, para tornar possível a reconciliação no período compreendido entre duas atualizações; e a minimização do período entre atualizações, para que os valores reconciliados sejam utilizados para o monitoramento e controle em tempo real. Vale ressaltar que esta discussão se aplica apenas para o caso cujos parâmetros são estimados. Quando a estimação de parâmetros não é realizada, a janela de dados é constituída por medidas de uma única amostra.

Uma informação relevante para a definição do problema é a frequência de atualização das variáveis. Para problemas com variáveis com diferentes frequências de amostragem, um cuidado adicional deve ser tomado para a sincronização ou defasagem entre as medições. As variáveis com as menores frequências de atualização no processo em questão são as composições das correntes. As composições de entrada são atualizadas a cada 10 minutos, enquanto as composições de saída são atualizadas a cada 7 minutos. Desta forma, no período de 10 minutos é tomada apenas uma única amostra para o procedimento de reconciliação de dados. A sincronia dos dados foi mantida com a utilização de filtro de ordem zero (os últimos valores amostrados eram mantidos constantes).

Em relação ao tamanho da janela de amostragem, quanto maior é número de amostragens, maior é o nível de redundância para a estimação do parâmetro. Entretanto, o esforço computacional necessário para a reconciliação também aumenta significativamente com o tamanho da janela de amostragem em problemas com elevado

número de variáveis envolvidas, como o presente nesta tese. Em função das características apresentadas, definiu-se inicialmente uma janela com 10 amostragens. Observando-se a variação da qualidade dos parâmetros estimados, foi-se reduzindo a janela até uma única amostragem, com resultados satisfatórios.

#### IV.3.4. Variâncias

Antes de efetuar a reconciliação de dados, é necessário que os dados do processo sejam avaliados para a caracterização estatística precisa das flutuações existentes, uma vez que o problema de reconciliação depende de definição das variâncias das medidas.

As variâncias das variáveis de entrada e saída foram obtidas a partir dos dados do processo industrial em um período considerado em estado estacionário (Eq. IV.2), determinada pela soma dos desvios dos valores medidos pela média amostral dividido pelo número de amostras menos 1. A Tabela IV.1 descreve os valores determinados, ressaltando que estes não foram calculados em tempos diferentes ao longo dos procedimentos de reconciliação. A fim de reduzir a importância relativa da variável, algumas variâncias foram propositalmente alteradas. A Figura IV.4 ilustra janelas operacionais utilizadas para fins de caracterização estatística dos dados.

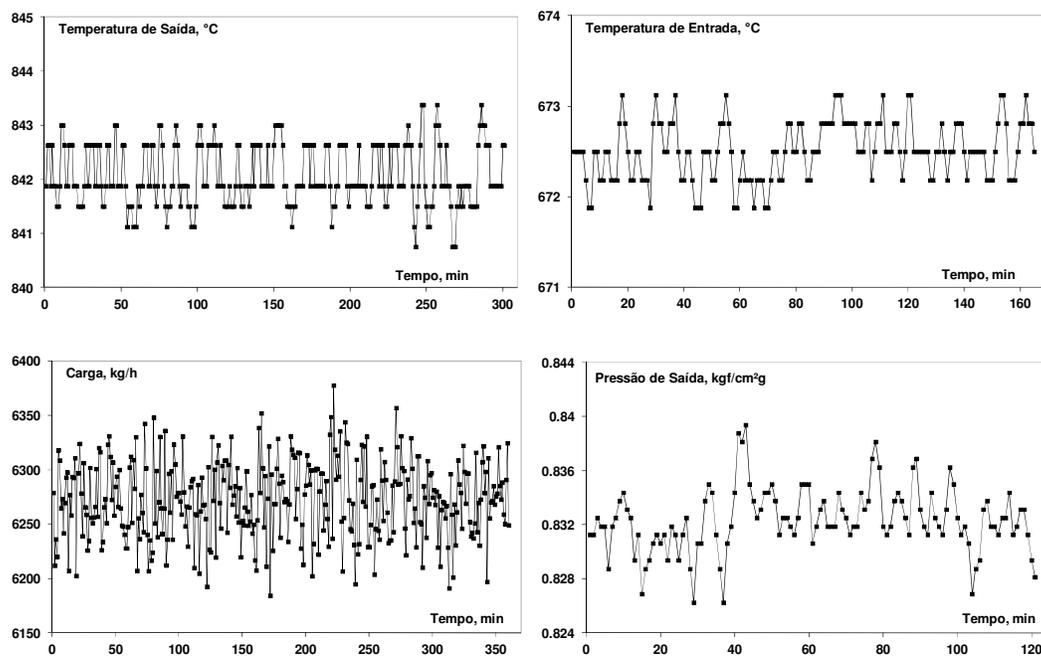


Figura IV.4: Janelas de dados para o cálculo de variância.

Tabela IV.1: Variância das variáveis

Entrada	Comum	Forno 1	Forno 2	Forno 3	Forno 4	Forno 5	Forno 6
Temperatura de entrada, °C	---	0,1336	0,1565	0,18036	0,1360	0,1946	0,1794
Carga, kg/h	---	203,2903	336,2556	203,2903	203,2903	203,2903	203,2903
Diluição, kg/kg	---	9,89x10 <sup>-5</sup>	1,77 x10 <sup>-6</sup>	4,1110 <sup>-7</sup>	8,77x10 <sup>-6</sup>	9,09x10 <sup>-7</sup>	5,09x10 <sup>-7</sup>
Oxigênio, %	---	0,0887	0,1219	0,1160	0,0317	0,0119	0,0217
Combustível, kg/h	---	177,514	274,7786	199,6004	275,574	146,004	136,704
Wobbe, kcal/Nm <sup>3</sup>	383,0905	---	---	---	---	---	---
Metano na carga, % mol	1,09 x10 <sup>-5</sup>	---	---	---	---	---	---
Propano na carga, % mol	2,76 x10 <sup>-5</sup>	---	---	---	---	---	---
Etileno na carga, % mol	8,02 x10 <sup>-6</sup>	---	---	---	---	---	---
Etano na carga, % mol	0,0010	---	---	---	---	---	---
Propileno na carga, % mol	4,13 x10 <sup>-5</sup>	---	---	---	---	---	---
n-Butano na carga, % mol	0,0123	---	---	---	---	---	---
Hidrogênio na saída, %	---	0,0013	0,0013	0,0013	0,0053	0,0053	0,0053
Metano na saída, %	---	0,0019	0,0019	0,0019	0,012	0,012	0,012
Etileno na saída, %	---	0,0014	0,0014	0,0014	0,0017	0,0017	0,0017
Etano na saída, %	---	4,83x10 <sup>-4</sup>	4,83x10 <sup>-4</sup>	4,83x10 <sup>-4</sup>	0,0100	0,0100	0,0100
Propileno na saída, %	---	0,1142	0,1142	0,1142	0,0037	0,0037	0,0037
Propano na saída, %	---	0,0298	0,0298	0,0298	0,0036	0,0036	0,0036
Temperatura na saída, °C	---	0,4400	0,3265	0,3456	0,3825	0,4101	0,5823
T <sub>câmara</sub> , °C	---	1,040	1,2592	1,1592	0,8598	0,9202	0,812081
Pressão na saída, kgf/cm <sup>2</sup> g	---	5,25x10 <sup>-5</sup>	5,60x10 <sup>-5</sup>	4,60x10 <sup>-5</sup>	5,55x10 <sup>-5</sup>	4,12x10 <sup>-5</sup>	4,7x10 <sup>-6</sup>

#### IV.3.5. Algoritmo Numérico

O programa MAXIMA (NORONHA *et al.*, 1993), desenvolvido pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade do Rio de Janeiro (UFRJ), foi utilizado para realizar a reconciliação de dados e a estimação de parâmetros do modelo. O programa utiliza o método de Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978), com acelerador de convergência de Law e Bailey (LAW e BAILEY, 1963). Posteriormente, pretende-se implementar procedimentos estocásticos de otimização, como já comentado.

O algoritmo minimiza de forma iterativa a função objetivo resultante do princípio de máxima verossimilhança, escrita na forma de uma aproximação quadrática. Primeiramente, faz-se a expansão em série de Taylor de segunda ordem em torno do mais recente ponto estimado dos parâmetros e das variáveis independentes do modelo. Em seguida, faz-se a minimização de função quadrática. O procedimento é repetido de

forma iterativa. Maiores detalhes dos métodos numéricos envolvidos podem ser encontrados no Anexo B.

#### IV.4. Caso a – Um Forno de Pirólise

Nas Tabela IV.2 e Tabela IV.3 são apresentados os valores característicos e vetores característicos da matriz de estimabilidade para um conjunto de dados obtidos durante o processamento de cargas de etano e propano, respectivamente. O perfil de decréscimo dos valores característicos com o primeiro valor característico concentrado 99% da variação total, indica que o problema é mal condicionado e pode ter a sua dimensão reduzida a uma ou duas variáveis, mostrando que as variáveis estão fortemente correlacionadas e que a estimação de parâmetros pode ser complicada. As variáveis eliminadas (uma de cada vez) são aquelas com valores mais significativos nos vetores característicos associados aos valores característicos mais baixos (direções que não podem ser bem estimadas). A estimação de parâmetros, sem a reconciliação simultânea dos dados operacionais, também foi realizada para fins comparativos.

**Tabela IV.2: Decomposição da matriz de sensibilidade do etano**

	<b>Valor Característico</b>					
	$1,29 \times 10^9$	$2,69 \times 10^7$	$2,82 \times 10^6$	$3,05 \times 10^4$	$5,31 \times 10^2$	4,42
	<b>Vetor Característico</b>					
U	-0,0796	-0,1180	0,0490	0,8102	0,2774	-0,1986
Tent	0,0048	0,0689	-0,0280	-0,2407	-0,0089	0,0802
Carga	0,0416	-0,0107	0,0018	-0,1238	-0,5876	-0,2233
Razão	-0,0229	-0,0434	0,0155	0,3289	-0,2385	0,6969
Wobbe	0,0158	-0,0141	0,0095	0,0579	0,0396	-0,6214
Oxigênio	-0,008	-0,0178	0,0063	0,0708	0,0078	-0,0218
Combustível	-0,0159	0,012	-0,0023	0,1511	0,0211	0,0810
Metano	0,1301	-0,0282	0,0557	-0,3172	0,7155	0,1593
Etano	-0,0545	0,9343	-0,3128	0,1166	0,0545	-0,0061
Propano	-0,1923	0,306	0,9319	-0,0201	-0,0247	-0,0029
Etileno	0,9665	0,1070	0,1645	0,1276	-0,0561	-0,0015

Tabela IV.2 (continuação)

	Valor Característico				
	3,43	0,29	0,19	-0,80	-34,49
	Vetor Característico				
U	0,3196	-0,1224	0,0290	0,1793	0,2336
Tent	0,7397	-0,5382	0,0845	0,2932	-0,0096
Carga	0,0986	0,1475	0,1680	0,0376	0,7256
Razão	-0,2363	-0,3787	-0,2739	0,0853	0,2551
Wobbe	-0,2932	-0,6128	-0,2832	0,2410	0,0921
Oxigênio	-0,3957	0,3013	0,5444	0,6702	-0,0339
Combustível	0,1774	0,2506	-0,7141	0,6034	-0,0384
Metano	-0,0916	0,0163	-0,0462	0,0392	0,5734
Etano	-0,0445	-0,0265	0,0093	0,0112	0,0921
Propano	0,0010	-0,0002	0,0014	0,0006	-0,0110
Etileno	0,0268	-0,0044	0,0016	0,0152	-0,0834

Tabela IV.3: Decomposição da matriz de sensibilidade do propano

	Valor Característico				
	$1,53 \times 10^{10}$	$1,41 \times 10^7$	$1,55 \times 10^5$	$5,75 \times 10^2$	$1,35 \times 10^2$
	Vetor Característico				
U	-0,0075	0,2014	-0,2630	-0,0311	0,6766
Tent	-0,0017	0,0262	-0,0374	-0,0042	-0,0252
Carga	0,0206	-0,3611	0,5071	0,1506	0,1953
Razão	-0,0035	0,0476	-0,0619	-0,0893	-0,3815
Wobbe	0,0143	-0,1903	0,2743	0,1036	0,5440
Oxigênio	0,0042	-0,0731	0,1033	0,0080	0,0422
Combustível	-0,0139	0,3437	-0,4740	-0,0058	0,2237
Etano	-0,0110	0,8116	0,5840	0,0063	-0,0106
Propileno	0,9995	0,0262	-0,0177	-0,0016	-0,0056
n-Butano	-0,0036	0,0840	-0,1287	0,9785	-0,1000

Tabela IV.3 (continuação)

	Valor Característico				
	22,76	2,17	0,19	-2,27	-5,78
	Vetor Característico				
U	-0,4008	0,2334	-0,0327	-0,1245	0,4469
Tent	0,0435	0,1129	0,9794	0,1239	0,0903
Carga	0,4327	0,1971	-0,0833	0,2242	0,5176
Razão	-0,4450	-0,1211	-0,1018	0,6962	0,3642
Wobbe	-0,2184	-0,4904	0,0894	0,3488	-0,4049
Oxigênio	-0,1770	0,7988	-0,0718	0,2982	-0,4676
Combustível	0,6040	-0,0251	-0,0966	0,4726	-0,0937
Etano	0,0033	-0,0004	0,0011	-0,0044	-0,0037
Propileno	-0,0015	0,0008	0,0004	-0,0027	0,0005
n-Butano	-0,0916	0,0117	-0,0028	-0,0110	0,0143

Os valores característicos negativos nas Tabela IV.2 e Tabela IV.3 são espúrios e devido aos erros numéricos de decomposição, em função das diferentes ordens de magnitude dos diferentes valores característicos. Os valores característicos negativos devem ser considerados iguais a zero, levando-se em conta a diferença na ordem de grandeza.

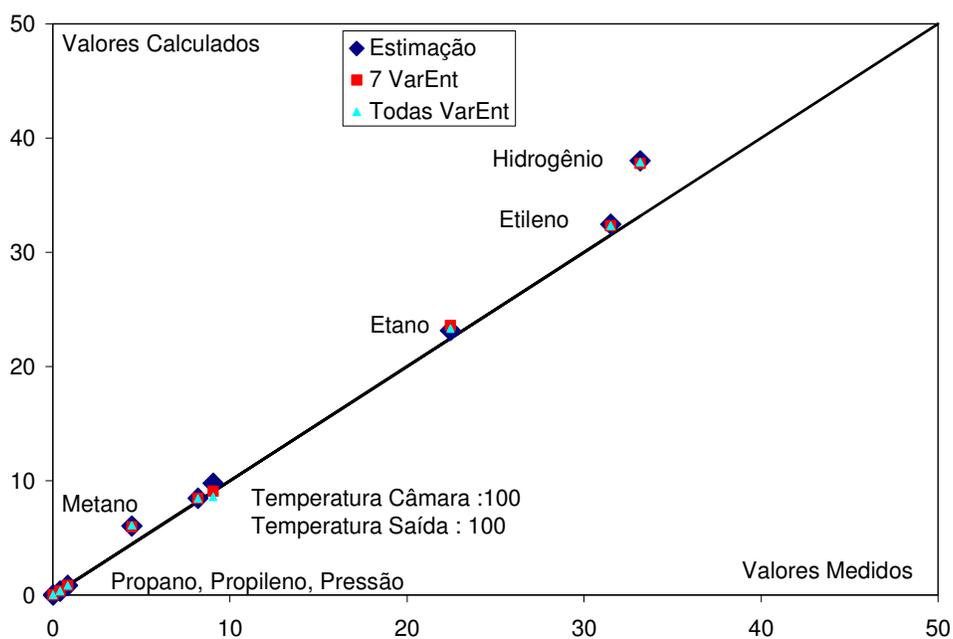
Observa-se pelas Tabela IV.2 e Tabela IV.3 que os elementos dos vetores característicos de maior variabilidade em ambas as alimentações (etano e propano) são o  $U$ , a vazão e as espécies da composição da carga. Essas variáveis têm grande significância no processo, com as exceções das concentrações da carga. Nestes últimos, a maior variabilidade pode ser explicada pelas baixas variâncias.

A Tabela IV.4, a Figura IV.5 e a Figura IV.6 mostram os resultados da reconciliação de dados para o problema com diferentes dimensões, com o objetivo de observar os efeitos da redução de dimensão na qualidade do ajuste de dados. O número de variáveis de entrada foi reduzido, iniciando-se com todas as variáveis disponíveis até a estimação apenas do parâmetro  $U$  (a identificação de cada caso encontra-se entre parênteses na Tabela IV.4). Para o etano, as variáveis de entrada eliminadas do procedimento de reconciliação de dados no problema VarEnt7 foram a carga e o oxigênio. Essas eliminações não resultaram em aumento significativo da função objetivo, indicando que a redução na dimensão do problema não prejudicou a

reconciliação dos dados. Para o propano, as variáveis de entrada eliminadas do procedimento de reconciliação de dados no problema VarEnt8 foi a carga, no problema VarEnt7 foram a carga e razão, no problema VarEnt6 foram a carga, a razão e a temperatura de entrada. Essas eliminações aumentaram a função objetivo, porém de forma pouco relevante, como observado na Figura IV.6. O aumento do desvio se restringiu apenas a uma variável, o metano. A Figura IV.7 ilustra como foi o decréscimo da função objetivo ao longo das iterações, para a estratégia Todas VarEnt. A estimativa inicial de  $U$  e a tolerância da função objetivo utilizada nas simulações foram, respectivamente,  $4,5 \times 10^5$  cal/(m<sup>2</sup>.h.K) e  $1 \times 10^{-3}$ .

**Tabela IV.4: Função objetivo para o problema com diferentes dimensões**

Problema	Etano	Propano
Estimação de Parâmetro (Estimação)	$2.71 \times 10^4$	$9.57 \times 10^4$
Reconciliação com 6 variáveis de entrada (6 VarEnt)	---	$1.93 \times 10^5$
Reconciliação com 7 variáveis de entrada(7 VarEnt)	$2.23 \times 10^4$	$6.05 \times 10^4$
Reconciliação com 8 variáveis de entrada(8 VarEnt)	---	$6.89 \times 10^4$
Reconciliação com todas as variáveis entrada (Todas VarEnt)	$2.41 \times 10^4$	$2.92 \times 10^4$



**Figura IV.5: Dados operacionais versus resultados da reconciliação para o forno com etano, para os casos: Estimação (apenas o  $U$  é estimado); 7 VarEnt (reconciliação envolvendo 7 variáveis de entrada); e Todas VarEnt (reconciliação com todas as variáveis de entrada originais).**

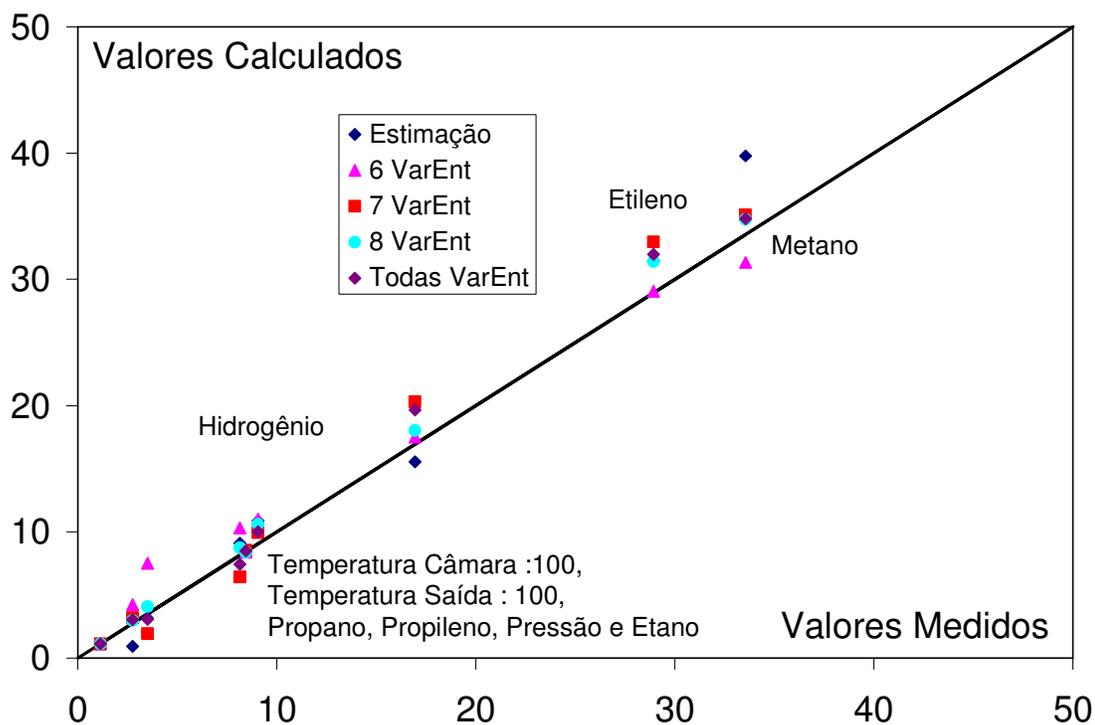


Figura IV.6: Dados operacionais versus resultados da reconciliação para o forno com propano, para os casos: Estimação (apenas o U é estimado); de 6 a 8 VarEnt (reconciliação envolvendo de 6 a 8 variáveis de entrada); e Todas VarEnt (reconciliação com todas as variáveis de entrada originais).

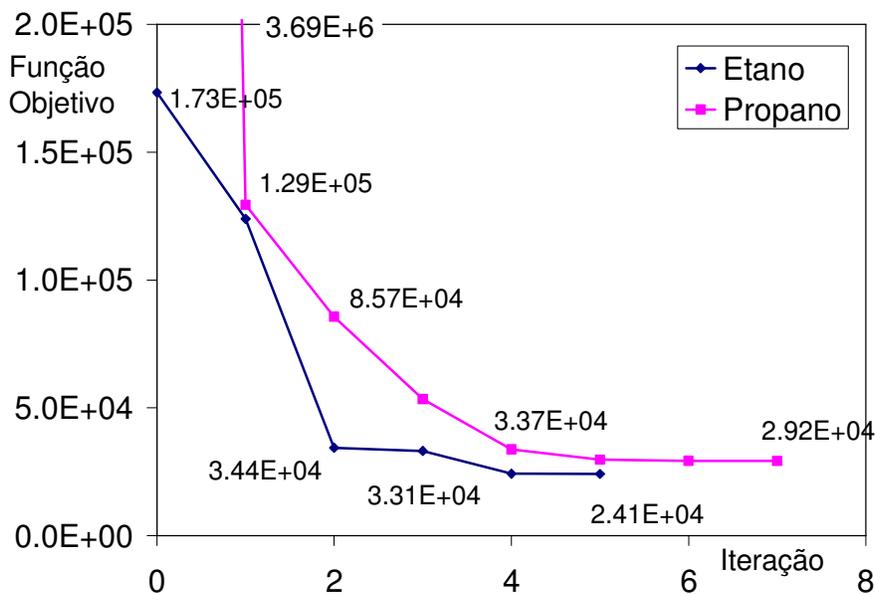


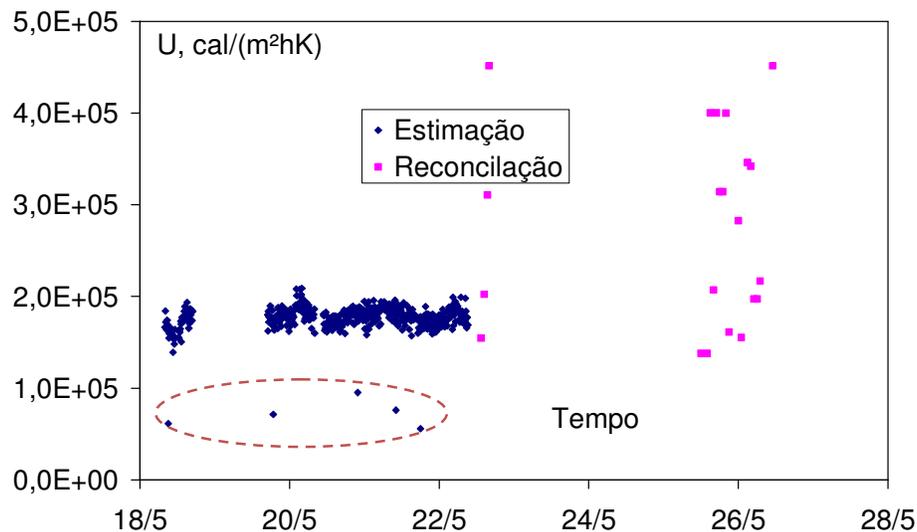
Figura IV.7: Evolução da função objetivo ao longo das iterações para as alimentações de etano e propano da estratégia Todas VarEnt.

Apesar da função objetivo não variar muito a Figura IV.8, Figura IV.9 e Figura IV.10 mostram a aparente piora na reconciliação de dados, pois os resultados obtidos em um problema mal condicionado resultam sempre em alto grau de incerteza. Este pressuposto pode ser verificado ao aplicar os procedimentos de reconciliação de dados em tempo real para o problema com as seguintes dimensões: estimando apenas o parâmetro  $U$  (denominada de Estimação) e estimando tanto o parâmetro  $U$  quanto todas as variáveis de entrada disponíveis (denominada de Reconciliação). A Figura IV.8, a Figura IV.9 e a Figura IV.10 ilustram ambas as estratégias, sendo o período de 18/5 a 22/5 os resultados da Estimação e o período de 22/5 a 28/5 os resultados da Reconciliação. Vale ressaltar que o forno em questão está processando uma carga predominantemente de propano. Para a dimensão Estimação, a variabilidade dos dados estimados é semelhante aos dados medidos, com exceção da variável temperatura da câmara que a estimacão apresenta variabilidade levemente superior ao dado medido. Observando as variáveis associadas ao modelo da câmara percebe-se que a variável de entrada vazão de combustível também apresenta grande variabilidade, o que explicaria o fato da maior variabilidade da estimacão da temperatura da câmara. Observa-se desvios permanentes entre os valores medidos e os estimados das variáveis medidas em praticamente todas as variáveis. Nas concentrações de metano (Figura IV.9 b) e etileno (Figura IV.9 c), ajustes realizados no instrumento de medida durante o procedimento de reconciliação de dados resultaram na mudança significativa do valor do desvio entre o medido e o estimado, alterando de um desvio positivo para negativo. Fato que demonstra que as diferenças encontradas podem também ser explicadas por falhas de instrumentos e não apenas associados a falhas no modelo. Uma observação que reforça essa posição é a concentração de propano medida igual a zero na Figura IV.9 (f), o que é inconsistente com outros indicadores do processo (exemplo, a vazão de reciclo de propano fruto da presença de propano não reagido no forno com propano).

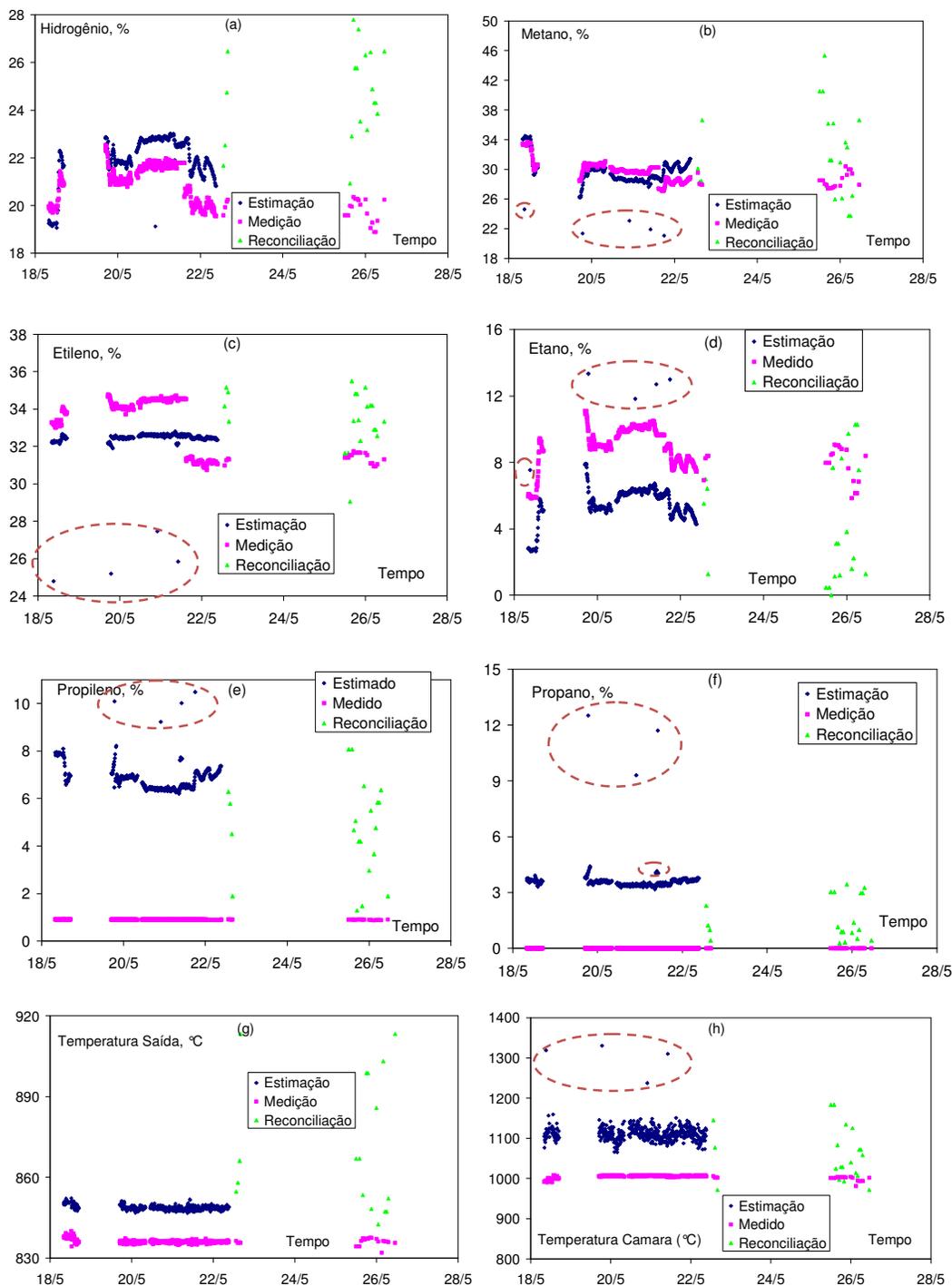
Para a reconciliação de dados estimando o parâmetro  $U$  e todas as variáveis de entrada, observa-se o aumento significativo da variabilidade das variáveis. Os valores estimados não estão correlacionados com os valores medidos, de forma que podemos afirmar que há problemas de estimabilidade das variáveis, logo o problema é mal condicionado. Pode-se ressaltar ainda a estimacão de valores negativos (Figura IV.10(c)), o que é fisicamente impossível.

Ainda a respeito da Figura IV.8 e da Figura IV.9, verificou-se entre os valores estimados a existência de pontos dispersos (circundado em vermelho), desviando significativamente da tendência. Os dados foram observados com maior cuidado, sem que fossem encontrados erros grosseiros nos valores medidos, levantando-se a suspeita de um erro no procedimento de reconciliação de dados. Verificou-se, então, a estimabilidade do  $U$  com auxílio da função objetivo. Primeiramente, a partir de um estado estacionário do processo, diversos valores da função objetivo foram obtidos variando-se a variável  $U$ .

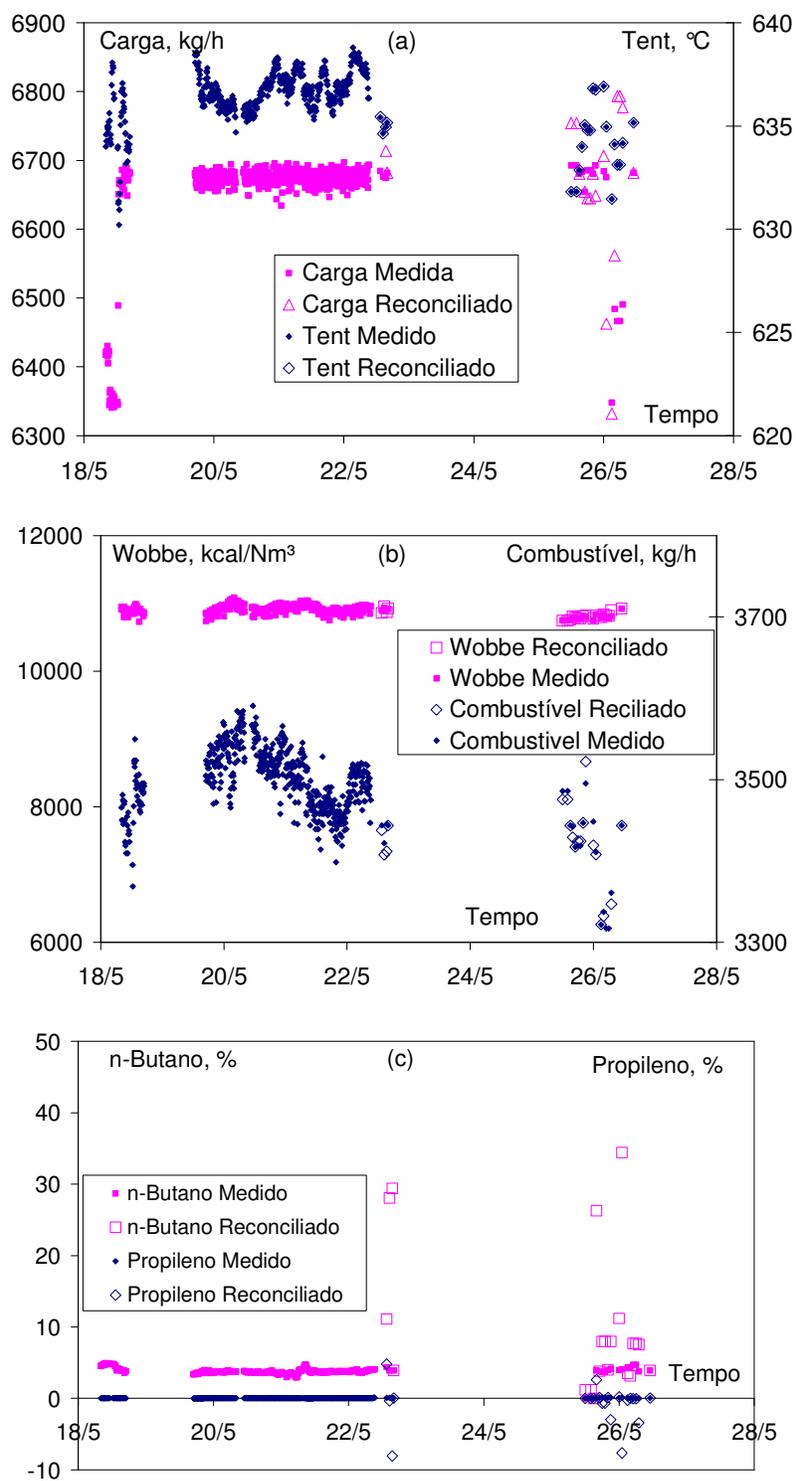
A fim de ilustrar a que o problema de reconciliação de dados tendo o  $U$  como único parâmetro a ser estimado é bem condicionado, é mostrado na Figura IV.11 a relação o  $U$  e a função objetivo. A existência de um único mínimo, o que permite o uso bem sucedido do procedimento de estimação de parâmetros com métodos determinísticos. Não é, portanto, esperada uma frequência elevada deste tipo de erro. Para a utilização em tempo real desta rotina, portanto, deve-se prever a utilização de filtros, a fim de evitar a utilização de informações pouco confiáveis, resultantes de erros de medições ou falhas de convergência do procedimento numérico. Para remover esse problema, foram usadas apenas as variáveis que contribuem de forma mais intensa com as direções principais.



**Figura IV.8:** Parâmetro  $U$  estimado em um problema de estimação e um problema de reconciliação com todas as variáveis disponíveis.



**Figura IV.9:** Variáveis de saída medidas e resultantes das estratégias Estimação e Reconciliação: (a) hidrogênio; (b) metano; (c) etileno; (d) etano; (e) propileno; (f) propano; (g) temperatura de saída; e (h) temperatura da câmara.



**Figura IV.10:** Variáveis de entrada medidas e resultantes da estratégia Reconciliação: (a) carga e temperatura de entrada; (b) número de Wobbe e vazão de combustível; e (c) concentração de n-butano e propileno na carga.

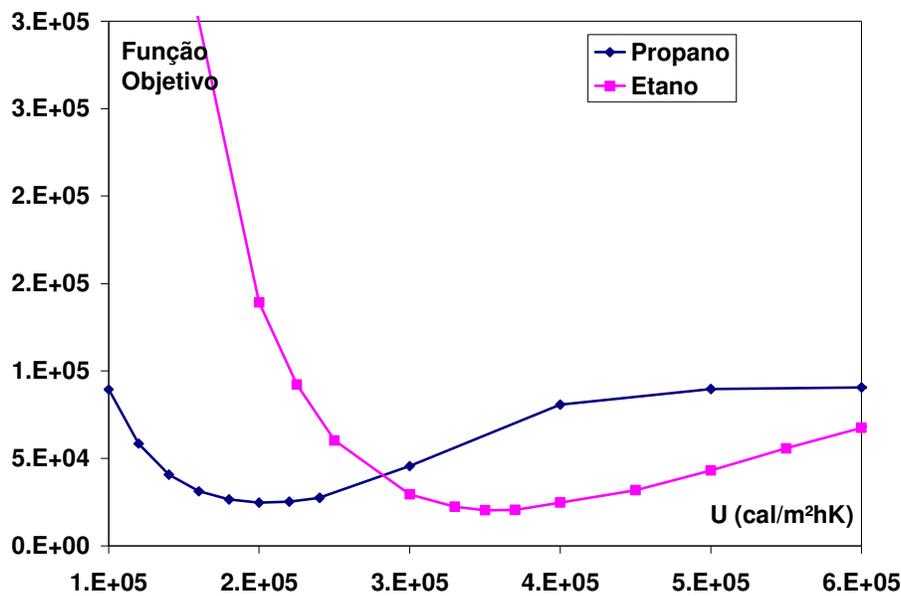
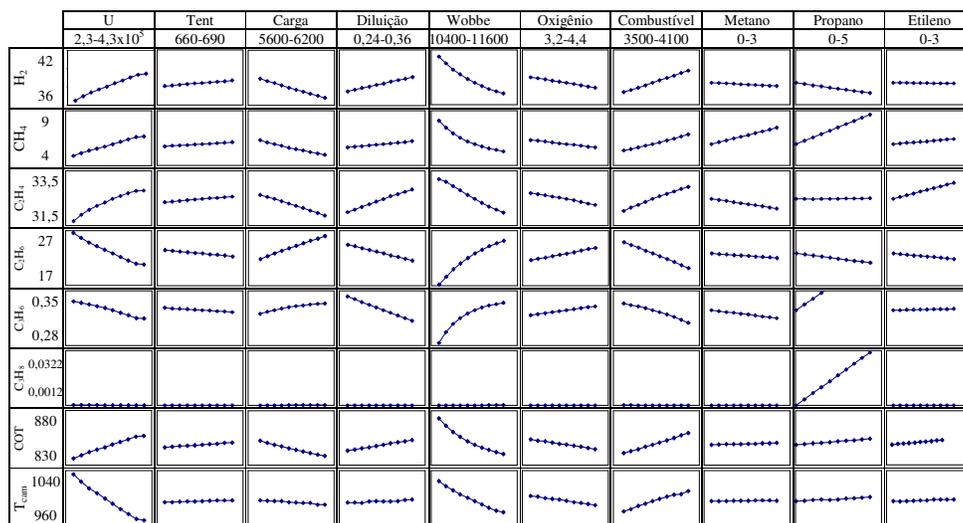


Figura IV.11: Relação entre a função objetivo com o coeficiente global de transferência de calor.

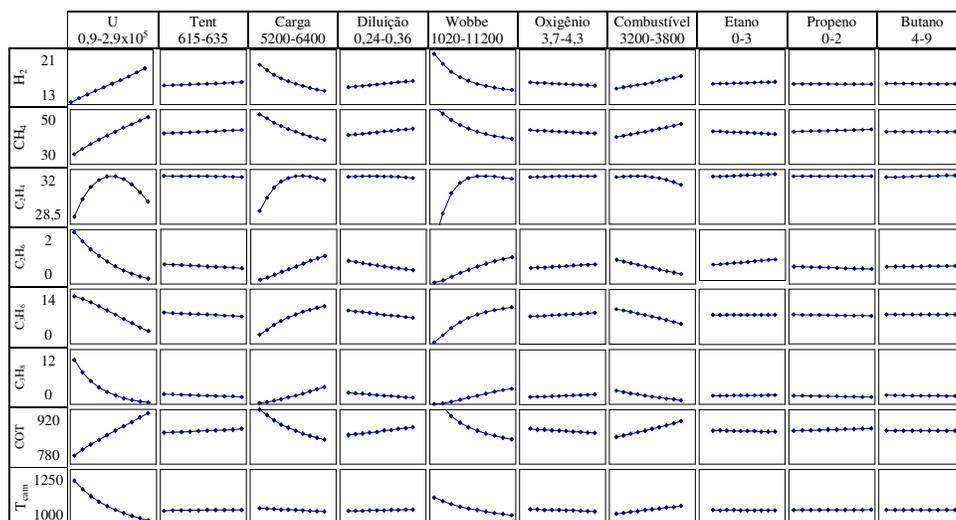
#### IV.5. Caso b – Conjunto de Fornos de Pirólise

Em função do estudo de estimabilidade e visando a reduzir a dimensão do problema de reconciliação, face ao elevado número de variáveis disponíveis para a reconciliação (75, considerando 5 fornos em operação), foram avaliadas as sensibilidades das variáveis de saída em relação às variáveis de entrada e desprezadas aquelas com valores pouco significativos. As Figura IV.12 e Figura IV.13 ilustram as sensibilidades para os fornos alimentados com carga de propano e etano, respectivamente. Tanto para o forno com etano quanto com propano, a temperatura de entrada e o grau de diluição de carga influenciam pouco as variáveis de saída. Para o forno com propano, as composições de n-butano e propileno e, para o forno com etano, as composições de etileno, apresentam-se pouco relevantes para as variáveis de saída. É importante observar que a temperatura de entrada nos procedimentos de reconciliação em tempo real realizados permaneceu inalterada (Figura IV.10). Já a composição de propileno apresentou freqüentemente valores negativos de composição, o que reforça a decisão de retirar essa variável do procedimento de reconciliação sem qualquer análise adicional. A concentração de etileno na carga também foi descartada, em virtude do que foi citado para a composição de propileno e de representar uma parcela muito pequena da composição da carga. Entretanto, a composição de n-butano foi mantida inicialmente

como variável a ser reconciliada, por representar uma parcela significativa da carga. O grau de diluição, apesar de ser uma variável muito relevante para a operação do forno, contribui muito pouco com a mudança de composição dos produtos (ver no Capítulo V sua influência na formação do coque e composição dos produtos), não fazendo parte dos procedimentos de reconciliação de dados.



**Figura IV.12: Sensibilidade das variáveis de saída com as variáveis de entrada e parâmetros para o processamento do etano**



**Figura IV.13: Sensibilidade das variáveis de saída com as variáveis de entrada e parâmetros para o processamento do propano**

Ainda com relação ao esforço para reduzir o número de variáveis envolvidas no procedimento de reconciliação, foram levantados dois fatos relevantes: não é necessário estimar os parâmetros do modelo nesta estratégia; e existe um desbalanço entre o

número de variáveis entrada e saída do modelo de combustão. Para o primeiro fato, a composição de saída depende apenas da composição de entrada e do calor trocado (a carga não altera significativamente a composição de saída, se a temperatura de saída for a mesma). Desta forma as variáveis de saída podem ser reduzidas a duas. O modelo de combustão tem como variáveis de entrada a vazão de combustível, o número de Wobbe, o teor de oxigênio da câmara e o calor transferido para o reator de pirólise, tendo apenas a temperatura da câmara como variável de saída. A vazão de combustível foi então descartada do procedimento de reconciliação, baseado no histórico de ajuste de seu instrumento de medição, critério que pode ser revalidado em estudos futuros. Em suma, as variáveis restantes disponíveis para a avaliação de estimabilidade e o procedimento de reconciliação são:

- Para variáveis de entrada: o número de Wobbe, as concentrações de etano e n-butano da carga de propano para os fornos, as concentrações de metano e propano da carga de propano para os fornos, a concentração de oxigênio em cada forno em operação, a carga em cada forno em operação;
- Para variáveis de saída: a temperatura da câmara, a concentração de hidrogênio efluente do reator e a temperatura de saída em cada forno em operação.

A Tabela IV.5 mostra um perfil de decréscimo dos valores característicos menos íngreme que o observado nas Tabela IV.2 e Tabela IV.3, mas ainda indicando que o problema é mal condicionado e pode ter a sua dimensão reduzida. Apesar desta avaliação, testes com o modelo (Figura IV.14 e Figura IV.15), contemplando as variáveis citadas, mostram que a estimação é robusta e os resultados consistentes, com erros identificados como resultantes da imprecisão do modelo ou de erros grosseiros do instrumento, e não de falha do procedimento numérico. Uma explicação para o bom resultado do procedimento, mesmo com a indicação de mau condicionamento pelo PCA, é que este considera o modelo linear, o que não é de fato verdade. Desta forma, o diagnóstico pode eventualmente ser válido apenas para a vizinhança do ponto avaliado, não para todo o espaço paramétrico.

A Figura IV.14 e a Figura IV.15 ilustram as variáveis dependentes (concentrações de hidrogênio e metano na saída dos fornos, temperatura de saída e temperatura da câmara de combustão) e independentes (carga dos fornos, número de Wobbe, teor de oxigênio na câmara de combustão e concentrações de etano e n-butano

para a corrente de propano e de metano e propano para a corrente de etano) resultantes do procedimento de reconciliação de dados, para a abordagem que abrange todos os fornos do processo de etileno. Os valores ajustados sempre estão próximos aos valores medidos, mostrando a consistência tanto dos valores medidos quanto do procedimento de reconciliação. A exceção está apenas em 10 pontos (amostras), quando os analisadores da corrente efluente dos fornos 3, 4 e 5 indicam valores incoerentes, não representando o processo adequadamente, a citar: hidrogênio próximo a 100% e metano em 0%, para o forno 4. Este erro é do tipo desvio permanente, conforme descrito anteriormente. Conforme já mencionado, esse tipo de erro afeta o desempenho do procedimento de reconciliação de dados proposto, mas foram identificados pelo procedimento implementado. A Figura IV.14 e a Figura IV.15 ilustram que as diferenças entre os valores reconciliados e os valores medidos são significativamente maiores do que os registrados normalmente nesses casos.

Nas reconciliações realizadas em diversas condições do processo, variando inclusive o número de fornos em operação, o procedimento de reconciliação mostrou-se adequado, reduzindo a função objetivo, com resultados consistentes do ponto de vista do processo (Figura IV.14 e Figura IV.15).

**Tabela IV.5: Decomposição da matriz de sensibilidade do etano**

	<b>Valor Característico</b>					
	$1,92 \times 10^7$	$6,81 \times 10^6$	$6,42 \times 10^3$	$1,37 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$	$3,93 \times 10^2$
	<b>Vetor Característico</b>					
Wobbe	0,0736	-0,0154	-0,1144	-0,0896	0,0287	0,1168
Etano	0,0000	0,0586	-0,0007	-0,0087	0,9524	-0,2968
n-Butano	-0,0001	0,2375	-0,0022	-0,0092	0,2748	0,9032
Metano	0,4714	0,0006	0,7606	-0,1724	0,0018	0,0116
Propano	0,7467	0,0009	-0,1888	0,5810	0,0044	-0,0040
Oxigênio <sup>1</sup>	-,2533	-0,0017	0,5911	0,1915	0,0031	0,0024
Oxigênio <sup>2</sup>	-0,0004	0,9283	-0,0002	0,0020	-0,1272	-0,2514
Carga <sup>1</sup>	-0,3880	-0,0005	0,1531	0,7667	0,0141	0,0270
Carga <sup>2</sup>	-0,0001	0,2797	-0,0005	-0,0010	-0,0092	0,1360

<sup>1</sup> Forno com propano

<sup>2</sup> Forno com etano

Tabela IV.5 (continuação)

	Valor Característico		
	$2,66 \times 10^0$	$3,24 \times 10^{-1}$	$-1,53 \times 10^0$
	Vetor Característico		
Wobbe	-0,0694	0,9428	-0,2550
Etano	0,0339	0,0095	-0,0029
n-Butano	-0,1898	-0,1195	0,0446
Metano	0,0075	-0,0715	-0,4053
Propano	-0,0047	0,0441	0,2591
Oxigênio <sup>1</sup>	-0,0256	0,2916	0,6812
Oxigênio <sup>2</sup>	-0,2405	0,0279	-0,0176
Carga <sup>1</sup>	0,0035	-0,0135	-0,4869
Carga <sup>2</sup>	0,9484	0,0605	0,0106

<sup>1</sup> Forno com propano<sup>2</sup> Forno com etano

Na literatura, o desempenho dos procedimentos de reconciliações de dados é avaliado pela redução da variabilidade dos parâmetros do modelo. No processo em questão a variabilidade das variáveis medidas eram relativamente baixas, de forma que a aplicação do procedimento de reconciliação de dados não resultou significativos ganhos nesse sentido.

Uma medida possível da eficiência do procedimento de reconciliação de dados pode ser dada pela redução relativa da função objetivo dos dados reconciliados com os valores medidos da planta, Eq. IV.4. Nesta relação, os valores menores do que 1 indicam que o procedimento de reconciliação de dados determinou parâmetros que melhor representassem a operação. Quanto mais próximos a relação é de 1, mais significativos foram os ajustes dos parâmetros. A relação encontrada no caso estudado é igual a 0,989, demonstrando um sensível ajuste dos parâmetros.

$$\text{Eq. IV.4} \quad \eta = 1 - \frac{f_{\text{reconciliação}}}{f_{\text{valormedido}}}$$

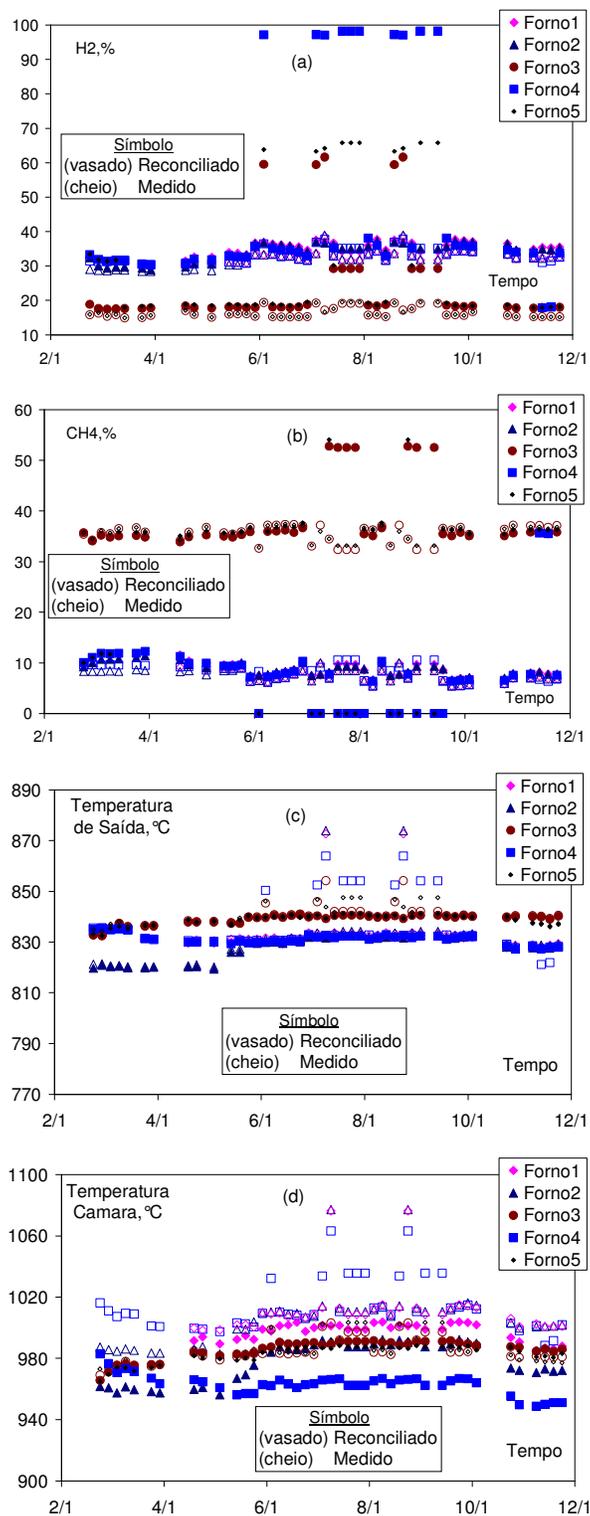


Figura IV.14: Variáveis de dependentes da reconciliação de dados por forno: (a) concentração de hidrogênio; (b) concentração de metano; (c) temperatura de saída; e (d) temperatura da câmara.

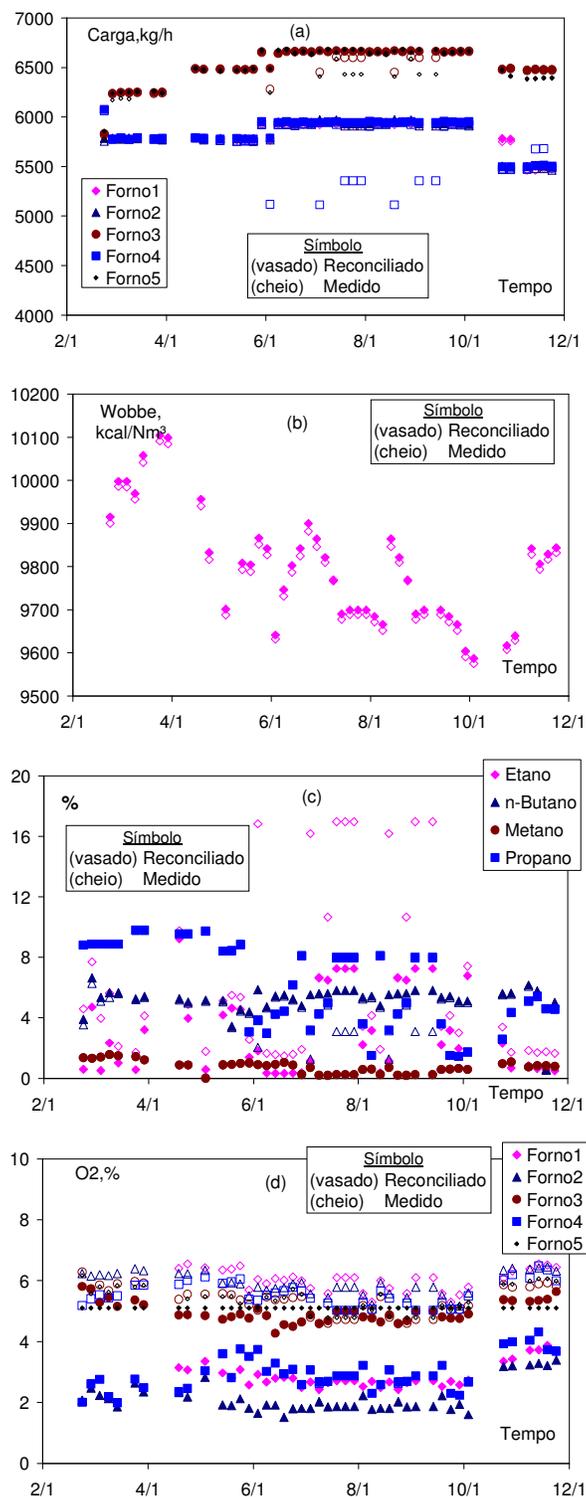


Figura IV.15: Variáveis de independentes da reconciliação de dados por forno: (a) carga para o forno; (b) número de Wobbe; (c) concentrações da carga; (d) oxigênio na câmara.

## IV.6. Conclusões

A metodologia proposta para aplicar os procedimentos de reconciliação mostrou-se adequada e necessária, chamando-se a atenção para os sistemas complexos e/ou com um grande número de variáveis. Pode-se observar que os resultados obtidos em um problema com mau condicionamento têm um alto grau de incerteza.

O procedimento de reconciliação pode ser aplicado com sucesso em diversos conjuntos de dados, reduzindo a função objetivo (soma ponderada do quadrado dos desvios entre as variáveis calculadas e medidas). Também foram revelados erros grosseiros do tipo desvio permanente, que podem ser oriundos da imprecisão do modelo ou erro de medição.

A utilização da técnica de análise em componentes principais (PCA) para identificar problemas de estimabilidade foi consistente no *caso a*, sendo necessária a eliminação de variáveis para obter um problema com boa estimabilidade. Já para o *caso b*, apesar da técnica de PCA indicar a possível redução de dimensão do problema, resultados consistentes foram obtidos na sua forma original. A análise de estimabilidade proposta é um importante critério de identificação de problemas de mau condicionamento, mas a eliminação deve acompanhar uma verificação adicional. Uma possível explicação pode estar no fato de técnica de PCA considerar o modelo linear, o que não é verdade. Este procedimento não será, portanto, utilizado nos procedimentos em tempo real. A redução da dimensão do problema no *caso a* não impactou significativamente a qualidade da reconciliação com dados operacionais do forno de etano nem de propano.

## IV.7. Referências Bibliográficas

- ABU-EL-ZEET, Z. H., BECERRA, V. M., ROBERTS, P. D., 2002, "Combined Bias and Outlier Identification in Dynamic Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, pp 921-935;
- ALBUQUERQUE, J. S., BIEGLER, L. T., 1996, "Data Reconciliation and Gross-Error Detection for Dynamic Systems", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2841-2856.
- ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S., GRENS II, E.A., 1978, "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models", *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, pp 20-29;

- ARORA, N., BIEGLER, L. T., 2001, "Redescending Estimators for Data Reconciliation and Parameter Estimation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 1585-1599.
- CHEN, J., ROMAGNOLI, J. A., 1998, "A Strategy for Simultaneous Dynamic Data Reconciliation and Outlier Detection", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp 559-562;
- CHEN, X., PIKE, R. W., HERTWIG, T.A., HOPPER, J.R., 1998, "Optimal Implementation of On-Line Optimization", *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. S435-S442.
- CROWE, C. M., 1996, "Data Reconciliation – Progress and Challenges", *Journal Process Control*, v. 6, pp 89-98;
- GERTLER, J., ALMASY, G. A., 1973, "Balance Calculation Through Dynamic System Modeling", *Automatica*, v. 9, pp 79-91;
- HEYNDERICKX, G. J., SCHOOLS, E. M., MARIN, G. B., 2006, "Simulation of the Decoking of an Ethane Cracker with a Steam/air Mixture", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp 1779-1789;
- KNEPPER, J. C., GORMAN, J. W., 1980, "Statistical Analysis of Constrained Data Set", *AIChE Journal*, v. 26, pp 260-264;
- KUHEN, D. R., DAVIDSON, H., 1961, "Computer Control. II. Mathematics of Control", *Chemical Engineering Process*, v. 57, pp 44-47;
- LAW, V. J., BAILEY, R. V., 1963, "A Method for the Determination of Approximate Systems Transfer Function", *Chemical Engineering Science*, v. 18, pp 189-202;
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., 1988, "Data Reconciliation for Nonlinear Process", In: *AIChE Annual Meeting*, Washington, DC, USA;
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., LASDON, L. S., 1992, "Efficient Data Reconciliation and Estimation for Dynamic Processes Using Nonlinear Programming Techniques", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp 963-986;
- MAH, R. S. H., 1990, *Chemical Process Structures and Information Flows*, 1<sup>st</sup> ed., Stoneham, Butterworth, New York, USA;
- McBRAYER, K. F., SODERSTROM, T. A., EDGAR, T. F., YOUNG, R. E., 1998, "The Application of Nonlinear Dynamic Data Reconciliation to Plant Data", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, n. 12, pp 1907-1911;

- MILETIC, I. P., MARLIN, T. E., 1998, "Results Diagnosis for Real-Time Process Operations Optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp S475-S482;
- NARASHIMHAN, S., JORDACHE, C., 2000, *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*, Gulf Professional Publishing, Houston, TX, USA;
- NATH, R., ALZEIN, Z., 2000, "On-line Dynamic Optimization of Olefins Plants", *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, pp 533-538;
- NG, C. W., ANG, K. H., KHAIR, M., YAP, P., HALBERG, M., NATH, R., 2002, "On-line Dynamic Optimization of PCS Olefins P", *AIChE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, 100c, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March;
- NORONHA, F. B., PINTO, J. C., MONTEIRO, J. L., LOBÃO, M. W., SANTOS, T. J., (1993), *ESTIMA - Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Guia de Usuários, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro;
- PIERUCCI, S., BRANDANI, P., RANZI, E., SOGARO, A., 1996, "An Industrial Application of an On-Line Data Reconciliation and Optimization Problem", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp S1539-S1544;
- PRATA, D. M., 2005, *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2006, "Simultaneous Data Reconciliation and Parameters Estimation in Bulk Polypropylene Polymerizations in Real Time", *Macromolecular Symposia*, v. 243, n. 1, pp 91-103;
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008, "In-line Monitoring of Bulk Polypropylene Reactors Based on Data Reconciliation Procedures", *Macromolecular Symposia*, v. 271, n. 1, pp 26-37;
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2010, "Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 17, pp 4943-4954;
- ROMAGNOLI, J. A., SANCHES, M. C., 2000, *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*, Academic Press, San Diego, CA, USA;
- SAENZ, J. B. S., 2005, *Identifying Structural Mismatch for Optimization Models*, 1998, M. Sc. dissertation, Texas Tech University, Lubbock, Texas, USA;

- SCHWAAB, M. e PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers;
- TJOA, I. B., BIEGLER, L. T., 1991, “Simultaneous Strategies for Data Reconciliation and Gross Error Detection of Nonlinear System”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 15, n. 10, pp 679-690.
- TONG, H., CROWE, C. M., 1995, “Detection of Gross Errors in Data Reconciliation by Principal Component Analysis”, *AIChE Journal*, v. 41, pp 1712-1722;
- VACCHANI, P., RENGASWAMY, R., VENKATASUBRAMANIAN, V., 2001, “A Framework for Integrating Diagnostic Knowledge with Nonlinear Optimization for Data Reconciliation and Parameter Estimation in Dynamic System”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp 2133-2148;
- VEVERNEKA, V. V., MADRON, F., 1997, “Material and Energy Balancing in the Process Industries from Microscopic Balances to Large Plants”, In: *Computer-aided Chemical Engineering Series*, v. 7, Amsterdam, The Netherland.

## **Capítulo V. Avaliação da Dinâmica do Forno de Pirólise sob o Aspecto da Otimização do Processo**

### **Resumo**

O forno de pirólise é marcado por apresentar um período de operação limitado, sendo que ao final desse tempo se realiza um procedimento de regeneração, com a queima do material orgânico sólido (coque) depositado na superfície interna do reator (serpentina). Os efeitos do coque no desempenho do forno de pirólise são relatados na literatura com algumas divergências, explicadas pelas dificuldades de reprodução em laboratório das condições industriais e pelos diversos fatores (e combinações) que influenciam as taxas de reação e a natureza do coque. O procedimento de reconciliação de dados foi então utilizado para identificar as influências do coque no desempenho do forno no período de operação entre regenerações sucessivas. Os resultados identificam nenhuma mudança significativa do processo, mostrando que este fator é negligenciável e pouco influente, quando comparado com outras perturbações do processo. As observações feitas definem a estratégia de otimização do processo, como relatado nas próximas seções.

### **Palavras-chave**

Dinâmica, Campanha, Coque.

## V.1. Introdução

A reação de pirólise, além de formar os produtos desejados, forma também o coque como produto, que é parcialmente depositado na parede do reator (serpentina). A deposição do coque é um dos principais fatores de limitação da campanha de um forno de pirólise. Por isto, o interesse e os estudos sobre esse assunto remontam à década de 70, estendendo-se ainda até os dias de hoje. As limitações criadas pelos depósitos de coque podem ser de transferência de calor e de área de escoamento.

Até hoje ainda não há uma forma de anular a formação do coque, mas apenas de inibi-la. As reações envolvidas na formação do coque encontram na parede do tubo condições favoráveis, o que dirigiu muito dos esforços de mitigação desse efeito. DUNKLEMAN e ALBRIGHT (1976) e RENJUN *et al.* (1987) apresentam referências básicas sobre técnicas aplicadas para a redução da taxa de formação e de deposição de coque. Entre elas, vale citar a técnica de utilização de tubos de distintos materiais (incluindo materiais metálicos e cerâmicos) e da utilização de enxofre, para formar uma película inibidora nas paredes dos tubos.

Há uma extensa bibliografia disponível sobre a cinética de formação do coque, descrevendo o mecanismo, os agentes catalisadores, as características do material, dentre outros fatores. Contudo, não existe ainda um modelo cinético genérico de formação do coque, com parâmetros validados industrialmente. KOPINKE *et al.* (1988) concluíram que nenhum modelo parece ser suficiente para descrever todos os aspectos importantes da formação do coque, para diferentes matérias-primas. As dificuldades e divergências encontradas, segundo CAI *et al.* (2002), devem-se ao fato de que as condições em escala de laboratório não refletem as condições industriais: velocidade do gás em escala de laboratório em torno de 1,5 m/s, enquanto as velocidades industriais variam entre 120 a 180 m/s; o regime de fluxo é laminar no laboratório, enquanto o regime é turbulento na indústria; a geometria dos reatores não é importante no laboratório, fruto das baixas velocidades empregadas, embora na indústria seja um parâmetro relevante.

Os mecanismos propostos para explicar a formação de coque na serpentina e TLE (trocaador na linha de transferência) são citados a seguir (ALBRIGHT e MAREK, 1988b, e CAI *et al.*, 2002):

- Mecanismo 1: envolve reações catalíticas metálicas, nas quais carbonatos metálicos são compostos intermediários e ferro e níquel são catalisadores. É conhecido como coque catalítico. O coque é do tipo filamentos, contendo 1~2% mássico de metal, localizado nas extremidades externas dos filamentos. Nos primeiros instantes de operação do forno, este é o principal mecanismo de formação de coque. Alguns compostos olefínicos são precursores do coque catalítico, como o etileno e o propileno. O coque catalítico é um promotor de coque, pois, além de capturar o coque pirolítico (ver abaixo), serve como superfície para a reação gás-sólido;
- Mecanismo 2: a primeira etapa da reação envolve microespécies da fase gasosa e radicais livres presentes na superfície do coque. As microespécies, com massa molar de 100 g/mol ou menor, são freqüentemente acetilenos e provavelmente etileno ou outras olefinas, butadieno e radicais livres, tais como metila, etila, fenila ou benzila. A taxa de formação de coque decresce na ordem de acetileno > olefinas > aromáticos > parafina, sendo as taxas de olefinas de 2 a 4 vezes superior a de parafinas. O coque formado por este mecanismo é denominado pirolítico. Sua morfologia é diversificada, mas uniforme, na forma de glóbulos ou amorfa;
- Mecanismo 3: ocorre em seções de baixa temperatura, tais como o TLE e equipamentos a montante. Este coque é conhecido como coque por condensação. O resfriamento da corrente efluente do forno induz a formação e deposição de compostos com alto ponto de ebulição (denominados de tar), que são convertidos a coque por reação de desidrogenação. Os compostos aromáticos são provavelmente os mais importantes intermediários. Os depósitos de coque são polidos e duros, e sua condutividade térmica é de  $76 \text{ WmK}^{-1}$  (HUNTRODS (1988) *apud* CAI *et al.*, 2002). O coque por condensação é encontrado na forma de couve flor ou partículas esféricas.

Não é incomum encontrar na literatura outros mecanismos, citações em que os mecanismos 2 e 3 são ambos denominados de coque pirolítico ou classificações do coque catalítico pela sua forma. Não é objeto de esta tese verificar as premissas nem os detalhes usados para as classificações, mas sim identificar diferenças presentes no coque industrial, relacionando-os com as influências no desempenho do forno.

ALBRIGHT e MAREK (1988a), ALBRIGHT e MAREK (1988b), CAI *et al.* (2002) e HEYNDERICKX *et al.* (2005) avaliaram a morfologia de coques formados de diferentes matérias-primas e em diferentes seções do forno, ratificando os mecanismos e observações acima. A morfologia do coque é estudada utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de difração de raio X (XRD). Para determinar a composição química do coque, pode ser utilizada a técnica de fluorescência de raio X por dispersão de energia (EDAX) e a caracterização de textura (avaliando a porosidade, densidade *etc.*) com a adsorção e desorção de nitrogênio líquido, porosímetro por mercúrio e picnômetro. As análises com a técnica de SEM mostraram que o coque do lado do tubo é diferente do coque do lado do processo. Enquanto o primeiro está na forma de filamentos ou glóbulos, o segundo tem a estrutura em camadas, com presença de poros. Baseado nesta observação, ALBRIGHT e MAREK (1988a) e ALBRIGHT e MAREK (1988b) concluíram que inicialmente as maiores taxas de formação de coque são para o coque catalítico, apresentando um gráfico qualitativo com as proporções entre os mecanismos 1 e 2 em função do tempo de campanha. HEYNDERICKX *et al.* (2005) apresentaram um estudo sobre a técnica de XRD que revelou uma estrutura mais cristalina do coque do lado do tubo, comparando com o lado do gás. Medições do tipo EDAX verificaram apenas traços de metal do coque do lado do gás, enquanto grandes quantidades foram encontradas do lado do tubo. CAI *et al.* (2002) compararam a morfologia do coque em diversas seções do forno, tanto para o etano quanto para a nafta, e observaram que o coque pirolítico é o preponderante para ambas as matérias-primas. Na saída da serpentina do forno com nafta, diferentemente do forno com etano, não foram encontrados filamentos, indicando a não formação de coque catalítico e que o coque do lado do processo para a nafta aparece como se fossem partículas soltas. BOZZANO *et al.* (2002) citaram ainda que a morfologia e as propriedades dos depósitos formados na superfície dependem da matéria-prima, sendo que estruturas mais ordenadas são observadas na reação de pirólise do etano, enquanto as pirólises da nafta e do gasóleo dão origem a depósitos mais amorfos. Esta diferença afeta a condutividade térmica do depósito, que resulta em limites de campanha por temperaturas excessivamente altas na face externa das serpentinas para a nafta e por diferencial de pressão ao longo do leito para o etano.

O coque no interior das serpentinas tem a sua taxa e natureza influenciada pelas seguintes variáveis do processo:

### Temperatura na parede do tubo

Quanto maior é a temperatura, maior é a taxa de formação de coque. RENJUN *et al.* (1987) observaram em laboratório que esta relação é exponencial. MASOUMI *et al.* (2006) propuseram um modelo para fornos com nafta e utilizaram essa relação, considerando o aumento de 4 vezes para um intervalo de 830 °C (0,004 g/min) a 900 °C (0,016 g/min) na temperatura de saída da serpentina.

### Tempo de residência (geometria do forno)

Tanto a morfologia quanto a taxa de formação de coque variam significativamente com o tempo de residência. ALBRIGHT e MAREK (1988b) citaram que em baixos tempos de residência há a predominância dos coques catalíticos e pirolíticos, mas o aumento do tempo de residência aumenta o coque por condensação.

RENJUN *et al.* (1987) apresentaram que a relação tempo de residência e taxa de formação do coque é logarítmica. Apesar de esta observação apontar uma vantagem dos fornos de menores tempos de residência, KARIMZADEH *et al.* (2007) mostraram que estes são reatores de menor diâmetro, o que resulta no maior comprometimento da seção de escoamento e, por conseguinte, em menores tempos de campanha. Vale mencionar ainda que, quanto menor é o tempo de residência, maior é a temperatura de operação do reator.

### Superfície do reator

O material de fabricação do reator influencia certamente a formação do coque. Desta forma, muitos esforços são realizados para verificação de novos materiais ou desenvolvimento de produtos que formem uma película inibidora de contato com o fluido. RENJUN *et al.* (1987) apresentaram que a distribuição de produtos é também influenciada pelo coque. Os autores propuseram um mecanismo e uma cinética de deposição de coque em fornos de pirólise de propano, em que a atividade da superfície do reator reduz a concentração de etileno e propileno e aumenta a concentração de hidrogênio. SUNDARAM *et al.* (1981) fizeram a mesma observação, mas complementam que este efeito é observado nos primeiros 20 minutos de operação.

RENJUN *et al.* (1987) observaram também que a eficiência catalítica para a deposição do coque decresce na ordem níquel oxidado > níquel > aço inox oxidado > aço inox > aço inox tratado com hidrogênio > aço inox tratado com ácido hidroclorídrico diluído > aço inox tratado com sulfeto > aço inox tratado com ácido sulfúrico diluído > quartzo. Os precursores de coque são as olefinas, etileno e

propileno, pois estes são facilmente adsorvidos pela superfície do tubo, devido ao elétron  $\pi$  deslocalizado. Observa-se que o etileno é um precursor de coque mais importante que o propileno, provavelmente por conta de fatores estéricos.

BENUM (2002) reportou a experiência industrial da Nova Chemical Co., com uma liga metálica com baixo teor de Ni e Fe na superfície interna, em que se aumentou, a campanha do forno de 33 para 516 dias. Este resultado indica o decréscimo da taxa de depósito pela redução da coleta de compostos de alto peso molecular ou baixa aderência do coque com a superfície do tubo. Foi reportado ainda que o coque formado neste caso apresentou dureza elevada.

#### Composição da carga

KOPINKE *et al.* (1993) concluíram que a redução do teor de parafinas em favor de naftalenos pode reduzir significativamente a campanha dos fornos de pirólise, em particular se a fração naftênica contiver anéis policíclicos estruturados. Em séries homólogas de componentes, massas molares e temperaturas de ebulição não parecem exercer qualquer influência na tendência de formar depósitos carbonáceos. Na prática, contudo, o potencial de formação de coque de compostos de alto ponto de ebulição pode ser medido pela concentração de aromáticos. Baixas concentrações de olefinas (<5%) na carga de nafta podem ser toleradas em respeito ao depósito de carbono no reator, mas hidrocarbonetos de aromáticos exercem papel importante na formação do coque, muito maior do que o das parafinas e olefinas.

A evolução do forno em campanhas tem sido retratada com mudanças em eficiência, distribuição de produtos e perfil de temperatura de parede do tubo. SUNDARAM *et al.* (1981) relataram, baseado em modelos, evoluções de temperatura de parede do tubo do reator de até 100 °C, variações na conversão da ordem de 2% e aumentos de pressão de entrada de até 2 kgf/cm<sup>2</sup>, entre o início e o final de campanhas de 720 horas. Além de outras observações interessantes, foi citado que nos comprimentos iniciais da serpentina há ausência de depósitos de coque. PLEHIERS *et al.* (1990), para fornos com etano, verificaram grandes mudanças nas condições operacionais e no desempenho do forno em uma campanha, entre elas as elevações em 40 °C e 100 °C das temperaturas da câmara e do tubo, respectivamente; uma significativa redução de eficiência (5% a mais de gás combustível, para a mesma demanda de energia do processo); e a redução de etileno e o aumento das concentrações de metano e benzeno, por conseqüência do aumento do diferencial de pressão em 0,24

kgf/cm<sup>2</sup>. NIAEI *et al.* (2004), para nafta, e TOWFIGHI *et al.* (2006), para gases liquefeitos (etanos, propano e butano), também propuseram modelos para simular a evolução do forno ao longo da campanha, com conclusões semelhantes às de PLEHIERS *et al.* (1990). Os reatores avaliados apresentavam tubos com grandes diâmetros (de 128 a 152 mm) e comprimentos longos (em torno de 100 m), o que desfavorece a troca térmica e aumenta o tempo de residência.

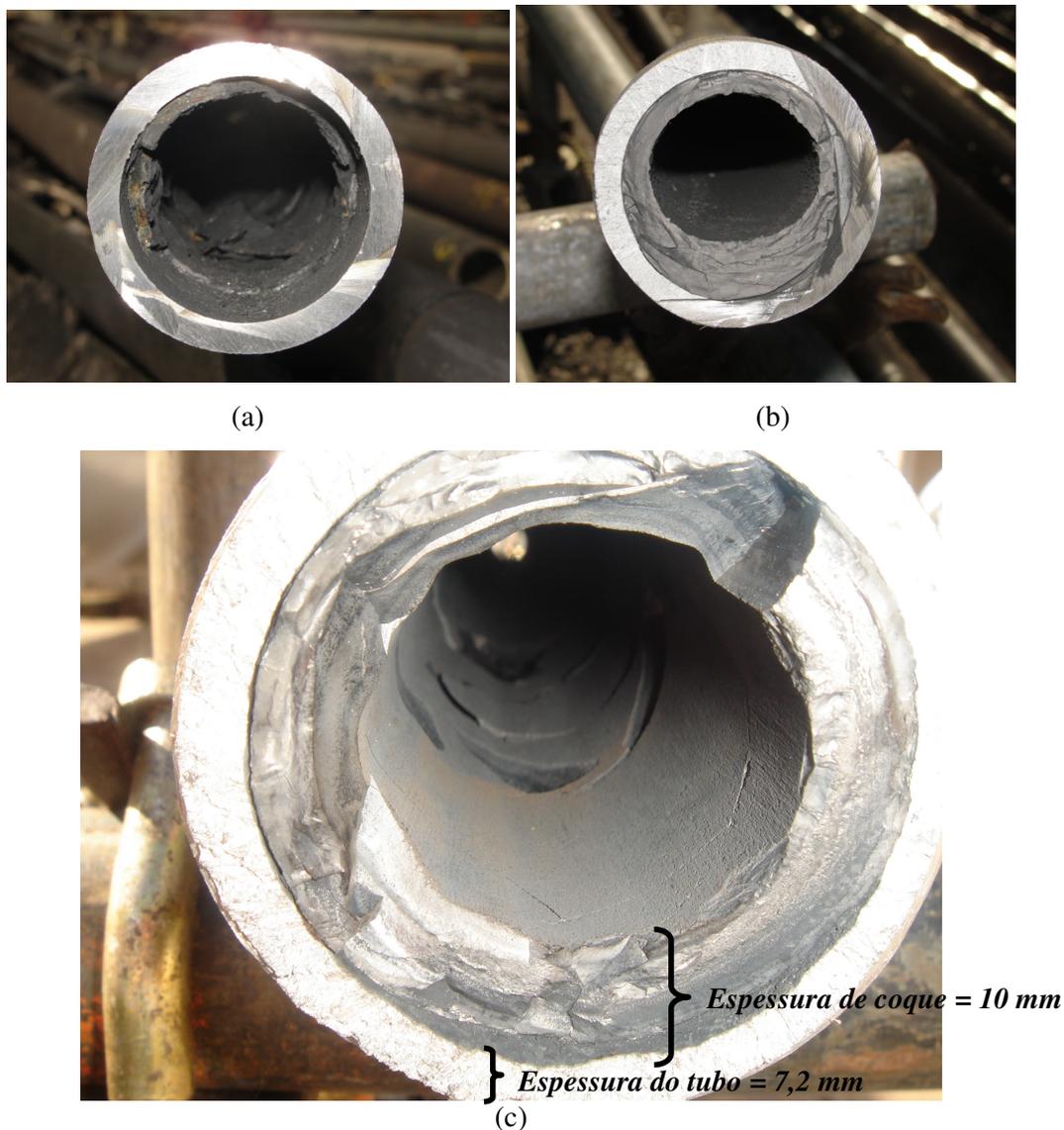
Em contraposição, HEYNDERICKX *et al.* (2006) verificaram, com a ajuda de modelos validados com dados industriais, que a diferença de temperatura entre o gás de processo em serpentinas e a superfície externa do coque não é desprezível. No entanto, o perfil de temperatura radial do coque, para espessuras de 2,5 mm, era da ordem de 1 °C. Concluiu-se então que a limitação ao transporte de calor induzida pelo coque era devida à região de fluxo laminar limítrofe entre o coque e o gás de processo (camada limite).

Nesta etapa do estudo, aplicou-se a técnica de reconciliação de dados ao processo com o intuito de identificar os impactos do coque sobre o desempenho de diferentes campanhas. Na literatura consultada, essa abordagem não foi encontrada, tratando-se de uma aplicação inédita e de grande relevância para a indústria petroquímica. A complexidade e as incertezas a respeito do tema são motivadores desta avaliação, além da presença do coque possivelmente influenciar na estratégia de otimização, etapa seguinte do trabalho de tese. As conclusões apresentadas devem ser avaliadas cuidadosamente antes de serem estendidas para os fornos com nafta, visto as diferentes características do coque oriundo da reação desta matéria-prima, e para os diferentes modelos de forno, cujos balanços de momento e de energia demonstrem restrições diferentes às encontradas neste estudo.

## **V.2. Características do Coque da Braskem**

Oportunamente, após uma falha de energia elétrica e colapso de mais de 100 tubos dos fornos de pirólise que processavam etano e propano separadamente, pode-se observar características físicas e químicas do coque formado no interior das serpentinas dos fornos industriais. Os dados levantados revelaram interessantes relações com o modelo do forno de pirólise proposto e com observações operacionais, além de corroborarem as principais observações disponíveis na literatura sobre a morfologia do coque. As amostras e observação foram realizadas tanto nos tubos ascendentes quanto

descendentes da serpentina do tipo U, com dois passes. Os fornos de pirólise apresentavam campanhas em torno de 30 dias e o diferencial de pressão estava em torno de 70% do diferencial de pressão limite de fim de campanha (em torno de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>).



**Figura V.1:** Coque em tubos descendente: (a) no 5° metro; (b) não uniformidade; (c) espessuras de até 10 mm (valor típico é de 8 mm).

A Figura V.1 e a Figura V.2 ilustram tubos descendentes e ascendentes da serpentina com coque depositado e mostram amostras de coque, utilizadas para as avaliações de morfologia e composição. Revela-se que o depósito de coque reduz significativamente a seção transversal de escoamento nos tubos ascendentes da serpentina e que esta deposição não ocorre de forma uniforme nos tubos. O coque no

forno de pirólise com propano tem na face interna uma camada fina de superfície rugosa e fosca. Após esta fina camada, o coque é mais brilhoso. O coque de etano é fosco em toda a sua extensão. Portanto, a morfologia do coque formado depende da carga processada mesmo quando os gases são leves.



(a)

(b)



(c)

**Figura V.2: Coque em tubos ascendentes em fornos de pirólise: (a) com propano; (b) com etano; (c) comparativo entre propano (esquerda) e etano (direita).**

Mediu-se a espessura do coque ao longo do comprimento de diversos tubos e o perfil está ilustrado em Figura V.3. Aparentemente, essa é a primeira vez, que se apresenta um perfil de coque para um reator industrial real. Nos primeiros 4 metros dos

tubos descendentes da serpentina, não se observa a presença de coque. A partir desse ponto, a espessura aumenta rapidamente até aproximadamente 10 mm, que representa uma redução de 63% da área transversal do tubo, mantendo-se neste valor até o final do tubo descendente. Nos tubos ascendentes, as espessuras encontradas alcançam 15 mm, o que representa redução de 38% da área transversal do escoamento.

O perfil de espessura do coque é muito semelhante ao perfil de temperatura mostrado no Capítulo III, Figura III.8 e Figura III.15. A Figura V.3 relaciona os perfis de espessura de coque com a temperatura e a concentração em porcentagem de etileno ao longo dos tubos, mostrando uma estreita relação entre eles. A deposição de coque no interior do tubo descendente é indesejável, pois causa elevada perda de carga, restringindo a campanha do forno. As elevadas temperaturas nos tubos descendentes e a alta concentração de etileno / olefinas promovem a formação do coque nesta região. Visto que os tubos descendentes são tubos de menor diâmetro, sujeitos às maiores perdas de carga, a formação de coque nesta região é indesejável, pois encurta os tempos de campanha dos fornos. Esta verificação aponta que o projeto da serpentina em questão, para as cargas propostas, não é adequado, quanto à formação de coque.

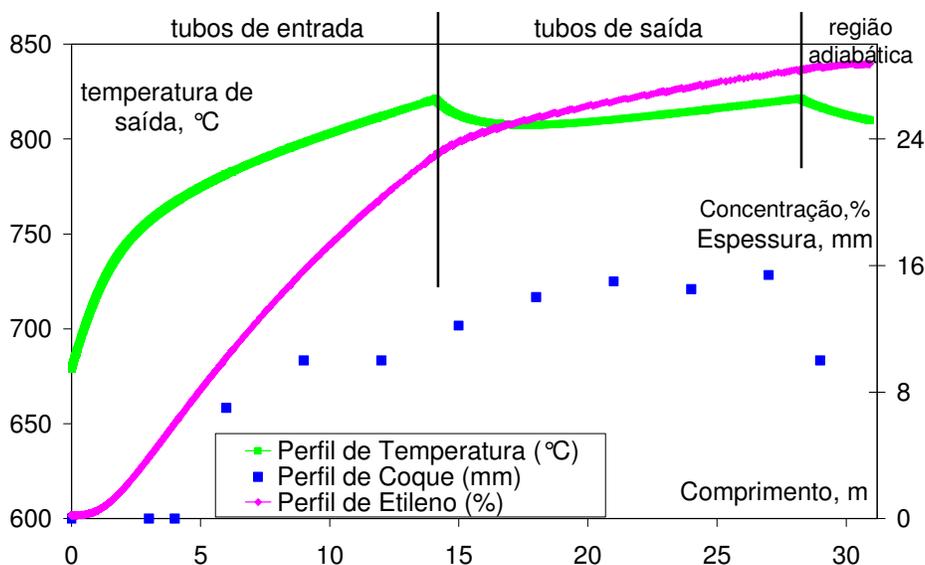


Figura V.3: Perfis de temperatura do reator, coque e concentração de etileno.

A despeito do estudo da influência do coque sobre o desempenho operacional do forno de pirólise, o coque coletado foi também analisado quanto à sua morfologia, verificando-se as formas citadas na literatura. Pós das superfícies das amostras foram

caracterizados por microscopia eletrônica de alta resolução com o microscópio eletrônico de varredura Fei Company Quanta 400, que emprega um canhão de emissão de campo conhecido como FEG-SEM, operando a 10-20 kV. Para a análise FEG-SEM, imagens de elétrons secundários (SE) foram obtidos no modo de alto vácuo.

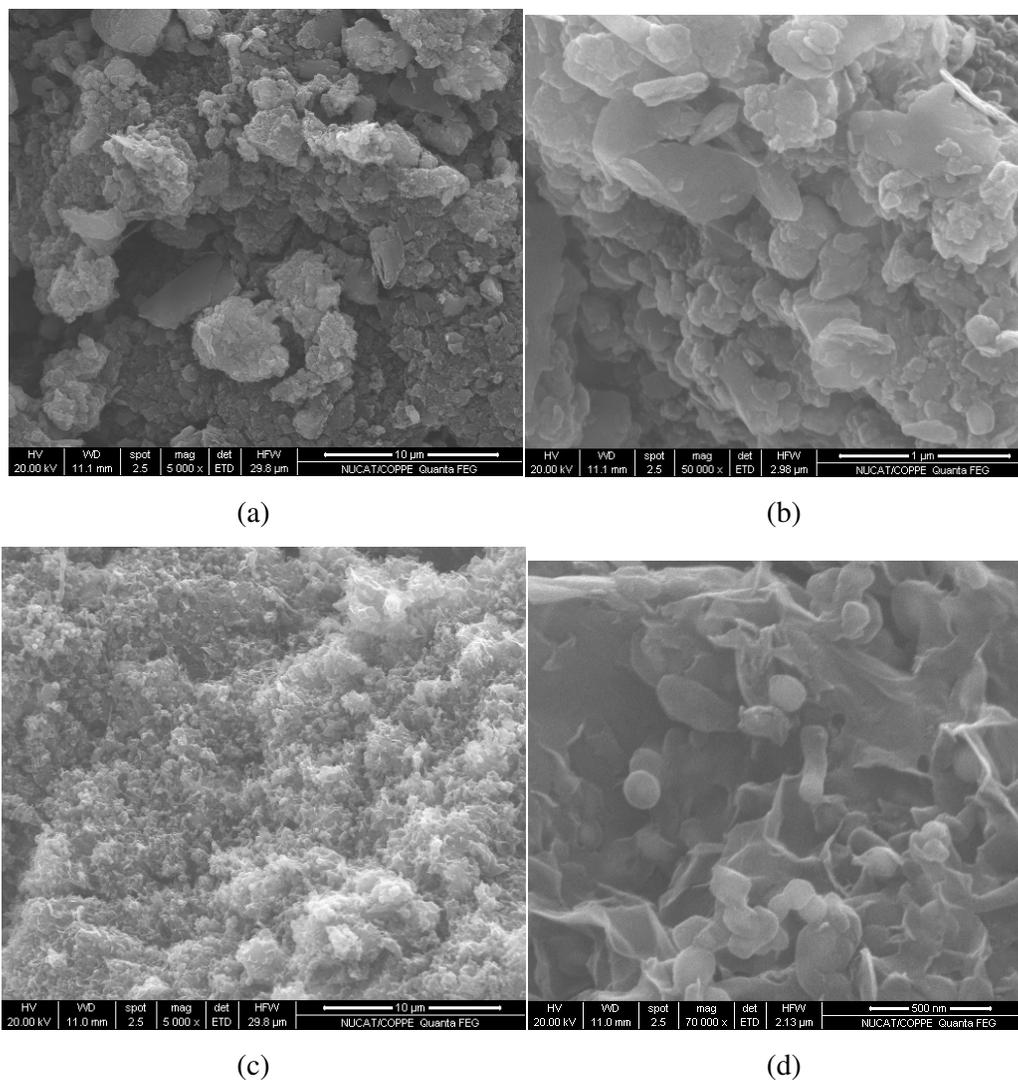
Os resultados do coque estão ilustrados na Figura V.4, na Figura V.5 e na Figura V.6. As amostras são do coque de propano da superfície em contato com o processo (Figura V.4), ao longo da espessura (Figura V.5) e da superfície em contato com o tubo (Figura V.6). Diversas regiões foram exploradas na mesma amostra, a fim de garantir a representatividade dos resultados. Para a amostra da superfície em contato com o processo, que compreende uma fina camada de coque fosco e rugoso, foram verificadas duas imagens distintas: Figura V.4a e Figura V.4b. Observam-se partículas soltas, amorfas, típicas do mecanismo pirolítico. Nas Figura V.4c e Figura V.4d, observam-se partículas esféricas e uma formação estruturada do tipo couve flor, típica do mecanismo por condensação. Na Figura V.5, observa-se uma estrutura mássica e uniforme, também fruto do mecanismo pirolítico. A Figura V.6 – referente à superfície do coque próxima ao tubo – revela uma formação filamentososa, porosa, típica do coque catalítico. E entre os filamentos, verificam-se partículas de coque do tipo pirolítico. Vale ressaltar que foi observada também a presença de filamentos, em pequena quantidade, em outras regiões do coque. Conclui-se, confirmando relatos da literatura, que diferentes mecanismos ocorrem simultaneamente para gerar o coque industrial.

### **V.3. Desempenho dos Fornos ao Longo das Campanhas**

Nas unidades industriais não é comum a utilização de ferramentas de análise multi-variada, o que torna difícil fazer avaliações rigorosas em problemas com um grande número de variáveis correlacionadas entre si. Devido às diversas perturbações às quais o processo está sujeito, é difícil observar como o desempenho de um forno evolui durante as campanhas apenas com avaliações uni-variadas.

O diferencial de pressão na serpentina e a temperatura de parede externa dos seus tubos (TMT) são as restrições medidas e monitoradas no forno de pirólise, que indicam o avanço da campanha. O primeiro é um limitante, pois é requerida a velocidade sônica em restrições a montante dos tubos das serpentinas, para distribuir de forma homogênea a vazão. À medida que aumenta o depósito de coque nos tubos da serpentina, aumenta a pressão nesta restrição e, por conseguinte, a densidade do gás,

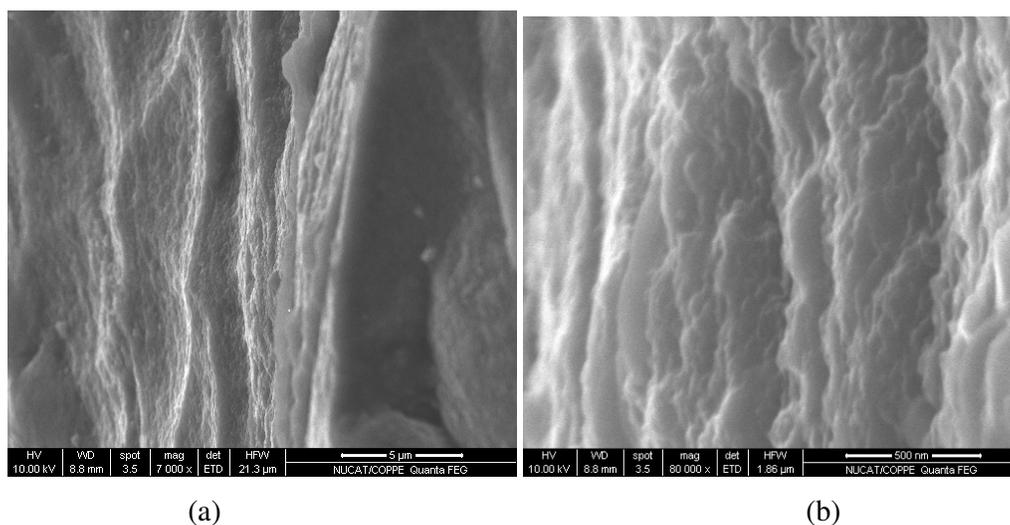
reduzindo-se a queda de pressão no elemento distribuidor e a velocidade do escoamento até um valor inferior ao sônico. A monitoração de TMT deve-se ao limite de temperatura do material das serpentinas.



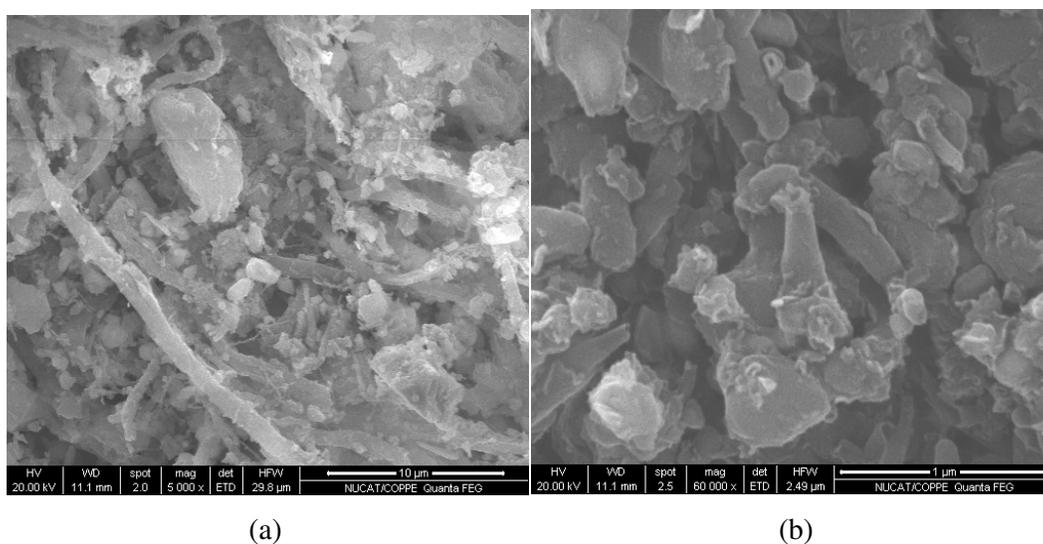
**Figura V.4: Imagem de SEM do coque do lado do processo (face interna). Região 1: (a) 5.000 x; (b) 50.000 x. Região 2: (c) 5.000x; (d) 70.000 x.**

A Figura V.7 ilustra a evolução da média do diferencial de pressão nas serpentinas dos fornos de pirólise da Braskem no período de 5 meses (Janeiro a Maio de 2009), compreendendo diversas campanhas. Observa-se, na maioria das campanhas, um comportamento padrão de evolução do diferencial de pressão. A dispersão encontrada deve-se às variações nas velocidades resultantes das alterações de vazão e temperatura nos fornos. Outros comportamentos são também observados, com destaque para a

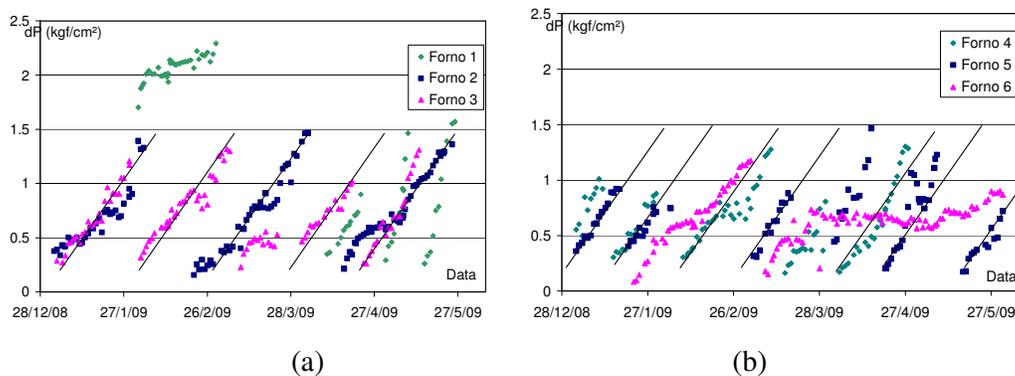
primeira campanha do forno 1 e as campanhas do forno 6. No caso do forno 1, as razões para tais diferenças foram relacionadas à combustão não homogênea, com chama incidindo sobre a superfície do reator. No caso do forno, o material da serpentina estava mais propício à formação do coque, por causa de alterações na camada de óxido de cromo. A Figura V.8 apresenta dados similares aos da Figura V.7, discriminados em relação à matéria-prima processada. Observa-se que não há diferenças significantes nas taxas de formação e depósito de coque para fornos que operam com propano e com etano.



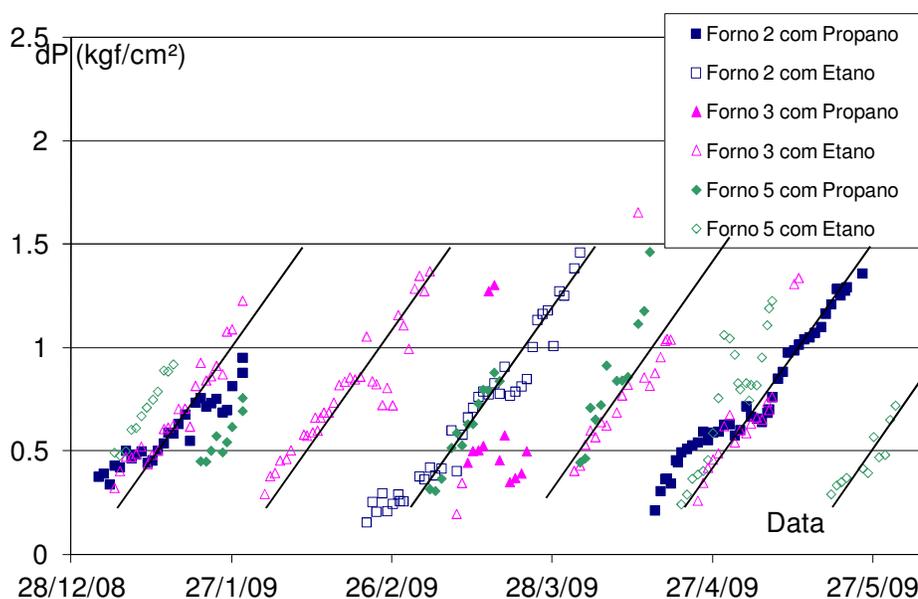
**Figura V.5: Imagem de SEM do coque ao longo de sua espessura: (a) 7.000 x; (b) 80.000 x.**



**Figura V.6: Imagem do SEM do coque do lado do tubo (face externa): (a) 5.000 x; (b) 60.000 x.**

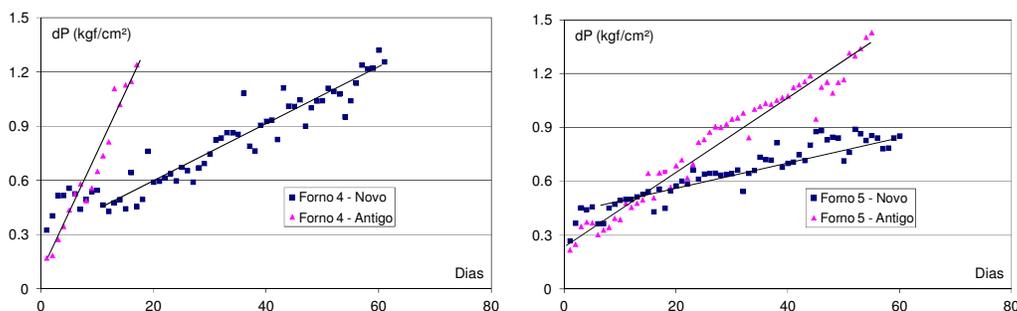


**Figura V.7: Dados industriais da evolução da perda de carga na serpentina nos fornos de pirólise 1, 2 e 3 (a) e 4, 5 e 6 (b).**



**Figura V.8: Dados industriais da evolução da perda de carga na serpentina no forno de pirólise discriminando carga de etano e carga de propano.**

A Figura V.9 ilustra diferentes evoluções do diferencial de pressão em fornos de pirólise distintos que operam em condições semelhantes, porém com serpentinas em início de vida útil (novo) e final de vida útil (antigo). Esta comparação foi realizada após a troca das serpentinas, o que garante um curto intervalo de tempo entre as amostragens, reduzindo a possibilidade de haver outras influências. As serpentinas novas apresentam menores taxas de formação e depósito de coque do que as serpentinas antigas, ratificando a importância dos esforços para estudos de novos materiais para construção de serpentina e desenvolvimento de produtos que formem uma película de contato inibidora com o fluido.



**Figura V.9: Evolução do diferencial de pressão em serpentinas novas e antigas.**

A tendência de variação linear do diferencial de pressão, para a maioria das campanhas, mostra que a taxa de depósito de coque é essencialmente constante ao longo da campanha. Para esta verificação, Eq. V.1 foi utilizada para descrever a relação do diferencial de pressão,  $\Delta P$ , com a redução área axial  $[A.(1-f(t))]^2$ . Foram consideradas funções lineares, quadráticas e cúbicas ( $f(t)$ ), para representar as reduções axiais de área dos tubos da serpentina (o que equivale à taxa de depósito de coque), impondo-se um ruído de 10% (simulando a precisão do instrumento). A Figura V.10 ilustra o diferencial de pressão em cada caso para o comprometimento de até 50% da área original e indica sempre um crescimento linear do  $\Delta P$ . A evolução do  $\Delta P$  no tempo só pôde ser aproximada a uma reta, para um comprometimento de até 40% da área original, para funções de redução de área lineares. Embora essa não seja uma evidência direta, ela parece indicar que a taxa de formação de coque é mesmo essencialmente constante no tempo.

$$\text{Eq. V.1 } \Delta P \approx \frac{1}{A^2 \cdot (1 - f(t))^2}$$

A Figura V.11 ilustra os valores de TMT dos fornos de pirólise ao longo do período analisado. O instrumento utilizado para esta medição é baseado na técnica de infravermelho e a coleta é realizada discreta e manualmente. Todos os tubos são medidos e apenas o maior valor é registrado. Os valores apresentados na Figura V.11, para cada forno, são as médias dos valores medidos em diferentes cotas do forno e nas diferentes serpentinas. É observado que não há uma tendência de aumento de TMT ao longo da campanha, como verificado para a perda de carga na Figura V.7 e na Figura

V.8, sugerindo que o coque formado não impacta na transferência de calor. Portanto, a condutividade do coque parece ser alta e a maior resistência para a troca de calor está presente no coeficiente de transferência de calor por convecção no interior dos tubos como já relatado na literatura (HEYNDERICKX *et al.*, 2006). Esta observação está em acordo com o tipo de coque encontrado no interior das serpentinas, citado e ilustrado anteriormente. As variações observadas no TMT estão fortemente relacionadas com a vazão processada nos fornos de pirólise e com a temperatura de saída.

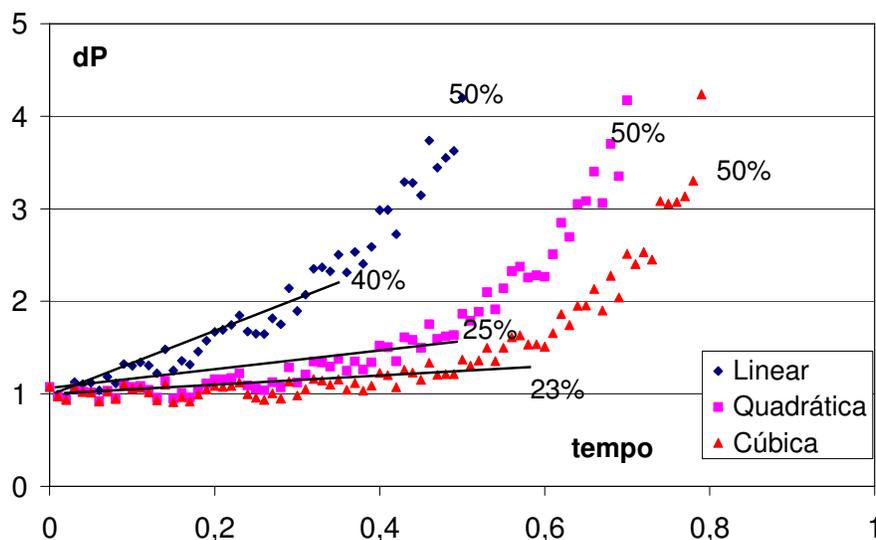
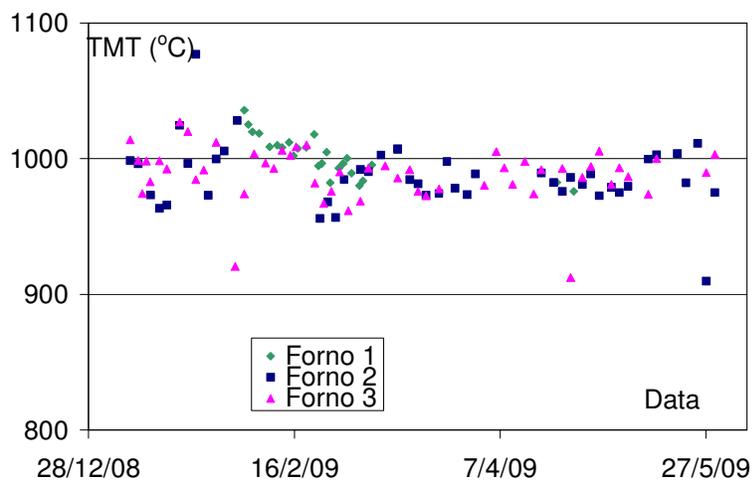


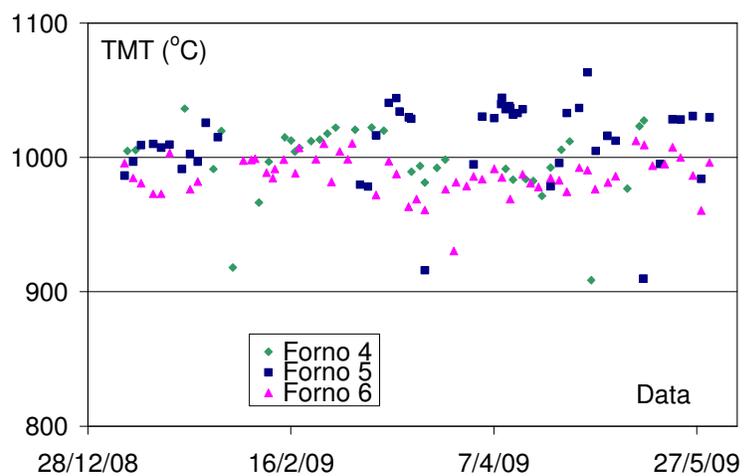
Figura V.10: Relação entre o diferencial de pressão e taxas de depósito de coque nas serpentinas.

Em função das observações apresentadas acima, poderia ser admitido, embora erroneamente, que o acompanhamento do TMT não é necessário. Obstruções totais ou parciais de um tubo, proporcionado pelo quebra e descolamento de coque ou incidência direta de chama, podem ocorrer, levando à redução ou cessação completa de fluxo e ao aumento das temperaturas interna e de parede do tubo (Figura V.12). As medições de TMT em diferentes regiões proporcionam uma boa informação sobre a distribuição de calor na câmara de combustão, útil para identificar problemas de desvio de chama em queimadores.

É possível afirmar, portanto, a partir da avaliação univariada dos dados industriais, que o coque formado ao longo dos tubos do reator de pirólise impacta mais significativamente o balanço de momento, enquanto o balanço de energia é pouco perturbado por esse fator, com exceção dos casos em que se observam restrições de fluxo.



(a)



(b)

**Figura V.11: Dados industriais da evolução da temperatura de parede da serpentina (TMT) no forno de pirólise.**



**Figura V.12: Serpentina incandescente, causada pela ausência de fluxo, e entupimento das serpentinas por acúmulo de coque.**

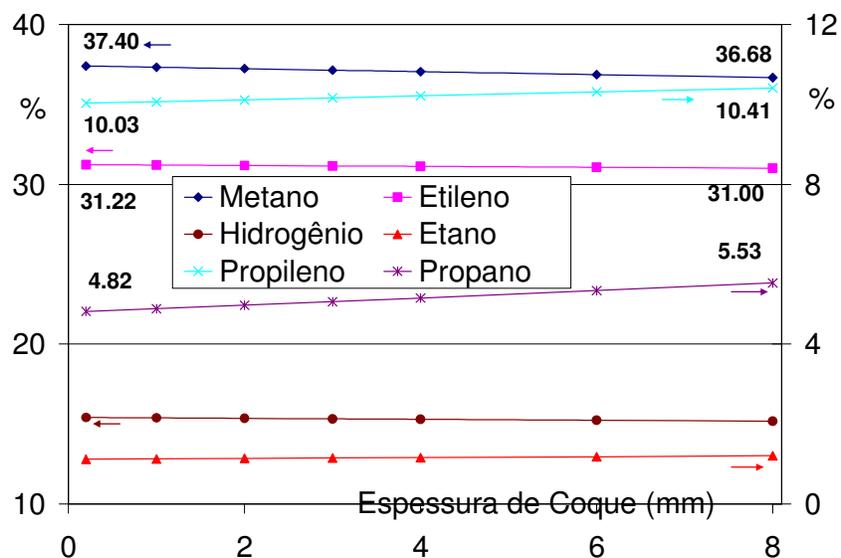
## V.4. Reconciliação de Dados na Identificação das Influências do Coque

De posse de um modelo, que descreve de forma satisfatória tanto a transferência de calor da câmara de combustão quanto as reações de pirólise no interior da serpentina (Cap. III), e de um procedimento de reconciliação de dados, amplamente discutido no Capítulo IV, foi possível realizar uma avaliação multivariada da influência do coque sobre a operação do forno. Esta abordagem não está limitada apenas à questão da transferência de calor, mas também aos efeitos da restrição da área de escoamento sobre o desempenho da reação de pirólise.

Primeiramente, é simulada a sensibilidade dos principais componentes (hidrogênio, metano, etileno, etano, propileno e propano) presentes na corrente efluente dos fornos à redução da seção transversal de escoamento e ao aumento do diferencial de pressão. Tais componentes são medidos em tempo real no processo industrial e representam 95% em massa do efluente do reator. Apesar da redução da seção transversal do escoamento e do aumento da pressão diferencial ocorrerem concomitantemente, essa avaliação será realizada separadamente. Nas simulações, é fixada a princípio a temperatura de saída e são observados tanto a composição do efluente do reator quanto, se relevante, o perfil de composições ao longo do reator. As reduções na espessura simuladas foram de 0,2 mm a 8 mm em raio nos tubos de entrada, a partir do 4º metro do tubo, e de 0,22 e 8,8 mm na tubulação de saída, igual em toda a extensão (ver Figura V.3). As reduções das seções axiais de escoamento, utilizando o fator de atrito para tubos lisos da equação de balanço de momento Eq. III.7, aumentaram o diferencial de pressão de 0,23 para 0,28, o que é insignificante se comparado aos valores industriais (Figura V.7 e Figura V.8).

A redução da área transversal de escoamento diminui o tempo de residência, pois o volume do reator torna-se menor. Observou-se nas simulações que, para ambas as matérias-primas consideradas, houve uma quantidade menor de reação (temperatura de saída constante); logo, um menor consumo de energia. Todavia, observou-se também um aumento na seletividade a etileno e propileno de 1,6%, para os fornos com propano, e 1,4%, para os fornos com etano. A Figura V.13 e a Figura V.14 mostram as concentrações dos componentes principais na saída do reator, com o propano e o etano, respectivamente, como matérias-primas. A exceção do etano, para o forno com etano, que apresentou diferenças de até 2%, as demais diferenças foram, em média, menores

do que 0,5%. Vale ressaltar que o etileno e o propileno, produtos de maior valor comercial, apresentaram diferenças máximas de 0,4%.



**Figura V.13: Sensibilidade da composição de saída em relação à espessura de coque para o forno com propano, calculada com o modelo.**

Para avaliar a influência do diferencial de pressão (de forma independente à área transversal de escoamento) sobre o desempenho da reação de pirólise no forno multiplicou-se o fator de atrito para tubo liso da equação de balanço de momento Eq. III.7 por valores que variaram de 1 a 5 em intervalos de 0,5. O intervalo do diferencial de pressão observado foi de 0,23 a 1 kgf/cm<sup>2</sup>. A Figura V.15 ilustra a sensibilidade da composição de saída em relação ao diferencial de pressão. Observou-se influência muito pequena, menor do que a causada pela redução da área transversal (tempo de residência), com diferenças de concentração entre o menor e o maior diferencial de pressão em torno de 0,1%. Apesar de a pressão ser uma variável importante em reações em fase gasosa, no presente modelo há pouca influência devido ao fato de que as reações são de primeira ordem. PLEHIERS *et al.* (1990) observaram, com auxílio de modelos, aumentos nas concentrações de metano e benzeno e diminuição na concentração de etileno, e atribuíram esse efeito ao aumento do perfil de pressão. Não foram encontrados na literatura dados industriais mostrando a influência da pressão sobre a reação de pirólise em fornos alimentados com gás nem estudos de simulação sobre o efeito do diferencial de pressão, isolado do tempo de residência.

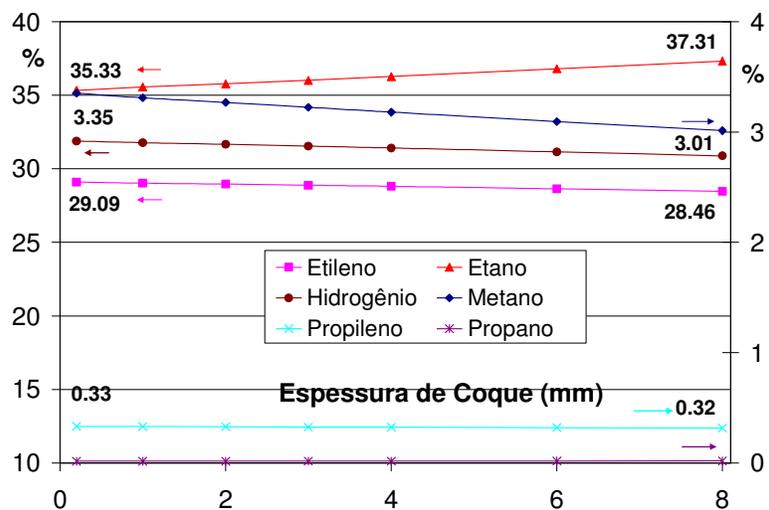


Figura V.14: Sensibilidade da composição de saída em relação à espessura de coque para o forno com etano.

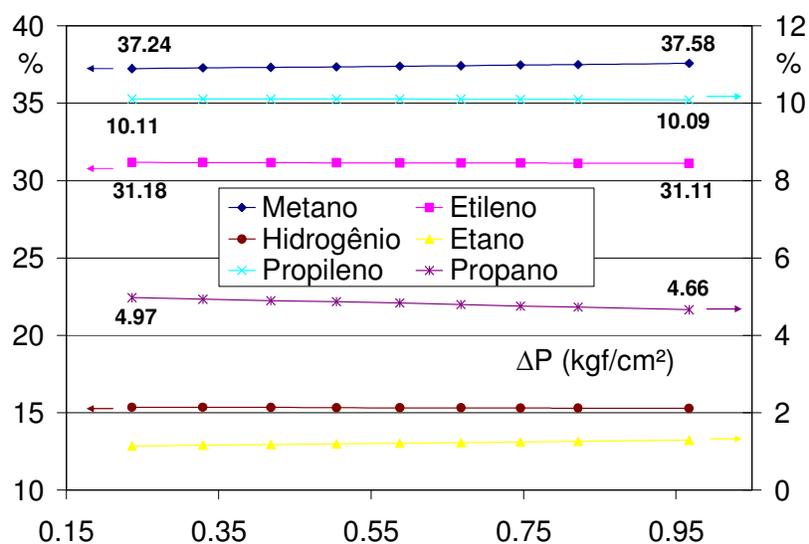


Figura V.15: Sensibilidade da composição de saída em relação ao diferencial de pressão.

Vale ressaltar que o modelo usado para analisar as sensibilidades não continha qualquer retroalimentação; ou seja, o etano e o propano não reagido não eram retroalimentados, retornando como matéria-prima para o forno. Em modelos com retroalimentação, a avaliação de sensibilidade resultaria em variações um pouco maiores do que as encontradas, por causa da redução da carga real da unidade. Para o atual propósito, o modelo deve ser analisado sem retroalimentação. No capítulo

seguinte, que tem como objetivo a determinação do ponto ótimo de operação, o modelo deve contemplar a retroalimentação.

As diferenças observadas na distribuição dos produtos são pequenas do ponto de vista percentual, mas não necessariamente do ponto de vista dos aspectos econômicos. Em um processo em escala industrial, as diferenças econômicas são significativas, ainda mais se considerada a diferença cumulativa em períodos longos de mês ou ano.

Para a reconciliação de dados, foi utilizado um número extenso de dados industriais obtidos de seis fornos de pirólise diferentes com uma mesma geometria, contemplando condições operacionais diferentes, para fornos alimentados com etano e com propano. Primeiramente, objetivou-se ratificar a baixa influência do coque sobre a transferência de calor entre a câmara e o reator, como descrito pela Eq. III.4. O termo a esquerda refere-se à transferência de calor do tubo para o fluido, enquanto os termos da direita se referem às transferências por convecção e radiação da câmara para o tubo.  $U_{camara}$  e  $U$  são, respectivamente, os coeficientes de transferência global de calor da câmara e do fluido, sendo que este último inclui as conduções do metal e do coque e a convecção do fluido. O parâmetro  $U$  será estimado, enquanto o  $U_{camara}$  é considerado constante.

$$\text{Eq. III.4} \quad U(T - T_{tubo}) = U_{camara}(T_{camara} - T_{tubo}) + \sigma(\epsilon_{camara}T_{camara}^4 - \epsilon_{tubo}T_{tubo}^4)$$

A Figura V.16 mostra uma síntese dos coeficientes de transferência de calor estimados, organizados por forno de pirólise e por campanhas. A primeira observação é a oscilação dos valores estimados em torno de um valor médio, não parecendo descrever uma função monotônica do tempo. Logo, variações na espessura do coque, que sabidamente ocorrem ao longo de uma campanha, não alteram o coeficiente global de troca térmica de forma significativa. Esta observação ratifica a avaliação feita anteriormente com o TMT e condiz com a morfologia do coque encontrado, que favorece a condutividade térmica. No entanto, essa observação contradiz a maior parte da literatura que versa sobre as influências do coque na operação. Não é objetivo desta tese determinar as razões pelas quais o coque do processo em questão é um bom condutor de energia, não afetando significativamente a transferência de calor. Contudo, uma hipótese que deve ser ratificada em estudos posteriores diz respeito à influência da geometria do escoamento sobre a distribuição de calor e a formação do coque. A

geometria do forno em questão ainda não foi retratada na literatura. As principais características do processo são o baixo tempo de residência e a alta velocidade do fluxo. As altas velocidades do escoamento podem exercer papel relevante sobre o processo de transferência de calor. Uma segunda observação é a semelhança dos resultados obtidos para os seis fornos. Os valores de  $U$  estão contidos no intervalo entre 100.000 e 250.000  $\text{cal}/\text{m}^2\text{h}\text{K}$ , a depender somente das condições de operação, mostrando que os mesmos podem ser considerados semelhantes para fins de futuras otimizações do processo.

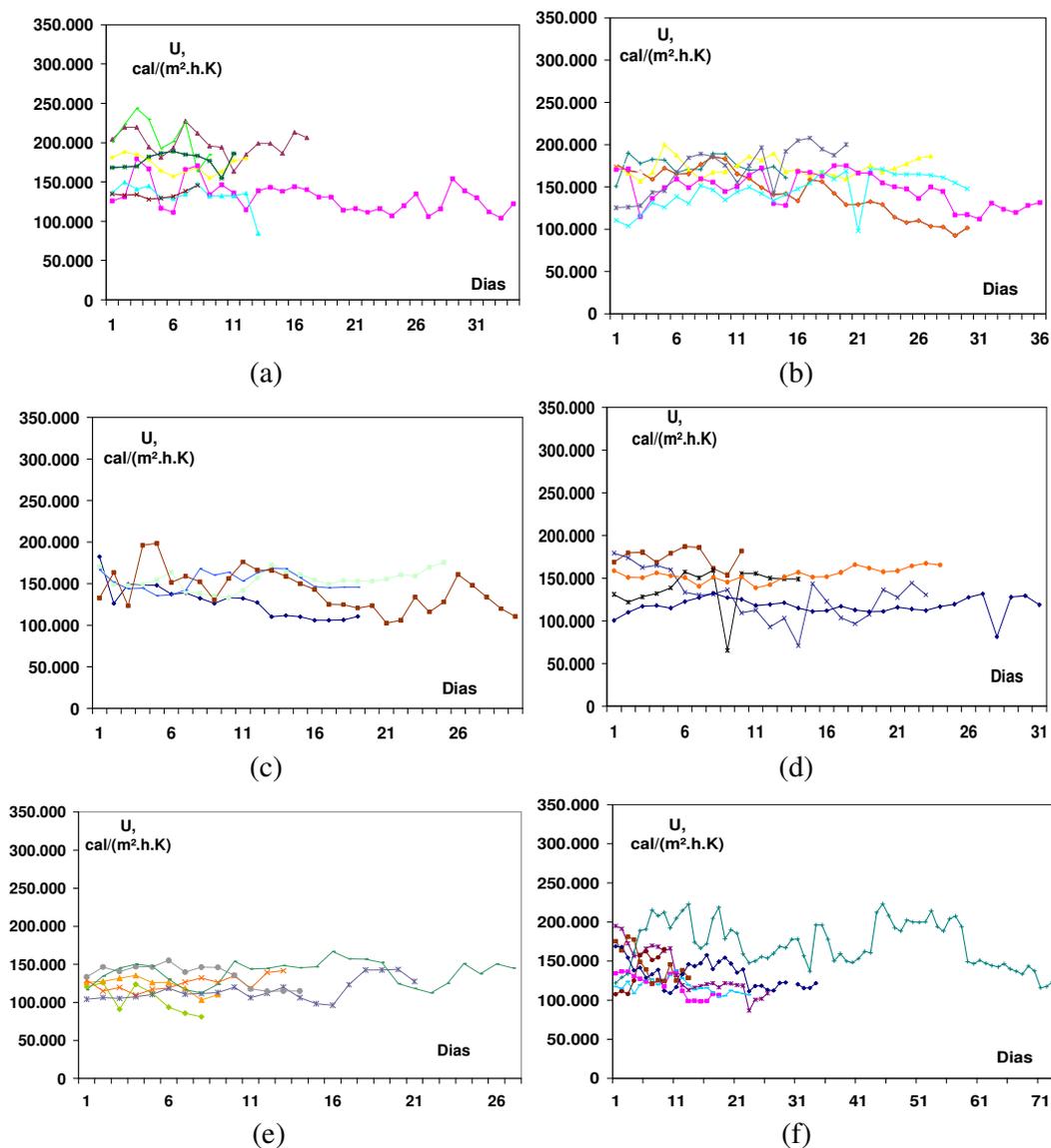
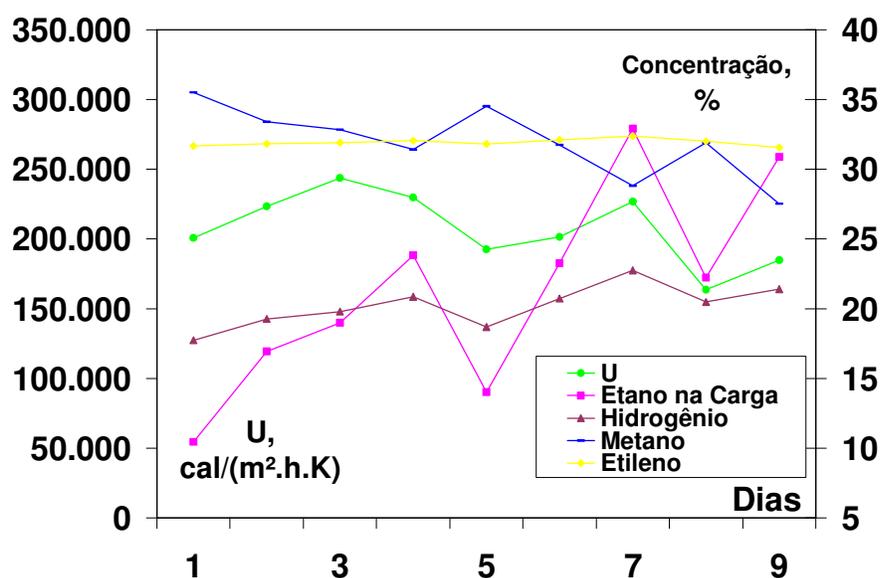


Figura V.16: Evolução do  $U$  nos fornos 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f).

As variações do  $U$  ao longo da campanha e entre campanhas e fornos na Figura V.16 podem ser explicadas pela influência das condições operacionais sobre o mecanismo de convecção do fluido no interior das serpentinas. A Figura V.17 ilustra oscilações do  $U$  em virtude de alterações na composição da carga, representada pela concentração de etano. Mesmo com as demais condições constantes do reator, como temperatura de saída e vazão de carga, a concentração ao longo do reator oscila, conforme ilustrado na Figura V.17 pelas concentrações de hidrogênio, metano e etileno efluente do reator. Neste caso, pode-se dizer que as perturbações operacionais têm efeitos mais significativos sobre o processo do que as influências relacionadas à espessura do coque e ao aumento no diferencial de pressão ao longo da serpentina devido às restrições no escoamento. Para ratificar esta hipótese, mudou-se o modelo, descrevendo o  $U$  em termos dos mecanismos de convecção e condução, e simulou-se o processo em diferentes condições de carga e temperaturas de saída, verificando-se que o termo convectivo é o preponderante no cômputo do  $U$  e significativamente sensível às variações. O diferencial de temperatura na zona de convecção correspondeu a 95% do diferencial de temperatura da seção transversal da serpentina, que incluem também as conduções no tubo e no coque.



**Figura V.17: Oscilação no  $U$  em virtude de mudanças nas condições de operação: variação de concentração de etano na carga de propano, com reflexos nas concentrações dos produtos hidrogênio, metano e etileno.**

Usando a ferramenta estatística de reconciliação de dados, foi avaliada a influência do teor de coque sobre a reação de pirólise, já citada como de difícil percepção e monitoramento. A espessura da camada de coque foi estimada com o valor de  $U$ , usando para tanto a composição do efluente da reação de pirólise. As reconciliações de dados foram realizadas com funções objetivo que consideravam todos os componentes disponíveis e considerando apenas o grau de conversão, apontado anteriormente como a variável mais sensível às variações de espessura do coque.

A Figura V.18 mostra uma espessura de coque constante ao longo da campanha do forno, não refletindo o comportamento real de aumento do diferencial de pressão, fruto da redução da área de escoamento (Figura V.7 e Figura V.8). Quando a espessura de coque e o  $U$  são estimados concomitantemente, os valores de  $U$  são deslocados para cima (com uma exceção) em relação à estimação apenas do  $U$ , indicando a forte correlação existente entre esses dois parâmetros. Conclui-se, portanto, que não há uma relação significativa entre a espessura e a distribuição de produtos e que a estimação dos dois parâmetros concomitantemente é desnecessária, visto a forte correlação existente. A função objetivo não apresenta uma tendência de elevação ou diminuição (Figura V.19) nos dois casos, ratificando esta conclusão. A Figura V.19 mostra ainda que o acréscimo da espessura de coque, como um parâmetro a ser ajustado, não altera para pior ou melhor o ajuste dos dados, podendo não ser considerado nas futuras reconciliações.

Para o propósito de identificar as variações na reação de pirólise com auxílio de uma ferramenta estatística, usando dados obtidos com diferentes espessuras de coque e diferenciais de pressão, que são variáveis alteradas lentamente ao longo de 30 a 60 dias – tempo médio de campanhas dos presentes fornos –, pode-se dizer que a sensibilidade do processo a estes parâmetros é pequena. Outras perturbações que ocorrem ao longo deste período têm certamente maior significância para a operação do processo. As observações obtidas nesse trabalho são compatíveis às obtidas por NIAEI *et al.* (2004), em que a precisão do modelo é menor do que as variações impostas pelas mudanças nos teores de coque.

Para os propósitos desta tese e para fins de otimização, o forno pode ser considerado, portanto, como um equipamento estático quanto ao seu desempenho. Desta forma, não há diferenças entre os fornos, vistos que estes têm a mesma geometria e os

diferentes estágios de deposição do coque não influenciam de forma significativa o processo ou não são identificáveis com as ferramentas propostas.

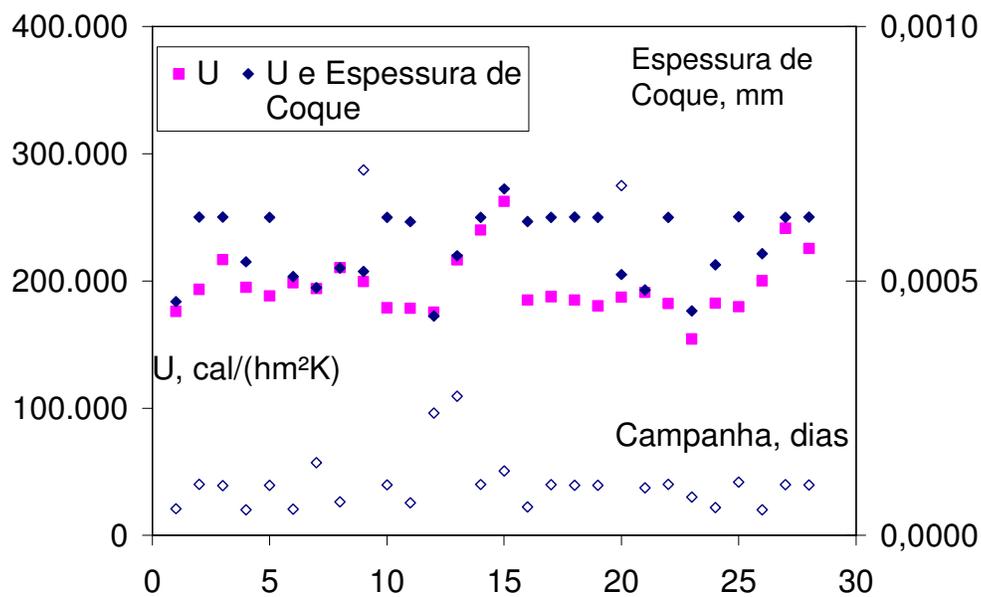


Figura V.18: Parâmetros resultantes das estimções do U e do par formado por U e espessura de coque.

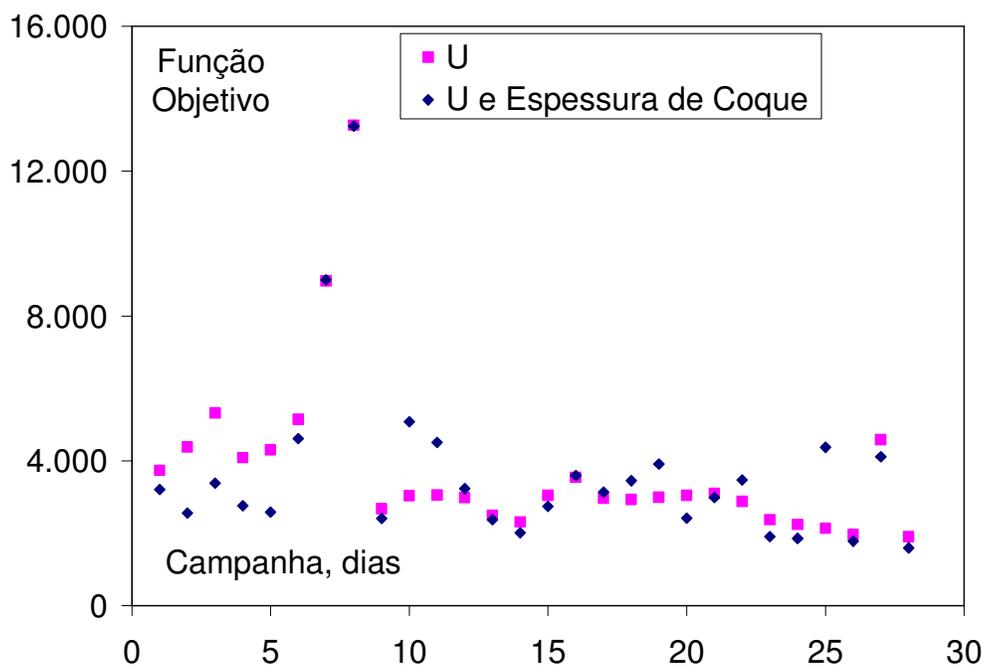


Figura V.19: Funções objetivas resultantes das estimções de U e do par formado por U e espessura de coque.

## V.5. Conclusão

Os fornos de pirólise têm sua operação interrompida pela formação de coque, o que requer a aplicação de procedimentos para a queima e reconstituição às condições originais. Apesar de ser determinante para o encerramento da operação, para o forno em estudo foi mostrado por simulações e técnica de reconciliação de dados que o coque não impacta de forma significativa o desempenho do forno de pirólise durante a campanha. As avaliações consideraram os efeitos da redução da área de escoamento, aumento do diferencial de pressão e o coeficiente global de transferência de calor. Visto que a natureza e a taxa de formação do coque se alteram em função das características do processo, deve-se ressaltar que a avaliação foi realizada para o forno com etano e propano, com baixo tempo de residência.

As futuras otimizações de processo devem considerar o caráter estacionário de desempenho do processo. As estratégias e definições devem ser simplificadas para considerar as condições econômicas de produtos e a indisponibilidade para realizar as regenerações.

## V.6. Referências Bibliográficas

- ALBRIGHT, L. F., MAREK, J. C., 1988a, “Analysis of Coke Produced in Ethylene Furnaces: Insights on Process Improvements”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 5, pp 751-755;
- ALBRIGHT, L. F., MAREK, J. C., 1988b, “Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 5, pp 755-759;
- BENUM, L., 2002, “Achieving Longer Runs at Nova Chemicals”, *AICHE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers’ Conference*, 91d, New Orleans, LA, USA, 10-14 March;
- BOZZANO, G., DENTE, M., FARAVELLI, T. RANZI, E., 2002, “Fouling Phenomena in Pyrolysis and Combustion Processes”, *Applied Thermal Engineering*, v. 22, pp 919-927;

- CAI, H., KRZYWICKI, A., OBALLA, M. C., 2002, "Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production", *Chemical Engineering and Processing*, v. 41, pp 199-214;
- DUNKLEMAN, J. J. e ALBRIGHT, L. F., 1976, *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, Capítulo 14, American Chemical Society, Washington DC, pp 241-273;
- HEYNDERICKX, G. J., SCHOOLS, E. M., MARIN, G. B., 2006, "Simulation of the Decoking of an Ethane Cracker with a Steam/air Mixture", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp 1779-1789;
- KARIMZADEH, R., HEMATIAN, A., OMIDKHAH, M. R., 2007, "The Effect of Coil Configuration on Run Length of Thermal Cracking Reactors", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, Article A118;
- KOPINKE, F. D., ZIMMERMANN, G., NOWAK, S., 1988, "On the Mechanism of Coke Formation in Steam Cracking Conclusions from Results Obtained by Tracer Experiments", *Carbon*, v. 56, n. 2, pp 117-124;
- KOPINKE, F., ZIMMERMANN, G., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F., 1993, "Relative Rates of Coke Formation from Hydrocarbons in Steam Cracking of Naphtha. 2. Paraffins, Naphthenes, Mono-, Di-, and Cycloolefins, and Acetylenes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 12, pp 56-61;
- MASOUMI, M. E., SADRAMELI, S. M., TOWFIGHI, J., NIAEI, A., 2006, "Simulation, Opyimization and Controlo f a Thermal Cracking Furnace", *Energy*, v. 31, pp 516-527;
- NIAEI, A., TOWFIGHI, J., SADRAMELI, S. M., KARIMZADEH, R., 2004, "The Combined Simulation of Heat Transfer and Pyrolysis Reactions in Industrial Cracking Furnaces", *Applied Thermal Engineering*, v. 24, pp 2251-2265;
- PLEHIERS, P. M., REYNIERS, G. C., FROMENT, G. F., 1990, "Simulation of Run Length of an Ethane Cracking Furnace", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 4, pp 636-641;
- RENJUN, Z., QIANGKUN, L., HUICAI, L., FENGHUI, N., 1987, "Investigation of Coke Deposition during the Pyrolysis of Hydrocarbon", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 12, pp 2528-2532;
- SUNDARAM, K. M., VAN DAMME, P. S., FROMENT, G. F., 1981, "Coke Deposition in the Thermal Cracking of Ethane", *AIChE Journal*, v. 27, n. 6, pp 946-951;

TOWFIGHI, J., NIAEI, A., KARIMZADEH, R., SAEDI, G., 2006, "Systematics and Modelling Representations of LPG Thermal cracking for olefin production", *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 1, pp 8-16.

## **Capítulo VI. Aplicação de Procedimentos de Otimização em Tempo Real na Unidade de Etileno da Braskem**

### **Resumo**

Neste capítulo é discutida a aplicação de procedimentos de otimização em tempo real (RTO) ao processo de produção de eteno da unidade industrial da Braskem. A técnica de otimização utilizada, motivada pela sua robustez, simplicidade e perfeito atendimento às necessidades do problema proposto, é do tipo estocástica e conhecida como Enxame de Partícula.

A estratégia adotada está baseada em observações do processo discutidas nos capítulos precedentes e na avaliação analítica do processo, sob o ponto de vista da otimização. A otimização é estacionária, com função objetivo que releva aspectos econômicos do processo produtivo. Além do modelo rigoroso do forno apresentado no Capítulo III, inequações relativas aos limites operacionais constituem as restrições do processo, caracterizando o problema como não linear com restrições.

Nos procedimentos de RTO foram utilizados dados reconciliados (em tempo real), o que teoricamente permite reduzir as distâncias entre o ótimo proposto é o ótimo verdadeiro do processo (desconhecido). Os resultados mostraram que a unidade industrial operava em condições subótimas e que as condições sugeridas pelos procedimentos permitiram ganhos reais para o processo. O outro resultado positivo foi o sucesso observado com a técnica de busca aleatória para resolução de procedimentos de RTO em uma aplicação industrial, ressaltando que o tempo característico de simulação permaneceu dentro dos limites requeridos pelo processo.

### **Palavras-chave**

Otimização, RTO, Etileno.

## VI.1. Introdução

A otimização é a terceira e última etapa de um projeto de otimização, que se inicia com a construção de modelos do processo e tem como etapa intermediária a reconciliação dos dados disponíveis. Os modelos do processo podem ser confeccionados para o uso tanto na fase de reconciliação quanto de otimização. Para fins didáticos, neste trabalho a etapa de confecção do modelo e a etapa de reconciliação de dados foram abordadas individualmente. A etapa de otimização, objetivo deste capítulo, encerra o projeto e a apresentação deste trabalho. Faz-se aqui alusão e uso dos códigos de programação já desenvolvidos (Capítulo III: os modelos do processo; e Capítulo IV: a reconciliação de dados).

O problema de RTO, como mencionado no Capítulo II (Eq. II.1), pode ser descrito matematicamente na forma:

$$\begin{aligned} & \min f(\bar{z}, \bar{\theta}) \\ & \text{sujeito a:} \\ & \quad h(\bar{z}, \bar{\theta}) = 0 \\ & \quad g(\bar{z}, \bar{\theta}) \leq 0 \end{aligned}$$

Os métodos numéricos disponíveis para solução do problema proposto podem ser determinísticos ou estocásticos. Os primeiros, enquadrados genericamente na denominação de otimização local, são quase sempre baseados na técnica do gradiente e, geralmente, fazem uso de algum tipo de aproximação da função objetivo e das restrições originais, para permitir a obtenção de soluções analíticas de forma recursiva. Os métodos estocásticos, ao contrário dos anteriores, são chamados de otimizadores globais (embora de fato não garantam a obtenção do ótimo global) e incorporam em sua estratégia de busca elementos estocásticos para escapar de ótimos locais, caracterizando-se pelo não contínuo decréscimo da função objetivo a cada iteração. Entre os métodos determinísticos (por exemplo, Gradiente Reduzido Generalizado e Funções de Penalidade) o mais utilizado e citado na literatura é o método programação seqüencial quadrática (SQP) (BIEGLER e GROSSMANN, 2004; NG *et al.*, 2002; PIERUCCI *et al.*, 1996; EDGAR e HIMMELBLAU, 1988). Entre os métodos estocásticos estão as técnicas do algoritmo genético (GA), recozimento simulado (SA) e

Exame de Partícula (PSO), dentre outros (SCHWAAB, 2005). As funções objetivo com ótimos locais ou funções objetivos e ou restrições que exibam patamares e comportamentos assintótico representam um problema para os métodos determinísticos (SCHWAAB *et al.*, 2008). Nesses casos, é possível que os gradientes sejam muito pequenos, levando a problemas de convergência. Problemas similares ocorrem quando existem descontinuidades ou variações abruptas da função objetivo e das restrições em certos domínios do espaço de busca. Esses problemas são facilmente evitados quando se usam algoritmos estocásticos, que não dependem do cálculo das derivadas. Os métodos estocásticos, apesar de serem mais robustos, requerem usualmente grande esforço computacional. Vale ressaltar que não há um único método que possa ser aplicado eficientemente a todos os problemas (SECCHI, 2001). Boas revisões sobre métodos e estratégias de otimização são escritas por EDGAR e HIMMELBLAU (1988), BIEGLER e GROSSMANN (2004) e GROSSMANN e BIEGLER (2004).

A revisão bibliográfica apresentada no Capítulo II revelou o estágio atual, as tendências e o grau de difusão do conhecimento a respeito das aplicações de técnicas de otimização em tempo real em unidades industriais de etileno. Apesar do extenso número de aplicações, a literatura sobre o assunto em geral abrange apenas informações de ganhos de produção, ganhos financeiros e questões operacionais relacionadas à implementação. Aspectos da otimização, tais como a avaliação das incertezas do modelo, limitação da técnica de otimização (menção unicamente do SQP, para a otimização RTO), imprecisão ou ausência de dados e, ainda, detalhes das condições ótimas do processo encontradas, não são mencionados.

A técnica de otimização em tempo real utilizada neste trabalho é a técnica PSO, que é estocástica e baseada na simulação de modelos sociais simplificados, tal como de um bando de pássaros (KENNEDY e EBERHART, 1995). A escolha de uma técnica estocástica deveu-se ao fato de estas minimizarem os riscos de detecção de mínimos locais e estarem menos sujeitas a problemas de convergência, bastante comuns quando são usadas técnicas baseadas em aproximação quadrática das funções objetivo e restrições, na presença de um número elevado de variáveis de decisão e ou de modelos complexos e não lineares do processo (PRATA *et al.*, 2009; PIERUCCI *et al.*, 1996). Outras vantagens destas técnicas são a simplicidade e robustez, apropriadas para o meio industrial, e a determinação da região de confiança real dos parâmetros estimados, muitas vezes diferentes da forma de hiper-elipse admitida para problemas com a distribuição de probabilidades normal dos desvios experimentais (SCHWAAB e

PINTO, 2007; SCHWAAB *et al.*, 2008). A implementação da técnica PSO foi baseada em SCHWAAB (2005), que demonstrou que esta técnica requer menor esforço computacional, quando comparada com as técnicas do algoritmo genético e recozimento simulado. LIU *et al.* (2010) ratificam as vantagens do PSO sobre outras técnicas estocásticas, já observadas por SCHWAAB (2005). Na literatura consultada, não há referências de aplicações de técnicas estocásticas para o processo industrial de produção de etileno nem para a resolução de problemas de otimização robusta em tempo real. Todavia, PRATA *et al.* (2008b) avaliaram de forma extremamente encorajadora o uso de algoritmos estocásticos para a resolução de problemas de reconciliação de dados em tempo real.

A abordagem de otimização de processo, diferentemente do problema de reconciliação de dados, deve considerar não apenas o processo em questão, mas abranger a relação deste com os sistemas adjacentes. Como os resultados dos procedimentos de otimização são, quase sempre, novas condições operacionais, deve-se assegurar que a condição ótima encontrada é viável e pode ser implementada no ambiente real.

## **VI.2. Formulação Matemática do Problema de Otimização**

A formulação do problema de otimização está baseada no correto entendimento e interpretação dos objetivos do processo, assim como na natureza de suas restrições. Os estudos preliminares e avaliações analíticas do processo, abordando os temas abaixo, delinearão o problema de otimização.

### *Desempenho do forno de pirólise ao longo da sua campanha*

Apesar de a literatura consultada descrever o forno de pirólise como um processo dinâmico ao longo da campanha operacional, acarretadas pelo acúmulo de coque, situação contrária foi demonstrada no Capítulo V. A taxa de transferência de calor e o perfil dos produtos efluentes do forno foram avaliados frente à formação do coque ao longo do tempo de operação, mostrando-se que a sensibilidade das respostas a essa perturbação pode ser negligenciada. Desta forma, para fins de otimização, o problema pode ser definido como estacionário; ou seja, a otimização pode ser apenas a condição presente. Outra conclusão que pode parecer óbvia, mas que é importante

ressaltar, diz respeito ao fato dos fornos de pirólise serem iguais, simplificando as ponderações relacionadas à distribuição de carga entre os diferentes fornos.

Mesmo considerando estacionários os fornos de pirólise, as condições operacionais podem ter influência no tempo de operação (campanha do forno). MASOUMI *et al.* (2006) estimaram a temperatura ótima em um forno de nafta, tendo como função objetivo a receita do etileno e a perda de oportunidade, devida à realização do procedimento de decoque. No modelo utilizado por MASOUMI *et al.* (2006), a taxa de depósito de coque aumentou 4 vezes (de 0,004 para 0,016 g/m) no intervalo de temperatura de 830 a 900°C. Na avaliação realizada no Capítulo V, não foram observadas tais relações, mas é ilustrada a influência do material do reator. Caso fossem verificadas as observações apresentadas por MASOUMI *et al.* (2006), estas poderiam ser descritas matematicamente pelas Eq. VI.1. Contudo, diante das dúvidas que ainda permeiam este tema, esta abordagem não será implementada nesta tese e segue como sugestão para trabalhos futuros.

$$\text{Eq. VI.1} \quad f' = \left( \frac{t(r_{\text{coque}})}{t(r_{\text{coque}}) + t_{\text{decoque}}} \right) \cdot f$$

em que  $f$  representa a função objetivo,  $t_{\text{decoque}}$  é o tempo em decoque e  $t$  é o tempo em operação, que é uma função da taxa de formação de coque,  $r_{\text{coque}}$ .

Os custos associados aos fornos de pirólise são a parte mais significativa de um processo de produção de etileno

O objetivo da otimização é a maximização do ganho financeiro operacional. A seção dos fornos no processo de produção de etileno, como citado no Capítulo II, é a responsável pela transformação das matérias-primas em produtos e por 90% dos custos de todo o processo de produção. O melhor aproveitamento das matérias-primas e os custos associados aos fornos de pirólise são, portanto, as condições determinantes para maximizar o ganho financeiro do processo de produção do etileno.

O problema de programação de produção não será abordado

A utilização de um número menor ou maior de fornos de pirólise em operação, decidindo também pela melhor utilização dos volumes disponíveis nos estoques,

constitui um tema relevante, que interessa ao processo em questão. Os problemas deste tipo envolvem a otimização de variáveis discretas e contínuas e são conhecidos como programação não linear inteira mista (MINLP), conforme descrito no Capítulo II. A técnica PSO utilizada nesta tese é uma técnica estocástica, que não é estritamente aleatória como a técnica de Monte Carlo, e restringe e direciona a busca por meio de uma regra ou lógica de atualização da janela de busca. Esta característica permite reduzir o número de interações necessárias para determinar o ponto ótimo, mas restringe o uso em problemas do MINLP. YIQING *et al.* (2007) propuseram uma modificação do algoritmo PSO, para adequá-lo a problemas do tipo NLP/MINLP. Uma alternativa, visto o pequeno número de variáveis discretas envolvidas (adição e subtração de um único forno de pirólise), é a repetição do procedimento de RTO para os diferentes números de fornos de pirólise em operação. Este tema, apesar de interessante, não será abordado na tese, ficando como recomendação de trabalhos futuros.

*A condição ótima da câmara de combustão é admitida como aquela em que o excesso de oxigênio é em torno de 2%*

A otimização não contempla a modelagem da câmara de combustão. O ponto ótimo da câmara de combustão deve ser o de mínimo consumo de combustível, satisfazendo a condição de transferência de calor para a reação de pirólise. Para tanto, a adição de ar deve se aproximar da relação estequiométrica da reação de combustão. O excesso de ar ou a concentração de oxigênio na câmara de combustão poderia ser utilizado como variável de decisão. Entretanto, ao se aproximar do limite de 2%, aparecem problemas de instabilidade de chama e combustão incompleta indesejáveis para o processo. As condições mínimas reais variam pela composição do combustível e não podem ser medidas com a instrumentação instalada no processo industrial em questão. O valor utilizado como mínimo excesso de oxigênio é de 2%, o que garante uma chama estável e uma combustão completa (nível de monóxido de carbono próximo a zero). Frisa-se que a otimização da operação da câmara de combustão não é escopo deste trabalho, mas que testes devem ser recomendados para identificar as condições mínimas de ar para a combustão, visto o grande potencial de retorno financeiro envolvido.

Para a formulação matemática do problema, o conjunto de considerações apresentado acima significa que o modelo do processo é o modelo da reação de

craqueamento. A modelagem da câmara de combustão, utilizada na reconciliação de dados, não será utilizada nos procedimentos de otimização.

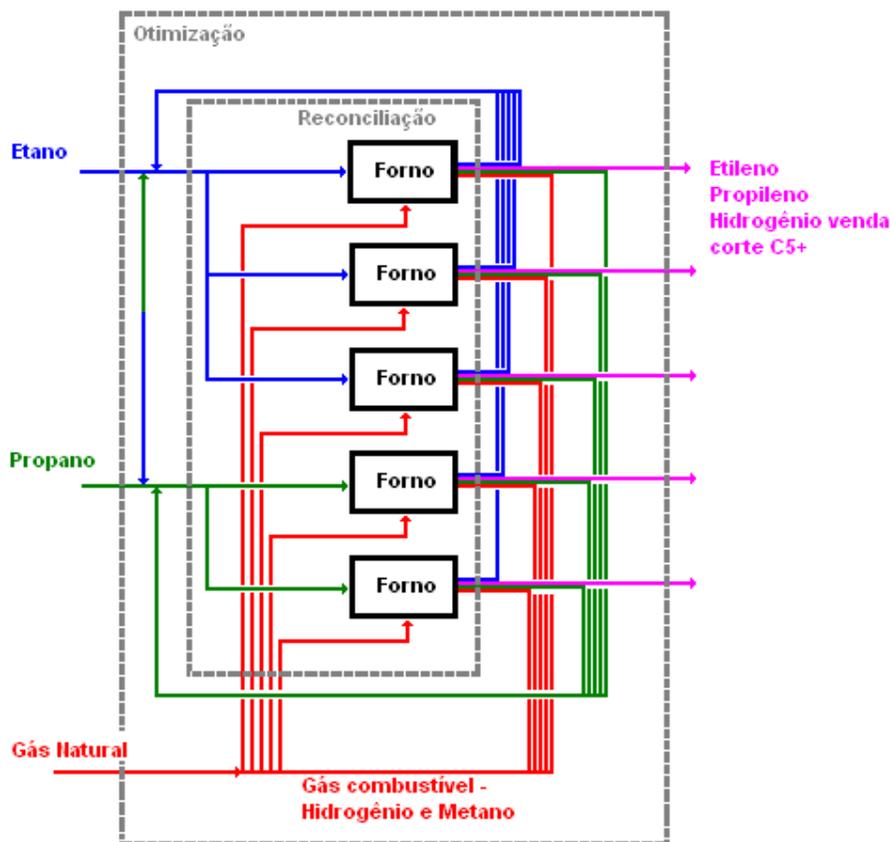


Figura VI.1: Abrangência da otimização do processo de etileno.

### Abrangência

A Figura VI.1 ilustra o processo de produção do etileno à luz da otimização. Pode-se observar que, nesta abordagem, a abrangência do limite de controle é maior do que na etapa de reconciliação de dados. No modelo, aparecem retroalimentações ou reciclos, que aumentam a complexidade e o tempo característico do procedimento de RTO. O reciclo, por exemplo, é função das condições operacionais, ao mesmo tempo em que compõe as condições de entrada do modelo.

Apesar da instalação da Braskem contemplar 6 fornos de pirólise, no máximo 5 e no mínimo 3 deles operam simultaneamente, processando a matéria-prima. Os demais fornos encontram-se em procedimento de regeneração, parados ou com fluxo de vapor para manter a temperatura próxima de condição operacional.

### VI.2.1. Função Objetivo

A função objetivo ( $f$ ) é uma função econômica, descrita pela subtração entre receitas e despesas. As receitas são obtidas pelas correntes de saída do processo, denominadas produtos (Eq. VI.2). As despesas são as matérias-primas e a energia utilizada na reação de pirólise (reação endotérmica). Os preços unitários de cada item são os praticados comercialmente, variantes no tempo, baseados em cláusulas contratuais e oscilações mercadológicas. Os valores reais não serão apresentados no trabalho por razões de sigilo comercial.

$$\text{Eq. VI.2} \quad \max \left\{ f = \sum \text{Receitas} - \sum \text{Despesas} \right\},$$

Os componentes efluentes da reação de pirólise foram agrupados, para corresponder às correntes do processo industrial real, e valoradas como tais. Os componentes que constituem os produtos, os reciclados e os gases combustíveis estão descritos na Tabela VI.1. Vale ressaltar que é prevista, no processo de produção de etileno em questão, a hidrogenação dos dienos e dos alcinos.

Tabela VI.1: Correntes e componentes do processo de etileno

Classificação	Corrente	Componentes
Produto	Etileno	$C_2H_4$ e $C_2H_2$
	Propileno	$C_3H_6$ e $C_3H_4$
	Hidrogênio	$H_2$
	Corte C5+	$C_5H_{10}$ , $C_5H_{12}$ , $C_6H_{10}$ , $C_6H_{12}$ , $C_7H_{12}$ , $C_8H_{12}$ , $C_8H_{14}$
Reciclo	Etano	$C_2H_6$
	Propano	$C_3H_8$
	Butano	$C_4H_{10}$ , 1- $C_4H_8$ , 2- $C_4H_8$ , i- $C_4H_8$ e $C_4H_6$
Gás combustível	Metano	$CH_4$

### VI.2.2. Modelo

Como citado anteriormente, a proposta de otimização abrange somente a reação de pirólise, não sendo necessárias as equações referentes à câmara de combustão. A

descrição matemática do processo de reação de pirólise foi apresentada no Capítulo III, pelas equações Eq. III.1 a Eq. III.13, incluindo as equações Eq. III.5 a Eq. III.7, relativas ao cálculo do coeficiente global de transferência de calor  $U$ . Para os procedimentos de reconciliação, foram utilizadas as equações Eq. III.1 a Eq. III.15, também do Capítulo III, sendo o coeficiente global de transferência de calor  $U$  calculado como na otimização.

Foi acrescida ao modelo a equação linear Eq. VI.3, que relaciona o acréscimo de consumo de energia da seção de recuperação com o aumento da vazão de reciclo de etano. A redução da temperatura de saída dos fornos com etano de cada 15°C, para cada 15 t/h de etano fresco, cresce em 600 kg o consumo de gás combustível (metano).

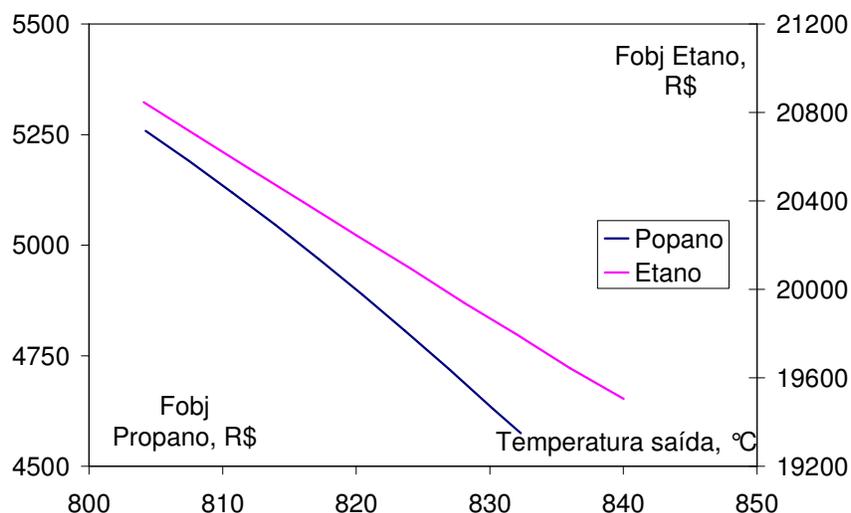
$$\text{Eq. VI.3} \quad \Delta \text{Energia (R\$)} = \text{Etano fresco} \cdot (835 - \text{COT}) \cdot 2,667 \cdot \text{Preço do Metano}$$

### VI.2.3. *Definição das Variáveis de Decisão de Otimização*

As variáveis do modelo são vazões, temperaturas e composições na corrente de entrada dos fornos de pirólise, temperaturas de saída (carga térmica para os fornos), percentual de saturação das correntes de entrada dos fornos de pirólise e pressões no efluente dos fornos de pirólise. Dentre elas, as variáveis de decisão do procedimento de otimização são a temperatura de saída, o percentual de saturação e a composição na corrente de entrada dos fornos, visto a flexibilidade de misturar a corrente de etano no propano e vice-versa.

A temperatura de saída é a principal variável de decisão do procedimento de otimização. A relação da temperatura de saída com a função objetivo é ilustrada na Figura VI.2. Para ambas as matérias-primas, a redução desta temperatura aumenta a função objetivo monotonicamente numa relação praticamente linear. Desta forma, a condição ótima será sempre a interseção da função objetivo com uma restrição. Quanto menor a temperatura, maior é a vazão das correntes de reciclo. Logo, a vazão de entrada (máxima) do forno é uma provável restrição ativa. Foi verificada a relação da função objetivo com a temperatura de saída para diferentes cenários de preços de produtos, matéria-prima e do gás natural, e não foram observadas alterações significativas nas formas das curvas apresentadas na Figura VI.2 (apenas nos valores da função objetivo e inclinação de curva). Quando o procedimento de otimização é aplicado para um conjunto de fornos que processam ambas as matérias-primas, é esperado que o ganho

proporcionado pela redução da temperatura de saída em uma das matérias-primas se sobreponha a outra, conforme será visto a seguir.

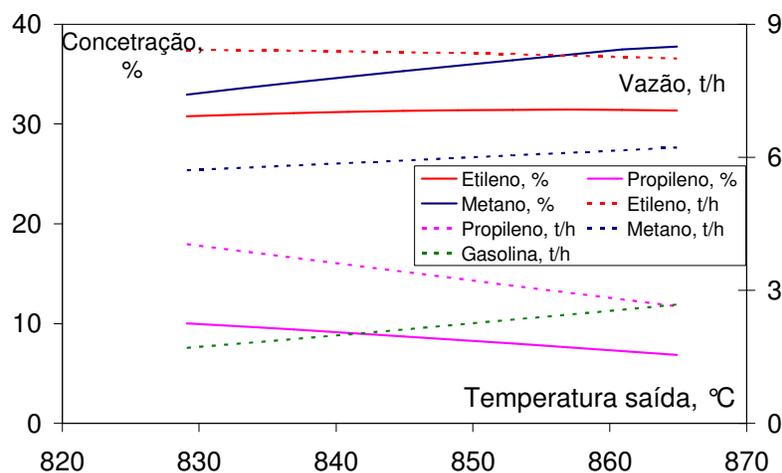


**Figura VI.2: Sensibilidade da função objetivo em relação à temperatura de saída.**

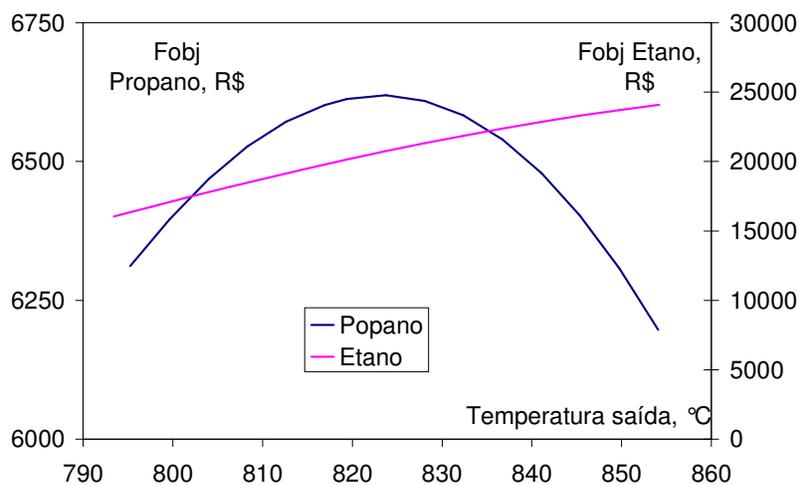
Na Figura VI.3 observa-se que as concentrações de etileno nos fornos de propano aumentam com o aumento da temperatura de saída no intervalo de 830°C à 860°C. Como este é o produto de maior valor, poder-se-ia induzir a acreditar que a curva característica da função objetivo seria crescente com a temperatura ou, pelo menos, uma parábola com um ponto de máximo em 860°C. Esta conclusão mostra-se equivocada, conforme ilustra a Figura VI.2, discutida no parágrafo anterior. A razão é facilmente evidenciada, observando-se que as quantidades dos produtos diminuem para os produtos de maior valor agregado (etileno e propileno) e aumentam para os de menor valor agregado (metano e gasolina) (Figura VI.3).

A relação da função objetivo com a temperatura de saída é significativamente diferente, quando se considera como volume de controle da otimização apenas o forno de pirólise (ver Figura VI.4 e comparar com a Figura VI.2). Nesta abrangência, utilizada para os procedimentos de reconciliação de dados, a carga para os fornos é fixa e conhecida (igual ao valor medido) e as diferentes condições do efluente do forno não retro-alimentam o processo (reciclos de etano, propano e n-butano). Caso a otimização fosse realizada com esta abrangência, os pontos ótimos estariam na direção diametralmente oposta, para o forno com etano, e no ponto de máximo da função objetivo em forma de parábola, para o forno com propano. O cuidado na definição da

abrangência do modelo pode ser estendido para qualquer procedimento de otimização, visto que os processos químicos na sua maioria estão elevadamente relacionados.



**Figura VI.3:** Sensibilidade das concentrações e quantidades de produtos efluente do forno de pirólise.

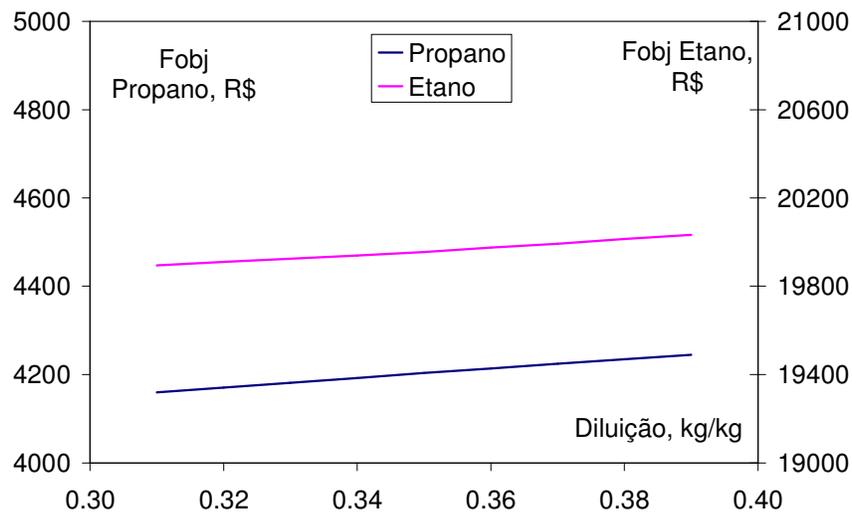


**Figura VI.4:** Sensibilidade da função objetivo em relação à temperatura de saída para uma otimização abrangendo apenas o forno de pirólise.

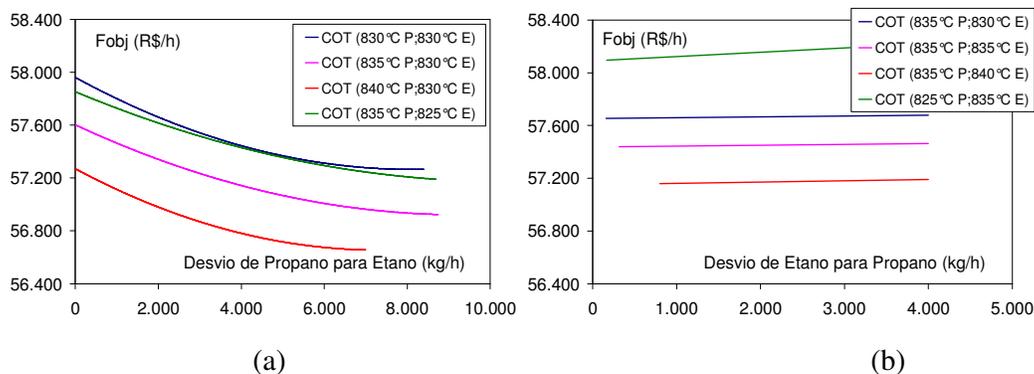
A diluição ou razão de saturação é a relação mássica entre as quantidades alimentadas de água e de hidrocarboneto. Como citado nos capítulos anteriores, esta variável reduz a pressão parcial dos componentes, diminuindo a produção de componentes com altas massas molares, precursores do coque. No Capítulo V, os efeitos desta variável no efluente do forno foram negligenciados. Esta conclusão limita-

se à ótica da reconciliação de dados, com o limite de controle abrangendo apenas o forno de pirólise. Para a otimização, considerando o modelo com retro-alimentação, a Figura VI.5 mostra que a função objetivo é favorecida pelo aumento da diluição. Essa influência é pequena, comparada com as das demais variáveis, mas não pode ser desprezada. A Figura VI.5 mostra também que a relação é linear, de forma que o ponto ótimo será, assim como para a temperatura de saída, a interseção com a restrição de máxima vazão para o forno (o aumento da diluição aumenta as vazões de reciclo de etano e propano).

As misturas das matérias-primas, por intermédio do desvio da corrente de etano no propano ou vice-versa, constituem duas outras variáveis de decisão, comumente utilizadas no processo industrial. A Figura VI.6(a) e a Figura VI.6(b) ilustram a sensibilidade da função objetivo em relação aos desvios de propano para o etano e de etano para o propano, respectivamente, em diferentes temperaturas de saída. Observa-se que, em ambos os casos, quanto menor é o desvio, maior é a função objetivo. Observa-se também que menores temperaturas de saída resultam em maiores funções objetivos. É importante evidenciar que as temperaturas de saída dos fornos que recebem o desvio alteram a relação do desvio com a função objetivo, tornando complexa a determinação de região ótima.



**Figura VI.5:** Sensibilidade da função objetivo em relação à diluição da carga com vapor.



**Figura VI.6: Sensibilidade da função objetivo em relação às misturas das matérias-primas.**

A carga em cada forno de pirólise seria uma importante variável se os desempenhos nos fornos fossem diferentes entre si. No Capítulo V, entretanto, foi demonstrado, a partir do uso de técnicas de reconciliação, que o desempenho dos fornos ao longo das campanhas de operação não muda significativamente. Tentou-se estimar a formação de coque (depósito que hipoteticamente implicaria em redução de desempenho) ao longo das campanhas de operação, mas concluiu-se que eventuais mudanças são pequenas, quando comparadas com as mudanças promovidas pelas perturbações normais do processo. Foram analisados tanto os desempenhos de troca térmica quanto da reação de pirólise. A distribuição de carga para os fornos não foi considerada uma variável de decisão, de forma que as cargas de mesma natureza (etano e propano) foram distribuídas igualmente entre os fornos.

A pressão efluente dos fornos é uma variável controlada no processo de produção do etileno. O compressor a jusante dos fornos é o responsável pela manutenção deste valor. Soma-se a ela a perda de carga nas linhas e equipamentos presentes entre os fornos e ponto de controle. O compressor não faz parte do procedimento de otimização; portanto, a pressão é uma variável independente do procedimento de otimização, não constituindo uma variável de decisão.

#### VI.2.4. Restrições do Processo

As restrições do processo se devem a limites de capacidade de equipamentos ou faixa segura de operação do processo. As restrições conhecidas do processo e implicitamente adotadas nos procedimentos de otimização são:

- Temperatura de saída: é conhecido que temperaturas excessivamente altas aumentam as taxas de formação de coque. Este limite não foi avaliado neste trabalho, sendo aplicados os valores usuais do processo industrial: de 805°C a 845°C, para as alimentações tanto de propano quanto de etano.
- Carga para o forno de pirólise: os fornos têm limites máximos e mínimos relacionados às especificações do equipamento. O limite de máximo está relacionado à carga térmica e temperatura máxima dos tubos da serpentina dos fornos de pirólise. Os valores são limites seguros de operação, fornecidos pelo fabricante do equipamento: de 20.934 t/h a 30.000 t/h para a alimentação de propano; e de 18.660 t/h a 27600 t/h para a alimentação de etano. Neste trabalho tais valores não foram questionados, sendo considerados restrições para a otimização.

Os processos químicos e petroquímicos estão sujeitos à deposição de material nos equipamentos, que acarretam a redução de capacidade. Algumas vezes, quando o equipamento é redundante ou o processo pode ser descontinuado, é possível parar o equipamento e realizar a sua limpeza. Durante a aplicação dos procedimentos de otimização no processo industrial, o sistema que satura com vapor a carga estava com a sua capacidade limitada. Sendo a diluição uma variável de decisão, esta restrição se refletiu em um menor intervalo de busca. Este é um exemplo que o processo de definição da restrição é dinâmico, o que requer uma contínua avaliação do processo.

Novas condições operacionais podem revelar restrições até então desconhecidas, como a que ocorreu neste trabalho: o ótimo sugerido resultou em elevados reciclos, alcançando limites de capacidade na seção de recuperação mesmo em um cenário de menor processamento de carga fresca. A solução dada para esta situação foi a de restringir a região de busca das variáveis de decisão do forno. Esta abordagem pode resultar em subotimizações. A forma clássica, recomendada para os trabalhos futuros, é a de considerar as restrições explicitamente (modelagem dos equipamentos e sistemas).

#### VI.2.5. *Algoritmo Numérico*

O método do Enxame de Partículas foi apresentado originalmente para a otimização de funções não lineares contínuas por KENNEDY e EBERHART (1995). A literatura é repleta de aplicações do método em diferentes áreas da ciência (OURIQUE

*et al.*, 2002, SCHWAAB *et al.*, 2008, WAI *et al.*, 2011). OURIQUE *et al.* (2002), por exemplo, aplicam o método para identificação de comportamentos dinâmicos (estado estacionário, oscilação periódica, oscilação periódica de período duplo e caos) no espaço de parâmetros, sem requerer uma análise de bifurcação preliminar. SCHWAAB *et al.* (2008) aplicaram o método para estimar parâmetros de modelos não lineares e gerar regiões de confiança dos parâmetros. O método tem se mostrado robusto para a solução de problemas não lineares, não-diferenciáveis e multi-modais.

O método de otimização do Enxame de Partícula consiste na repetição de conceitos muito simples, podendo ser implementado em poucas linhas de programação (KENNEDY e EBERHART, 1995). São requeridos os operadores matemáticos básicos e o esforço computacional é inexpressivo. Os princípios do método são (OURIQUE *et al.*, 2002): i) faz-se uma analogia entre os candidatos para o ponto mínimo de uma iteração com os indivíduos de uma certa população que procura uma fonte de comida; ii) os indivíduos de uma população são capazes de considerar as dimensões de espaço e tempo (direção e velocidade), e para responder aos fatores do meio (quantidades de comida encontrados nas regiões do espaço); iii) a população é capaz de responder às mudanças do meio, sem negligenciar a memória de uma busca de sucesso.

Cada indivíduo é nomeado partícula e representa uma solução potencial para o problema. A fim de implementar o procedimento de busca, cada partícula é representada por dois vetores: posição  $p_i(k)$  (coordenada da partícula  $i$  no passo de otimização  $k$ ) e velocidade  $v_i(k)$  (velocidade da partícula  $i$  no passo de otimização  $k$ ). Inicialmente, as posições e velocidades são definidas de forma aleatória. Para as interações subsequentes, cada partícula é capaz para avaliar sua presente posição e velocidade em relação ao valor da função objetivo  $F_i(k)$ , enquanto são consideradas a posição em que tal partícula encontrou o melhor valor da função objetivo ( $pbest_i(k)$ ) e a posição, na população, em que foi encontrado o melhor valor da função objetivo ( $gbest_i(k)$ ). Este procedimento pode ser descrito da seguinte forma:

$$\text{Eq. VI.4} \quad p_i(k+1) = p_i(k) + v_i(k+1)$$

$$\text{Eq. VI.5} \quad v_i(k+1) = wv_i(k) + c_1r_1(pbest_i(k) - p_i(k)) + c_2r_2(gbest_i(k) - p_i(k))$$

onde  $w$  é o peso de inércia (que pode ser reduzido durante a otimização de forma a reduzir o movimento);  $c_1$  e  $c_2$  são pesos que enfatizam as experiências individuais e da

população; e  $r_1$  e  $r_2$  são números aleatórios que mantêm a busca aleatória na região de busca.

A Eq. VI.5 consiste de três partes, sendo a primeira referente à inércia resultante do movimento anterior da partícula e a segunda e terceira relacionadas aos ótimos identificados pelo indivíduo e pela população. Sem as duas últimas partes, a partícula manterá a busca na velocidade atual na mesma direção, até atingir o limite. É provável que não seja encontrada uma solução aceitável. De outra forma, sem a primeira parte, a velocidade da busca é somente determinada pela atual posição e pelas melhores posições passadas. Não há, nesse caso, memória de velocidade. Admite-se que no início a partícula  $i$  tem a melhor posição global; então, esta terá velocidade 0 até que uma outra partícula encontre a melhor posição global. A busca tenderá para o centróide de cada partícula e para melhor posição global, havendo, portanto, o encolhimento do espaço de busca.

SHI e EBERHART (1998) recomendam que os melhores valores para  $w$  estão entre 0,9 e 1,2. SCHWAAB *et al.* (2008) utilizam valores iguais para  $c_1$  e  $c_2$  entre 1,5 e 2 e  $w$  até 0,8. Neste trabalho,  $w$  é igual a 0,8 e  $c_1$  e  $c_2$  são iguais a 1,5.

#### VI.2.6. *Arquitetura de Automação*

A Figura VI.7 ilustra a arquitetura do sistema de otimização. O computador de processo (SDCD) é o responsável pelo recebimento de sinais de instrumentos (transmissores de pressão, temperatura, etc), cômputo de algoritmos de controle e outras lógicas e envio de sinais de saída para os elementos finais (válvulas, motores, etc). A base de dados, presente na atual arquitetura da Braskem, está montada em um servidor que tem a função de armazenar as informações do processo por longos períodos, disponibilizando-os à rede corporativa. Neste trabalho, os códigos de otimização foram adicionados à rede original, fazendo uso das informações da base de dados (disponíveis em ambiente Windows) e gerando outras informações relativas às condições ótimas para o processo. Os resultados da otimização não foram implementados automaticamente no processo, devendo a escrita no SDCD ocorrer de forma manual pelo operador. Este cuidado é necessário porque não estava previsto neste projeto a confecção de procedimentos e / ou ferramentas que tornassem o programa robusto às diversas situações do dia-a-dia do processo industrial, tais como a interrupção espúria da unidade de produção, o aparecimento de múltiplos erros sistemáticos ou espúrios de

instrumentos, alterações eventuais dos modos de operação das malhas de controle, ausência de alarmes de diagnóstico de falhas no programa de otimização, dentre outros. Portanto, a decisão de implementar as soluções ótimas geradas pelo sistema de RTO coube sempre, em primeira instância, ao operador.

A decisão para a escrita dos valores resultantes da otimização no processo deve ser baseada nos seguintes requisitos:

- Valor proposto próximo ao presente, evitando grandes distúrbios para os processos adjacentes. O algoritmo considera esta restrição no seu modelo, minimizando este risco;
- Convergência do programa. Em caso de divergência, o algoritmo não valida a solução obtida.

Fez-se com que as otimizações, não por limitação de aspecto técnico, mas pela dinâmica do processo, ocorressem uma vez por dia. Desta forma, o responsável pela operação e manutenção das condições seguras de operação do processo não esteve sobrecarregado.

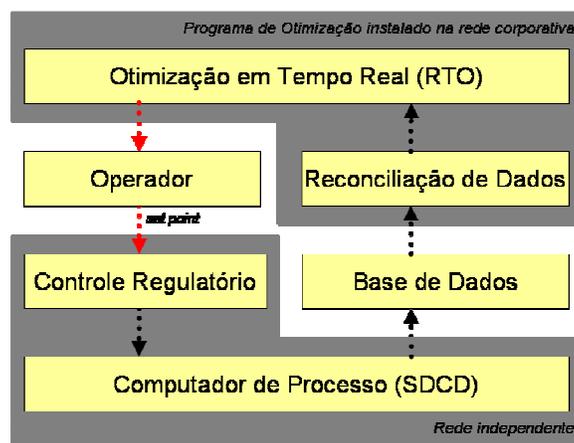


Figura VI.7: Estrutura de otimização implementada na Braskem.

### VI.3. Resultados e Discussões

Os procedimentos de RTO foram implementados em um computador de 2GHz e 1GByte de memória RAM. O tempo característico de simulação do RTO foi função da estratégia (detalhes a seguir), número de fornos em operação e condições operacionais.

Considerando a estratégia preliminarmente adotada, cujos fornos eram individualmente otimizados, o número de partículas e iterações de 15 e 21, respectivamente, e o número de fornos igual a 5, o tempo característico da simulação foi de aproximadamente 2 horas e 20 minutos, tendo, para cada iteração, o tempo médio de 0,5 segundos. Ao todo, considerando também os procedimentos de reconciliação de dados, o tempo esteve em torno de 2 horas e 30 minutos. Esse tempo pode ser considerado longo, embora adequado para o processo. Nesse caso, pode ser conveniente encontrar uma outra estrutura mais rápida. A retroalimentação dos sinais de saída do modelo (as correntes de reciclo) contribuiu para elevar o tempo de cada iteração. Como já mencionado no Capítulo IV, sob a ótica matemática, a frequência da atualização dos procedimentos de otimização poderia depender exclusivamente de seu tempo característico de simulação. Como o estado operacional é verificado a partir de um processo quase-estacionário, que está sempre na condição estacionária, não era necessário haver tempo de espera. O tempo de resposta do processo de etileno é lento, em torno de 8 horas, por causa do inventário contido na seção de recuperação. Portanto, o tempo característico dos procedimentos de otimização proposto é aceitável. A frequência de atualização pode ainda ser menor e estender para dias, visto que as variações na matéria-prima tendem a ocorrer em menor número que os distúrbios ao longo do processo de produção de etileno, apesar do contrário ter sido observado no período da implementação dos procedimentos e coleta (como será citado a seguir).

Para os números de partículas e de iterações citados acima, que resulta em 315 simulações, a região de busca pode ser ilustrada pelas Figura VI.8 (continuação) (a-j) e Figura VI.9. Na Figura VI.8 (continuação) (a-j), a varredura da região de busca é mostrada, combinando-se duas variáveis de decisão, sendo sempre uma delas a temperatura de saída de um dos fornos (denominado de forno 1). Na Figura VI.9 é mostrada a evolução da temperatura de saída do forno 1 ao longo das simulações. Observa-se que a região de busca foi bem explorada, aumentando a probabilidade de encontrar o ponto de máximo global. A Figura VI.10 ilustra a evolução da função objetivo ao longo das iterações. Observa-se que a busca é direcionada para a região de máximo, atendendo a expectativa do método estocástico utilizado. O número de simulações mostra-se adequado, quando se observa que o máximo da função não evolui apreciavelmente ao longo das iterações e que o número de partículas presentes nesta região é elevado. Outras combinações foram avaliadas, variando o número de iterações

e de partículas, mas a configuração citada foi a que melhor satisfaz a otimização do processo e o tempo característico de simulação.

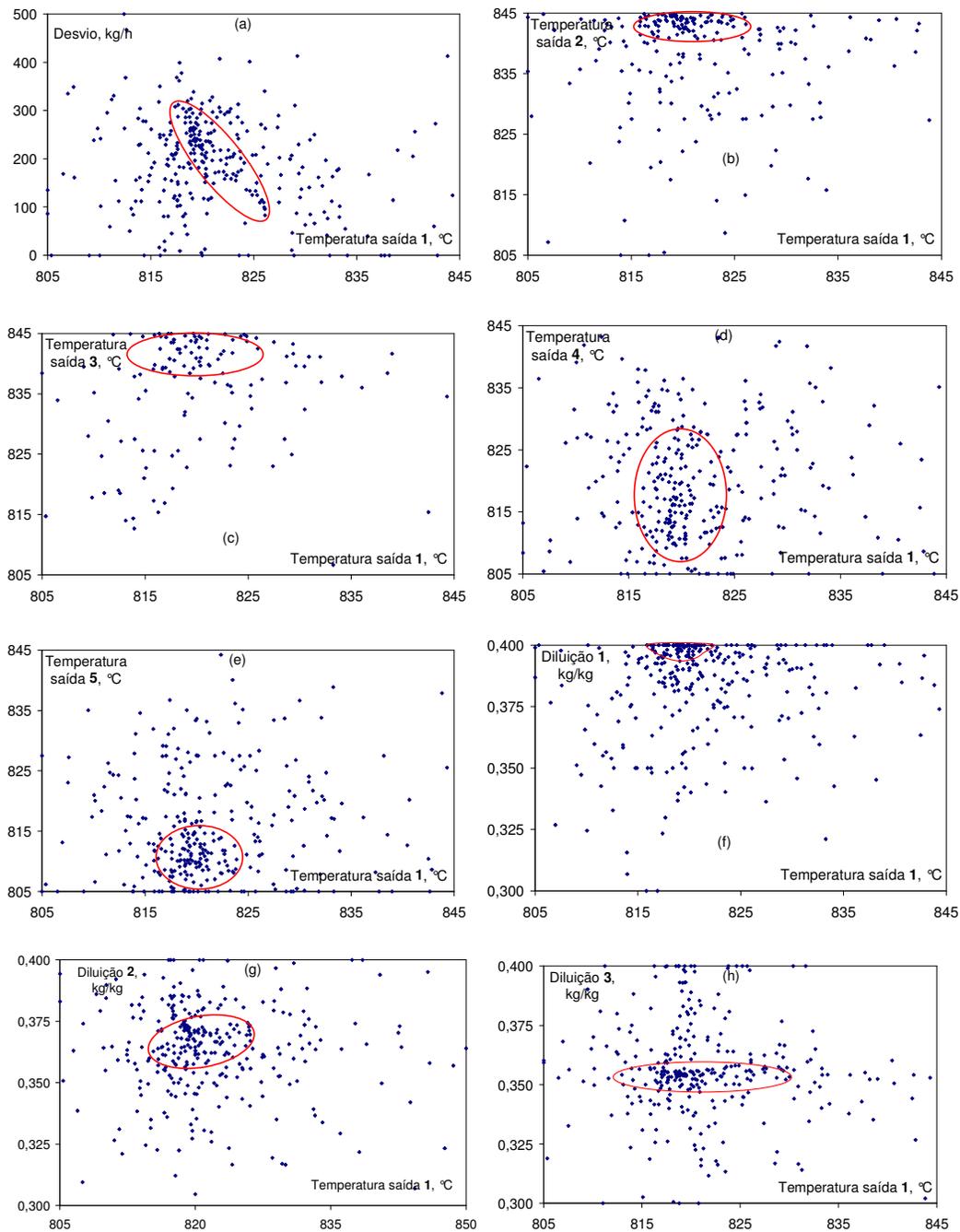


Figura VI.8: Amostra da região de busca das variáveis de decisão.

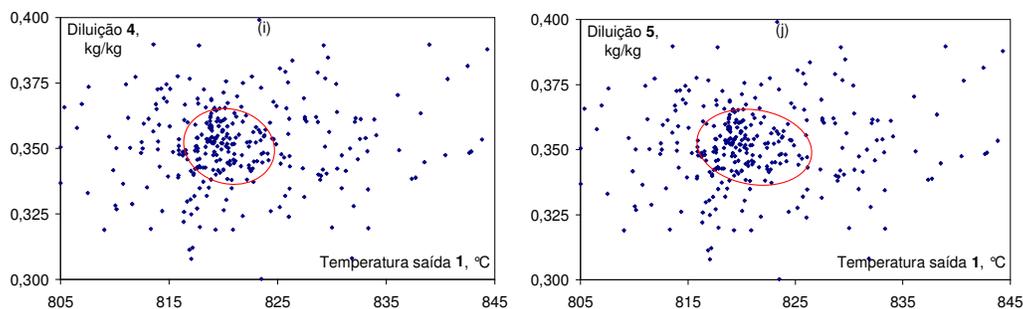


Figura VI.8 (continuação)

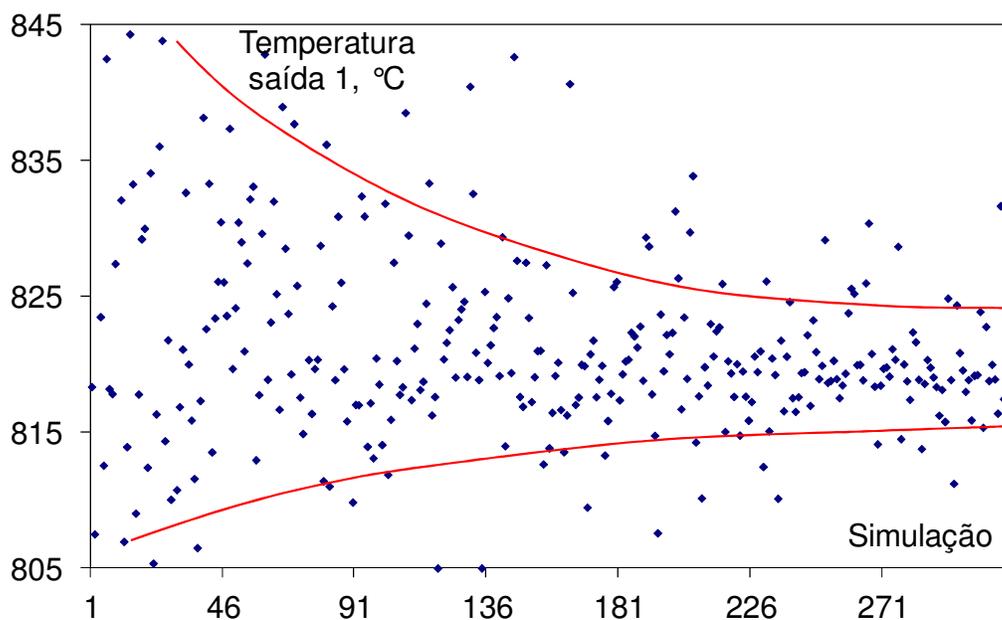
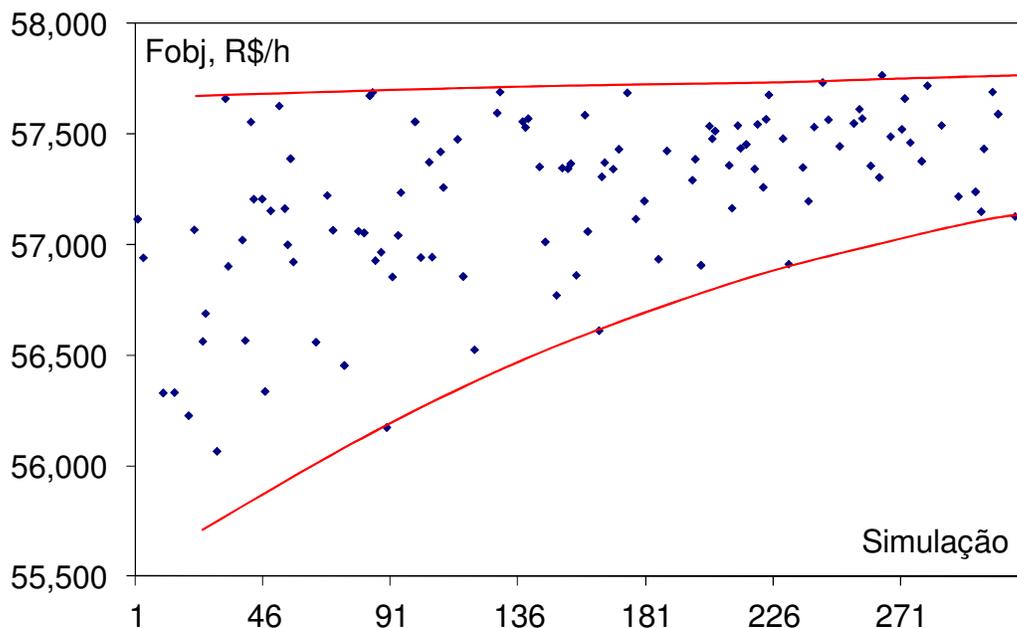


Figura VI.9: Perfil de busca para a temperatura de saída do forno 1.

Os procedimentos de reconciliação e otimização foram aplicados no processo industrial de produção de etileno e validados quanto ao objetivo de aumentar a função objetivo (neste caso, o lucro bruto) nos diversos cenários pelos quais o processo foi submetido (a citar: carga máxima para os fornos, diferentes relações de etano e propano e diversos valores de temperaturas de saída dos fornos). A fim de observar dificuldades de uma aplicação em tempo real em processos industriais, iniciaram-se os procedimentos de otimização apenas com as temperaturas de saída dos fornos de pirólise. A primeira dificuldade foi a impossibilidade de manter estáveis as variáveis não controladas. Desta forma, além das variáveis de decisão, outras variáveis sofreram perturbações, sendo as vazões de carga fresca (carga para fornos descontando os

reciclos) as principais. Apesar de reduzir a precisão dos resultados, as perturbações não tornam as soluções inválidas. A fim de minimizar os efeitos das perturbações, a apuração da função objetivo só foi realizada no momento em que as condições eram próximas das condições iniciais.



**Figura VI.10: Evolução da função objetivo (Fobj) ao longo das iterações (valores normalizados).**

A Tabela VI.2 descreve condições do processo (variáveis de decisão e qualidade e quantidade da carga fresca) baseados em valores medidos, reconciliados e otimizados, e a função objetivo calculada para cada um dos casos. Em resumo, foi reduzida a temperatura de saída nos fornos com propano, reduzida em dois fornos com etano e aumentada em um deles. Nas condições sugeridas, o ganho proporcionado pelos procedimentos de otimização foi de 1,8%, em conformidade com o intervalo de 1 a 3% citado por LAUKS *et al.* (1992), descrito na Tabela II.1. Observou-se ao mesmo tempo que o procedimento de otimização sugeriu o aumento da temperatura do forno 2 para 835°C e redução de temperatura nos fornos que estavam com esta temperatura ou maior. Esta foi a segunda dificuldade encontrada, que está relacionada ao processo em questão, a ser tratada a seguir. Vale ressaltar que, nesta condição, o procedimento de otimização pode ser uma fonte de perturbação para o processo em questão.

**Tabela VI.2: Condições do processo e função objetivo via variáveis medidas, reconciliadas e otimizadas**

Item	t = 0			t = +84h
	Medido	Reconc.	Otimiz.	Medido
Função objetivo normalizada, R\$/h	1.444	0	1.740	2.533
T saída – Forno 1 <sup>1,2</sup> , °C	835,25	835,97	829,49	830,7
T saída – Forno 2 <sup>1,2</sup> , °C	820,25	817,23	834,96	830,8
T saída – Forno 3 <sup>1,2</sup> , °C	835,13	833,93	832,29	831,2
T saída – Forno 4 <sup>1,2</sup> , °C	837,88	838,20	826,04	826,9
T saída – Forno 5 <sup>1,2</sup> , °C	838,25	839,21	826,51	826,8
Vazões de Etano/Propano, t/h	45/48	---	---	46/49

<sup>1</sup> Nos fornos 1 a 3 a carga é predominantemente etano e nos fornos 4 e 5, propano.

<sup>2</sup> Restrições:  $805 < T \text{ saída} < 845^\circ\text{C}$ .

Algumas simulações identificaram que a redução da temperatura de saída nos fornos com propano aumentou significativamente a vazão de reciclo de propano, causando dificuldades para o seu escoamento e separação na fracionadora de propileno da seção de recuperação. Para identificar o prejuízo causado por esta restrição na etapa de otimização, podendo esta informação ser utilizada para decisões futuras de investimentos, simularam-se dois cenários, descritos na Tabela VI.3. O primeiro cenário é a otimização com o intervalo original das variáveis de decisão (sem restrição). O segundo cenário é a otimização com o intervalo inferior da temperatura de saída dos fornos de propano restringido em  $826^\circ\text{C}$  (com restrição). Observa-se que a função objetivo na otimização sem restrição é maior do que na otimização com restrição. Nesta, a temperatura de saída nos fornos com propano é reduzida, inferior a  $826^\circ\text{C}$ , mas as vazões de propano (principalmente) e propileno efluente dos fornos são superiores à capacidade da seção de recuperação (coluna de destilação que separa o propileno do propano). Restringindo-se o intervalo da temperatura de saída dos fornos e atendendo as restrições dos processos a jusante, a função objetivo reduziu no significativo valor de R\$ 370,10/h.

Como citado anteriormente, a restrição da seção de recuperação não está explicitamente inserida no modelo e pode resultar em sub-otimizações. Visto que tal cenário foi encontrado no processo em questão, sugere-se para trabalhos futuros a adição do modelo da coluna de separação binária propileno/propano.

**Tabela VI.3: Otimização sem restrição (apenas os limites operacionais padrões) e com restrição na secção recuperação (Tsai >826°C)**

Item	Sem Restrição <sup>3</sup>	Restrição <sup>4</sup> (Tsai>826°C)
Função objetivo normalizada (R\$/h)	0	-370,10
Desvio de etano para propano <sup>2</sup> (t/h)	0,09	0,08
Desvio de propano para etano <sup>2</sup> (t/h)	1,4	0,3
T saída – Forno 1 <sup>1</sup> , °C	831,6	831,9
T saída – Forno 2 <sup>1</sup> , °C	837,1	831,5
T saída – Forno 3 <sup>1</sup> , °C	835,8	832,1
T saída – Forno 4 <sup>1</sup> , °C	823,8	826,6
T saída – Forno 5 <sup>1</sup> , °C	810,0	826,4
Vazão de propileno, t/h	12,2	11,7
Vazão de propano, t/h	8,2	6,8
Vazão total dos fornos, t/h (percentual de utilização da capacidade)	23.480 (100%)	23.238 (98,97%)

<sup>1</sup> Nos fornos 1 a 3 a carga é predominantemente etano e nos fornos 4 e 5, propano.

<sup>2</sup> Restrições: 0 < etano para propano < 2 t/h; 0 < propano para etano < 9 t/h.

<sup>3</sup> restrição: 805 < T saída etano < 845°C.

<sup>4</sup> Restrição: 826 < T saída etano < 845°C.

Apesar dos procedimentos de otimização apresentados contemplarem a variável diluição como uma variável de decisão, esta variável foi restringida durante a implementação, visto a presença de depósito nos equipamentos responsáveis pela diluição das cargas. Adotou-se para esta variável o intervalo de 0,30 a 0,32.

O problema em questão pode ser simplificado se os fornos de mesma matéria-prima forem otimizados uma única vez e os resultados estendidos para os demais fornos nesta condição. Como há duas misturas de matérias-primas possíveis (uma corrente rica em etano e outra rica em propano), foram determinadas as temperaturas de saída e níveis de diluição de apenas dois fornos, ao invés de cada forno em operação (geralmente cinco). Esta abordagem parte do princípio que os fornos são iguais e têm o mesmo desempenho, já admitida anteriormente para definir a vazão dos fornos, e que as diferenças nas temperaturas de entrada e na pressão de saída da serpentina não impactam significativamente os resultados. Nesta abordagem, para um mesmo número de partículas e de iterações, o tempo de processamento é reduzido em até 60%, dependendo do número de fornos em operação.

A Tabela VI.4, a Tabela VI.5 e a Figura VI.11 comparam a otimização de cada forno, denominada individual, e a otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima, denominada conjunto. A Tabela VI.4 descreve os valores ótimos encontrados pelas duas abordagens (para o caso individual considerado 21 e 300 iterações), assim como a função objetivo, enquanto a Tabela VI.5 apresenta os perfis de produtos. As diferenças na função objetivo e no perfil de produtos não são significativas, mas, considerando a produção anual de uma petroquímica (típica empresa de commodity), os resultados já se tornam expressivos. Na Figura VI.11, as iterações foram ordenadas em ordem crescente da função objetivo e o número de iterações normalizada para o intervalo de 0 a 100. Foram ilustradas apenas as iterações de função objetivo maior do que a condição atual do processo com os valores reconciliados. A otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima apresentou a melhor função objetivo, além do maior número de resultados na região ótima (Figura VI.11).

**Tabela VI.4: Comparação da otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima versus a otimização individual dos fornos**

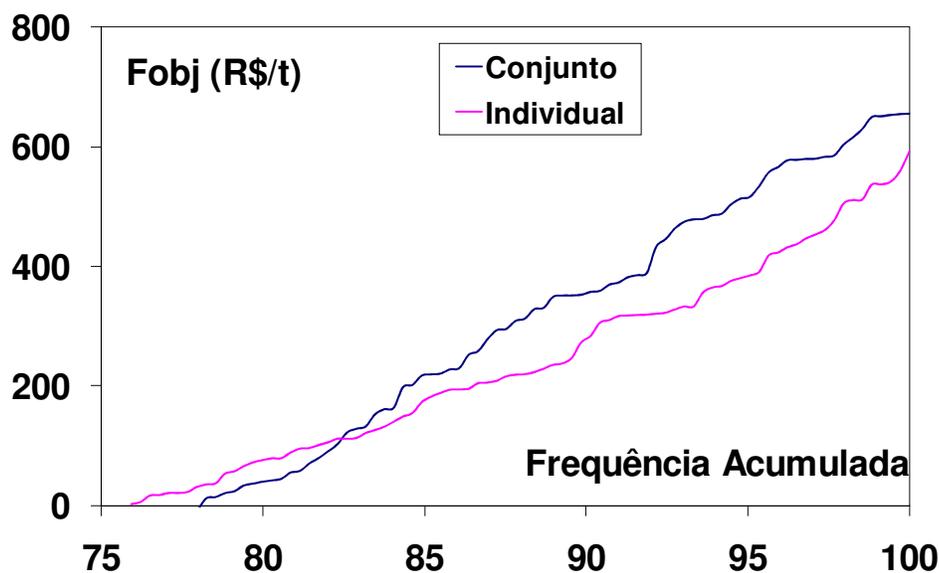
Item	Reconciliação	Otimização		
		Individual 21x15	Conjunto 21x15	Individual 300x15
Função objetivo normalizada (R\$/h)	0	591,10	654,60	764,20
Etano para propano <sup>2</sup> (t/h)	---	0,240	0,947	0,006
Propano para etano <sup>2</sup> (t/h)	---	0,895	2,819	0,977
T saída – Forno 1 <sup>1,2</sup> , °C	831,8	828,9	835,0	829,9
T saída – Forno 2 <sup>1,2</sup> , °C	831,7	831,6	835,0	830,3
T saída – Forno 3 <sup>1,2</sup> , °C	832,2	835,1	835,0	834,8
T saída – Forno 4 <sup>1,2</sup> , °C	826,0	820,2	810,1	812,6
T saída – Forno 5 <sup>1,2</sup> , °C	827,2	814,1	810,1	816,0
Diluição – Forno 1 <sup>1,2</sup> , kg/kg	0,30	0,302	0,318	0,303
Diluição – Forno 2 <sup>1,2</sup> , kg/kg	0,30	0,301	0,318	0,301
Diluição – Forno 3 <sup>1,2</sup> , kg/kg	0,30	0,312	0,318	0,312
Diluição – Forno 4 <sup>1,2</sup> , kg/kg	0,31	0,305	0,309	0,304
Diluição – Forno 5 <sup>1,2</sup> , kg/kg	0,31	0,314	0,309	0,315

<sup>1</sup> Nos fornos 1 a 3 a carga é predominantemente etano e nos fornos 4 e 5, propano.

<sup>2</sup> Restrições: 0 < etano para propano < 2 t/h; 0 < propano para etano < 9 t/h; 805 < T saída < 845°C; 0,30 < diluição < 0,32.

**Tabela VI.5: Perfil dos produtos para a otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima e a otimização individual dos fornos**

Componentes	Individual	Conjunto
Hidrogênio, % mássica	3,73	3,73
Metano, % mássica	18,42	18,53
Etileno, % mássica	58,78	58,57
Propileno, % mássica	13,55	13,65
Gasolina, % mássica	5,52	5,52



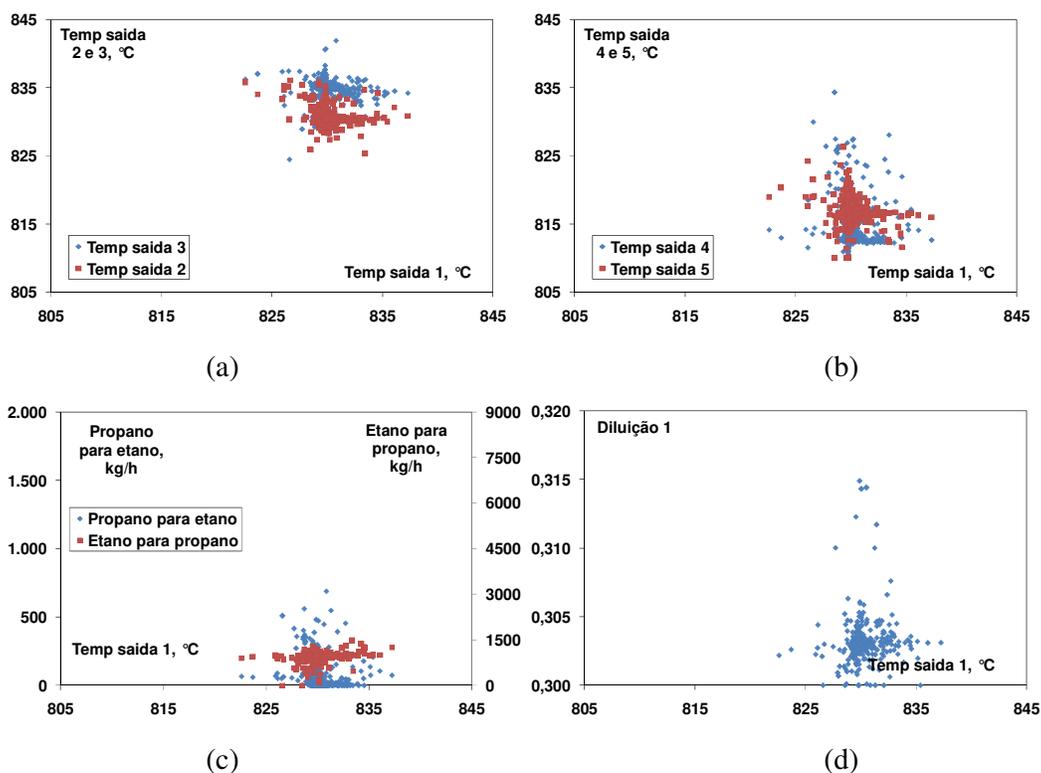
**Figura VI.11: Função objetivo para a otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima e a otimização individual dos fornos (número de iterações normalizado de 0 a 100).**

A Figura VI.12 ilustra algumas regiões de confiança de 1% da função objetivo para a estratégia individual, para um número “infinito de iterações” (300 iterações e 15 partículas), com duas variáveis, sendo uma delas a temperatura de saída do forno 1. Vale destacar que as ordenadas e abscissas dos gráficos têm o mesmo intervalo de otimização das variáveis. É possível verificar um alto grau de dispersão, mostrando que a região ótima do processo é uma região quase plana em algumas direções. Esta observação mostra, diferentemente do citado anteriormente, que a estratégia de otimização considerando os fornos individualmente não é adequada.

Em adição, pode-se citar ainda que a condição ótima é mais bem interpretada na estratégia de otimização do conjunto de fornos de mesma matéria-prima. Fica claro da

Tabela VI.4 que a elevação da temperatura de saída dos fornos com etano e a redução dos fornos com propano aumentam o lucro do processo. Na estratégia de otimização individual dos fornos, as razões não são claras porque as temperaturas de saída dos fornos com etano são tanto aumentadas quanto reduzidas. No forno alimentado com propano, uma temperatura de saída é reduzida mais do que a outra. Uma provável explicação pode ser a determinação de um ótimo local, ao invés de um ótimo global, resultado de um número limitado de partículas ou iterações.

Outra vantagem desta abordagem é a de evitar condições ótimas com temperaturas de saída excessivamente elevadas em um dos fornos, vista na abordagem individualizada. Como citado anteriormente, há dúvidas quanto aos efeitos negativos de temperaturas de saída altas nas taxas de formação de coque, o que se refletiria em redução do tempo de campanha de um forno. A taxa de formação de coque não é uma variável do procedimento de otimização; por isso, não considerada nos procedimentos de otimização.



**Figura VI.12: Região de confiança para 99,5% da função objetivo: (a) temperatura de saída dos fornos 2 e 3 em relação ao forno 1; (b) temperatura de saída dos fornos 4 e 5 em relação ao forno 1; (c) desvios de etano e propano em relação à temperatura de saída do forno 1; (d) diluição do forno 1 em relação à temperatura de saída do forno 1.**

O retorno financeiro proporcionado pela implementação dos procedimentos de RTO no processo de etileno em questão, baseado na hora disponibilizada nesta tese e convertendo-a a custo de um engenheiro sênior, de acordo com os ganhos econômicos apresentado na Tabela VI.6, é de 5 dias. Vê-se, portanto, que o projeto inteiro se paga em uma semana.

**Tabela VI.6: Condições do processo e função objetiva via variáveis medidas, reconciliadas e otimizadas**

Item	Anterior a otimização			Após a otimização		
	Medido	Reconc.	Otimiz. <sup>1</sup>	Medido	Reconc.	Otimiz. <sup>2</sup>
Função objetivo normalizada, R\$/h	4.551	0	1.000	6.184	388	881
Etano para propano, t/h	3,86	4,07	1,62	2,3	2,61	2,18
Propano para etano, t/h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
T saída – Forno propano 1, °C	834,81	834,84	826,10	829,25	829,52	829,5
T saída – Forno propano 2, °C	834,88	835,01	826,10	829,69	829,85	829,5
T saída – Forno etano 1, °C	832,56	833,37	835,45	835,94	836,96	833,7
T saída – Forno etano 2, °C	832,06	832,90	835,45	836,13	837,96	833,7
Diluição – Forno propano 1, kg/kg	0,30	---	0,30	0,30	---	0,31
Diluição – Forno propano 2, kg/kg	0,30	---	0,30	0,30	---	0,31
Diluição – Forno etano 1, kg/kg	0,31	---	0,32	0,32	---	0,32
Diluição – Forno etano 2, kg/kg	0,31	---	0,32	0,32	---	0,32
Vazão de etano fresco, t/h	32,9	32,4	---	33,2	32,3	---
Vazão de propano fresco, t/h	41,1	45,4	---	42,6	45,9	---

<sup>1</sup> Restrições:  $0 < \text{etano para propano} < 8 \text{ t/h}$ ;  $0 < \text{propano para etano} < 9 \text{ t/h}$ ;  $805 < T \text{ saída etano} < 845^\circ\text{C}$ ;  $826 < T \text{ saída propano} < 845^\circ\text{C}$ ;  $0,30 < \text{diluição} < 0,32$ .

<sup>2</sup> Restrições: igual a <sup>1</sup> com exceção do limite inferior da temperatura de saída do propano que foi elevada para  $829^\circ\text{C}$ .

Realizadas as devidas simplificações, com a otimização do conjunto, e adicionadas as novas restrições, reiniciaram-se os testes do procedimento de otimização. A Tabela VI.6 descreve as funções objetivos e condições do processo (variáveis de decisão e quantidade de carga fresca) baseados em valores medidos, reconciliados e otimizados. Em resumo, foi aumentada a temperatura de saída nos fornos com etano e reduzida nos fornos com propano, e reduziu-se o desvio de etano para o propano. A otimização levou a um aumento nas receitas, fortemente influenciada pelo propileno. A diferença encontrada entre a função objetivo ótima e a reconciliada deve-se principalmente à restrição no processo industrial, que limitou a redução da temperatura

de saída dos fornos com propano. No novo estado estacionário, uma nova simulação de otimização foi realizada, com a restrição do propano em 829°C. Observa-se que a função objetivo é menor para esta nova configuração e restrição. Para as variáveis de decisão, pode-se salientar a redução da temperatura de saída dos fornos com etano e um maior desvio do etano para o propano, visto o aumento do reciclo. Assim como as otimizações supracitadas, as diferenças na função objetivo são pequenas (típico de empresa de commodity), mesmo com significativas alterações nas condições do processo.

A Figura VI.13 ilustra a evolução da função objetivo ao longo de 5 dias em que os procedimentos de otimização foram aplicados, com exceção do 2º dia que após o processamento das informações, uma forte alteração do processo incorreu no cancelamento da implementação das condições propostas pelo otimizador. No 1º dia, mesmo com perturbações na qualidade e quantidade da carga processada, as condições resultantes do otimizador foram colocadas no processo industrial. Em resumo, foi aumentada a temperatura de saída nos fornos com etano e reduzida nos fornos com propano e aumentou-se o desvio de propano para o etano e minimizou-se o desvio de etano para o propano. Quando o lucro alcançou o patamar máximo, reduções bruscas no consumo de carga fresca (por motivos comerciais) deslocaram a função objetivo para baixo. No 3º dia, visto a redução da capacidade utilizada do processo, as temperaturas de saída foram reduzidas proporcionando maiores vazões de recirculação no processo, porém com uma menor seletividade. No 3º dia, visto a redução da capacidade utilizada do processo, as temperaturas de saída foram reduzidas proporcionando maior seletividade a etileno e maiores vazões de recirculação no processo. No 4º dia, visto a redução da capacidade utilizada do processo, as temperaturas de saída foram reduzidas proporcionando maiores vazões de recirculação no processo. No 5º dia, as funções objetivo da otimização e da reconciliação são praticamente iguais, assim como os valores das variáveis de decisão, portanto as condições de processo não foram alteradas.

#### **VI.4. Conclusão**

Os procedimentos de otimização foram aplicados com sucesso. As novas condições propostas pelo procedimento, levando em consideração as imperfeições do modelo e os erros grosseiros dos instrumentos, conduziram o processo a regiões operacionais com maiores rentabilidades.

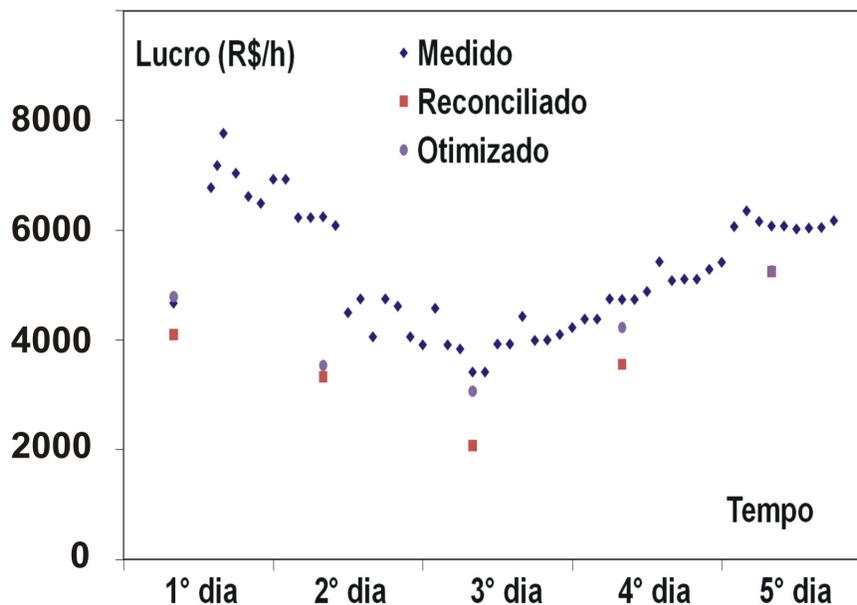


Figura VI.13: Função da Objetivo a partir das Variáveis Medidas, Reconciliadas e Otimizadas.

O método de enxame de partícula foi usado para a solução do problema de otimização e se mostrou robusto e de simples programação. A região de busca foi abrangente, reduzindo os riscos de incorrer em otimizações locais. O tempo característico do procedimento de RTO foi de 3 horas (para cinco fornos de pirólise em operação), fortemente influenciado pelo tempo de cada interação, inerente ao processo. Apesar de longo, vale ressaltar que os recursos computacionais disponíveis são capazes de reduzir drasticamente este tempo. Para o processo em questão, cuja dinâmica é lenta (não os fornos, mas os sistemas de tratamento de seu efluente) e a expectativa de mudanças de estado do processo pouco frequente, o atual tempo de simulação é adequado.

## VI.5. Referências Bibliográficas

- BIEGLER, L. T., GROSSMANN, I. E., 2004, “Retrospective on Optimization”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp 1169-1192;
- EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, 1988, *Optimization of Chemical Processes*, 1<sup>st</sup> ed., McGraw-Hill;

- EDWIN, E. H., BALCHEN, J. G., 2001, "Dynamic Optimization and Production Planning of Thermal Cracking Operation", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3, pp 989-997;
- GROSSMANN, I. E., BIEGLER, L. T., 2004, "Part II. Future Perspective in Optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp 1193-1218;
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, "Particle Swarm Optimization", In: *Proceedings of the 1995 IEEE International Conference on neural Networks*, v. IV, pp 1942-1948, Piscataway, NJ: IEEE Center;
- LAUKS, U. E., LEEUWEN, C., VALKENBURG, P. J., VASBINDER, R. J., 1992, "On-line Optimization of an Ethylene Plant", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp S213-S220;
- LIU, H., ABRAHAMC, A., HASSANIEN, A. E., 2010, "Scheduling jobs on computational grids using a fuzzy particle swarm optimization algorithm", *Future Generation Computer Systems*, v. 26, n. 8, pp 1336-1343;
- NG, C. W., ANG, K. H., KHAIR, M., YAP, P., HALBERG, M., NATH, R., 2002, "On-line Dynamic Optimization of PCS Olefins I", *AIChE Annual Meeting 14<sup>th</sup> Ethylene Producers' Conference*, 100c, New Orleans, Louisiana, USA, 10-14 March;
- OURIQUE, C. O., BISCAIA, E. C., Jr, PINTO, J. C., 2002, "The use of Particle Swarm Optimization for Dynamical Analysis in Chemical Processes", *Computer & Chemical Engineering*, v. 26, pp 1783-1793;
- PIERUCCI, S., BRANDANI, P., RANZI, E., SOGARO, A., 1996, "An Industrial Application of an On-Line Data Reconciliation and Optimization Problem", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp S1539-S1544;
- PRATA, D. M., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2008b, "Comparative Analysis of Robust Estimators on Nonlinear Dynamic Data Reconciliation", *18<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18*, Lyon, França, 1-4 de Junho;
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2009, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation Through Particle Swarm Optimization: Application for an Industrial Polypropylene Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp 3953-3967;

- SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., Jr, MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, “Nonlinear Parameter Estimation Through Particle Swarm Optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 63, pp 1542-1552;
- SECCHI, A. R., 2001, “Otimização de Processos”, Notas de Aula, UFRGS;
- SHI, Y., EBERHART, R., 1998, “A Modified Particle Swarm Optimizer”, *Evolutionary Computation Proceedings, IEEE World Congress on Computational Intelligence*, Anchorage, AK, USA, pp. 69-73;
- WAI, R., LEE, J., CHUANG, K., 2011, “Real-Time PID Control Strategy for Maglev Transportation System via Particle Swarm Optimization”, *Industrial Electronics, IEEE Transaction on*, v. 58, n. 2, pp 629-646;
- YIQING, L., XIGANG, Y, YONGJIAN, L., 2007, “An Improved PSO Algorithm for Solving Non-convex NLP/MINLP Problems with Equality Constrains”, *Computer & Chemical Engineering*, v. 31, pp 153-162.

## **Capítulo VII. Conclusão e Recomendação**

### **Resumo**

Nesse capítulo são formuladas as conclusões gerais do trabalho e apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

### **Palavras-chave**

Reconciliação, Otimização, RTO, Etileno.

## VII.1. Conclusão

Os procedimentos de otimização, utilizando a técnica estocástica Enxame de Partículas, foram aplicados com sucesso. O estudo se iniciou com um levantamento bibliográfico de aplicações de RTO em plantas de etileno, seguindo de confecção do modelo, de procedimentos de reconciliação de dados, avaliação de dinâmicas do processo (visando a estratégia de otimização) e, finalmente, a confecção dos procedimentos de otimização. Além da aplicação da técnica, foram abordadas durante todo o trabalho de tese diversos aspectos relevantes de cada etapa de um projeto de otimização. Foram identificados comportamentos e características do processo do forno de pirólise para o etano e propano, a partir, tanto do modelo, quanto da observação de dados industriais e da aplicação das técnicas estatísticas presentes neste trabalho.

Inicialmente, um modelo do forno de pirólise contemplando a reação de pirólise e a câmara de combustão foi confeccionado na linguagem FORTRAN. O modelo foi validado quanto à coerência aos princípios de conservação e em relação aos dados operacionais do processo industrial. Foi verificada uma boa concordância entre os dados medidos no processo e os calculados pelo modelo, ainda sem a estimação de parâmetros. Esta etapa do trabalho resultou, como produto, em um simulador validado para a reação de pirólise de gases (etano, propano, eteno, propeno e butanos), que pode ser aplicável aos fornos de pirólise de qualquer configuração. Ainda, quando o processo foi explorado, conhecendo-se o seu perfil de pressão, temperatura e composição, observou-se que a atual configuração instalada no processo industrial não tem o fluxo de calor equilibrado ao longo de seu comprimento, o que favorece a formação de coque nos comprimentos iniciais.

A etapa de reconciliação de dados no procedimento de otimização é importante para tentar aproximar do ótimo real, que não é conhecido. Os procedimentos de reconciliação de dados foram aplicados com sucesso, mas foi necessária a redução da dimensão do problema, pois foi identificado que o problema proposto era mal condicionado. Em muitos estudos e aplicações industriais não é verificado se o problema está bem condicionado, o que pode produzir resultados não representativos. A reconciliação de dados foi também utilizada para verificar o grau de formação dos depósitos de coque na parede do reator e os seus impactos na reação de pirólise. Assim, foi identificado que o coque tem pouco (ou menor) impacto no desempenho do forno

em questão, indicando que o problema de otimização em questão é estático. Esta revelação é importante, pois na literatura consultada as verificações são contraditórias.

Os procedimentos de reconciliação de dados e otimização em tempo real foram aplicados com sucesso, conduzindo o processo a um estado operacional com maior retorno financeiro, em conformidade com os objetivos da otimização. O tempo característico da otimização foi elevado com os recursos computacionais utilizados, mas ainda adequado para o processo em questão. Dois fatores foram determinantes: o tempo de cada iteração e o alto número de iterações, requerido pelas técnicas estocásticas.

Este trabalho é o primeiro trabalho, de acordo com a bibliografia consultada, que aborda a aplicação de técnicas de reconciliação e otimização em tempo real utilizando uma técnica estocástica, para os procedimentos de otimização em um processo industrial real.

## **VII.2.Recomendações**

A natureza do processo de etileno sugere diversos trabalhos de reconciliação de dados e otimização. A modelagem conhecida, o comportamento não linear, a presença de praticamente todos os fenômenos abordados na engenharia química e, ainda, a fácil mensuração do estado operacional, torna o processo de etileno uma plataforma ideal para os estudos de reconciliação de dados e de otimização.

Algumas sugestões de trabalhos futuros foram enumeradas abaixo, com a perspectiva de aplicar técnicas já desenvolvidas, mas com aplicações em ambientes de laboratório ou ainda em desenvolvimentos.

### *Aplicação de otimização inteira mista*

Os problemas deste tipo envolvem a otimização de variáveis discretas e contínuas e são conhecidos como programação não linear inteira mista (MINLP), conforme descrito no Capítulo II. A técnica PSO, utilizada nesta tese, é uma técnica estocástica, que não é estritamente aleatória, como a técnica de Monte Carlo, e restringe e direciona através de uma regra ou lógica a sua janela de busca. Esta característica permite reduzir o número de iterações necessárias para determinar o ponto ótimo, mas restringe o seu uso em problemas do MINLP. Sua utilização no problema em questão não seria completamente inviabilizada, se utilizamos mais de uma RTO variando o

número de fornos de pirólise em operação. Esta abordagem, apesar de resolver o problema, não se apresenta a mais adequada.

#### Taxas de coque e influencias

No levantamento das taxas de formação de coque apresentadas no Capítulo V se observou que em um dos seis fornos a taxa de deposição de coque era menor. Estudos sobre a redução da taxa de formação de coque é relevante para as indústrias petroquímicas, pois implica no aumento de receita com a maior disponibilidade de fornos e na redução de despesas com a redução do número de procedimentos de decoqueamento de fornos. Além da avaliação de condições operacionais ótimas para esse aspecto, sugere-se avaliar outros fatores que alterem a taxa de formação de coque, tais como a distribuição do calor na câmara de combustão do forno por intermédio de técnicas matemáticas de elementos finitos. Ou ainda estudos de influência do material da serpentina ao longo de sua vida útil na taxa de formação de coque, identificando o tempo ótimo de troca da serpentina.

#### Ajuste no modelo cinético da reação com etano

O ajuste do modelo cinético com o incremento de 24°C a temperatura de saída (citado no Capítulo III) é válido quando a matéria-prima é predominantemente composta por etano. Nos casos em que a matéria-prima é uma mistura etano e propano, o incremento deveria ser novamente ajustado, para um valor inferior a 24°C. Recomenda-se para trabalhos posteriores, que este incremento seja uma variável a ser estimada pelo procedimento de reconciliação de dados.

## Anexo A. Cinética da Pirólise do Etano, Propano, N-butano, Isobutano, Etileno e Propileno

Tabela A.1: Modelo cinético para a pirólise de etano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{16}$	87,5
(3) $nC_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5 \cdot$	$1,5 \times 10^{16}$	82,1
(4) $nC_4H_{10} \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	$9,0 \times 10^{16}$	85,4
(10) $1-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(23) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(41) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + C_3H_6$	$3,0 \times 10^9$	19,0
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(65) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,4
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(71) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0
(72) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	36,6
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7

Tabela A.1 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(81) $C_2H_2 + H\cdot \rightarrow C_2H_3\cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H\cdot \rightarrow C_2H_5\cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9
(86) $C_4H_6 + H\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(90) $C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(95) $C_2H_4 + C_2H_3\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0
(96) $C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot$	$1,5 \times 10^7$	7,6
(97) $C_3H_6 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
(98) $C_2H_4 + 1-C_3H_7\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	$2,0 \times 10^7$	7,4
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7\cdot + H\cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9\cdot + H\cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_5H_{11}\cdot + H\cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(112) $CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3\cdot + C_2H_3\cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(121) $C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$4,0 \times 10^8$	0,0
(122) $C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$5,0 \times 10^7$	0,0

Tabela A.1 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(126) $C_4H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{12}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0

Tabela A.2: Modelo cinético para a pirólise de propano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{16}$	87,5
(2) $C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$2,0 \times 10^{16}$	84,5
(10) $1-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(14) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + H_2$	$2,5 \times 10^9$	1,1
(15) $C_3H_8 + H \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(16) $C_3H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + H_2$	$9,0 \times 10^{10}$	8,3
(17) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	3,9
(23) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(25) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	12,2
(26) $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + CH_4$	$3,4 \times 10^{10}$	11,5
(27) $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + CH_4$	$4,0 \times 10^9$	10,1
(28) $1-C_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	7,3
(34) $C_3H_6 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	14,5
(35) $C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	18,8

Tabela A.2 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(36) $C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow 2 - C_3H_7 \cdot + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	16,2
(41) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + C_3H_6$	$3,0 \times 10^9$	19,0
(42) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_6$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(43) $C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1 - C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	$1,2 \times 10^9$	12,6
(44) $C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2 - C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	$8,0 \times 10^8$	10,4
(50) $C_3H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow 1 - C_3H_7 \cdot + C_3H_6$	$1,0 \times 10^9$	18,8
(51) $C_3H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow 2 - C_3H_7 \cdot + C_3H_6$	$8,0 \times 10^8$	16,2
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1 - C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(65) $1 - C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,4
(66) $2 - C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(71) $1 - C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0
(72) $1 - C_4H_9 \cdot \rightarrow 1 - C_4H_8 + H \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	36,6
(73) $2 - C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$2,5 \times 10^{13}$	31,9
(74) $2 - C_4H_9 \cdot \rightarrow 1 - C_4H_8 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	39,8
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1 - C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1 - C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7
(81) $C_2H_2 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 1 - C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9

Tabela A.2 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(85) $C_3H_6 + H\cdot \rightarrow 2-C_3H_7\cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(86) $C_4H_6 + H\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(87) $1-C_4H_8 + H\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(90) $C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(92) $C_3H_6 + CH_3\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot$	$3,2 \times 10^8$	7,4
(95) $C_2H_4 + C_2H_3\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0
(96) $C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot$	$1,5 \times 10^7$	7,6
(97) $C_3H_6 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
(98) $C_2H_4 + 1-C_3H_7\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	$2,0 \times 10^7$	7,4
(99) $C_2H_4 + 2-C_3H_7\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	$1,3 \times 10^7$	6,9
(100) $1-C_4H_9\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot$	$5,2 \times 10^{14}$	41,0
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(105) $2-C_3H_7\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7\cdot + H\cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9\cdot + H\cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9\cdot + H\cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_5H_{11}\cdot + H\cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(112) $CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(115) $1-C_3H_7\cdot + CH_3\cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0

Tabela A.2 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(116) $2 - C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow n - C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(120) $C_4H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(121) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow n - C_4H_{10}$	$4,0 \times 10^8$	0,0
(122) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$5,0 \times 10^7$	0,0
(123) $C_3H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(124) $1 - C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(125) $2 - C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(126) $C_4H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{12}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(127) $C_3H_5 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0

Tabela A.3: Modelo cinético para a pirólise de n-butano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{16}$	87,5
(3) $nC_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5 \cdot$	$1,5 \times 10^{16}$	82,1
(4) $nC_4H_{10} \rightarrow 1 - C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	$9,0 \times 10^{16}$	85,4
(10) $1 - C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7

Tabela A.3 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(14) $C_3H_6 + H\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + H_2$	$2,5 \times 10^9$	1,1
(15) $C_3H_8 + H\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(16) $C_3H_8 + H\cdot \rightarrow 2-C_3H_7\cdot + H_2$	$9,0 \times 10^{10}$	8,3
(17) $1-C_4H_8 + H\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	3,9
(20) $nC_4H_{10} + H\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + H_2$	$1,5 \times 10^{11}$	9,7
(21) $nC_4H_{10} + H\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + H_2$	$9,0 \times 10^{10}$	8,4
(23) $C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_3\cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(25) $C_3H_6 + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	12,2
(26) $C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot + CH_4$	$3,4 \times 10^{10}$	11,5
(27) $C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow 2-C_3H_7\cdot + CH_4$	$4,0 \times 10^9$	10,1
(28) $1-C_4H_8 + CH_3\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	7,3
(31) $nC_4H_{10} + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + CH_4$	$3,5 \times 10^{10}$	11,6
(32) $nC_4H_{10} + CH_3\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + CH_4$	$3,5 \times 10^9$	9,5
(34) $C_3H_6 + C_2H_3\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	14,5
(38) $nC_4H_{10} + C_2H_3\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	18,0
(39) $nC_4H_{10} + C_2H_3\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + C_2H_4$	$8,0 \times 10^8$	16,8
(41) $C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow CH_3\cdot + C_3H_6$	$3,0 \times 10^9$	19,0
(42) $C_3H_6 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + C_2H_6$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(45) $1-C_3H_8 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_7\cdot + C_2H_6$	$2,0 \times 10^8$	8,3
(47) $nC_4H_{10} + C_2H_5\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + C_2H_6$	$2,0 \times 10^9$	12,6
(48) $nC_4H_{10} + C_2H_5\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + C_2H_6$	$4,5 \times 10^8$	10,4
(53) $nC_4H_{10} + C_3H_5\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + C_3H_6$	$4,0 \times 10^8$	18,8
(54) $nC_4H_{10} + C_3H_5\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + C_3H_6$	$8,0 \times 10^8$	16,8
(58) $nC_4H_{10} + 1-C_3H_7\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + C_3H_8$	$2,0 \times 10^8$	10,4

Tabela A.3 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(59) $nC_4H_{10} + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot + C_3H_8$	$2,0 \times 10^8$	12,6
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(65) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,4
(66) $2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(71) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0
(72) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	36,6
(73) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$2,5 \times 10^{13}$	31,9
(74) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	39,8
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7
(81) $C_2H_2 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9
(85) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(86) $C_4H_6 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(87) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(90) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(92) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$3,2 \times 10^8$	7,4
(95) $C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0

Tabela A.3 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(96) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot$	$1,5 \times 10^7$	7,6
(97) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
(98) $C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$2,0 \times 10^7$	7,4
(99) $C_2H_4 + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	6,9
(100) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$5,2 \times 10^{14}$	41,0
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(105) $2-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_5H_{11} \cdot + H \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(112) $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(115) $1-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(116) $2-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(120) $C_4H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(121) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$4,0 \times 10^8$	0,0
(122) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$5,0 \times 10^7$	0,0

Tabela A.3 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(123) $C_3H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(126) $C_4H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{12}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(127) $C_3H_5 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0

Tabela A.4: Modelo cinético para a pirólise de isobutano (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(5) $iC_4H_{10} \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	$2,0 \times 10^{16}$	82,0
(10) $1-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
(11) $2-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$2,0 \times 10^{16}$	71,3
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(14) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + H_2$	$2,5 \times 10^9$	1,1
(17) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	3,9
(18) $2-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	3,8
(19) $iC_4H_{10} + H \cdot \rightarrow Meallyl + H_2$	$3,0 \times 10^{10}$	3,8
(22) $iC_4H_{10} + H \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	8,4
(23) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(25) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	12,2
(28) $1-C_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	7,3
(29) $2-C_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	8,2

Tabela A.4 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(30) $iC_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow Meallyl + CH_4$	$3,0 \times 10^8$	7,3
(33) $iC_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + CH_4$	$9,5 \times 10^9$	9,0
(34) $C_3H_6 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	14,5
(37) $iC_4H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow Meallyl + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	13,0
(40) $iC_4H_{10} + C_2H_3 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	16,8
(42) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_6$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(46) $iC_4H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow Meallyl + C_2H_6$	$6,0 \times 10^7$	8,3
(49) $iC_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_2H_6$	$1,5 \times 10^9$	10,4
(52) $iC_4H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow Meallyl + C_3H_6$	$2,0 \times 10^8$	13,5
(55) $iC_4H_{10} + C_3H_5 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_3H_6$	$1,0 \times 10^9$	19,0
(56) $C_3H_6 + 1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_3H_8$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(57) $C_3H_6 + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_3H_8$	$1,0 \times 10^8$	10,2
(60) $iC_4H_{10} + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_3H_8$	$1,0 \times 10^8$	13,4
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(66) $2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(69) $Meallyl \rightarrow C_3H_4 + CH_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	32,6
(70) $Meallyl \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{12}$	28,0
(73) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$2,5 \times 10^{13}$	31,9
(74) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	39,8
(75) $iC_4H_9 \cdot \rightarrow iC_4H_8 + H \cdot$	$3,3 \times 10^{14}$	36,0

Tabela A.4 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(76) $iC_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{13}$	33,0
(77) $iC_4H_9 \cdot \rightarrow 2-C_4H_8 + H \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	36,6
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7
(81) $C_2H_2 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(83) $C_3H_4 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9
(85) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(86) $C_4H_6 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(87) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(88) $2-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$6,9 \times 10^9$	1,2
(89) $iC_4H_8 + H \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(90) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(91) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow Meallyl$	$1,5 \times 10^8$	7,4
(92) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$3,2 \times 10^8$	7,4
(93) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot$	$3,2 \times 10^8$	9,1
(94) $iC_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,0 \times 10^8$	7,2
(95) $C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0
(97) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
(98) $C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$2,0 \times 10^7$	7,4
(99) $C_2H_4 + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	6,9

Tabela A.4 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(105) $2-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(107) <i>Meallyl</i> + $H \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(110) $iC_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow iC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_3H_{11} \cdot + H \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(112) $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(118) <i>Meallyl</i> + $CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(120) $C_4H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(125) $2-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(127) $C_3H_5 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(129) <i>Meallyl</i> + $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0

Tabela A.5: Modelo cinético para a pirólise de etileno (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{16}$	87,5
(3) $nC_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5 \cdot$	$1,5 \times 10^{16}$	82,1
(4) $nC_4H_{10} \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	$9,0 \times 10^{16}$	85,4
(6) $2C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \cdot + C_2H_5 \cdot$	$9,0 \times 10^{13}$	65,0
(10) $1-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(14) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + H_2$	$2,5 \times 10^9$	1,1
(23) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(25) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	12,2
(34) $C_3H_6 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	14,5
(41) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + C_3H_6$	$3,0 \times 10^9$	19,0
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(65) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,4
(66) $2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(71) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0
(72) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	36,6
(73) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$2,5 \times 10^{13}$	31,9

Tabela A.5 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(74) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	39,8
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7
(81) $C_2H_2 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9
(85) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(86) $C_4H_6 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(87) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(90) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(92) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$3,2 \times 10^8$	7,4
(95) $C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0
(96) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot$	$1,5 \times 10^7$	7,6
(97) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(105) $2-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_5H_{11} \cdot + H \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0

Tabela A.5 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(112) $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(120) $C_4H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(121) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$4,0 \times 10^8$	0,0
(122) $C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$5,0 \times 10^7$	0,0
(123) $C_3H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(124) $1-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(125) $2-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(126) $C_4H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{12}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(127) $C_3H_5 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0
(132) $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$9,2 \times 10^8$	32,8
(133) $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$	$3,0 \times 10^7$	27,5

Tabela A.6: Modelo cinético para a pirólise de propileno (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>A. Reações de Iniciação</b>		
(7) $C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{17}$	95,0
(8) $C_3H_6 \rightarrow 1-C_3H_5 \cdot + H \cdot$	$3,5 \times 10^{16}$	86,0
(9) $2C_3H_6 \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot$	$3,5 \times 10^{11}$	51,0

Tabela A.6 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(10) $1-C_4H_8 \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0
(12) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + H_2$	$8,0 \times 10^8$	4,0
(13) $C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7
(14) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + H_2$	$2,5 \times 10^9$	1,1
(23) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	13,0
(24) $C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5
(25) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	12,2
(34) $C_3H_6 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	14,5
(41) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + C_3H_6$	$3,0 \times 10^9$	19,0
(42) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_2H_6$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(56) $C_3H_6 + 1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_3H_8$	$1,0 \times 10^8$	9,2
(57) $C_3H_6 + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + C_3H_8$	$1,0 \times 10^8$	10,2
(61) $C_2H_3 \cdot \rightarrow C_2H_2 + H \cdot$	$2,0 \times 10^9$	31,5
(62) $C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	40,0
(63) $C_3H_5 \cdot \rightarrow C_2H_2 + CH_3 \cdot$	$3,0 \times 10^{10}$	36,2
(64) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6
(65) $1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,4
(66) $2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7
(67) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H \cdot$	$1,2 \times 10^{14}$	49,3
(68) $C_4H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{11}$	37,0
(71) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0
(72) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	36,6
(73) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	$2,5 \times 10^{13}$	31,9
(74) $2-C_4H_9 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + H \cdot$	$2,0 \times 10^{13}$	39,8
(78) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_5H_{10} + H \cdot$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6

Tabela A.6 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>B. Reações de Propagação</b>		
(79) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_3 \cdot$	$3,2 \times 10^{13}$	31,5
(80) $C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{12}$	28,7
(81) $C_2H_2 + H \cdot \rightarrow C_2H_3 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(82) $C_2H_4 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(84) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	2,9
(85) $C_3H_6 + H \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,5
(86) $C_4H_6 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3
(87) $1-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2
(90) $C_2H_4 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot$	$2,0 \times 10^8$	7,9
(92) $C_3H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$3,2 \times 10^8$	7,4
(95) $C_2H_4 + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot$	$5,0 \times 10^7$	7,0
(96) $C_2H_4 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot$	$1,5 \times 10^7$	7,6
(97) $C_3H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	7,5
(98) $C_2H_4 + 1-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$2,0 \times 10^7$	7,4
(99) $C_2H_4 + 2-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_5H_{11} \cdot$	$1,3 \times 10^7$	6,9
(100) $1-C_4H_9 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot$	$5,2 \times 10^{14}$	41,0
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(101) $C_2H_3 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_4$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(102) $C_2H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_2H_6$	$4,0 \times 10^{10}$	0,0
(103) $C_3H_5 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_6$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(104) $1-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(105) $2-C_3H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow C_3H_8$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(106) $C_4H_7 \cdot + H \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9 \cdot + H \cdot \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0

Tabela A.6 (continuação)

Reações Elementares	$A_o$ ( $s^{-1}$ ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )	$E$ (kcal/mol)
<b>C. Reações de Terminação</b>		
(111) $C_3H_{11} \cdot + H \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(112) $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(113) $C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_3H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(114) $C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(115) $1-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(116) $2-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(117) $C_4H_7 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(119) $C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_4H_6$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(120) $C_4H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow C_6H_{10}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(123) $C_3H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{10}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(124) $1-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(125) $2-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_5H_{12}$	$8,0 \times 10^8$	0,0
(126) $C_4H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_6H_{12}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(128) $C_4H_7 \cdot + C_3H_5 \cdot \rightarrow C_7H_{12}$	$1,3 \times 10^{10}$	0,0
(130) $C_4H_7 \cdot + C_4H_7 \cdot \rightarrow C_8H_{14}$	$3,2 \times 10^9$	0,0
(131) $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{12}$	62,0

## Anexo B: Métodos Matemáticos

As formulações matemáticas dos métodos numéricos aplicados e da técnica de máxima verossimilhança são extensa e detalhadamente apresentadas na literatura. Segue abaixo um sucinto descritivo destas técnicas, para serem utilizadas como consulta, a fim de melhor compreensão ou esclarecimentos dos temas abordados nesta tese.

### B1. Métodos Numéricos para a Solução de EDOs

O modelo estudado possui tanto sistemas não lineares de equações algébricas quanto de equações diferenciais ordinárias (EDO), para os quais soluções analíticas não estão disponíveis, requerendo aplicação de técnicas numéricas. A literatura sobre esse assunto é farta, assim como o número de opções de técnicas que variam em complexidade, precisão e fundamentação matemática. Para o problema estudado foram escolhidos o algoritmo híbrido de Powell para o sistema de equações algébricas e o método de Adams-Moulton para a solução de EDOs. Maiores detalhes sobre os algoritmos e os métodos numéricos podem ser obtidos em PINTO e LAGE (2001) e VISUAL NUMERIC (1997).

#### *Algoritmo Newton-Raphson*

A determinação da raiz de uma função pelo método de Newton-Raphson tem como fundamento a admissão de sua expansão em série de Taylor nas proximidades de um certo ponto  $x_k$ .

$$\text{Eq. B.1 } f(x^*) \approx f(x_k) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_k} (x^* - x_k) + \dots$$

Supondo que  $x_k$  está próximo à raiz da função  $f(x)$ ,  $x^*$ , e que a aproximação linear é boa, a equação acima pode ser utilizada para se estimar o valor da raiz

$$\text{Eq. B.2 } f(x^*) = 0 \approx f(x_k) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_k} (x^* - x_k) + \dots$$

$$\text{Eq. B.3 } x^* = x_k - \frac{f(x_k)}{\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_k}}$$

que colocada numa forma recursiva fica

$$\text{Eq. B.4 } x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}$$

Estendendo o método para um problema multi-variável, o conjunto de derivadas pode ser representada na forma de matriz conhecida como Jacobiana.

$$\text{Eq. B.5 } f'(x_n) = J(x_n) = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_N} \right|_{x_n} \\ \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_N} \right|_{x_n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_N} \right|_{x_n} \end{bmatrix}$$

Logo, o método de Newton-Raphson pode ser escrito na forma

$$\text{Eq. B.6 } x_{k+1} = x_k - J^{-1}(x_k) f(x_k), k = 0, 1, 2, \dots$$

### *Adams-Moulton*

Os métodos de múltiplos pontos utilizam a informação dada pelos valores funcionais já obtidos, em um certo número de pontos anteriores, para aumentar a ordem do método e precisão da solução com basicamente nenhum esforço extra. A idéia é aproximar a função  $f(x, y(x))$  por um polinômio interpolador que é determinado utilizando os valores anteriores de  $f_k = f(x_k, y_k)$ ,  $k = j, j-1, j-2, \dots$ , calcular a integral e aceitar seu valor como incremento do valor aproximado  $y_j$  entre  $x$  e  $x+k$ .

Por definição, uma solução exata de uma equação diferencial satisfaz a identidade abaixo.

$$\text{Eq. B.7 } y(x+k) - y(x) = \int_x^{x+k} f(x, y(x)) dx$$

Substituindo a função  $f(x, y(x))$ , que é desconhecida, por um polinômio interpolador:

$$\text{Eq. B.8 } y_{j+1} - y_j = \int_x^{x+j} P(x) dx$$

Neste trabalho, o método aplicado foi o de Adams-Moulton. Este método é de quarta ordem e de três passos. O polinômio interpolador que se aproxima da função  $f(x, y)$  é de 3º grau, satisfazendo os pontos  $(x_1, f_1)$ ,  $(x_2, f_2)$ ,  $(x_3, f_3)$  e  $(x_4, f_4)$ .

$$\text{Eq. B.9 } P_3(x) = f_1 \frac{(x-x_2)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)(x_1-x_4)} + f_2 \frac{(x-x_1)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)(x_2-x_4)} + f_3 \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_4)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)(x_3-x_4)} + f_4 \frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)}{(x_4-x_1)(x_4-x_2)(x_4-x_3)}$$

Fazendo  $x = x_4 + hz$ :

$$\text{Eq. B.10 } x - x_4 = hz$$

$$\text{Eq. B.11 } x - x_3 = h(z+1)$$

$$\text{Eq. B.12 } x - x_2 = h(z+2)$$

$$\text{Eq. B.13 } x - x_1 = h(z+3)$$

Substituindo no polinômio:

$$\text{Eq. B.14} \quad P_3(x) = -f_1(z^3 + 3z^2 + 2z) + \frac{f_2}{2}(z^3 + 4z^2 + 3z) - \frac{f_3}{2}(z^3 + 5z^2 + 6z) + \frac{f_4}{2}(z^3 + 6z^2 + 11z + 6)$$

Substituindo o polinômio na integral para  $j = 4$ :

$$\text{Eq. B.15} \quad y_4 = y_3 + \int_{x_3}^{x_4} \left[ -f_1(z^3 + 3z^2 + 2z) + \frac{f_2}{2}(z^3 + 4z^2 + 3z) - \frac{f_3}{2}(z^3 + 5z^2 + 6z) + \frac{f_4}{2}(z^3 + 6z^2 + 11z + 6) \right] dx$$

Com  $x = x_4 + hz$ , tem-se que  $dx = h dz$ . Para  $x = x_4$ ,  $z = 0$ , e para  $x = x_3$ ,  $z = -1$ . Fazendo a mudança de variável de integração:

$$\text{Eq. B.16} \quad y_4 = y_3 + h \int_{-1}^0 \left[ -f_1(z^3 + 3z^2 + 2z) + \frac{f_2}{2}(z^3 + 4z^2 + 3z) - \frac{f_3}{2}(z^3 + 5z^2 + 6z) + \frac{f_4}{2}(z^3 + 6z^2 + 11z + 6) \right] dz$$

Resolvendo a integral:

$$\text{Eq. B.17} \quad y_4 = y_3 + \frac{h}{24}(9f_4 + 19f_3 - 5f_2 + f_1)$$

Generalizando:

$$\text{Eq. B.18} \quad y_{k+1} = y_k + \frac{h}{24}(9f_{k+1} + 19f_k - 5f_{k-1} + f_{k-2})$$

## B2. Método de Máxima Verossimilhança

As descrições de conceitos e procedimentos adotados a seguir foram baseadas na referência SCHWAAB e PINTO (2007).

O método de máxima verossimilhança está baseado em pressupostos relativamente simples. São eles:

I. Admite-se que a distribuição dos erros experimentais é conhecida

Há várias curvas de distribuição de erros conhecidas (binomial, exponencial, normal, etc),  $\wp$ . A determinação da curva de distribuição de erros experimentais não é um procedimento simples. Geralmente (e neste trabalho também) é adotada a hipótese de que o ruído segue a distribuição normal, que tem a forma:

$$\text{Eq. B.19} \quad \wp(x; x^c, V_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_z)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z - z^c)^T V_z^{-1}(z - z^c)\right]$$

Admite-se em geral que dados coletados em momentos diferentes em um processo industrial, assim como os *NE* experimentos em um laboratório, apresentam desvios independentes. Desta forma, a curva de densidade de probabilidades das incertezas de medida pode ser descrita na forma:

$$\text{Eq. B.20} \quad \wp(z; z^c, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \wp_i(z; z^c, V_z)$$

$$\text{Eq. B.21} \quad \wp(z; z^c, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_z)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z_i - z_i^c)^T V_z^{-1}(z_i - z_i^c)\right] \right\}$$

Apresentando de forma distinta as variáveis dependentes,  $y$ , e as variáveis independentes,  $x$ :

$$\text{Eq. B.22} \quad \wp(z; z^c, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(y_i - y_i^c)^T V_y^{-1}(y_i - y_i^c)\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_x)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(x_i - x_i^c)^T V_x^{-1}(x_i - x_i^c)\right] \right\}$$

II. Admite-se que o modelo é perfeito

Conhecendo-se a natureza das flutuações experimentais e admitindo-se que existe um modelo capaz de descrever eficientemente as relações existentes entre as diferentes variáveis do problema, pode-se admitir que os valores reais e desconhecidos de  $y$  são aqueles previstos pelo modelo. Fica implícito que as medidas experimentais flutuam em torno dos valores previstos pelo modelo.

$$\text{Eq. B.23} \quad z^c = [y^m(x_i^c, \theta); x^c]$$

Eq. B.24

$$\wp(z; z^c, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta))^T V_y^{-1} (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta)) \right] \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_x)}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (x_i - x_i^c)^T V_x^{-1} (x_i - x_i^c) \right] \right\}$$

### III. Admite-se o experimento bem feito

Se os valores medidos no processo industrial são obtidos com suficiente acurácia e precisão, pode-se considerar que esses valores são altamente prováveis e que a repetição das medidas levariam a resultados semelhantes. Essa argumentação permite considerar que os dados medidos são aqueles que apresentam a máxima probabilidade. A consequência fundamental da hipótese do experimento bem feito é a definição do problema de estimação com o de maximização da função  $\wp(z; z^c, V_z)$ , que convenientemente pode ser escrita na forma:

Eq. B.25

$$\ln[\wp(z; z^c, V_z)] = \ln \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NE} \left\{ \left[ (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta))^T V_y^{-1} (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta)) \right] + \right. \\ \left. \left[ (x_i - x_i^c)^T V_x^{-1} (x_i - x_i^c) \right] \right\}$$

A procura pelo ponto de máximo da Eq. B.25 é o similar a procura pelo ponto de máximo (ou mínimo, se desconsiderar o sinal negativo) do segundo termo da função, visto que o primeiro termo não depende das variáveis medidas.

$$\text{Eq. IV.1} \quad F = \sum_{i=1}^{NE} \left\{ \left[ (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta))^T V_y^{-1} (y_i - y_i^m(x_i^c, \theta)) \right] + \left[ (x_i - x_i^c)^T V_x^{-1} (x_i - x_i^c) \right] \right\}$$

A Eq.IV.1 é conhecida como função de mínimos quadrados ponderados.

### B3. Programa Máxima para a Reconciliação de Dados

O programa MAXIMA utiliza o método de Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978), com acelerador de convergência de Law e Bailey (LAW e BAILEY, 1963).

Primeiramente, faz-se a expansão em série de Taylor de primeira ordem em torno do mais recente ponto estimado dos parâmetros e das variáveis independentes do modelo.

$$\text{Eq. B.26} \quad y_k = f(x_k, \theta) = f(x_k, \theta)^o + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_k^o} (x_k - x_k^o) + \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{\theta^o} (\theta - \theta^o)$$

Aplicando Eq. B.26 na função objetivo Eq. IV..

$$\text{Eq. B.27} \quad F = \sum_{k=1}^{NE} \left( f_k^o - y_k^m + f_{x_k} (x_k - x_k^o) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^o) \right)^T V_{y_k}^{-1} \left( f_k^o - y_k^m + f_{x_k} (x_k - x_k^o) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^o) \right) + \sum_{k=1}^{NE} (x_k - x_k^m)^T V_{x_k}^{-1} (x_k - x_k^m)$$

Aplicando a condição de mínimo para as variáveis dependentes e parâmetros, obtém-se:

$$\text{Eq. B.28} \quad f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} \left( f_k^o - y_k^m + f_{x_k} (x_k - x_k^o) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^o) \right) + V_{x_k}^{-1} (x_k - x_k^m) = 0, \\ k=1, 2, \dots, NE$$

$$\text{Eq. B.29} \quad \sum_{k=1}^{NE} \left( f_{\theta_k}^T V_{y_k}^{-1} \left( f_k^o - y_k^m + f_{x_k} (x_k - x_k^o) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^o) \right) \right) = 0$$

Os termos podem ser re-arrumados na forma:

$$\text{Eq. B.30} \quad x_k - x_k^o = \Delta x_k = \frac{f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^o - y_k^m) + f_{x_k} + f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{\theta_k} (\theta - \theta^o) + V_{x_k}^{-1} (x_k^o - x_k^m)}{V_{x_k}^{-1} + f_{x_k}^T \sigma_{y_k}^{-1} f_{x_k}},$$

k=1, 2, ..., NE

$$\text{Eq. B.31} \quad \theta - \theta^o = \Delta \theta = - \frac{\left[ \sum_{k=1}^{NE} f_{\theta_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^o - y_k^m) \dots \right.}{\left. - \sum_{k=1}^{NE} \left( \frac{(f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{\theta_k})^T (V_{x_k}^{-1} (x_k^o - x_k^m) + f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^o - y_k^m))}{V_{x_k}^{-1} + (f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k})} \right) \right]}{\sum_{k=1}^{NE} f_{\theta_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{\theta_k} - \sum_{k=1}^{NE} \frac{(f_{\theta_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{\theta_k})^T (f_{\theta_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{\theta_k})}{V_{x_k}^{-1} + (f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k})}}$$

A minimização é realizada iterativamente na forma:

$$\text{Eq. B.32} \quad \theta = \theta^o + \lambda \Delta \theta$$

$$\text{Eq. B.33} \quad x_k = x_k^o + \lambda \Delta x_k$$

As equações Eq. B.26 a Eq. B.33, escritas para um sistema unidimensional, podem ser estendidas de forma imediata para problemas n-dimensionais.

### *Controle de Convergência*

O controle de convergência é baseado no algoritmo de LAW e BAILEY (1963). Para avaliar o andamento do procedimento de estimação a cada iteração, a variação real da função objetivo é comparada com a sua variação calculada por uma aproximação quadrática. Isso é feito para dar maior robustez ao método, já que, sempre que a aproximação é considerada ruim, o passo da direção determinada pelas equações recursivas é reduzido.

A aproximação linear através da expansão em série de Taylor para a função objetivo, dada pela Eq. IV. fornece a seguinte expressão para a variação linear da função objetivo.

$$\text{Eq. B.34} \quad \Delta F_L = \sum_{k=1}^{NE} (f_k^o - y_k^m)^T V_{y_k}^{-1} \Delta \theta + \sum_{k=1}^{NE} (f_k^o - y_k^m)^T V_{y_k}^{-1} \Delta x_k + \sum_{k=1}^{NE} (x_k^o - x_k^m)^T V_{y_k}^{-1} \Delta x_k$$

O valor de  $\Delta F_L$  pode ter o sinal negativo ou positivo. No primeiro caso, a busca anda na direção de um mínimo; ou seja, o valor da função objetivo está diminuindo. Caso contrário, os valores de  $\Delta x$ ,  $\Delta \theta$  e  $\Delta F_L$  são multiplicados por -1, invertendo-se a direção da busca.

O valor de  $\Delta F_L$  é comparado com a variação real da função objetivo. Sempre que forem verificadas diferenças significativas, a aproximação é considerada ruim e os valores de  $\Delta X$  e  $\Delta \theta$  são diminuídos. A diminuição é feita dividindo-se o passo por um número arbitrário maior que 1.

$$\text{Eq. B.35} \quad \Delta F - LB(2\lambda - \lambda^2)\Delta F_L < 0$$

Em Eq. B.35, o segundo termo representa a variação da função objetivo, segundo uma aproximação quadrática.  $\lambda$  representa a fração do passo original, definido nas equações Eq. B.32 e Eq. B.33.

$LB$  é conhecido como o parâmetro de Law e Bailey e representa o quão distante a variação observada deve estar da variação quadrática. Usualmente, recomenda-se o valor de  $LB=0.25$ . Se a razão entre a variação real e a variação quadrática for maior que  $LB$ , então a qualidade da aproximação é aceita e o novo valor dos parâmetros e variáveis independentes são aceitos.

#### **B4. Revisão Bibliográfica**

SCHWAAB, M. e PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers.