

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia – Escola de Química



Modelagem e Simulação de uma Unidade Industrial de Produção de Eteno

Isabelle Novais Carvalho Almeida

Projeto Final de Curso

Orientadores :

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

Normando José Castro de Jesus, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2009

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETENO

Isabelle Novais Carvalho Almeida

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por :

André Luis Alberton, M.Sc

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

Orientado por :

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

Normando José Castro de Jesus, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2009

Almeida, Isabelle Novais Carvalho.

Modelagem e simulação de uma unidade industrial de produção de eteno/ Isabelle Novais Carvalho Almeida. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009

viii, 76p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009

Orientadores : Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto e Normando José Castro de Jesus

1. Pirólise. 2. Modelagem. 3. Reconciliação. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto e Normando José Castro de Jesus. I. Modelagem e Simulação de uma unidade industrial de produção de eteno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por todas as bênçãos e oportunidades que me foram concedidas.

A minha família, em especial meus pais, Vania e Manoel, pela educação, pelo apoio e por todo o esforço que sempre fizeram por mim e pela minha irmã. Sem dúvida alguma, eu não teria chegado até aqui sem vocês. Muito obrigada por tudo que vocês fizeram e fazem por nós.

Ao meu namorado, Fabrício, por todo amor, apoio e companheirismo durante todos esses anos. Obrigada por estar sempre ao meu lado, me incentivando e me ajudando em todos os momentos que precisei.

À minha irmã e aos meus amigos queridos, que contribuíram, cada um a sua própria maneira, para me ajudar a chegar até aqui. Obrigada por todos os momentos de descontração e divertimento em meio a tantas obrigações.

Aos meus orientadores, José Carlos Pinto, com quem tive o grande prazer de trabalhar e de aprender, atencioso e dedicado, alguém que sempre irei admirar como professor e como engenheiro; Normando de Jesus, com quem tive a oportunidade de aprender sobre fornos de pirólise e produção industrial, que foi, sem dúvida, fundamental para a realização desse projeto. Podem ter certeza que vocês tiveram uma contribuição enorme para a minha formação acadêmica e profissional. Muito obrigada por tudo.

Ao pessoal do LMSCP (PEQ/COPPE/UFRJ), em especial, André Alberton, João Severo Jr e Márcio Schwaab, por terem me ajudado, com a maior paciência, todas as vezes em que eu pedi socorro porque alguma coisa estava dando errado. Vocês também contribuíram com esse projeto e, por tudo isso, muito obrigada.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários á obtenção do grau de Engenheiro Químico.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ETENO

Isabelle Novais Carvalho Almeida

Fevereiro, 2009

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

Normando José Castro de Jesus, M.Sc.

O eteno e seus derivados fazem parte de um mercado em expansão, cujas aplicações e abrangência vêm crescendo. A produção de eteno ocorre por um processo denominado Pirólise ou Craqueamento Térmico, sendo esse processo extremamente importante para uma planta petroquímica. O forno de pirólise é um dos equipamentos mais importantes de uma planta de produção de eteno. Por essa razão, é fundamental que se desenvolva um modelo que represente de forma mais fidedigna possível o comportamento do forno de pirólise, possibilitando que futuras implementações de monitoração, controle e otimização do processo possam alcançar os resultados desejados.

A modelagem do forno de pirólise da Quattor (antiga Rio Polímeros), que processa uma mistura de parafinas e olefinas com o objetivo de produzir eteno, foi estudada nesse trabalho. O modelo foi validado quanto aos princípios de conservação e em relação aos dados operacionais do processo industrial, apresentando resultados satisfatórios tanto para a produção quanto para o perfil de temperatura do processo.

A grande maioria dos dados coletados de plantas industriais está corrompida por ruídos, apresentando desvios em relação aos seus valores reais. Para que as estratégias de controle de processo tenham sucesso, é necessário dispor, além de um modelo confiável, de dados operacionais também confiáveis. Com o objetivo de corrigir essas medidas corrompidas, esse trabalho propõe realizar, com o auxílio do modelo implementado, a técnica de reconciliação de dados, capaz de gerar dados que retratem o processo de forma mais real. Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios para os objetivos buscados, permitindo a interpretação quantitativa dos dados do processo.

ÍNDICE

I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	3
II.1. Fornos de Pirólise	3
II.2. Reconciliação de Dados	7
III. Modelagem do Forno de Pirólise	13
III.1. Forno de Pirólise da Quattor	13
III.2. Modelo do Forno	16
III.2.1. Modelo do Reator	16
III.2.2. Modelo Cinético do Processo	20
III.2.3. Modelagem da Reação de Combustão	27
III.2.4. Equações Resultantes do Balanço Material	29
III.3. Arquitetura do Programa de Simulação do Forno	38
III.3.1. Método de Newton-Raphson	40
III.3.2. Procedimento Numérico Dassl	42
IV. Reconciliação de Dados	43
IV.1. Formulação da Reconciliação de Dados do Caso em Estudo	44
IV.1.1. Método de Máxima Verossimilhança	45
IV.1.2. O Programa Maxima	48
V. Resultados e Discussões	52
V.1. Caracterização dos Dados	52
V.2. Validação do Modelo	57
V.2.1 Princípios de Conservação	57
V.2.2 Dados Operacionais	59
V.3. Reconciliação de Dados	64

VI. Conclusão	69
Referências Bibliográficas	71

NOMENCLATURA

Latina

A_o	Fator de freqüência, 1/s ou L/(mol.s)
C_i	Concentração do componente i, mol/m ³
C_k	Funções de autocorrelação
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante, cal/(°C.mol)
d	Diâmetro do tubo, m
E	Energia de ativação, kcal/mol
F_j	Vazão molar ou mássica do componente j, mol/h ou kg/h
Fr	Fator de fricção, 1/m
G	Velocidade de escoamento mássico gasoso na superfície, kg/(m ² .s)
h_c	Entalpia de combustão do componente j, cal/mol
h_j	Entalpia do componente j, cal/mol
h_f	Entalpia de formação do componente j, cal/mol
J	Matriz de derivadas conhecida como Jacobiana
k	Número da iteração
k_i	Constante cinética da reação i, 1/s ou L/(mol.s)
NE	Número de experimentos
P	Pressão, Pa
MM	Massa molecular, g/mol ou kg/kmol
Q	Calor fornecido ou retirado, cal/s
R	Constante universal dos gases ideais, m ³ Pa/(mol.K)
R_b	Raio da curva, m
Re	Número de Reynolds
r_{ij}	Taxa molar de reação do componente j referente à reação i, mol/(h.m ³)
s_{ij}	Coefficiente estequiométrico do componente j para a reação i
T	Temperatura, °C ou K
t	Tempo, s ou h
U	Coefficiente global de transferência de calor, cal/(m ² .h.°C)
V_z	Matriz de covariância das variáveis z

x	Vetor de variáveis independentes
y	Vetor de variáveis dependentes em um modelo
z	Deslocamento, m
z	Vetor de variáveis contínuas dependentes e independentes do processo (pressão, temperatura, vazão, etc)

Grega, Romana e Símbolo

	Diferença
ε	Emissividade
	Fator de forma de perda de carga
	Conversor de unidade
	Vetor de parâmetros do modelo matemático
	Ângulo da curva, °
j	Densidade do componente j, g/cm ³ ou kg/m ³
	Constante de Stefan-Boltzmann, kcal/(h.m ² .K ⁴)
ρ	Densidade de probabilidade
	Derivada Parcial
[j]	Concentração do componente j, mo/m ³

Sobrescrito

0	Condição inicial
e	Indica valores experimentais
c	Indicar valores reais, a serem calculados pelo procedimento de reconciliação de dados

Subscrito

c	Combustão (entalpia de combustão, h_c)
f	Formação (entalpia de formação, h_f)
i	Numeral de identificação da reação
j	Numeral de identificação do componente

I - INTRODUÇÃO

O processo de produção de etileno é um dos mais importantes em uma planta petroquímica, sendo usualmente baseado no craqueamento térmico de hidrocarbonetos com vapor. Esse processo é denominado Pirólise ou Craqueamento Térmico e pode-se dizer que o forno de craqueamento é o “coração” do processo.

Etileno é o material orgânico com maior volume de produção. O mercado de etileno e derivados, ao longo de quase sessenta anos, está em expansão e o número de aplicações, assim como a sua abrangência, vem crescendo. As unidades de produção de etileno caracterizam-se por grandes volumes de produção e pelo fato dos insumos (matéria-prima e energia) representarem a maior parcela dos custos. Estas características demonstram a importância de se determinar as condições ótimas de operação e de controle da planta. Para achar uma estratégia que gere condições ótimas de operação, é necessário investigar as influências dos parâmetros de operação.

Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico, é possível medir e armazenar diversas variáveis do processo. Posteriormente, esses dados podem ser utilizados para monitorar o comportamento da planta de processo, para desenvolver modelos do processo e, também, para fins de otimização e controle. Devido ao fato de que os dados são obtidos através de instrumentação e rotinas de medição que apresentam precisão finita, além da existência de inevitáveis perturbações naturais que podem ocorrer durante a medição das variáveis de processo, os dados medidos podem não resultar em informações precisas que representam o processo real. Nesse contexto, a reconciliação de dados é um procedimento de ajuste do conjunto de dados do processo, baseado em um modelo do processo, de forma que os valores reconciliados respeitem as leis de conservação e as restrições do processo.

Este trabalho tem como objetivo a implementação de procedimentos de reconciliação de dados no processo industrial de produção de etileno da Quattor (antiga Rio Polímeros), em Duque de Caxias – RJ. Primeiramente, será realizada a modelagem do processo, baseada nos princípios de conservação de massa,

energia e quantidade de movimento. O modelo validado com dados reais será então usado na etapa de reconciliação.

Este trabalho está organizado na forma apresentada a seguir.

O Capítulo II fornece uma revisão bibliográfica, destacando os principais trabalhos realizados sobre craqueamento térmico e reconciliação de dados durante os últimos anos.

O Capítulo III descreve a modelagem matemática do processo em estudo, apresentando as equações matemáticas que representam o modelo do forno de pirólise da Quattor e a arquitetura do programa de simulação.

O Capítulo IV aborda a teoria de reconciliação de dados e o método utilizado para sua aplicação.

O Capítulo V apresenta os principais resultados obtidos quanto à validação do modelo proposto e à reconciliação dos dados da planta da Quattor.

Por fim, o Capítulo VI apresenta as principais conclusões geradas a partir deste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é realizada uma revisão bibliográfica sobre os principais trabalhos a respeito da modelagem dos fornos de pirólise de etano e propano e sobre reconciliação de dados.

II.1 – FORNOS DE PIRÓLISE

Durante a década de 60, os problemas relacionados à pirólise de parafinas a baixas temperaturas (450 a 600°C) foram resolvidos por estudos detalhados da decomposição de compostos C_2 a C_5 . Era sabido que as reações procediam exclusivamente via radical do tipo Rice-Herzfeld. Ainda assim, eram verificadas discrepâncias entre os dados de diferentes laboratórios, mesmo para o início da reação. Tais discrepâncias foram atribuídas a erros experimentais e levaram à adoção de técnicas experimentais consistentes. Dessa forma, na década seguinte, encontravam-se boas concordâncias entre os dados obtidos de diferentes laboratórios. Essa reprodutibilidade e a compreensão sobre a natureza dos dados permitiram que se conhecessem e entendessem as características da pirólise homogênea. No início da década seguinte, existiam controvérsias somente sobre o valor absoluto dos parâmetros de Arrhenius nas etapas de algumas reações e sobre a interpretação detalhada de algumas reações minoritárias. Assim, era possível prever as condições ótimas de produção e determinar até que ponto seria possível controlar a formação dos produtos (PACEY e PURNELL, 1972).

PACEY e PURNELL (1972) estudaram a pirólise de etano e de n-butano em um reator com condições semelhantes àquelas de um reator industrial. Os autores mostraram que os estudos de pirólise a baixas temperaturas geram um bom ponto inicial para a predição do comportamento a altas temperaturas, podendo indicar aspectos qualitativos das reações, assim como prever a distribuição dos produtos com relativa precisão. Uma descoberta interessante foi o fato de o etileno poder ser considerado como um catalisador para o sistema de produção de propileno.

O craqueamento térmico de etano e de misturas de etano e propano é praticado há muitos anos com o objetivo de produzir as cargas básicas da

indústria petroquímica. Até meados da década de 70, a modelagem do sistema de craqueamento havia sido deixada para trás por causa da falta de dados cinéticos em condições próximas daquelas praticadas industrialmente (FROMENT *et al.* 1976).

FROMENT *et al.* (1976) estudaram o craqueamento de etano e de misturas de etano e propano em planta piloto, sob condições representativas da operação industrial. Foi verificado que a taxa de craqueamento do etano decresce com a adição de propano, enquanto a taxa de craqueamento do propano aumenta levemente com a presença de etano. Foi possível a determinação do comportamento cinético e da distribuição dos produtos do processo estudado, assim como a formulação de um modelo molecular de reação do tipo radicais livres. Dessa forma, tornou-se possível a simulação do craqueamento de etano e de misturas de etano-propano em reatores industriais.

Pode-se encontrar na literatura um grande número de trabalhos sobre a cinética de radicais livres. É sabido que a maior parte das reações de craqueamento térmico ocorrem via mecanismo de radicais livres (LEIDLER, 1965). Um trabalho que trouxe conseqüências significativas para a modelagem de tais reações é o de SUNDARAM e FROMENT (1978).

SUNDARAM e FROMENT (1978) desenvolveram esquemas de reações radicalares para o craqueamento de etano, propano, n-butano, isobutano, etileno e propileno. Neste trabalho foi proposto um conjunto de 133 reações elementares, cujos parâmetros cinéticos foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais obtidos em planta piloto, cujas condições eram próximas às praticadas em unidades industriais. O conjunto de equações de balanço gerado foi resolvido usando o algoritmo de Gear. A confiabilidade do modelo foi testada e, segundo os autores, o resultado era satisfatório para o craqueamento de misturas, apesar dos parâmetros terem sido estimados através de um esquema de superposição de craqueamento de um único componente. Em trabalhos anteriores, os resultados para os mecanismos de reação tinham sido gerados a partir de dados obtidos a baixas pressões, temperaturas e conversões, além de considerar um número muito pequeno de reações, de 6 a 12. Portanto, SUNDARAM e FROMENT (1978) propuseram a base fundamental para a compreensão dos dados reais de planta.

BROWN *et al.* (1997) realizaram simulações detalhadas da seção de radiação de fornos de pirólise. Tais simulações fizeram uso de técnicas de

fluidodinâmica computacional (CFD), combinando os elementos da mecânica de fluidos turbulenta, da cinética da combustão em fase gás homogênea e heterogênea, e da transferência de calor condutiva, convectiva e radiativa. Foram apresentados exemplos baseados no conceito de que, utilizando uma ferramenta que engloba todos os processos físicos relevantes que ocorrem na seção de radiação, é possível determinar as mudanças no projeto, sem a necessidade de recorrer aos modelos empíricos simplificados, que, geralmente, são extrapolados para condições além daquelas para as quais foram validados. No entanto, é inviável utilizar o modelo de BROWN *et al.* (1997) para interpretação de dados de planta por causa do elevado custo computacional das simulações.

MASOUNI (2006) desenvolveu um modelo matemático que descreve as operações estática e dinâmica de um forno, em planta piloto. A simulação estática foi usada para prever os perfis estacionários de temperatura, de pressão e de vazões de produtos, enquanto a simulação dinâmica foi usada para prever o comportamento transiente do reator de craqueamento térmico. Um programa computacional usado para simular o comportamento da planta piloto de craqueamento térmico foi desenvolvido, baseado em um modelo cinético do processo. O software desenvolvido foi usado para simular o comportamento estacionário do processo e para determinar os efeitos dos diferentes parâmetros nas vazões dos produtos resultantes. A comparação entre as simulações e os resultados experimentais resultou em tendências semelhantes. As discrepâncias obtidas foram atribuídas ao modelo dinâmico não-linear do forno e a erros de medição.

ZARONI (2006) descreveu detalhadamente a estrutura dos fornos de pirólise de etano e propano e a planta de produção de eteno da Quattor. Partindo-se do mecanismo cinético proposto em SUNDARAM e FROMENT (1978), a produção dos fornos foi estudada em diferentes condições operacionais, sendo desenvolvido um modelo matemático simplificado, a partir de equações de balanço de massa e energia, capaz de descrever a produção dos fornos e o perfil de temperaturas. Uma das simplificações feitas foi a consideração de que as cargas de entrada continham apenas etano puro ou propano puro, quando é sabido que geralmente são utilizadas cargas constituídas por misturas de parafinas e olefinas. O estudo cinético das reações foi realizado e a comparação de resultados simulados com dados reais de planta se mostrou satisfatória.

Um fator que possui grande influência no processo de craqueamento térmico industrial é a formação de coque. Esse fenômeno é altamente indesejável, pois a sua deposição na superfície do reator gera isolamento (diminuindo a eficiência da troca térmica) e diminuição da área de escoamento, limitando, assim, o tempo de campanha dos fornos de pirólise. Dessa forma, o estudo da deposição de coque e de alternativas para reduzir a sua formação nos tubos dos fornos constitui uma questão muito importante.

As quatro principais conseqüências da deposição contínua de coque sobre a superfície do reator, serpentinas de radiação (a estrutura física de um forno de pirólise será explicada no próximo capítulo), podem ser resumidas na forma (ZARONI, 2006) :

- À medida que a camada de coque aumenta, o coeficiente de transferência de calor diminui, causando aumento da temperatura externa do tubo. Quando a temperatura máxima permissível é atingida, é necessário retirar o forno de operação para não causar danos nas serpentinas. Dessa forma, quanto mais rápida é a formação de coque, menor é o tempo de campanha dos fornos;
- A contínua deposição de coque aumenta a perda de carga durante a operação dos fornos, podendo modificar a seletividade do processo;
- A eficiência do forno é progressivamente reduzida, já que a transferência de calor diminui, como mencionado anteriormente;
- O volume de tubo disponível para a reação é reduzido gradativamente, mudando o tempo de residência da reação.

Apesar da existência de um grande número de trabalhos a respeito da cinética de formação de coque; dos efeitos causados pelo contato da carga com a superfície de diferentes materiais durante a pirólise de etano e propano (DUNKLEMAN e ALBRIGHT, 1976); do papel da superfície do reator na pirólise de etano, propano, etileno e propileno (BROWN e ALBRIGHT, 1976); do mecanismo de formação do coque no craqueamento de hidrocarbonetos com vapor (LAHAYE *et al.*, 1977); da formação de coque em estado estacionário durante o craqueamento de n-octano (SHAH *et al.*, 1976), ainda não existe um consenso sobre a modelagem cinética do processo nem sobre os efeitos paramétricos relevantes (RENJUN *et al.*, 1987).

RENJUN *et al.* (1987) desenvolveram um novo método para estudar a deposição de coque durante a pirólise de hidrocarbonetos. A nova metodologia apresentou boa estabilidade para medições de coque, assim como confiança na medida da temperatura superficial de deposição de coque. O propano foi a carga usada nesse trabalho e foram estudados os efeitos de superfície e a cinética de deposição de coque. O estudo indicou que a área superficial ativa do reator faz com que etileno e propileno formem mais coque por reações de desidrogenação e condensação. O mecanismo de deposição de coque foi proposto e o modelo de formação de coque foi desenvolvido, considerando-se etileno e propileno como precursores do coque. Verificou-se que o etileno é um precursor de coque mais importante que o propileno.

ALBRIGHT e MAREK (1988) propuseram explicações detalhadas sobre três mecanismos pelos quais ocorre a formação de coque durante o processo de pirólise na produção de etileno. São apresentados resultados de coqueamento laboratorial e industrial, mostrando que a importância relativa de cada um dos três mecanismos depende das condições operacionais, da carga de hidrocarbonetos e do tipo de reator utilizado.

HEYNDERICKX (1992) desenvolveu uma nova tecnologia de craqueamento térmico e propôs uma nova geometria para o reator, resultando em uma distribuição de temperatura mais uniforme no forno. Dessa forma, a taxa de formação de coque foi significativamente reduzida e o tempo de vida dos tubos foi aumentado.

II.2 – RECONCILIAÇÃO DE DADOS

As plantas químicas modernas empregam rotinas de aquisição de dados que permitem armazenar grandes quantidades de dados do processo, com a finalidade de monitorar o processo e possibilitar tomadas de decisões mais confiáveis em questões de controle e otimização. No entanto, como as informações das variáveis de planta são provenientes de medições em linha ou análises laboratoriais, é comum que os dados estejam corrompidos com erros (como ruídos aleatórios). Esses ruídos prejudicam a qualidade dos dados obtidos, consequentemente diminuindo a eficiência das estratégias de controle e de otimização do processo. Dessa forma, medições confiáveis são essenciais para um bom desempenho do projeto de engenharia.

A reconciliação de dados é uma técnica utilizada para ajustar os dados medidos do processo e os parâmetros do modelo, de forma que eles sejam consistentes com os princípios de conservação e obedeçam a um modelo pré-concebido do processo. O procedimento de reconciliação é realizado através da minimização de uma função objetivo que contém os desvios entre os valores medidos e os calculados pelo modelo (PRATA *et al.*, 2008). Essa técnica reduz o impacto dos erros de medição pela utilização combinada de informações provenientes das medições e dos modelos do processo (BAI *et al.*, 2006). Do ponto de vista do valor que pode agregar a um processo industrial, a reconciliação de dados pode prover condições para melhorar a estimação da distribuição dos produtos finais e da qualidade dos intermediários e produtos em diferentes estágios da produção, por permitir a identificação do estado real do processo antes das medidas laboratoriais estarem disponíveis.

KUEHN e DAVIDSON (1961) foram os primeiros a publicar uma análise de reconciliação de dados em processos químicos, apresentando a solução de um problema de otimização estacionária que minimizava uma função objetivo de mínimos quadrados ponderados, tendo os balanços de massa e energia como restrições.

Uma aplicação da reconciliação de dados em um processo industrial real foi reportada originalmente por REILLY e CARPANI (1963), que formularam um teste qui-quadrado para análise dos dados, baseando-se na distribuição normal (CROWE, 1996). CROWE (1996) apresenta uma extensa revisão da teoria e da bibliografia disponível sobre reconciliação de dados

Resolver problemas de reconciliação de dados não-linear é importante em quase todos os processos industriais e podem-se encontrar alguns trabalhos nessa área.

LEE *et al.* (1998) propuseram uma metodologia de reconciliação de dados em linha para minimização do custo de energia de uma planta de utilidades, satisfazendo as mudanças nas demandas de vapor e eletricidade. A metodologia proposta é baseada na decomposição de um sistema em vários subsistemas e apresenta grande vantagem em relação às abordagens convencionais, como seleção mais flexível das variáveis de decisão, menor esforço computacional e boa convergência. Foram apresentados vários casos nos quais a metodologia demonstrou um bom desempenho em termos de precisão e velocidade.

KELLY (2004) apresentou diversas técnicas para resolver problemas industriais de reconciliação de dados não-linear. De acordo com o autor, as técnicas apresentadas são necessárias para resolver problemas de reconciliação não-lineares que possuem valores iniciais ruins, são mal-condicionados ou mesmo inconsistentes. Nesse trabalho, um exemplo numérico relativamente grande foi resolvido, demonstrando algumas das técnicas discutidas.

Um dos trabalhos que trata de aplicações industriais em unidade produtoras de etileno para otimização e reconciliação em tempo real é o de PIERUCCI *et al.* (1996). Nesse trabalho, a função objetivo considerada é a equação de mínimos quadrados e os resultados reportados demonstraram que as abordagens propostas podem gerar bons resultados.

A reconciliação de dados ajusta as medidas do processo contaminadas por ruídos aleatórios, que geralmente são considerados normalmente distribuídos e são descritos como a causa comum dos ruídos geralmente encontrados nos dados de processos reais. Sendo assim, a reconciliação usualmente requer a ausência de erros grosseiros. Entretanto, algumas medidas podem conter erros grosseiros resultantes de válvulas quebradas, do mau funcionamento de instrumentos, entre outras causas possíveis. Os erros grosseiros podem afetar o desempenho da reconciliação de dados; logo, eles devem ser identificados e eliminados antes da reconciliação (ZHOU, 2006).

SANCHEZ (1996) descreveu uma estratégia que permite a identificação de erros grosseiros em medidas de reatores de pirólise. A formulação do problema encontra uma grande gama de aplicações. O trabalho mostrou que a combinação de técnicas de simulação, de regressão de dados e de modelagem com redes neurais permite a resolução de problemas industriais complicados.

OZYURT (2004) discutiu a importância e a eficiência do uso de procedimentos simultâneos para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros. Os resultados comparativos dos métodos introduzidos são fornecidos para cinco casos da literatura e, ainda mais importante, para dois casos industriais reais. Os métodos apresentados mostraram resultados promissores para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros com pequeno esforço computacional.

ZHOU *et al.* (2006) propuseram um novo método para resolver o problema de estimação robusto para reconciliação de dados em processos químicos não-

lineares, com o objetivo de diminuir o efeito dos erros grosseiros. O método utiliza teoria de peso equivalente por causa da sua conveniência computacional e por causa da analogia entre regressão e reconciliação de dados. O método proposto pode transformar o estimador robusto para reconciliação de dados em estimador de mínimos quadrados.

LID e SKOGESTAD (2008) utilizaram procedimentos de reconciliação de dados e otimização em um reator catalítico de reforma de nafta. As condições de processo em 21 pontos diferentes, adquiridas ao longo de dois anos de operação, foram reconciliados e utilizadas para otimizar a operação do processo em dois estudos de caso. Os resultados apresentaram variações significativas nos parâmetros de eficiência catalítica e variações nas temperaturas de saída do reator, mostrando que um bom ajuste para um certo conjunto de dados não é suficiente para afirmar que o modelo está representando bem o processo.

A reconciliação de dados pode ser utilizada para modelos em regime estacionário ou dinâmico. Alguns trabalhos que abordam a reconciliação dinâmica podem ser citados.

MACBRAYER *et al.* (1998) utilizaram a técnica de reconciliação de dados dinâmica e não linear (nonlinear dynamic data reconciliation, NDDR), que é capaz de reconciliar dados provenientes de processos estacionários ou dinâmicos, assim como de estimar parâmetros e variáveis de processos que não podem ser medidas. A função objetivo é baseada no critério de máxima verossimilhança e a abordagem de janela de dados para realizar a reconciliação. O sucesso da técnica foi demonstrado através da reconciliação de dados reais provenientes de uma planta industrial.

BARBOSA JR. *et al.* (2000) estudaram o problema de reconciliação de dados dinâmica não-linear. O algoritmo foi testado em um reator de mistura contínuo (CSTR), no qual ocorre uma reação de polimerização, e foi proposta uma estratégia para o problema de otimização. A metodologia levou a resultados satisfatórios para as condições dinâmicas nas quais o estudo foi realizado. No entanto, o autor não deixa de afirmar que os ajustes no algoritmo de reconciliação de dados foram mais críticos para as condições dinâmicas do que para as estacionárias.

ABU-EL-ZEET *et al.* (2002) desenvolveram técnicas para a detecção e identificação de desvios sistemáticos e “outliers” em dados de processos

dinâmicos. Essas técnicas também foram combinadas para gerar uma estratégia global de reconciliação de dados dinâmica. O novo algoritmo proposto foi implementado com sucesso e se mostrou eficiente para identificação de erros sistemáticos.

PRATA (2005) implementou o procedimento de reconciliação de dados dinâmica e não-linear, simultaneamente com a estimação de parâmetros, em uma unidade industrial de polimerização de propeno. A função objetivo foi baseada no critério de máxima verossimilhança. Através da estratégia proposta foi possível obter os valores reconciliados das variáveis (que, em geral, se mostraram satisfatórios), assim como estimar satisfatoriamente os parâmetros do processo.

BAI *et al.* (2007) estudaram o impacto da estrutura do modelo na reconciliação de dados dinâmica (DDR) e no desempenho de controladores, quando a DDR é implementada juntamente com controladores clássicos. Os resultados das simulações, realizadas em uma coluna de destilação, demonstraram que a estrutura do modelo tem uma grande influência no desempenho da DDR. Esse desempenho pode ser aumentado pela utilização de modelos com maior capacidade de representar a dinâmica do processo. A utilização de modelos lineares pode ser um bom começo; no entanto, modelos mais complexos devem ser utilizados, caso seja requerida uma redução de ruídos mais significativa.

GAO *et al.* (2007) propuseram um novo método robusto para minimizar a influência de “outliers” durante a reconciliação de dados. O método introduz uma matriz com função ponderal, em uma função objetivo de mínimos quadrados, para garantir pesos pequenos para os “outliers” e pesos grandes para as medidas normais. A eficiência do algoritmo proposto foi verificada através do exemplo de um reator CSTR dinâmico.

Sendo assim, apesar do grande número de trabalhos existentes sobre fornos de pirólise, o único consenso é o de que a maioria das reações de craqueamento térmico ocorre via radicais livres, e ainda assim se discute a respeito dos detalhes de como este mecanismo ocorre. O trabalho de SUNDARAM e FROMENT (1978) foi um marco no que se refere à modelagem de reações de craqueamento, sendo fortemente utilizado posteriormente. No entanto,

ainda não é possível identificar o desenvolvimento de um modelo matemático que represente dados industriais reais em sua totalidade.

No que se refere à reconciliação de dados, observa-se que a maioria dos estudos foram realizados considerando o processo operando em estado estacionário e utilizando a tradicional função de mínimos quadrados como função objetivo. Ainda é pequeno o número de trabalhos que tratam de dados industriais reais, não havendo, portanto, um consenso sobre a melhor estratégia a se utilizar para cada caso de reconciliação de dados industriais.

III – MODELAGEM DO FORNO DE PIRÓLISE

A Quattor (antiga Rio Polímeros) é um complexo industrial localizado no distrito de Campos Elíseos, no município de Duque de Caxias. Constitui o primeiro complexo gás-químico integrado brasileiro e o segundo principal produtor de polietileno no Brasil. A Quattor utiliza uma tecnologia limpa (ABB Lummus e Univation) capaz de fabricar polietileno a partir das frações de Etano e Propano do gás natural proveniente da bacia de Campos. A planta industrial é subdividida em duas unidades independentes: a unidade de produção de Eteno e a unidade de produção de Polietileno (ZARONI, 2006). Esse trabalho estudará apenas a unidade de produção de eteno, ficando fora do objetivo desse texto o estudo da unidade de produção de polietileno.

Sabendo-se que é no forno de pirólise que os produtos desejados são formados, mesmo que esses ainda precisem de etapas posteriores para obtenção do grau de pureza desejado, pode-se dar grande destaque ao papel do forno de pirólise em uma unidade de produção de eteno. Por isso, a modelagem do forno de pirólise é essencial para as etapas de controle e otimização da unidade. Sendo assim, este capítulo tem como objetivo apresentar a modelagem do forno de pirólise da Quattor, que processa uma mistura de parafinas e olefinas com a finalidade de produzir eteno. O modelo proposto consiste em um conjunto de equações algébricas e diferenciais, baseadas nos princípios de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, e equações cinéticas das reações em questão.

III.1 – FORNO DE PIRÓLISE DA QUATTOR

Uma descrição detalhada da planta da Quattor, assim como de seu forno de pirólise, pode ser encontrada em ZARONI (2006).

A Quattor possui seis fornos de craqueamento, sendo que cinco são mantidos em operação enquanto um fica como reserva. Cada forno tem a finalidade de craquear seletivamente etano e propano, na presença de vapor, para produzir eteno e outros subprodutos, além de combustíveis que podem ser úteis à planta.

Os fornos são constituídos por cinco regiões : zona de radiação, câmara de combustão, zona de convecção, região de “crossover” e região da arcada. Para fins de estudo, neste trabalho, o forno foi dividido em duas regiões :

- o zona de radiação ou câmara de combustão : na qual ocorre a queima do gás combustível para fornecer energia necessária ao processo (na maior parte, por radiação), sendo que, no interior das serpentinas, ocorrem as reações de craqueamento térmico ou reações de pirólise;
- o zona de convecção : na qual parte da energia liberada na combustão é reaproveitada e a carga é preparada, quanto às condições de temperatura, pressão e vazão, para a reação.

Na Figura III.1 pode-se observar um desenho esquemático de um típico forno de pirólise.

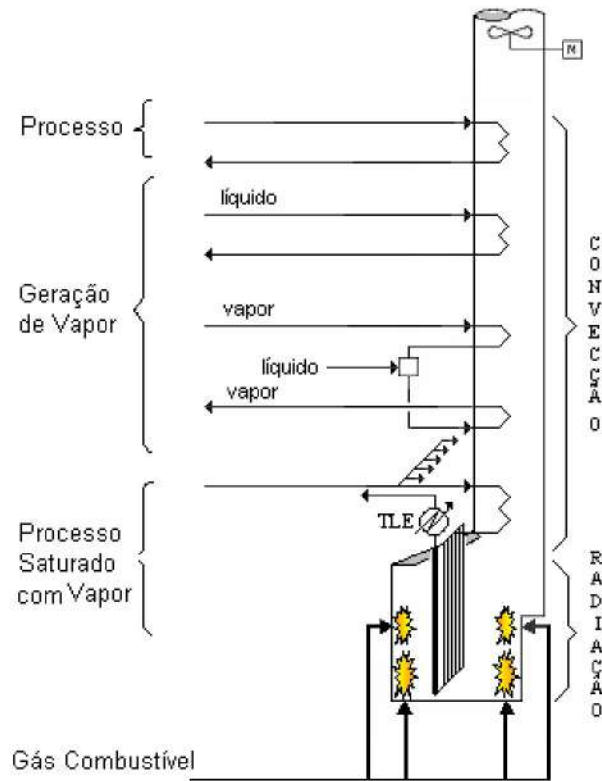


Figura III.1: Desenho Esquemático de um Forno de Pirólise. (JESUS, 2008)

A zona de radiação possui seis serpentinas, sendo cada uma delas projetada em dois passes, com dezesseis tubos no primeiro (em direção descendente) e dois tubos no segundo (em direção ascendente). Os 16 tubos do

primeiro passe são divididos de forma que cada metade esteja conectada a um distribuidor inferior. Cada distribuidor inferior está conectado a um dos tubos do segundo passe. O efluente das serpentinas de radiação, combinados em pares, é enviado para os trocadores de linha de transferência primários, para resfriamento e recuperação de calor.

Cada serpentina da zona de radiação possui restrições de orifício do tipo Venturi, com o objetivo de garantir uma distribuição uniforme de vazão nos tubos. Os principais produtos da reação são eteno e propeno, sendo que o metano e parte do hidrogênio produzido são reciclados como gás combustível.

Cada forno possui uma chaminé, através da qual os gases de combustão são descartados para a atmosfera, e queimadores de chão e de parede, que realizam a combustão e o aquecimento do forno.

As principais características da zona de radiação dos fornos da Quattor são apresentadas na Tabela III.1 e na Figura III.2.

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

Características dos Fornos	Zona de Radiação	
	Descente (Entrada)	Ascendente (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 total (m ²)	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

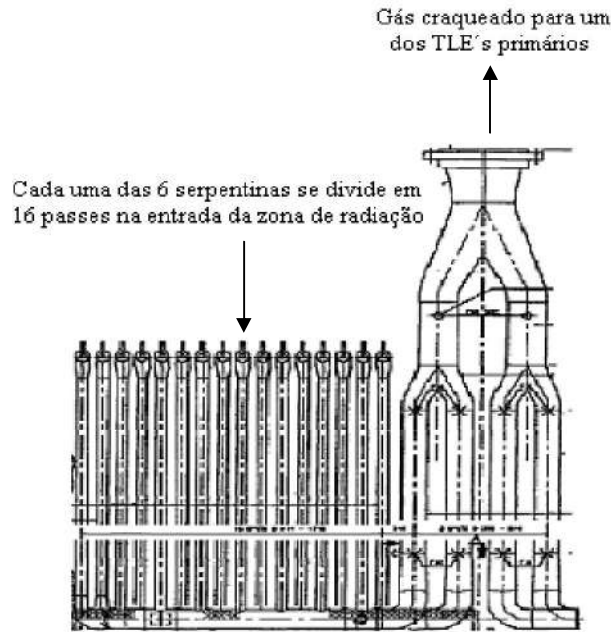


Figura III.2: Esquema da distribuição das serpentinas da radiação de cada forno.

III.2 – MODELO DO FORNO

III.2.1 – MODELO DO REATOR

A simulação da reação de craqueamento térmico nos fornos é baseada em um modelo matemático aplicado a um reator tubular de escoamento uniforme (PFR). Os reagentes são consumidos à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento.

O modelo consiste em um conjunto de equações de balanço de massa por componente, uma equação para o balanço de energia e uma equação para o balanço de quantidade de movimento. As equações para o estado estacionário são apresentadas abaixo (MASOUMI *et al.*,2006, TOWFIGHI *et al.*,2002, PLEHIERS *et al.*,1990).

Balanço material para o componente j

$$\frac{dF_j}{dz} = \left(\sum_{i=1}^N S_{ij} f_{ij} \right) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.1})$$

Balço de energia no lado do tubo

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

em que, o primeiro termo à direita da Equação (III.2) representa a energia absorvida pelo fluido (tal energia é proveniente da parede do tubo), definida como:

$$\frac{dQ_{absorvida}}{dz} = - U_p d(T - T_{tubo}) \quad (III.3)$$

O balanço de energia na serpentina está descrito na Equação (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.2.3, encontra-se o modelo de combustão, tendo como resultante a temperatura da câmara). Assim, despreza-se a dinâmica da parede do tubo, devido à alta condutividade do metal e à pequena massa dos tubos, em relação aos demais volumes do equipamento.

$$U(T - T_{tubo}) = U_{camara} (T_{camara} - T_{tubo}) + s(e_{camara} T_{camara}^4 - e_{tubo} T_{tubo}^4) \quad (III.4)$$

As constantes para o cálculo de capacidade calorífica para cada componente presente no meio reacional são mostradas na Tabela III.2, em conformidade com a Equação (III.5).

$$C_p = 2,39 \times 10^{-4} \left\{ a + b \left[\frac{c}{T} / \sinh\left(\frac{c}{T}\right) \right]^2 + d \left[\frac{e}{T} / \cosh\left(\frac{e}{T}\right) \right]^2 \right\} \quad (III.5)$$

Por fim, a entalpia de um dado componente, a qualquer temperatura, pode ser calculada a partir dos calores padrões de formação a 25°C, fornecidos na Tabela III.3, e de dados a respeito do poder calorífico, como mostrado na Equação (III.6) :

$$h_j = h_{f_j}^{298} + \int_{298K}^T C_{p_j} dT \quad (III.6)$$

Tabela III.2: Constantes de Capacidades Caloríficas, Cp, para T em K e Cp em cal/(mol.K)
(PERRY, 1999)

Espécie	a . 10 ⁻⁵	b . 10 ⁻⁵	c . 10 ⁻³	d . 10 ⁻⁵	e
H ₂	0,2762	0,0956	2,4660	0,0376	567,60
CH ₄	0,3330	0,7993	2,0869	0,4160	991,96
C ₂ H ₂	0,3199	0,5424	1,5940	0,4325	607,10
C ₂ H ₄	0,3338	0,9479	1,5960	0,5510	740,80
C ₂ H ₆	0,4033	1,3422	1,6555	0,7322	752,87
C ₃ H ₄	0,4478	1,0917	1,5508	0,6750	658,20
C ₃ H ₆	0,4339	1,5200	1,4250	0,7860	623,90
C ₃ H ₈	0,5192	1,9245	1,6265	1,1680	723,60
C ₄ H ₆	0,5095	1,7050	1,5324	1,3370	685,60
1-C ₄ H ₈	0,5998	2,0846	1,5884	1,2940	707,30
2-C ₄ H ₈	0,5765	2,1150	1,6299	1,2872	739,10
i-C ₄ H ₈	0,6125	2,0660	1,5450	1,2057	676,00
C ₄ H ₁₀	0,7134	2,4300	1,6300	1,5033	730,42
i-C ₄ H ₁₀	0,6549	2,4776	1,5870	1,5750	-706,99
C ₅ H ₁₀	0,7595	2,5525	1,5820	1,6660	713,00
C ₅ H ₁₂	0,8805	3,0110	1,6502	1,8920	747,60
C ₆ H ₁₀	0,5817	3,1717	1,5435	2,1273	701,62
C ₆ H ₁₂	0,9180	3,0220	1,5742	2,0320	715
C ₇ H ₁₂	1,0712	3,0258	1,5273	2,0975	689,62
C ₈ H ₁₄	1,2307	3,4942	1,5280	2,4617	694,81
C*	2,673x10 ⁻⁵	2,617 x10 ⁻⁸	-1,169x10 ²	---	---
O ₂	0,2910	0,1004	2,5265	0,0936	1153,8
CO ₂	0,2937	0,3454	1,4280	0,2640	588
H ₂ O	0,3336	0,2679	2,6105	0,0890	1169
N ₂	0,2911	0,0861	1,7016	0,0010	909,79

Utiliza-se para o cálculo de Cp a Equação (III.5), exceto para o carbono, C.

* Cálculo de Cp segue a equação $Cp = a + bT + cT^2$.

C₄H₆ representa 1,3butadieno; 2-C₄H₈ representa cisbuteno2; C₆H₁₀ representa ciclohexeno; C₆H₁₂ representa 1-hexeno; C₇H₁₂ representa 1-heptino; C₈H₁₄ representa 1-octino.

Tabela III.3: Calor Padrão de Formação a 25°C (PERRY, 1999)

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

Balço de momento

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M} \right) + \frac{1}{M} \frac{dT}{dz} + Fr}{\frac{1}{M} - \frac{P}{\rho g R T}} \quad (III.7)$$

com o fator de fricção igual a:

$$Fr = \frac{0,092 \cdot Re^{-0,2}}{d} + \frac{\zeta}{\pi R_b}, \quad (III.8)$$

sendo igual a 0 para os trechos retos do tubo e, nas curvas, aproximado-se a equação de curva de 180°:

$$\zeta = \left(0,7 + 0,35 \frac{\Lambda}{90^0} \right) \left(0,051 + 0,19 \frac{d}{R_b} \right) \quad (\text{III.9})$$

com θ igual a 180° e R_b a 0,016 m. A viscosidade usada para o cálculo do número de Reynolds, como não varia significativamente para as mudanças de composição e temperatura esperadas ao longo do reator, é considerada constante e igual a 0,024 cp.

III.2.2. – MODELO CINÉTICO DO PROCESSO

As reações via radicais livres são consideradas como sendo as etapas principais do craqueamento térmico e ocorrem em três etapas distintas (HEMENDRA *et al.*):

1. Iniciação : nesta etapa os radicais livres são gerados através de dois mecanismos possíveis : o de cisão e o de desproporcionamento. No primeiro caso, um par de radicais livres é produzido por causa da quebra de uma espécie molecular. Essas reações são unimoleculares e apresentam alta energia de ativação, razão pela qual a reação de pirólise requer elevada temperatura. Já no mecanismo de desproporcionamento ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de espécie molecular para outra, gerando um par de radicais livres.
2. Propagação : um dos mecanismos de propagação de radicais livres é o de retirada de hidrogênio, em que um radical livre remove um átomo de hidrogênio de uma espécie molecular. Como resultado, o radical inicial torna-se uma espécie molecular e a molécula inicial torna-se um radical. Estas reações apresentam baixa energia de ativação e alto fator de frequência, razão pela qual elas são extremamente rápidas. Há outros dois mecanismos de propagação: a decomposição e a sua reação reversa, a adição. A decomposição unimolecular de um radical livre resulta em uma olefina e em um outro radical menor, geralmente o de hidrogênio. Esta reação é responsável pela conversão em olefina, enquanto a adição causa a inibição da produção de olefina, por se tratar de uma reação reversa.

3. Terminação: a finalização de reações envolvendo radicais livres ocorre pelo mecanismo de recombinação de radicais ou acoplamento, reação reversa da cisão, onde dois radicais reagem entre si para formar uma espécie molecular. Estas reações apresentam baixa energia de ativação.

Uma característica do mecanismo de reação radicalar é a rápida formação e desaparecimento dos radicais livres, que apresentam concentrações muito baixas. Tal fato implica no uso de passos de integração extremamente pequenos, para garantir a estabilidade do método numérico. Uma alternativa para contornar esta dificuldade matemática é admitir a existência de um estado pseudo-estacionário para os radicais livres. A partir desta premissa, as equações diferenciais para os radicais são substituídas por equações algébricas, facilitando os cálculos do modelo (SUNDARAM e FROMENT, 1978). Essa hipótese será abordada adiante.

Uma hipótese que está sendo considerada é de que as reações são elementares e suas taxas obedecem à equação de Arrhenius e à Lei de Ação das Massas (SUNDARAM e FROMENT, 1978). As constantes cinéticas das reações são calculadas a partir dos parâmetros fornecidos no modelo cinético, em conformidade com a Equação (III.10).

$$k_i = A_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

As constantes utilizadas neste trabalho são aquelas apresentadas por SUNDARAM e FROMENT (1978), descritas na Tabela III.4. Para cada matéria-prima, um conjunto de equações cinéticas é utilizado para representar a reação de pirólise (Tabela III.5). Para as misturas, foram utilizados os conjuntos superpostos, sem o ajuste adicional dos parâmetros.

Tabela III.4: Modelo Cinético para a Pirólise de Parafinas e Olefinas (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Reações Elementares	A_0 (s^{-1} ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$)	E (kcal/mol)
A. Reações de Iniciação		
(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
(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
(5) $iC_4H_{10} \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	$2,0 \times 10^{16}$	82,0
(6) $2C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \cdot + C_2H_5 \cdot$	$9,0 \times 10^{13}$	65,0
(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
(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. Reações de Propagação		
(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
(18) $2-C_4H_8 + H \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	3,8
(19) $iC_4H_{10} + H \cdot \rightarrow Meallyl \cdot + H_2$	$3,0 \times 10^{10}$	3,8
(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
(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

Tabela III.4 (continuação)

Reações Elementares	A_0 (s^{-1} ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$)	E (kcal/mol)
B. Reações de Propagação		
(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
(29) $2 - C_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	8,2
(30) $iC_4H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow Meallyl + CH_4$	$3,0 \times 10^8$	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
(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
(35) $C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow 1 - C_3H_7 \cdot + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	18,8
(36) $C_3H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow 2 - C_3H_7 \cdot + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	16,2
(37) $iC_4H_8 + C_2H_3 \cdot \rightarrow Meallyl + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	13,0
(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
(40) $iC_4H_{10} + C_2H_3 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	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
(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
(45) $1 - C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_4H_7 \cdot + C_2H_6$	$2,0 \times 10^8$	8,3
(46) $iC_4H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow Meallyl + C_2H_6$	$6,0 \times 10^7$	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
(49) $iC_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow iC_4H_9 \cdot + C_2H_6$	$1,5 \times 10^9$	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
(52) $iC_4H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow Meallyl + C_3H_6$	$2,0 \times 10^8$	13,5

Tabela III.4 (continuação)

Reações Elementares	A ₀ (s ⁻¹ ou L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E (kcal/mol)
B. Reações de Propagação		
(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
(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
(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
(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
(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
(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
(69) <i>Meallyl</i> $\rightarrow C_3H_4 + CH_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{13}$	32,6
(70) <i>Meallyl</i> $\rightarrow C_2H_4 + C_2H_3 \cdot$	$1,0 \times 10^{12}$	28,0
(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
(75) $iC_4H_9 \cdot \rightarrow iC_4H_8 + H \cdot$	$3,3 \times 10^{14}$	36,0
(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

Tabela III.4 (continuação)

Reações Elementares	A ₀ (s ⁻¹ ou L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E (kcal/mol)
B. Reações de Propagação		
(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
(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
C. Reações de Terminação		
(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

Tabela III.4 (continuação)

Reações Elementares	A_0 (s^{-1} ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$)	E (kcal/mol)
(106) $C_4H_7 \cdot + H \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(107) <i>Meallyl</i> + $H \rightarrow 1-C_4H_8$	$2,0 \times 10^{10}$	0,0
(108) $1-C_4H_9 \cdot + H \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(109) $2-C_4H_9 \cdot + H \rightarrow nC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(110) $iC_4H_9 \cdot + H \rightarrow iC_4H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0,0
(111) $C_5H_{11} \cdot + H \rightarrow C_5H_{12}$	$1,0 \times 10^{10}$	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
(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
(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
(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
(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 III.5: Conjunto de Equações Cinéticas para Reações de Pirólise de Componentes Puros (SUNDARAM e FROMENT, 1978)

Componente	Reações Consideradas
Etano	1, 3, 4, 10, 12, 13, 23, 24, 41, 61-65, 67, 68, 71, 72, 78-82, 84, 86, 90, 95-98, 101-104, 106, 108, 111-114, 117, 119-122, 126, 128, 130, 131
Propano	1, 2, 10, 12-17, 23-28, 34-36, 41-44, 50, 51, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 92, 95-106, 108, 109, 111-117, 119-128, 130, 131
n-Butano	1, 3, 4, 10, 12-17, 20, 21, 23-28, 31, 32, 34, 38, 39, 41, 42, 45, 47, 48, 53, 54, 58, 59, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 92, 95-106, 108, 109, 111-117, 119-123, 126-128, 130, 131
Isobutano	5, 10-14, 17-19, 22-25, 28-30, 33, 34, 37, 40, 42, 46, 49, 52, 55-57, 60-64, 66-70, 73-80, 81-95, 97-99, 101-107, 109-114, 117-120, 125, 127-131
Etileno	1, 3, 4, 6, 10, 12-14, 23-25, 34, 41, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 92, 95-97, 101-106, 108, 109, 111-114, 117, 119-128, 130-133
Propileno	7-10, 12-14, 23-25, 34, 41, 42, 56, 57, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 92, 95-106, 108, 109, 111-117, 119, 120, 123-126, 128, 130, 131

III.2.3 – MODELAGEM DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A reação de combustão ocorre no lado da câmara da zona de radiação. O combustível é uma mistura de metano e hidrogênio, e o comburente é o ar, ambos alimentados na temperatura ambiente. Admite-se que ocorre a seguinte reação global (não-balanceada) na câmara de combustão :



Na Tabela III.6 é apresentada a estequiometria da reação de combustão, onde F_j significa a vazão do componente j e o sobrescrito "0" indica condição inicial.

Tabela III.6: Tabela Estequiométrica para Reação de Combustão

Espécie	Entra	Varição	Sai
H ₂	$F_{H_2}^0$	$-F_{H_2}^0$	0
CH ₄	$F_{CH_4}^0$	$-F_{CH_4}^0$	0
O ₂	$F_{O_2}^0$	$-(0,5F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$	$F_{O_2}^0 - (0,5F_{H_2}^0 + 2F_{CH_4}^0)$
CO ₂	0	$F_{CH_4}^0$	$F_{CH_4}^0$
H ₂ 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 ₂	$F_{N_2}^0$	$F_{N_2}^0$	$F_{N_2}^0$

As variáveis do processo industrial que são medidas para a análise da combustão são: vazão de gás combustível, oxigênio residual do efluente da combustão e número de Wobbe, utilizado para o cálculo do poder calorífico e da composição do gás combustível.

O número de Wobbe (ou Wobbe) é uma medida da quantidade de energia liberada pela combustão, determinada pela demanda estequiométrica de ar necessária para a combustão. O Wobbe é medido com auxílio de uma medida cromatográfica de oxigênio residual da queima (VERBEEK e DIJKSTRA, 1993). O Wobbe é definido na forma :

$$\text{Wobbe} = \frac{\text{Poder Calorífico}}{\sqrt{\frac{\rho_{\text{gás combustível}}}{\rho_{\text{ar}}}}} \quad (\text{III.11})$$

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

- § O gás combustível é majoritariamente composto de hidrogênio e metano. As concentrações de cada componente são determinadas a partir do valor medido de Wobbe da mistura e dos componentes puros disponíveis em literatura (apresentados na Tabela III.7). Os demais componentes encontrados no gás combustível (etileno, etano e acetileno) foram desprezados, por apresentarem composição total inferior a 0,5% mol;
- § A combustão é completa : não há a produção de monóxido de carbono e todo o gás combustível é reagido (o que é corroborado por medidas reais);
- § O valor de umidade do ar é fixo e igual a 12,5 gramas de água por quilograma de ar seco ou 0,0177 mols de água por mol de ar úmido, equivalente à umidade relativa de 65% e temperatura de bulbo seco de 25°C.

Tabela III.7 : Número de Wobbe de Componentes Puros (COSTA, 2007) Encontrados no Gás Combustível da Riopol

Componente	Número de Wobbe Inferior(kcal/Nm ³)
Hidrogênio	9.714
Metano	11.452

Balço de energia no lado da câmara

$$Q_{\text{reação}} = \sum_{\text{Reagentes } T_{\text{ambiente}}} \int_{298 K}^{298 K} F_j C_{p_j} dT + \sum_{\text{Reagentes}} F_j H_c^{298} + \sum_{\text{Produtos } 298 K} \int_{298 K}^{T_{\text{câmara}}} F_j C_{p_j} dT \quad (\text{III.12})$$

onde, a capacidade calorífica é calculada a partir de Equação (III.5) e o calor de combustão, H_c^{298} , para os reagentes se encontra listado na Tabela III.8. Na Equação (III.12), é adotada a premissa de que a temperatura na câmara é homogênea. Essa é uma aproximação conveniente de operação real da câmara de combustão, dado que a existência de chama claramente contradiz a hipótese utilizada. No entanto, a modelagem detalhada dos perfis de temperatura no interior da câmara de combustão requer a implementação de modelagem bem mais avançada, possivelmente com o uso de ferramentas de CFD.

Tabela III.8: Calor Padrão de Combustão a 25°C (PERRY, 1999)

Espécie	H_c^{298} (cal/mol)
H ₂	-57.798
CH ₄	-191.759

III.2.4 – EQUAÇÕES RESULTANTES DO BALANÇO MATERIAL

De acordo com as reações apresentadas na Tabela III.4 e o balanço de massa descrito na Seção III.2.1, chega-se ao conjunto de equações diferenciais, apresentado a seguir, envolvendo 21 espécies moleculares e 13 radicais livres.

o **Balço de Massa para as Espécies Moleculares**

Hidrogênio

$$\frac{dF_{\text{hidrogênio}}}{dz} = (k_{12} [C_2H_4][H\cdot] + k_{13} [C_2H_6][H\cdot] + k_{14} [C_3H_6][H\cdot] + k_{15} [C_3H_8][H\cdot] + k_{16} [C_3H_8][H\cdot] + k_{17} [1-C_4H_8][H\cdot] + k_{18} [2-C_4H_8][H\cdot] + k_{19} [i-C_4H_8][H\cdot] + k_{20} [n-C_4H_{10}][H\cdot] + k_{21} [n-C_4H_{10}][H\cdot] + k_{22} [i-C_4H_{10}][H\cdot] + k_{131} [C_2H_2] - k_{132} [C_2H_4][H_2]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.13})$$

Metano

$$\begin{aligned} \frac{dF_{metano}}{dz} = & (k_{23} [C_2H_4][CH_3 \cdot] + k_{24} [C_2H_6][CH_3 \cdot] + k_{25} [C_3H_6][CH_3 \cdot] + k_{26} [C_3H_8][CH_3 \cdot] + \\ & k_{27} [C_3H_8][CH_3 \cdot] + k_{28} [1 - C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{29} [2 - C_4H_8][CH_3 \cdot] + \\ & k_{30} [i - C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{31} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] + k_{32} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] + \\ & k_{33} [i - C_4H_{10}][CH_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.14)$$

Acetileno

$$\frac{dF_{acetileno}}{dz} = (k_{61} [C_2H_3 \cdot] + k_{63} [C_3H_5 \cdot] - k_{81} [C_2H_2][H \cdot] - k_{131} [C_2H_2]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.15)$$

Eteno

$$\begin{aligned} \frac{dF_{eteno}}{dz} = & (-2k_6 [C_2H_4] - k_{12} [C_2H_4][H \cdot] - k_{23} [C_2H_4][CH_3 \cdot] + k_{34} [C_3H_6][C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{35} [C_3H_8][C_2H_3 \cdot] + k_{36} [C_3H_8][C_2H_3 \cdot] + k_{37} [i - C_4H_8][C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{38} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] + k_{39} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] + k_{40} [i - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - \\ & k_{41} [C_2H_4][C_2H_5 \cdot] + k_{62} [C_2H_5 \cdot] + k_{64} [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{68} [C_4H_7 \cdot] + k_{70} [Meallyl] + \\ & k_{71} [1 - C_4H_9 \cdot] + k_{80} [C_5H_{11} \cdot] - k_{82} [C_2H_4][H \cdot] - k_{90} [C_2H_4][CH_3 \cdot] - \\ & k_{95} [C_2H_4][C_2H_3 \cdot] - k_{96} [C_2H_4][C_2H_5 \cdot] - k_{98} [C_2H_4][1 - C_3H_7 \cdot] - \\ & k_{99} [C_2H_4][2 - C_3H_7 \cdot] + k_{101} [C_2H_3 \cdot][H \cdot] + 0,5k_{122} [C_2H_5 \cdot]^2 - k_{132} [C_2H_4][H_2] - \\ & k_{133} [C_2H_4][C_4H_6]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.16)$$

Etano

$$\begin{aligned} \frac{dF_{etano}}{dz} = & (-k_1 [C_2H_6] - k_{13} [C_2H_6][H \cdot] - k_{24} [C_2H_6][CH_3 \cdot] + k_{42} [C_3H_6][C_2H_5 \cdot] + \\ & k_{43} [C_3H_8][C_2H_5 \cdot] + k_{44} [C_3H_8][C_2H_5 \cdot] + k_{45} [1 - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] + \\ & k_{46} [i - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] + k_{47} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] + k_{48} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] + \end{aligned}$$

$$k_{49} [i - C_4H_{10}] [C_2H_5 \cdot] + k_{102} [H \cdot] [C_2H_5 \cdot] + 0,5k_{112} [CH_3 \cdot]^2 + 0,5k_{122} [C_2H_5 \cdot]^2 + k_{132} [C_2H_4] [H_2] \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.17)$$

Propadieno

$$\frac{dF_{propadieno}}{dz} = (k_{69} [Meallyl] - k_{83} [C_3H_4] [H \cdot] - k_{91} [C_3H_4] [CH_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.18)$$

Propeno

$$\begin{aligned} \frac{dF_{propeno}}{dz} = & (-k_7 [C_3H_6] - k_8 [C_3H_6] - k_9 [C_3H_6]^2 - k_{14} [C_3H_6] [H \cdot] - k_{25} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{34} [C_3H_6] [C_2H_3 \cdot] + k_{41} [C_2H_4] [C_2H_5 \cdot] - k_{42} [C_3H_6] [C_2H_5 \cdot] + \\ & k_{50} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] + k_{51} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] + k_{52} [i - C_4H_8] [C_3H_5 \cdot] + \\ & k_{53} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] + k_{54} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] + k_{55} [i - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{56} [C_3H_6] [1 - C_3H_7 \cdot] - k_{57} [C_3H_6] [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{65} [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{66} [2 - C_3H_7 \cdot] + \\ & k_{73} [2 - C_4H_9 \cdot] + k_{76} [i - C_4H_9 \cdot] - k_{84} [C_3H_6] [H \cdot] - k_{85} [C_3H_6] [H \cdot] - \\ & k_{92} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] - k_{93} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] - k_{97} [C_3H_6] [C_2H_5 \cdot] + \\ & k_{103} [C_3H_5 \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.19) \end{aligned}$$

Propano

$$\begin{aligned} \frac{dF_{propano}}{dz} = & (-k_2 [C_3H_8] - k_{15} [C_3H_8] [H \cdot] - k_{16} [C_3H_8] [H \cdot] - k_{26} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{27} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] - k_{35} [C_3H_8] [C_2H_3 \cdot] - k_{36} [C_3H_8] [C_2H_3 \cdot] - k_{43} [C_3H_8] [C_2H_5 \cdot] - \\ & k_{44} [C_3H_8] [C_2H_5 \cdot] - k_{50} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] - k_{51} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] + \\ & k_{56} [C_3H_6] [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{57} [C_3H_6] [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{58} [n - C_4H_{10}] [1 - C_3H_7 \cdot] + \\ & k_{59} [n - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{60} [i - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{104} [1 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] + \\ & k_{105} [2 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] + k_{113} [C_2H_5 \cdot] [CH_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.20) \end{aligned}$$

Butadieno

$$\frac{dF_{butadieno}}{dz} = (k_{67} [C_4H_7 \cdot] - k_{86} [C_4H_6][H \cdot] + 0,5k_{119} [C_2H_3 \cdot]^2 - k_{133} [C_2H_4][C_4H_6]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.21)$$

1-Buteno

$$\begin{aligned} \frac{dF_{1-buteno}}{dz} = & (-k_{10} [1 - C_4H_8] - k_{17} [1 - C_4H_8][H \cdot] - k_{28} [1 - C_4H_8][CH_3 \cdot] - \\ & k_{45} [1 - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] + k_{72} [1 - C_4H_9 \cdot] + k_{74} [2 - C_4H_9 \cdot] + k_{79} [C_5H_{11} \cdot] - \\ & k_{87} [1 - C_4H_8][H \cdot] + k_{106} [C_4H_7 \cdot][H \cdot] + k_{114} [C_3H_5 \cdot][CH_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.22)$$

2-Buteno

$$\begin{aligned} \frac{dF_{2-buteno}}{dz} = & (-k_{11} [2 - C_4H_8] - k_{18} [2 - C_4H_8][H \cdot] - k_{29} [2 - C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{77} [i - C_4H_9 \cdot] - \\ & k_{88} [2 - C_4H_8][H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.23)$$

i-Buteno

$$\begin{aligned} \frac{dF_{i-buteno}}{dz} = & (-k_{19} [i - C_4H_8][H \cdot] - k_{30} [i - C_4H_8][CH_3 \cdot] - k_{37} [i - C_4H_8][C_2H_3 \cdot] - \\ & k_{46} [i - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] - k_{52} [i - C_4H_8][C_3H_5 \cdot] + k_{75} [i - C_4H_9 \cdot] - \\ & k_{89} [i - C_4H_8][H \cdot] - k_{94} [i - C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{107} [Meally][H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.24)$$

n-Butano

$$\begin{aligned} \frac{dF_{n-butano}}{dz} = & (-k_3 [n - C_4H_{10}] - k_4 [n - C_4H_{10}] - k_{20} [n - C_4H_{10}][H \cdot] - k_{21} [n - C_4H_{10}][H \cdot] - \\ & k_{31} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] - k_{32} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] - k_{38} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - \\ & k_{39} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - k_{47} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] - k_{48} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] - \\ & k_{53} [n - C_4H_{10}][C_3H_5 \cdot] - k_{54} [n - C_4H_{10}][C_3H_5 \cdot] - k_{58} [n - C_4H_{10}][1 - C_3H_7 \cdot] - \\ & k_{59} [n - C_4H_{10}][2 - C_3H_7 \cdot] + k_{108} [1 - C_4H_9 \cdot][H \cdot] + k_{109} [2 - C_4H_9 \cdot][H \cdot] + \end{aligned}$$

$$k_{115} [1 - C_3H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] + k_{116} [2 - C_3H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] + 0,5 k_{121} [C_2H_5 \cdot]^2 \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.25})$$

i-Butano

$$\begin{aligned} \frac{dF_{i-butano}}{dz} = & (-k_5 [i - C_4H_{10}] - k_{22} [i - C_4H_{10}] [H \cdot] - k_{33} [i - C_4H_{10}] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{40} [i - C_4H_{10}] [C_2H_3 \cdot] - k_{49} [i - C_4H_{10}] [C_2H_5 \cdot] - k_{55} [i - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{60} [i - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{110} [i - C_4H_9 \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

C₆H₁₂

$$\frac{dF_{C_6H_{12}}}{dz} = (k_{126} [C_4H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.27})$$

C₅H₁₀

$$\begin{aligned} \frac{dF_{C_5H_{10}}}{dz} = & (k_{78} [C_5H_{11} \cdot] + k_{117} [C_4H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] + k_{118} [Meally] [CH_3 \cdot] + \\ & k_{123} [C_3H_5 \cdot] [C_2H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

C₅H₁₂

$$\begin{aligned} \frac{dF_{C_5H_{12}}}{dz} = & k_{124} [1 - C_3H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] + k_{125} [2 - C_3H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] + \\ & k_{111} [C_5H_{11} \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

C₆H₁₀

$$\frac{dF_{C_6H_{10}}}{dz} = (k_{120} [C_4H_7 \cdot] [C_2H_3 \cdot] + 0,5 k_{127} [C_3H_5 \cdot]^2 + k_{133} [C_2H_4] [C_4H_6]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.30})$$

C (coque)

$$\frac{dF_C}{dz} = (2k_{131} [C_2H_2]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.31})$$

$$\frac{dF_{C_7H_{12}}}{dz} = (k_{128} [C_4H_7 \cdot] [C_3H_5 \cdot] + k_{129} [Meallyl] [C_3H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.32})$$

$$\frac{dF_{C_8H_{14}}}{dz} = (0,5 k_{130} [C_4H_7 \cdot]^2) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.33})$$

o **Balço de Massa para os Radicais livres**

$$\begin{aligned} \frac{dF_{H \cdot}}{dz} = & (k_8 [C_3H_6] - k_{12} [C_2H_4] [H \cdot] - k_{13} [C_2H_6] [H \cdot] - k_{14} [C_3H_6] [H \cdot] - k_{15} [C_3H_8] [H \cdot] - \\ & k_{16} [C_3H_8] [H \cdot] - k_{17} [1 - C_4H_8] [H \cdot] - k_{18} [2 - C_4H_8] [H \cdot] - k_{19} [i - C_4H_8] [H \cdot] - \\ & k_{20} [n - C_4H_{10}] [H \cdot] - k_{21} [n - C_4H_{10}] [H \cdot] - k_{22} [i - C_4H_{10}] [H \cdot] + k_{61} [C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{62} [C_2H_5 \cdot] + k_{65} [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{66} [2 - C_3H_7 \cdot] + k_{67} [C_4H_7 \cdot] + k_{72} [1 - C_4H_9 \cdot] + \\ & k_{74} [2 - C_4H_9 \cdot] + k_{75} [i - C_4H_9 \cdot] + k_{77} [i - C_4H_9 \cdot] + k_{78} [C_5H_{11} \cdot] - k_{81} [C_2H_2] [H \cdot] - \\ & k_{82} [C_2H_4] [H \cdot] - k_{83} [C_3H_4] [H \cdot] - k_{84} [C_3H_6] [H \cdot] - k_{85} [C_3H_6] [H \cdot] - \\ & k_{86} [C_4H_6] [H \cdot] - k_{87} [1 - C_4H_8] [H \cdot] - k_{88} [2 - C_4H_8] [H \cdot] - k_{89} [i - C_4H_8] [H \cdot] - \\ & k_{101} [C_2H_3 \cdot] [H \cdot] - k_{102} [C_2H_5 \cdot] [H \cdot] - k_{103} [C_3H_5 \cdot] [H \cdot] - k_{104} [1 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] - \\ & k_{105} [2 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] - k_{106} [C_4H_7 \cdot] [H \cdot] - k_{107} [Meallyl] [H \cdot] - \\ & k_{108} [1 - C_4H_9 \cdot] [H \cdot] - k_{109} [2 - C_4H_9 \cdot] [H \cdot] - k_{111} [C_5H_{11} \cdot] [H \cdot] - \\ & k_{110} [i - C_4H_9 \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{III.34}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{CH_3 \cdot}}{dz} = & (2k_1 [C_2H_6] + k_2 [C_3H_8] + k_4 [n - C_4H_{10}] + k_5 [i - C_4H_{10}] + k_7 [C_3H_6] + k_{10} [1 - C_4H_8] + \\ & k_{11} [2 - C_4H_8] - k_{23} [C_2H_4] [CH_3 \cdot] - k_{24} [C_2H_6] [CH_3 \cdot] - k_{25} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{26} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] - k_{27} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] - k_{28} [1 - C_4H_8] [CH_3 \cdot] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_{29} [2 - C_4H_8][CH_3 \cdot] - k_{30} [i - C_4H_8][CH_3 \cdot] - k_{31} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] - \\
& k_{32} [n - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] - k_{33} [i - C_4H_{10}][CH_3 \cdot] + k_{41} [C_2H_4][C_2H_5 \cdot] + \\
& k_{63} [C_3H_5 \cdot] + k_{64} [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{69} [Meally] + k_{73} [2 - C_4H_9 \cdot] + k_{76} [i - C_4H_9 \cdot] + \\
& k_{79} [C_5H_{11} \cdot] - k_{90} [C_2H_4][CH_3 \cdot] - k_{91} [C_3H_4][CH_3 \cdot] - k_{92} [C_3H_6][CH_3 \cdot] - \\
& k_{93} [C_3H_6][CH_3 \cdot] - k_{94} [i - C_4H_8][CH_3 \cdot] - k_{112} [CH_3 \cdot]^2 - k_{113} [C_2H_5 \cdot][CH_3 \cdot] - \\
& k_{114} [C_3H_5 \cdot][CH_3 \cdot] - k_{115} [1 - C_3H_7 \cdot][CH_3 \cdot] - k_{116} [2 - C_3H_7 \cdot][CH_3 \cdot] - \\
& k_{117} [C_4H_7 \cdot][CH_3 \cdot] - k_{118} [Meally][CH_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \tag{III.35}
\end{aligned}$$

$C_2H_3 \cdot$

$$\begin{aligned}
\frac{dF_{C_2H_3}}{dz} = & (0,5k_6 [C_2H_4]^2 + k_7 [C_3H_6] + k_{12} [C_2H_4][H \cdot] + k_{23} [C_2H_4][CH_3 \cdot] - \\
& k_{34} [C_3H_6][C_2H_3 \cdot] - k_{35} [C_3H_8][C_2H_3 \cdot] - k_{36} [C_3H_8][C_2H_3 \cdot] - \\
& k_{37} [i - C_4H_8][C_2H_3 \cdot] - k_{38} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - k_{39} [n - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - \\
& k_{40} [i - C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] - k_{61} [C_2H_3 \cdot] + k_{68} [C_4H_7 \cdot] + k_{70} [Meally] + \\
& k_{81} [C_2H_2][H \cdot] - k_{95} [C_2H_4][C_2H_3 \cdot] - k_{101} [C_2H_3 \cdot][H \cdot] - k_{119} [C_2H_3 \cdot]^2 - \\
& k_{120} [C_4H_7 \cdot][C_2H_3 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \tag{III.36}
\end{aligned}$$

$C_2H_5 \cdot$

$$\begin{aligned}
\frac{dF_{C_2H_5}}{dz} = & (k_2 [C_3H_8] + 2k_3 [n - C_4H_{10}] + 0,5k_6 [C_2H_4]^2 + k_{13} [C_2H_6][H \cdot] + k_{24} [C_2H_6][CH_3 \cdot] - \\
& k_{41} [C_2H_4][C_2H_5 \cdot] - k_{42} [C_3H_6][C_2H_5 \cdot] - k_{43} [C_3H_8][C_2H_5 \cdot] - \\
& k_{44} [C_3H_8][C_2H_5 \cdot] - k_{45} [1 - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] - k_{46} [i - C_4H_8][C_2H_5 \cdot] - \\
& k_{47} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] - k_{48} [n - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] - k_{49} [i - C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] - \\
& k_{62} [C_2H_5 \cdot] + k_{71} [1 - C_4H_9 \cdot] + k_{82} [C_2H_4][H \cdot] - k_{96} [C_2H_4][C_2H_5 \cdot] - \\
& k_{97} [C_3H_6][C_2H_5 \cdot] - k_{102} [H \cdot][C_2H_5 \cdot] - k_{113} [C_2H_5 \cdot][CH_3 \cdot] - k_{121} [C_2H_5 \cdot]^2 - \\
& k_{122} [C_2H_5 \cdot]^2 - k_{123} [C_3H_5 \cdot][C_2H_5 \cdot] - k_{124} [1 - C_3H_7 \cdot][C_2H_5 \cdot] -
\end{aligned}$$

$$k_{125} [2 - C_3H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] - k_{126} [C_4H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.37)$$

$$\underline{C_3H_5 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{C_3H_5}}{dz} = & (k_8 [C_3H_6] + 0,5k_9 [C_3H_6]^2 + k_{10} [1 - C_4H_8] + k_{11} [2 - C_4H_8] + k_{14} [C_3H_6] [H \cdot] + \\ & k_{25} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] + k_{34} [C_3H_6] [C_2H_3 \cdot] + k_{42} [C_3H_6] [C_2H_5 \cdot] - k_{50} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{51} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] - k_{52} [i - C_4H_8] [C_3H_5 \cdot] - k_{53} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{54} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] - k_{55} [i - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] + k_{56} [C_3H_6] [1 - C_3H_7 \cdot] + \\ & k_{57} [C_3H_6] [2 - C_3H_7 \cdot] - k_{63} [C_3H_5 \cdot] + k_{63} [C_3H_4] [H \cdot] - k_{103} [C_3H_5 \cdot] [H \cdot] - \\ & k_{114} [C_3H_5 \cdot] [CH_3 \cdot] - k_{123} [C_3H_5 \cdot] [C_2H_5 \cdot] - k_{127} [C_3H_5 \cdot]^2 - k_{128} [C_4H_7 \cdot] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{129} [Meally] [C_3H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.38)$$

$$\underline{1 - C_3H_7 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{1-C_3H_7}}{dz} = & (k_4 [n - C_4H_{10}] + 0,5k_9 [C_3H_6]^2 + k_{15} [C_3H_8] [H \cdot] + k_{26} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] + \\ & k_{35} [C_3H_8] [C_2H_3 \cdot] + k_{43} [C_3H_8] [C_2H_5 \cdot] + k_{50} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{56} [C_3H_6] [1 - C_3H_7 \cdot] - k_{58} [n - C_4H_{10}] [1 - C_3H_7 \cdot] - k_{64} [1 - C_3H_7 \cdot] - \\ & k_{65} [1 - C_3H_7 \cdot] + k_{80} [C_5H_{11} \cdot] + k_{84} [C_3H_6] [H \cdot] + k_{90} [C_2H_4] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{98} [C_2H_4] [1 - C_3H_7 \cdot] - k_{104} [1 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] - k_{115} [1 - C_3H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{124} [1 - C_3H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.39)$$

$$\underline{2 - C_3H_7 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{2-C_3H_7}}{dz} = & (k_5 [i - C_4H_{10}] + k_{16} [C_3H_8] [H \cdot] + k_{27} [C_3H_8] [CH_3 \cdot] + k_{36} [C_3H_8] [C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{44} [C_3H_8] [C_2H_5 \cdot] + k_{51} [C_3H_8] [C_3H_5 \cdot] - k_{57} [C_3H_6] [2 - C_3H_7 \cdot] - \\ & k_{59} [n - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] - k_{60} [i - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] - k_{66} [2 - C_3H_7 \cdot] + \\ & k_{85} [C_3H_6] [H \cdot] - k_{99} [C_2H_4] [2 - C_3H_7 \cdot] - k_{105} [2 - C_3H_7 \cdot] [H \cdot] - \end{aligned}$$

$$k_{116} [2 - C_3H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] - k_{125} [2 - C_3H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.40)$$

$$\underline{C_4H_7 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{C_4H_7}}{dz} = & (k_{17} [1 - C_4H_8] [H \cdot] + k_{18} [2 - C_4H_8] [H \cdot] + k_{28} [1 - C_4H_8] [CH_3 \cdot] + \\ & k_{29} [2 - C_4H_8] [CH_3 \cdot] + k_{45} [1 - C_4H_8] [C_2H_5 \cdot] - k_{67} [C_4H_7 \cdot] - k_{68} [C_4H_7 \cdot] + \\ & k_{86} [C_4H_6] [H \cdot] + k_{95} [C_2H_4] [C_2H_3 \cdot] - k_{106} [C_4H_7 \cdot] [H \cdot] - k_{117} [C_4H_7 \cdot] [CH_3 \cdot] - \\ & k_{120} [C_4H_7 \cdot] [C_2H_3 \cdot] - k_{126} [C_4H_7 \cdot] [C_2H_5 \cdot] - k_{128} [C_4H_7 \cdot] [C_3H_5 \cdot] - \\ & k_{130} [C_4H_7 \cdot]^2) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.41)$$

$$\underline{1 - C_4H_9 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{1-C_4H_9}}{dz} = & (k_{20} [n - C_4H_{10}] [H \cdot] + k_{31} [n - C_4H_{10}] [CH_3 \cdot] + k_{38} [n - C_4H_{10}] [C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{47} [n - C_4H_{10}] [C_2H_5 \cdot] + k_{53} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] - k_{71} [1 - C_4H_9 \cdot] - \\ & k_{72} [1 - C_4H_9 \cdot] + k_{96} [C_2H_4] [C_2H_5 \cdot] - k_{100} [1 - C_4H_9 \cdot] - \\ & k_{108} [1 - C_4H_9 \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.42)$$

$$\underline{2 - C_4H_9 \cdot}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{2-C_4H_9}}{dz} = & (k_{21} [n - C_4H_{10}] [H \cdot] + k_{32} [n - C_4H_{10}] [CH_3 \cdot] + k_{39} [n - C_4H_{10}] [C_2H_3 \cdot] + \\ & k_{48} [n - C_4H_{10}] [C_2H_5 \cdot] + k_{54} [n - C_4H_{10}] [C_3H_5 \cdot] + k_{58} [n - C_4H_{10}] [1 - C_3H_7 \cdot] + \\ & k_{59} [n - C_4H_{10}] [2 - C_3H_7 \cdot] - k_{73} [2 - C_4H_9 \cdot] - k_{74} [2 - C_4H_9 \cdot] + \\ & k_{87} [1 - C_4H_8] [H \cdot] + k_{88} [2 - C_4H_8] [H \cdot] + k_{92} [C_3H_6] [CH_3 \cdot] + k_{100} [1 - C_4H_9 \cdot] - \\ & k_{109} [2 - C_4H_9 \cdot] [H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \end{aligned} \quad (III.43)$$

$$\frac{C_5H_{11} \cdot}{dz} = (-k_{78} [C_5H_{11} \cdot] - k_{79} [C_5H_{11} \cdot] - k_{80} [C_5H_{11} \cdot] + k_{94} [i-C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{97} [C_3H_6][C_2H_5 \cdot] + k_{98} [C_2H_4][1-C_3H_7 \cdot] + k_{99} [C_2H_4][2-C_3H_7 \cdot] - k_{111} [C_5H_{11} \cdot][H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.44)$$

Meallyl

$$\frac{dF_{Meallyl}}{dz} = (k_{19} [i-C_4H_8][H \cdot] + k_{30} [i-C_4H_8][CH_3 \cdot] + k_{37} [i-C_4H_8][C_2H_3 \cdot] + k_{46} [i-C_4H_8][C_2H_5 \cdot] + k_{52} [i-C_4H_8][C_3H_5 \cdot] - k_{69} [Meallyl] - k_{70} [Meallyl] + k_{91} [C_3H_4][CH_3 \cdot] - k_{107} [Meallyl][H \cdot] - k_{118} [Meallyl][CH_3 \cdot] - k_{129} [Meallyl][C_3H_5 \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.45)$$

i-C₄H₉·

$$\frac{dF_{i-C_4H_9 \cdot}}{dz} = (k_{22} [i-C_4H_{10}][H \cdot] + k_{33} [i-C_4H_{10}][CH_3 \cdot] + k_{40} [i-C_4H_{10}][C_2H_3 \cdot] + k_{49} [i-C_4H_{10}][C_2H_5 \cdot] + k_{55} [i-C_4H_{10}][C_3H_5 \cdot] + k_{60} [i-C_4H_{10}][2-C_3H_7 \cdot] - k_{75} [i-C_4H_9 \cdot] - k_{76} [i-C_4H_9 \cdot] - k_{77} [i-C_4H_9 \cdot] + k_{89} [i-C_4H_8][H \cdot] + k_{93} [C_3H_6][CH_3 \cdot] - k_{110} [i-C_4H_9 \cdot][H \cdot]) \frac{\pi d^2}{4} \quad (III.46)$$

III.3 – ARQUITETURA DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO DO FORNO

A Figura III.3 apresenta o fluxograma do programa de simulação do processo. A primeira etapa do procedimento fornece uma estimativa inicial para a temperatura da câmara de combustão e para a pressão de entrada. São fornecidos os valores reais (variáveis medidas da planta industrial) de temperatura, vazão e composição na entrada da serpentina, dos parâmetros da combustão (vazão de gás combustível, excesso de oxigênio e número de Wobbe), da razão de diluição (razão entre a vazão de vapor e a vazão de hidrocarbonetos) e da pressão de saída da zona de radiação. Os valores das

emissividades da câmara de combustão e do tubo da serpentina foram ambas fixadas em 0,94 (valor medido em planta).

A estimativa da temperatura da câmara é utilizada no balanço de energia na serpentina, Equação (III.4), para que seja possível a determinação da temperatura da parede do tubo ao longo do comprimento do mesmo no presente passo de integração. Os valores das demais variáveis são utilizados como valores iniciais nas equações diferenciais que representam os princípios de conservação (Equações III.1, III.2 e III.7). A cada passo de integração ao longo do comprimento do reator, a temperatura da parede do tubo é calculada com o auxílio da Equação (III.4). Dessa forma, obtêm-se a energia absorvida pela serpentina (proveniente da câmara) e os perfis de temperatura, composição e pressão ao longo do comprimento do reator.

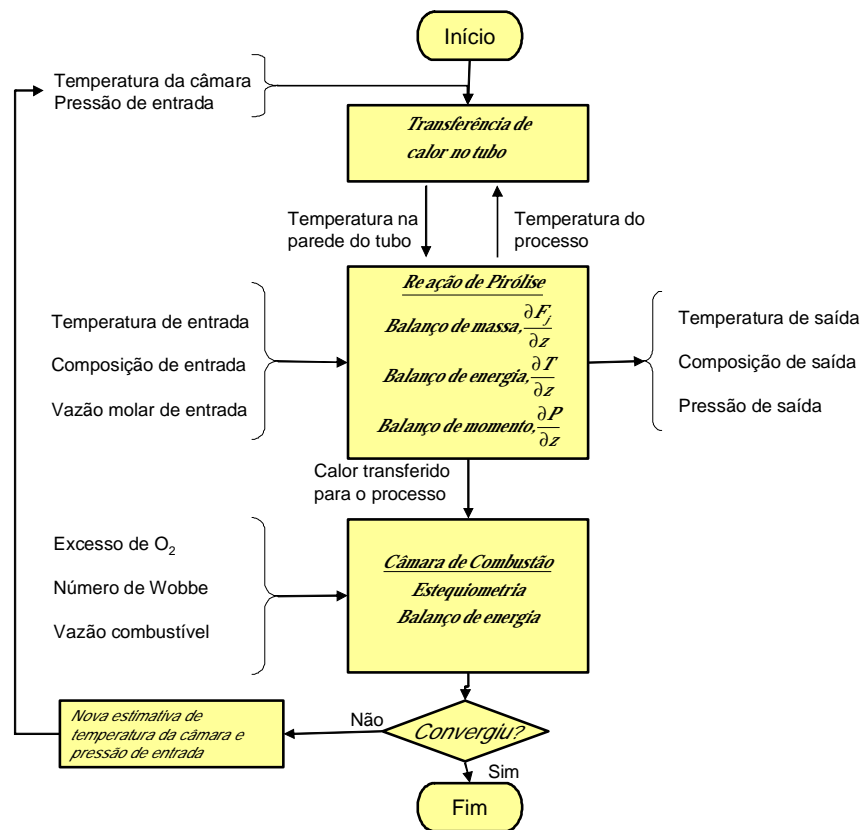


Figura III.3 : Fluxograma do programa de simulação do processo (JESUS, 2008)

O número de Wobbe e o excesso de oxigênio são utilizados para a determinação da composição do gás combustível. Assim, a composição do gás combustível, a energia absorvida pela serpentina e a vazão de gás combustível

são utilizadas na Equação (III.12) para o cálculo do novo valor da temperatura da câmara de combustão.

A estimativa inicial da temperatura da câmara de combustão é comparada com o valor obtido pela Equação (III.12) e a pressão resultante da integração é comparada com o valor real da pressão de saída. Foi aplicado o método de Newton-Raphson (ver Seção III.3.1) para resolver o problema, determinando a temperatura da câmara de combustão e a pressão de entrada. A simulação é interrompida quando o critério de convergência é satisfeito.

Quando foi considerada a hipótese de estado pseudo-estacionário (em relação ao comprimento do reator), em cada passo de integração, para os radicais livres, verificou-se que o sistema algébrico resultante admitia soluções fisicamente inconsistentes (valores negativos, por exemplo) e múltiplas soluções, que podem prejudicar a integração correta do conjunto de equações que descrevem o sistema. Dessa forma, decidiu-se adotar o integrador numérico Dassl (PETZOLD, 1989) para resolver as equações diferenciais resultantes dos balanços de massa dos radicais livres e das espécies moleculares. Tal estratégia se mostrou mais robusta e menos sujeita a problemas de integração nas condições em que foi testada. O modelo foi implementado em linguagem FORTRAN 90, sendo o computador utilizado um PC com ambiente Windows XP (32 bits), processador Athlon XP 2400 + (2.0GHz) de FSB (333MHz) e memória cache L2 (256KB), placa mãe ASUS chipset ViaKT600, e 512 MB de memória DDR (400MHz)

III.3.1 – MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON

O método de Newton-Raphson é uma poderosa técnica para resolução numérica de equações. Ele pode convergir rapidamente se o chute inicial estiver suficientemente próximo do valor da solução desejada. Definir o quanto é “rapidamente” e o quanto é “suficientemente próximo”, no entanto, depende do problema que se está resolvendo.

Seja $f(x)$ uma função contínua no intervalo $[a,b]$ e x^* seu único zero nesse intervalo (a raiz que se está procurando). Deve-se admitir também que as primeira e segunda derivadas também são contínuas. A partir de uma expansão

em série de Taylor, truncada no 2º. termo, encontra-se uma aproximação, x_0 , para a raiz x^* :

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) = 0 \quad (\text{III.47})$$

A solução da Equação (III.47) é dada por :

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (\text{III.48})$$

O método de Newton-Raphson segue um procedimento iterativo, e pode ser representado, de modo geral, da seguinte forma :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (\text{III.49})$$

O critério de convergência adotado é que a diferença entre dois valores de iterações consecutivas, x_n e x_{n+1} , seja menor do que uma tolerância admitida. Quando o critério for satisfeito, o procedimento é interrompido, e admite-se que o valor referente à x_{n+1} é uma boa aproximação para o valor real x^* .

Este método também pode ser aplicado para o caso em que se tem um sistema de equações não-lineares, ao invés de somente uma equação. A expansão em série de Taylor é realizada de forma análoga, porém o termo da derivada em x_n é calculado através da matriz Jacobiana. Nesse caso,

$$f'(x_n) = J(x_n) = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_N} \right|_{x_n} \\ \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_N} \right|_{x_n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_1} \right|_{x_n} & \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_2} \right|_{x_n} & \dots & \left. \frac{\partial f_N}{\partial x_N} \right|_{x_n} \end{bmatrix} \quad (\text{III.50})$$

Assim, para o caso multivariável, o método de Newton-Raphson pode ser representado da seguinte forma :

$$x_{n+1} = x_n - \mathcal{J}^{-1}(x_n) f(x_n) \quad (\text{III.51})$$

Sendo que, na Equação (III.51), $f(x_n)$, x_n e x_{n+1} são vetores cuja dimensão é igual ao número de variáveis do problema em questão.

No problema proposto, a temperatura da câmara de combustão e a pressão de saída do reator (T_{c1}, P_1) podem ser calculadas a partir das estimativas (T_{c0}, P_0) iniciais, obtidas a partir de medidas experimentais. As equações são resolvidas na forma :

$$f_1(T_{c1}, P_1) = T_{c1}(T_{c0}, P_0) - T_0 = 0 \quad (III.52)$$

$$f_2(T_{c1}, P_1) = P_1(T_{c0}, P_0) - P_{saída} = 0 \quad (III.53)$$

ou seja, a partir de estimativas iniciais da temperatura da câmara de combustão e da pressão de entrada, obtêm-se novas estimativas para a temperatura de combustão e para a pressão de saída. As Equações (III.52-53) obrigam que as temperaturas de combustão sejam idênticas e que a pressão de saída seja igual à medida experimental disponível.

III.3.2 – PROCEDIMENTO NUMÉRICO DASSL

A rotina Dassl é um código numérico capaz de resolver sistemas implícitos de equações diferenciais e algébricas, através de métodos BDF (Backward Differentiation Formulas). As equações são escritas na forma :

$$F\left(t, y, \frac{dy}{dt}\right) = 0 \quad (III.54)$$

onde, F, y e $\frac{dy}{dt}$ são vetores cuja dimensão é equivalente ao número de equações de balanço a serem resolvidas.

Sistemas de equações algébricas / diferenciais aparecem em diversas aplicações de sistemas físicos. A Dassl é útil para resolver problemas quando não é possível escrever explicitamente a Equação (III.54) na forma $\frac{dy}{dt} = f(t, y)$. A

idéia do procedimento usado para resolver os sistemas de equações algébricas / diferenciais consiste em propor uma aproximação polinomial para a função y(t), através de polinômios de Lagrange, gerando um sistema de equações não-lineares, que pode ser resolvido por métodos iterativos do tipo de Newton. Por

exemplo, se $F\left(t, y, \frac{dy}{dt}\right) = \sum_{k=0}^n a_k t^k + \sum_{k=0}^n k a_k t^{k-1} - \frac{dy}{dt} = 0, j=0, \dots, n$, então é possível definir um sistema com (n+1) incógnitas (a_0, a_1, \dots, a_n) e (n+1) equações.

IV – RECONCILIAÇÃO DE DADOS

Obter valores confiáveis, e de forma rápida, para as variáveis operacionais é de fundamental importância para as tomadas de decisões e para que sejam alcançadas condições ótimas de operação de uma planta industrial. No entanto, na maioria dos casos, não é possível obter essas medidas com a precisão necessária. As imprecisões nas medidas, comuns em ambientes industriais e geralmente identificadas como ruídos, são provenientes de imperfeições ou mau funcionamento dos instrumentos de medição, falhas nos equipamentos mecânicos e das flutuações naturais do processo. Dessa forma, é de se esperar que os dados coletados das plantas industriais estejam sempre corrompidos, com desvios em relação aos seus valores reais, seja em maior ou menor grau.

A técnica de reconciliação de dados pode ser utilizada para gerar dados mais precisos, capazes de retratar o processo de forma mais real. A reconciliação consiste em aplicar um tratamento matemático ao conjunto original de dados com o objetivo de minimizar os impactos dos erros de medição, ajustando os dados de processo de forma que eles respeitem os princípios de conservação e as restrições impostas pelo modelo. A estimação dos valores reais das variáveis corrompidas é realizada através da minimização de uma função objetivo, geralmente uma função de mínimos quadrados que representa as diferenças entre os valores medidos e os preditos pelo modelo.

Os dados reconciliados são mais próximos dos valores reais, aumentando a confiança no desempenho das estratégias de monitoramento, controle e otimização do processo. No entanto, deve-se ressaltar que para esses objetivos serem alcançados é fundamental que se tenha um modelo matemático confiável que represente o processo de forma mais fidedigna possível. Assim, além de ajustar os valores das variáveis medidas, geralmente também é necessário obter algum parâmetro presente no modelo, cujo valor é desconhecido por não ter sido realizada a sua medição ou por não ser fisicamente prático fazê-lo.

IV.1 – FORMULAÇÃO DA RECONCILIAÇÃO DE DADOS DO CASO EM ESTUDO

No presente trabalho, os valores dos coeficientes globais de troca térmica da câmara de combustão e do tubo da serpentina são desconhecidos. Por isso, a técnica de reconciliação de dados é realizada juntamente com a de estimação de parâmetros. A determinação do valor desses parâmetros é extremamente importante, uma vez que eles são altamente influenciados pela formação de coque, efeito indesejável que causa a diminuição da eficiência do processo.

A detecção de erros grosseiros pode ser realizada antes ou durante a reconciliação de dados. Neste trabalho é feita a suposição de que os erros são normalmente distribuídos, não existindo erros grosseiros durante a etapa de reconciliação. Essa hipótese é corroborada pelos dados disponíveis.

A reconciliação de dados pode ser utilizada tanto para modelos estacionários quanto para dinâmicos. O modelo utilizado para a reconciliação de dados no presente trabalho é estacionário, porque os termos de acúmulo no processo são desprezíveis. Os tempos de residência nas serpentinas e na câmara de combustão são da ordem de alguns poucos segundos. Sendo assim, mesmo que o processo sofra alguma perturbação, ele atinge rapidamente um novo estado estacionário. Quando se leva em consideração o efeito da deposição de coque no coeficiente global de transferência de calor, o modelo deve ser considerado dinâmico, pois o coque possui alta influência nesse parâmetro. Dessa forma, para fins de otimização de processo, as trajetórias dinâmicas devem ser levadas em consideração. No entanto, essa abordagem não será feita no presente trabalho, no qual as simulações são realizadas para o caso de estado estacionário.

O modelo utilizado para a reconciliação de dados foi descrito no Capítulo III (Equações (III.1-III.12)). A função objetivo é baseada no critério de máxima verossimilhança (na forma da Equação (IV.9)), apresentada na Seção IV.1.1, com as variâncias das variáveis de entrada e saída obtidas a partir dos dados reais do processo industrial, em um período de tempo considerado em estado estacionário.

Antes da determinação das variâncias das variáveis, é necessário saber se os dados obtidos são realmente independentes ou se podem estar correlacionados entre si. Para tanto, são definidas funções de autocorrelação, que fundamentalmente mostram se existe uma memória entre dados que se sucedem

em uma série. A avaliação quanto ao estado estacionário da variável é um exemplo típico de aplicação dos espectros de autocorrelação (Espera-se que a hipótese de estacionariedade leve a coeficientes de autocorrelação nulos). A função de correlação a ser utilizada neste trabalho está na forma:

$$C_{x_k} = \frac{\sum_{j=1}^{N-k} (z_j - \bar{z}_0)(z_{j+k} - \bar{z}_k)}{\left[\sum_{j=1}^{N-k} (z_j - \bar{z}_0)^2 \right]^{0,5} \left[\sum_{j=1}^{N-k} (z_{j+k} - \bar{z}_k)^2 \right]^{0,5}} \quad (IV.1)$$

em que é calculada a correlação de dados amostrais deslocados de k unidades no tempo, onde \bar{z}_0 é a média amostral dos primeiros N-k valores amostrados, enquanto \bar{z}_k é a média amostral dos últimos N-k valores amostrados.

O algoritmo numérico utilizado para realizar a reconciliação de dados e a estimação de parâmetros do modelo foi o programa MAXIMA, apresentado na Seção IV.1.2.

IV.1.1 – MÉTODO DE MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

A discussão apresentada na presente seção se baseia fortemente na referência SCHWAAB e PINTO (2007).

A função de mínimos quadrados tradicional pode ser aplicada como função objetivo para diversos problemas práticos de estimação, no entanto, ela apresenta algumas limitações. Uma hipótese implícita é a de 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. Essa hipótese pode não ser verdadeira em muitos casos, como quando variáveis diferentes estão sendo medidas ou quando uma mesma variável é medida por instrumentos que possuem erros diferentes, dependendo da condição de trabalho, ou ainda quando flutuações de uma variável podem influenciar a medição de uma outra variável.

Uma alternativa para contornar as limitações da função de mínimos quadrados tradicional é utilizar o método da máxima verossimilhança. O método permite a análise de problemas experimentais de forma rigorosa, desde que se conheça de forma apropriada como se comportam os erros de medição na região

experimental. O método de máxima verossimilhança se baseia em três pressupostos relativamente simples, sendo eles :

- o Admite-se que as distribuições dos erros experimentais na região de experimentação são conhecidas

Supõe-se que a curva de densidade de probabilidades, $\wp(\mathcal{L}; z, V_z)$, descreve as probabilidades de se encontrarem as medias experimentais \mathcal{L} , dados os valores reais, e desconhecidos, z e uma medida da variância dos erros experimentais V_z . O vetor z contém as variáveis independentes e as dependentes. Obviamente, os desvios, $\varepsilon_z = (\mathcal{L} - z)$, são os erros experimentais.

Várias curvas de distribuição são conhecidas, como a binomial, Poisson, exponencial, normal. A determinação de qual distribuição melhor representa os erros experimentais não é trivial e necessita de uma correta caracterização dos erros de medição em laboratório. Em um grande número de casos, assim como nesse trabalho, é adotada por hipótese a distribuição normal, caso em que a curva de densidade de probabilidade apresenta a seguinte forma :

$$\wp(\mathcal{L}; z, V_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_z)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathcal{L} - z)^T V_z^{-1}(\mathcal{L} - z)\right] \quad (IV.2)$$

Freqüentemente, assim como nesse trabalho, admite-se que os experimentos são realizados de forma independente, o que para o caso industrial significa que os dados coletados em momentos diferentes em um processo são independentes um do outro. Nesse caso, a curva de densidade de probabilidades pode ser descrita na forma :

$$\wp(\mathcal{L}; z, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \wp_i(\mathcal{L}; z, V_z) \quad (IV.3)$$

Sendo assim, a Equação (IV.2) pode ser reescrita na forma :

$$\wp(\mathcal{L}; z, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_z)}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z_i - z_i)^T V_z^{-1}(z_i - z_i)\right] \right\} \quad (IV.4)$$

Muito frequentemente, pode ser conveniente tratar as variáveis dependentes e independentes de forma distinta. Admitindo-se que as medições das variáveis independentes não estão correlacionadas com as medições das

variáveis dependentes, chega-se a uma nova expressão para a curva de densidade de probabilidades :

$$\wp(z, Z, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathcal{Y}_i^e - \mathcal{Y}_i)^T V_y^{-1} (\mathcal{Y}_i^e - \mathcal{Y}_i) \right] + \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_x)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathcal{X}_i^e - \mathcal{X}_i)^T V_x^{-1} (\mathcal{X}_i^e - \mathcal{X}_i) \right] \right\} \quad (IV.5)$$

o Admite-se que o modelo é perfeito

Considerando conhecida a natureza das flutuações experimentais e que existe um modelo que descreve eficientemente as relações existentes entre as diferentes variáveis, pode-se admitir que os valores reais e desconhecidos nas Equações (IV.2-IV.5), são aqueles previstos pelo modelo. Dessa forma, é razoável admitir que $x = x^c$ e $y = y^c$ ($z = z^c$), onde c denota que o valor é calculado a partir de um modelo. Fica implícito, assim, que as medidas experimentais flutuam em torno dos valores previstos pelo modelo, já que se admite que o modelo é perfeitamente capaz de descrever as relações existentes entre as diferentes variáveis do problema. Sabe-se que, de fato, nenhum modelo é capaz de representar todos os detalhes de um problema real. No entanto, parece razoável admitir que o usuário esteja utilizando o melhor modelo encontrado para tratar o problema em questão.

Assim, o modelo pode ser definido genericamente na forma :

$$y^c = f(x^c, \theta) \quad (IV.6)$$

onde f indica as equações do modelo e θ é o vetor dos parâmetros do modelo.

A partir da suposição de que existe um modelo perfeito capaz de descrever como as variáveis dependentes respondem a mudanças das condições experimentais e dos parâmetros, a curva de densidade de probabilidades, Equação (IV.5), pode ser reescrita na forma :

$$\wp(z^c; Z^c, V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathcal{Y}_i^e - \mathcal{Y}_i^c(x_i^c, \theta))^T V_y^{-1} (\mathcal{Y}_i^e - \mathcal{Y}_i^c(x_i^c, \theta)) \right] + \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_x)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathcal{X}_i^e - \mathcal{X}_i^c)^T V_x^{-1} (\mathcal{X}_i^e - \mathcal{X}_i^c) \right] \right\} \quad (IV.7)$$

- o Admite-se que o experimento foi bem feito

Quando os experimentos são conduzidos de forma apropriada, é razoável admitir que os dados experimentais obtidos sejam altamente prováveis e que a repetição das medidas experimentais conduziria a resultados experimentais semelhantes. Essa argumentação permite considerar válida a hipótese de que os dados experimentais obtidos apresentam a máxima probabilidade de ocorrência.

A consequência fundamental do experimento bem feito é a definição do problema como a maximização da função $\tilde{A}(\mathcal{Z}^e; \mathcal{Z}^f, V_z)$, que pode ser escrita na forma:

$$\ln[\wp(\mathcal{Z}^e; \mathcal{Z}^f, V_z)] = \ln\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_y)}}\right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NE} \left\{ \left[\left(y_i^e - y_i^f(x_i^f, \theta) \right)^T V_y^{-1} \left(y_i^e - y_i^f(x_i^f, \theta) \right) \right] + \left[\left(x_i^e - x_i^f \right)^T V_x^{-1} \left(x_i^e - x_i^f \right) \right] \right\} \quad (IV.8)$$

Como o primeiro do lado direito da Equação (IV.8) não depende do valor dos parâmetros, procurar o ponto de máximo dessa função é o mesmo que procurar o ponto de máximo do segundo termo do lado direito da equação (IV.8) :

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \left\{ \left[\left(y_i^e - y_i^f(x_i^f, \theta) \right)^T V_y^{-1} \left(y_i^e - y_i^f(x_i^f, \theta) \right) \right] + \left[\left(x_i^e - x_i^f \right)^T V_x^{-1} \left(x_i^e - x_i^f \right) \right] \right\} \quad (IV.9)$$

A Equação (IV.9) é conhecida como função de mínimos quadrados ponderados. Sendo assim, pode-se concluir que a função de mínimos quadrados é também uma função de máxima verossimilhança, quando os erros são normalmente distribuídos, não estão relacionados, são constantes e quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erro, desde que as hipóteses de experimentos bem-feitos e modelo perfeito possam ser consideradas.

IV.1.2 – O PROGRAMA MAXIMA

O programa MAXIMA foi desenvolvido pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O programa utiliza o método de Gauss-Newton (SCHWAAB e PINTO, 2007), com acelerador de convergência de Law e Bailey (LAW e BAILEY, 1963).

O programa consiste em um procedimento iterativo de minimização da função de verossimilhança, função objetivo, escrita na forma recursiva. Utilizando as equações do modelo, a função objetivo (Equação (IV.9)) pode ser escrita como função somente de x (variáveis dependentes de cada experimento) e θ (parâmetros do modelo), de forma que as condições necessárias para um mínimo se tornam : $\frac{\partial F}{\partial x_k} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$, $k=1, \dots, NE$, onde NE é o número de experimentos realizados.

Antes da condição de mínimo ser aplicada, as equações do modelo são linearizadas por uma expansão em série de Taylor, de primeira ordem, em torno do mais recente ponto estimado dos parâmetros e das variáveis independentes, como descrito na Equação (IV.10).

$$y_k = f(x_k, \theta) = f(x_k, \theta)^r + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_k^r} (x_k - x_k^r) + \left. \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{\theta^r} (\theta - \theta^r) \quad (IV.10)$$

onde o subscrito k representa um experimento específico e o sobrescrito r representa o ponto atual da estimação.

Substituindo a Equação (IV.10) na Equação (IV.9) :

$$F = \sum_{k=1}^{NE} \left(f_k^r - y_k^r + f_{x_k} (x_k - x_k^r) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^r) \right)^T V_{y_k}^{-1} \left(f_k^r - y_k^r + f_{x_k} (x_k - x_k^r) + f_{\theta_k} (\theta - \theta^r) \right) + \sum_{k=1}^{NE} (x_k - x_k^r)^T V_{x_k}^{-1} (x_k - x_k^r) \quad (IV.11)$$

Aplicando as condições de mínimo na Equação (IV.11) :

$$f_{x_k}^r V_{y_k}^{-1} (f_k^r - y_k^r + f_{x_k} (x_k^{r+1} - x_k^r) + f_{\theta_k} (\theta^{r+1} - \theta^r)) + V_{x_k}^{-1} (x_k^{r+1} - x_k^r) = 0, \quad (IV.12)$$

$k = 1, \dots, NE$

$$\dot{\mathbf{a}} \sum_{k=1}^{NE} \left(f_{\theta_k}^r V_{y_k}^{-1} (f_k^r - y_k^r + f_{x_k} (x_k^{r+1} - x_k^r) + f_{\theta_k} (\theta^{r+1} - \theta^r)) \right) = 0 \quad (IV.13)$$

O sobrescrito $r+1$ representa uma nova estimativa dos parâmetros e dos valores verdadeiros das variáveis independentes.

A solução das Equações (IV.12) e (IV.13) é obtida através da solução da Equação (IV.12) para $(x_k^{r+1} - x_k^r)$, cujo resultado é substituído na Equação (IV.13), que é resolvida levando a uma solução para $(\theta^{r+1} - \theta^r)$:

$$x_k - x_k^f = D x_k = \frac{f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^f - y_k^f) + f_{x_k} + f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{q_k} (q - q^f) + V_{x_k}^{-1} (x_k^f - x_k^c)}{V_{x_k}^{-1} + f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k}} \quad (IV.14)$$

$$q - q^f = D q = - \frac{\begin{matrix} \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} \\ \vdots \\ \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} \end{matrix} \left(f_{q_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^f - y_k^f) \dots \right) + \begin{matrix} \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} \\ \vdots \\ \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} \end{matrix} \left(f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k} \right)^T \left(V_{x_k}^{-1} (x_k^f - x_k^c) + f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} (f_k^f - y_k^f) \right)}{V_{x_k}^{-1} + \left(f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k} \right)} \quad (IV.15)$$

$$\dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} f_{q_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{q_k} - \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} \frac{\left(f_{q_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{q_k} \right)^T \left(f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k} \right)}{V_{x_k}^{-1} + \left(f_{x_k}^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k} \right)}$$

Dessa forma, a solução do problema consiste em realizar a minimização, de forma iterativa, utilizando as equações recursivas definidas da seguinte forma :

$$q = q^f + I D q \quad (IV.16)$$

$$x_k = x_k^f + I D x_k, \quad k=1, \dots, NE \quad (IV.17)$$

onde I é o tamanho do passo usado para controlar a convergência do algoritmo. As Equações (IV.16) e (IV.17) são aplicadas recursivamente a partir de uma estimativa inicial, até que a convergência seja atingida.

O controle de convergência é realizado baseando-se 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 linear, de forma a 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, fornece a seguinte expressão para a variação linear da função objetivo (dada pela Equação (IV.9)) :

$$D F_L = \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} (y_k - y_k^f)^T V_{y_k}^{-1} f_{q_k} D q + \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} (y_k - y_k^f)^T V_{y_k}^{-1} f_{x_k} D x_k + \dot{\mathbf{a}}_{k=1}^{NE} (x_k - x_k^c)^T V_{x_k}^{-1} D x_k \quad (IV.18)$$

O valor de ΔF_L pode ter o sinal negativo ou positivo. No primeiro, a busca anda na direção de um mínimo; ou seja, o valor da função objetivo está diminuindo. Caso contrário, o valor da função objetivo está aumentando e os valores de Δx , $\Delta \theta$ e ΔF_L são multiplicados por -1, invertendo-se a direção da busca.

Em seguida, o valor de ΔF_L é comparado com a variação real da função objetivo. Sempre que forem verificadas diferenças significativas, a aproximação pode ser considerada ruim e os valores de Δx e $\Delta \theta$ são diminuídos, até que a qualidade da aproximação seja considerada boa. A diminuição é feita dividindo o passo por um número maior que 1. Este controle evita que a busca de passos muito grandes baseados em uma aproximação ruim, aumentando a robustez do procedimento de minimização.

A qualidade da aproximação é verificada pela seguinte equação :

$$\Delta F - LB(2\lambda - \lambda^2)\Delta F_L < 0 \quad (IV.19)$$

LB é conhecido como parâmetro de Law e Bailey, sendo sempre um número entre 0 e 1. Normalmente, assim como nesse trabalho, utiliza-se $LB = 0,25$. Esse parâmetro indica o grau de confiança na aproximação; ou seja, se a razão entre a variação real e a variação linearizada for maior que LB, então a qualidade da aproximação é aceita e os novos valores dos parâmetros e variáveis independentes são aceitos.

V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados referentes à validação do modelo em estudo e à reconciliação de dados do processo industrial.

V.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS DADOS

Para que fosse possível a validação do modelo, foram coletados dados da planta da Quattor referentes às entradas e saídas do modelo, com o objetivo de realizar a comparação entre os valores reais e resultados simulados.

Os fornos da Quattor trabalham com dois tipos de cargas : cargas ricas em etano e cargas ricas em propano. A composição de entrada da zona de radiação é uma das variáveis de entrada do modelo e a mesma depende de qual é o tipo de carga.

Para a carga rica em etano, têm-se como variáveis de entrada a composição (em porcentagem molar) referente aos seguintes componentes :

- Metano
- Etano
- Propano
- Eteno

Para a carga rica em propano, têm-se como variáveis de entrada a composição (em porcentagem molar) referente aos seguintes componentes :

- Etano
- Propeno
- Butano
- Propano

O valor da porcentagem molar de propano não é um dado lido na planta, sendo calculada, no programa, subtraindo-se de 100% a soma da porcentagem dos demais componentes. Em cada um dos casos, a composição dos demais componentes é nula na entrada da zona de radiação.

As demais variáveis de entrada são comuns aos dois tipos de carga, sendo elas :

- Tipo de carga (rica em etano ou rica em propano)

- Temperatura de entrada de uma serpentina da zona de radiação (°C)
- Vazão total de entrada de uma serpentina da zona de radiação (kg/h)
- Razão de vapor/hidrocarboneto
- Pressão na saída da serpentina (kgf/cm²)
- Índice de Wobbe (kcal/Nm³)
- Concentração de oxigênio residual na câmara (%)
- Vazão de gás combustível (kg/h)
- Temperatura ambiente (considerada constante e igual a 303 K)

Devem ser realizadas algumas manipulações matemáticas com os dados de planta para que tenhamos os valores das variáveis a serem utilizadas nas equações do modelo. Vale ressaltar que as unidades também devem ser consistentes.

Para a escolha do tipo de carga, criou-se uma variável a qual deve ser atribuída, pelo usuário, o valor 1 se a carga for rica em propano ou valor 2 se a carga for rica em etano. Dessa forma, a inicialização das variáveis é feita de acordo com o tipo de carga.

A vazão de hidrocarbonetos e a vazão de água podem ser facilmente obtidas a partir da vazão total e da razão de diluição da seguinte forma :

$$F_{\text{água}} = \frac{\text{razão} * F_{\text{total}}}{1 + \text{razão}} \quad (\text{V.1})$$

$$F_{\text{HC}} = F_{\text{total}} - F_{\text{água}} \quad (\text{V.2})$$

onde, F_{HC} representa a vazão de hidrocarbonetos.

Assim, a partir da vazão de hidrocarbonetos (F_{HC}), em kg/h, e da porcentagem molar dos componentes presentes na carga (x_i), pode-se calcular a vazão molar (em mol/h) de cada componente :

$$F_i = \frac{x_i * F_{\text{HC}} * 1000}{\sum_{i=1}^N x_i * MM_i} \quad (\text{V.3})$$

onde, N é o número de componentes presentes na carga e MM_i é a massa molar do componente i.

O cálculo das concentrações molares dos componentes a serem utilizadas nas equações de balanço foi realizado baseando-se na hipótese de que o gás de processo se comporta como um gás ideal. Sendo assim :

$$C_i = \frac{F_i^* P}{F_{total}^* R^* T} \quad (V.4)$$

onde, P representa pressão, T, temperatura e R, a constante universal dos gases.

Como foi descrito no Capítulo III, a carga é dividida em seis conjuntos de serpentinas antes de entrar no forno. Os medidores de temperatura e vazão mais próximos da entrada da zona de radiação encontram-se localizados nesses seis conjuntos; logo, são obtidos seis valores de temperatura e vazão de entrada. A partir da observação do comportamento das variáveis em questão para os seis conjuntos e dos resultados de algumas simulações, que serão apresentados adiante, decidiu-se considerar que a temperatura e a vazão na entrada da zona de radiação são dadas pela média aritmética dos valores medidos pelos seis conjuntos.

O modelo simula a composição e o perfil de temperatura dentro do reator. Dessa forma, para que seja possível a comparação entre modelo e dados de processo são necessários valores reais da temperatura de saída da zona de radiação e da composição do efluente. Sendo assim, as variáveis de saída do modelo que serão utilizadas para a validação do mesmo são :

- o Temperatura de saída da zona de radiação
- o Porcentagem molar de hidrogênio no efluente
- o Porcentagem molar de metano no efluente
- o Porcentagem molar de eteno no efluente
- o Porcentagem molar de etano no efluente
- o Porcentagem molar de propeno no efluente
- o Porcentagem molar de propano no efluente

Foram coletados dados reais de planta em dois momentos distintos. Um conjunto de dados foi coletado de 19 de fevereiro de 2008, à 1h, a 29 de fevereiro de 2008, à 1h, com intervalo de 1 minuto. O segundo conjunto de dados foi coletado de 25 de julho de 2008, à 1h, a 10 de agosto de 2008, à 1h, com intervalo de 1 minuto. Vale lembrar que a amostragem da coleta dos dados é a cada minuto e a atualização do cromatógrafo é a cada 10 minutos. O que ocorre é

a repetição do valor das composições por 10 minutos, até que o cromatógrafo faça uma nova medição.

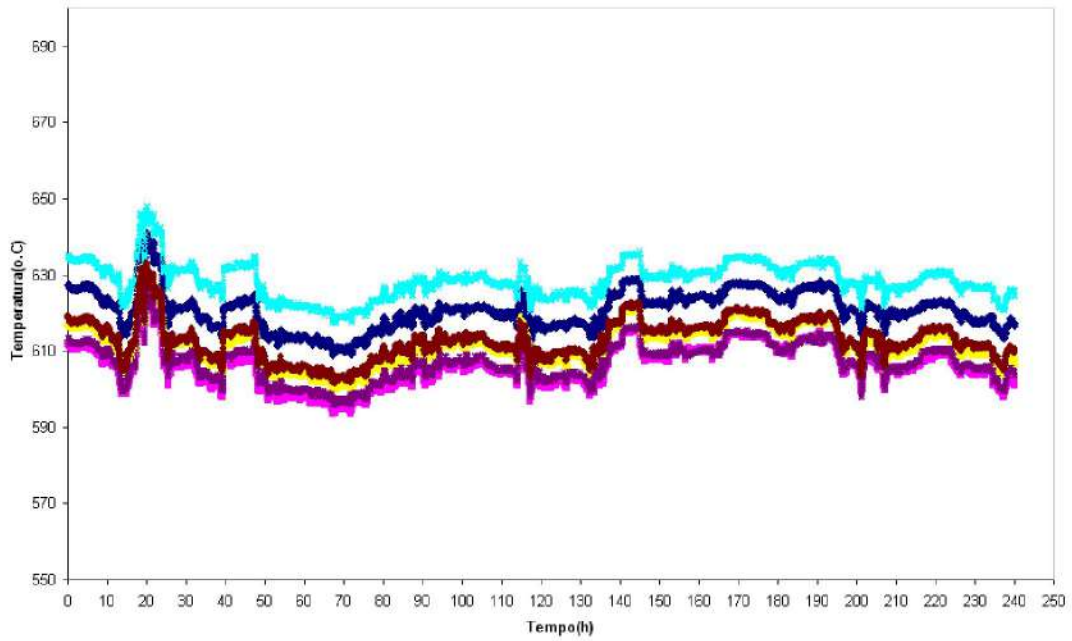


Figura V.1 : Temperatura de entrada de um dos fornos para os seis conjuntos de serpentinas

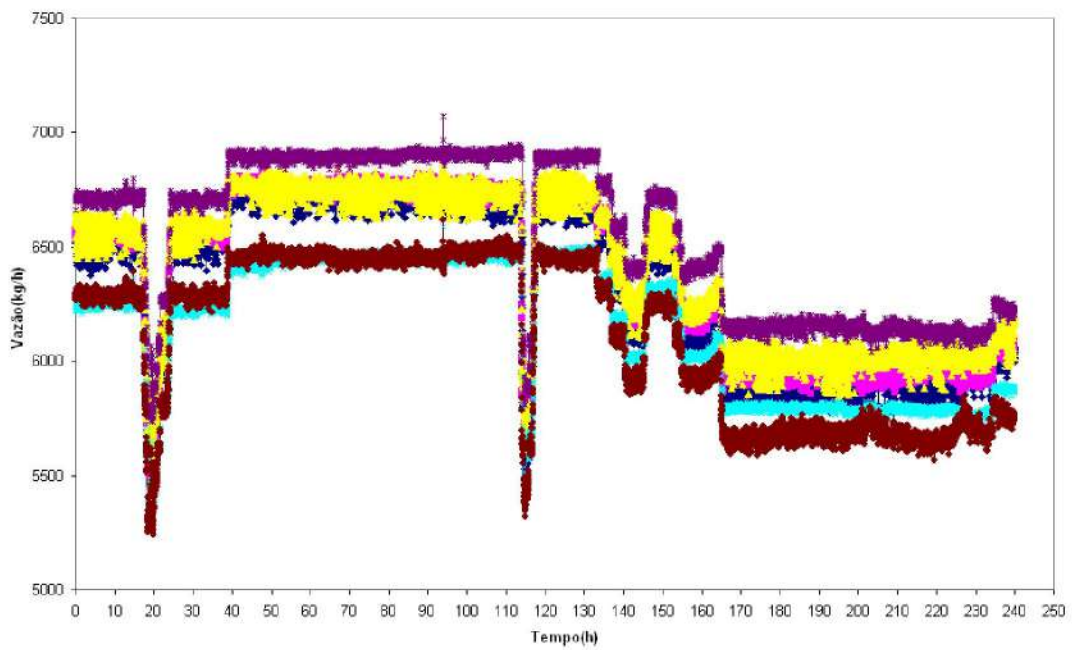
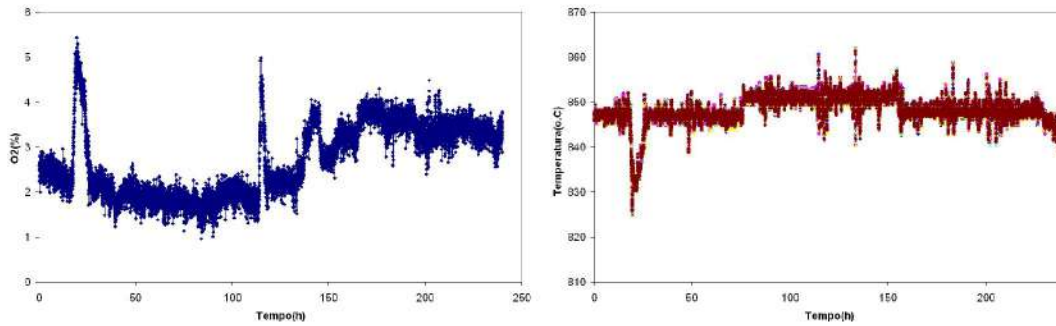
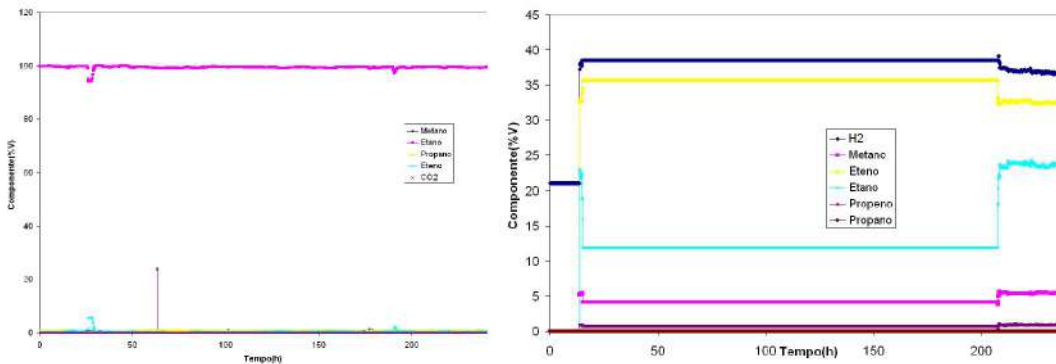


Figura V.2 : Vazão de entrada de um dos fornos para os seis conjuntos de serpentinas



Figuras V.3-4 : Excesso de oxigênio na câmara; Temperatura de saída de um dos fornos para os seis conjuntos de serpentinas



Figuras V.5-6 : Composição da carga de entrada e do efluente, respectivamente, de um dos fornos

Analisando as Figuras V.1 e V.2, pode-se observar que a diferença entre os valores medidos por cada um dos seis conjuntos de serpentinas permanece sempre a mesma. Além disso, as medidas dos seis conjuntos apresentam o mesmo comportamento, as mesmas variações, durante todo o tempo de amostragem. Essa observação justifica a premissa de considerar a temperatura e a vazão de entrada como sendo a média das medidas obtidas pelos seis conjuntos, já que esses dados estão obviamente correlacionados. O comportamento dos dados parece sugerir a existência de desvios sistemáticos, associados a inevitáveis diferenças entre os medidores e os sistemas de calibração. Outra justificativa para utilizar o valor médio é o fato de, no modelo, não haver nenhuma característica explícita que considere a diferença entre os seis conjuntos; logo, não existiria nenhum motivo para considerarmos que eles apresentam comportamento diferentes.

Observando as Figuras V.1-6, podem ser identificados vários estados estacionários de operação da planta, nos quais os valores medidos permanecem praticamente constantes. Se considerarmos a ordem de grandeza nas quais as

medidas são obtidas, poderíamos dizer, a despeito de alguns pontos discrepantes, que as flutuações nos valores medidos são pequenas em todo o tempo de amostragem, o que significa que a operação apresenta comportamento praticamente estável.

V.2 – VALIDAÇÃO DO MODELO

V.2.1 – PRINCÍPIOS DE CONSERVAÇÃO

Primeiramente, deve-se avaliar a consistência do modelo matemático no que se refere aos princípios de conservação. A validação numérica do modelo realizada a partir da avaliação individual de determinados critérios foi realizada por JESUS (2008). O primeiro critério avaliado pelo autor foi a conservação de massa, pelo qual a massa total ao longo do reator deve se manter constante. A reação de pirólise foi simulada para diferentes cargas (etano, propano, n-butano, i-butano, eteno e propeno), em condições de transferência de energia semelhantes às condições operacionais. Na Figura V.7 são apresentados os gráficos para as simulações realizadas com carga de etano e propano, a partir dos quais é possível verificar a conservação de massa do sistema. Os gráficos para as demais cargas apresentaram o mesmo comportamento. Além disso, observa-se também que as parafinas de baixa massa molecular alimentadas são consumidas, à medida que são produzidas olefinas, outras parafinas e hidrogênio, como era de se esperar.

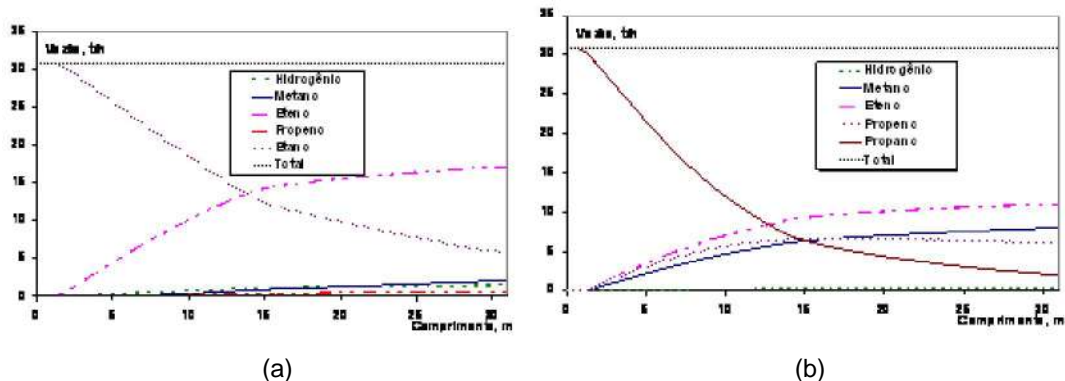


Figura V.7 : Balanço de massa ao longo do reator de pirólise para as matérias-primas Etano (a) e Propano (b) (JESUS,2008)

A segunda simulação realizada pelo autor teve como objetivo avaliar a reação para condição de regime adiabático, admitindo-se que o coeficiente global de transferência de calor (U_i) é nulo. Como a reação é endotérmica, caso o processo não troque calor com uma fonte quente, a temperatura do mesmo deve cair, à medida que a reação ocorre. A simulação foi realizada para as temperaturas de alimentação de 600, 700 e 800°C. A Figura V.8 ilustra o perfil de temperatura ao longo do reator, à medida que o reagente (considerado como sendo uma mistura de etano e propano) é consumido, na qual pode-se observar a redução das temperatura de reação ao longo de uma mesma trajetória, como era de se esperar.

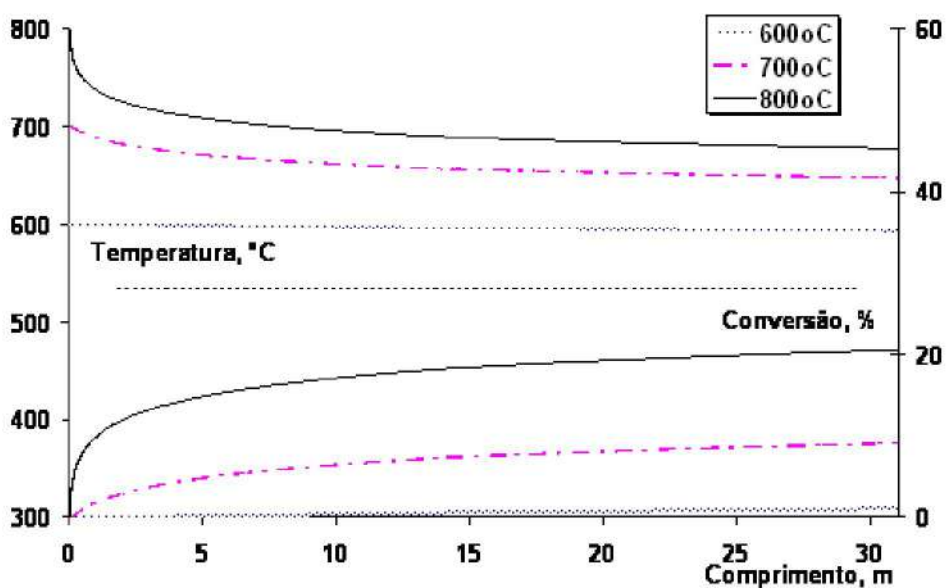


Figura V.8: Perfil de Temperatura e Conversão para a Reação em Regime Adiabático (JESUS, 2008)

A terceira e última avaliação realizada por JESUS (2008) foi a análise do comportamento da reação de pirólise para o caso em que o coeficiente global de transferência de calor tende a infinito. Quando um gás escoar ao longo de um tubo cujas paredes estão em uma temperatura maior do que a do gás, ocorre transferência de calor do tubo para o gás. Quanto maior o valor do coeficiente de troca térmica, menor é o tempo necessário para que a temperatura do gás atinja o valor da temperatura da parede do tubo. Sendo assim, se o coeficiente de troca tender a infinito, a temperatura do gás tenderá à temperatura do tubo. Foram

realizadas quatro simulações, com uma mesma carga, para diferentes valores do coeficiente global de troca, sendo todos os valores de grandeza elevada. A Figura V.9 ilustra que a diferença entre a temperatura do processo e a da câmara diminui com o aumento do coeficiente global de troca, o que significa que a transferência de calor foi mais intensa para maiores valores desse coeficiente, sendo esse o resultado esperado.

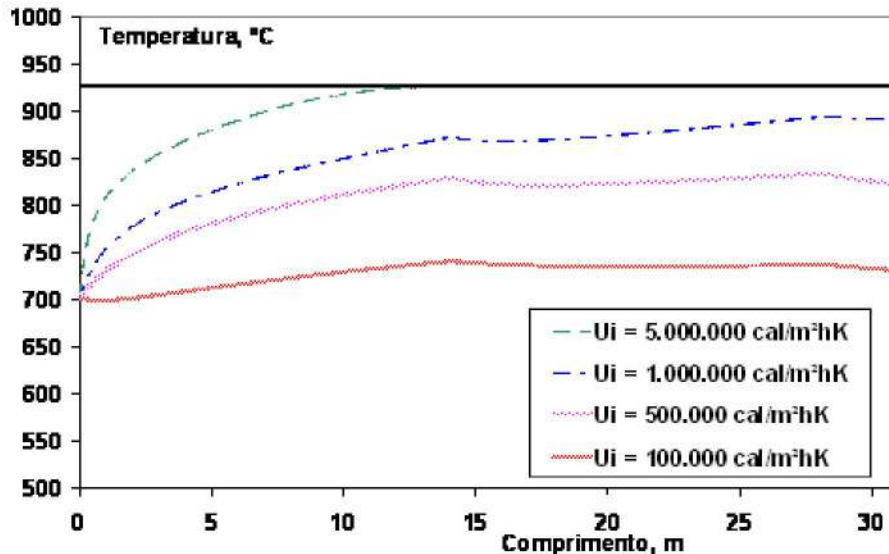


Figura V.9: Perfil de Temperatura da Reação e Temperatura da Câmara para o Coeficiente Global de Transferência de Calor tendendo a Infinito. (JESUS, 2008)

V.2.2 – DADOS OPERACIONAIS

Para que as estratégias de monitoramento, controle e otimização de processos apresentem alto desempenho é fundamental que se trabalhe com um modelo que reproduza os dados operacionais da forma mais fidedigna possível. Por essa razão, é crucial que o modelo seja devidamente validado, para que se tenha sucesso nas etapas seguintes.

Para a realização da validação do modelo em relação aos dados operacionais, foram selecionados conjuntos de dados nos quais observou-se que a planta se encontrava em estado estacionário. Tendo em mãos o conjunto selecionado, foi tirada a média aritmética de todos os valores do conjunto para cada uma das variáveis, sendo essas médias os valores utilizados como entrada do modelo e como saída, a serem comparadas com os resultados simulados.

No presente estudo, como já foi dito, o valor dos coeficientes globais de troca térmica não são conhecidos e serão estimados como parâmetros do modelo. Primeiramente, foram realizadas algumas simulações variando-se os valores desses coeficientes, mantendo-se a estimativa inicial dos valores de temperatura da câmara de combustão e pressão de entrada. A partir de alguns resultados preliminares, observou-se que a resposta do modelo era pouco sensível às variações no valor do coeficiente global de troca da câmara de combustão (U_e). Sendo assim, decidiu-se continuar as simulações mantendo esse valor constante e igual a 5.10^6 cal/m².h.K, enquanto variava-se o valor do coeficiente global do tubo (U_i). As simulações foram feitas observando-se, principalmente, as respostas do modelo quanto aos valores de temperatura de saída da zona de radiação e composição de eteno, produto de maior interesse, no efluente. Quando valores razoáveis dessas duas medidas foram obtidos para um certo valor U_i , sendo esse valor de 5.10^5 cal/m².h.K, realizaram-se as simulações variando-se a estimativa inicial da temperatura da câmara até que fossem obtidos valores mais próximos possíveis dos dados de planta.

Para os dados referentes à carga rica em propano, foram selecionados cinco estados estacionários; já para os de carga rica em etano, foram selecionados dois estados estacionários. Os resultados das simulações são apresentados nas Tabelas V.1 e V.2, nas quais EE significa estado estacionário.

Tabela V.1 : Comparação dos dados do modelo com os do processo para a carga de etano

Variáveis	Dados reais de planta (EE1)	Resultados simulados (EE1)	Dados reais de planta (EE2)	Resultados simulados (EE2)
Hidrogênio no efluente (%)	35,23	35,9	31,8	32,8
Metano no efluente (%)	5,16	6,6	3,8	5,16
Eteno no efluente (%)	32,7	29,7	30,5	28,2
Etano no efluente (%)	19,3	27,2	25,9	33,3
Propeno no efluente (%)	0,565	0,43	0,43	0,46
Propano no efluente (%)	0,05	0	0,05	0
Temperatura de saída do forno (°C)	832,6	830,4	810,1	809,1

Tabela V.2 : Comparação dos dados do modelo com os do processo para a carga de propano

Variáveis	Dados reais de planta (EE4)	Resultados simulados (EE4)	Dados reais de planta (EE5)	Resultados simulados (EE5)	Dados reais de planta (EE1)	Resultados simulados (EE1)
Hidrogênio no efluente (%)	18,4	15,9	18,5	16,0	20,0	17,1
Metano no efluente (%)	36,5	41,2	36,4	41,1	32,58	40,8
Eteno no efluente (%)	29,3	31,4	29,4	31,4	30,1	31,6
Etano no efluente (%)	3,21	0,82	3,33	0,88	6,10	0,98
Propeno no efluente (%)	6,04	8,28	6,02	8,19	5,06	7,42
Propano no efluente (%)	2,5	2,33	2,58	2,27	2,30	2,02
Temperatura de saída do forno (°C)	847,9	848,4	847,5	847,2	847,0	858,1

Dados reais de planta (EE2)	Resultados simulados (EE2)	Dados reais de planta (EE3)	Resultados simulados (EE3)
19,9	17	21,3	17,0
33,6	39,2	31,7	39,2
29,9	31,6	30,7	31,6
5,39	1,39	7,02	1,38
5,15	8,15	4,25	8,08
2,22	2,6	1,72	2,58
849,6	848,3	851,1	848,7

Para que se pudesse ter uma visão mais geral dos resultados apresentados nas Tabelas V.1 e V.2, foram gerados gráficos, Figuras V.10 e V.11, representativos desses dados.

Na Figura V.10, o símbolo quadrado representa o estado estacionário 1 (EE1), enquanto o triângulo representa o EE2. Na Figura V.11, o símbolo triângulo representa o EE1, cruz representa o EE2, quadrado representa o EE3, losango representa o EE4 e o círculo representa o EE5.

As Figuras V.10 e V.11 ilustram que o modelo representa o processo real de forma satisfatória, principalmente quando se leva em consideração que nenhuma estimação de parâmetros foi realizada até esse momento. Vale ressaltar que os erros presentes nas variáveis medidas não estão sendo considerados nessa etapa. Somente os resultados simulados obtidos para a composição de metano e de etano no efluente apresentaram alguma discrepância, enquanto que,

para as demais variáveis, os resultados se mostraram concordantes com os dados operacionais.

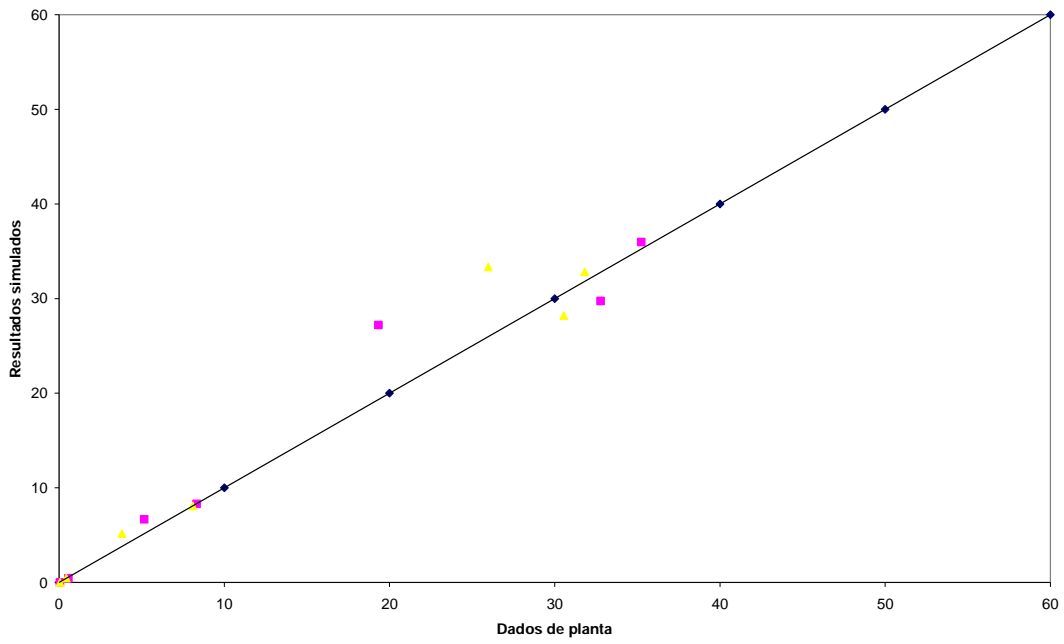


Figura V.10 : Dados de planta versus Resultados simulados para a carga de etano,

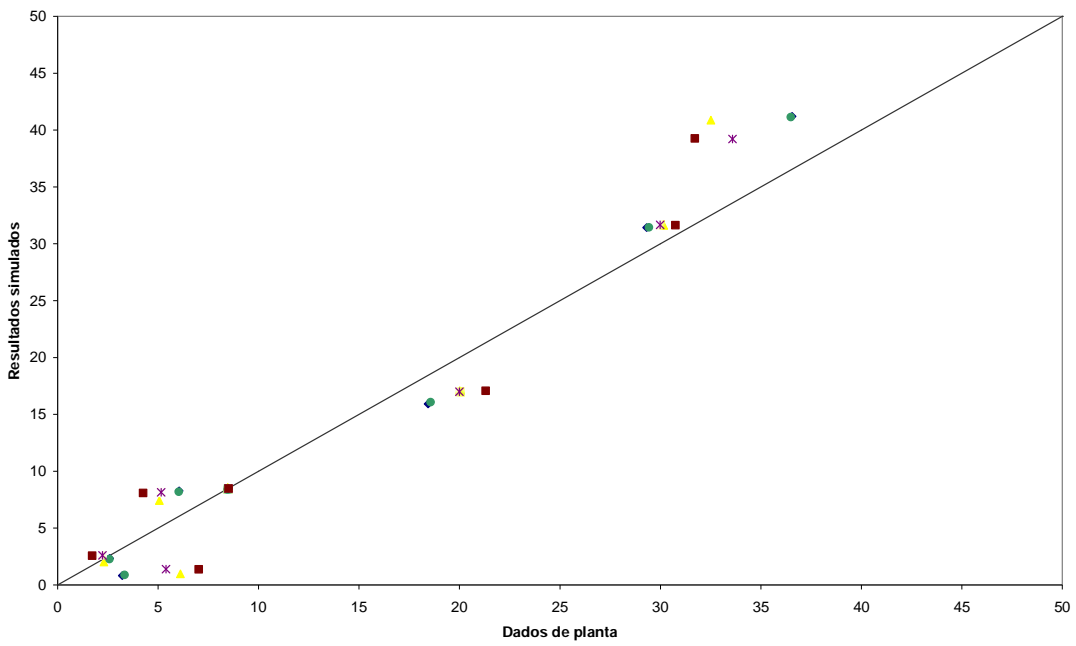


Figura V.11 : Dados de planta versus Resultados simulados para a carga de propano

Com o objetivo de justificar, com mais um argumento, o fato de serem usadas as médias para a temperatura e para a vazão na entrada da zona de radiação, foram realizadas simulações para cada um dos seis conjuntos. Os resultados foram comparados e analisados estatisticamente. Para cada variável, foi calculada a média aritmética e o desvio padrão. Em seguida, estipulou-se uma faixa válida baseada no critério de que o limite inferior da faixa equivale ao valor de $\bar{x} - 2s$, enquanto o limite superior equivale ao de $\bar{x} + 2s$, onde \bar{x} representa a média aritmética e s representa o desvio padrão. Para evitar uma longa lista de dados, somente os resultados para o EE4 são apresentados na Tabela V.3.

Tabela V.3 : Resultados simulando para os seis conjuntos de serpentinas

Variáveis	Conjunto1	Conjunto2	Conjunto3	Conjunto4	Conjunto5	Conjunto6
Hidrogênio no efluente (%)	15,97	15,83	15,78	16,23	15,81	15,93
Metano no efluente (%)	41,33	40,99	40,85	41,98	40,9	41,28
Eteno no efluente (%)	31,43	31,42	31,42	31,42	31,44	31,42
Etano no efluente (%)	0,81	0,85	0,87	0,73	0,85	0,83
Propeno no efluente (%)	8,19	8,45	8,55	7,7	8,5	8,24
Propano no efluente (%)	2,27	2,46	2,54	1,94	2,51	2,29
Temperatura de saída do forno (°C)	849,22	846,92	846,02	853,67	847,81	847,28

Média	Desvio Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
15,925	0,166343	15,59231	16,25769
41,22167	0,420829	40,38001	42,06332
31,425	0,008367	31,40827	31,44173
0,823333	0,050067	0,7232	0,923467
8,271667	0,314923	7,64182	8,901513
2,335	0,223853	1,887295	2,782705
848,4867	2,751637	842,9834	853,9899

Analisando os resultados apresentados na Tabela V.3, observa-se que os seis conjuntos geraram respostas muito semelhantes, estando todas elas dentro do intervalo delimitado pelos limites inferior e superior. O único conjunto que se apresentou não tão próximo dos demais foi o 4, indicando que talvez a válvula de controle desse conjunto não seja tão confiável quanto à dos demais. Quando foram realizadas análises estatísticas mais rigorosas, baseadas em testes T e F, comprovou-se que, estatisticamente, os dados dos seis conjuntos são diferentes.

No entanto, analisando os resultados com uma visão crítica, baseando-se no fato de que os resultados para o efluente são pouco sensíveis às variações nesses dados, já que os seis conjuntos apresentaram respostas semelhantes, pode-se dizer que é razoável admitir que a temperatura e a vazão da entrada do forno são bem representadas pelas médias das medidas dos seis conjuntos.

V.3 – RECONCILIAÇÃO DE DADOS

As variáveis de entrada e saída para a reconciliação de dados são as mesmas já utilizadas para a realização da validação do modelo, a despeito de algumas exceções. As variáveis de entrada a serem reconciliadas são a composição da carga (com exceção do propano para a carga rica em propano, já que essa é uma variável calculada e não medida), a temperatura e a vazão de entrada da zona de radiação, a razão de diluição, o índice de Wobbe, o oxigênio residual na câmara e a vazão de gás combustível. As variáveis de saída a serem reconciliadas são a composição do efluente, a temperatura e a pressão de saída da zona de radiação e a temperatura da câmara. Na reconciliação, os dados utilizados foram aqueles coletados no período de 25 de julho de 2008, à 1h, a 10 de agosto de 2008, à 1h.

A princípio, os parâmetros a serem estimados seriam os coeficientes globais de troca térmica. No entanto, como já foi abordado, verificou-se que os resultados simulados eram pouco sensíveis a variações no valor do coeficiente global de troca do lado da câmara. A partir de alguns resultados preliminares da reconciliação de dados, o mesmo comportamento foi observado. Sendo assim, foi decidido utilizar um valor constante, igual a 5.10^6 cal/m².h.K, para esse parâmetro, deixando somente o coeficiente global de troca do tubo como parâmetro a ser estimado durante a reconciliação de dados.

As variâncias das variáveis de entrada e saída, necessárias para a reconciliação de dados, são apresentadas na Tabela V.4. Esses dados foram obtidos a partir da caracterização estatística de dados operacionais em condições estacionárias.

Tabela V.4 : Variâncias das variáveis de entrada e de saída

Variável	Carga rica em etano	Carga rica em propano
Metano na carga	$1,09 \cdot 10^{-5}$	---
Etano na carga	0,00164	0,000982
Propano na carga	$2,76 \cdot 10^{-5}$	---
Eteno na carga	$8,02 \cdot 10^{-6}$	---
Propeno na carga	---	$4,13 \cdot 10^{-5}$
N-butano na carga	---	0,0123
Temperatura de entrada	0,156	0,179
Vazão de entrada	336,2	203,3
Razão de diluição	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$
Índice de Wobbe	383,1	383,1
Excesso de oxigênio	0,122	0,0216
Vazão de combustível	274,7	136,7
Hidrogênio no efluente	0,00133	0,00528
Metano no efluente	0,00185	0,0121
Eteno no efluente	0,00149	0,00170
Etano no efluente	0,000483	0,0100
Propeno no efluente	0,114	0,00370
Propano no efluente	0,0297	0,00357
Temperatura de saída	0,326	0,582
Temperatura da câmara	1,259	0,8121071
Pressão de saída	$5,59 \cdot 10^{-5}$	$4,72 \cdot 10^{-6}$

Foram realizadas várias reconciliações, utilizando dados em diferentes condições de operação, para os dois tipos de carga. Nenhum filtro preliminar foi utilizado para a escolha do conjunto de dados, nem condições estacionárias da planta de etileno, visto a observação do regime quase-estacionário ao qual o processo se encontra. As reconciliações foram realizadas considerando dois experimentos. Um número maior de experimentos ainda está demandando tempo computacional elevado. Os principais resultados obtidos são apresentados nas Tabelas V.5-8, nas quais deve-se considerar que Param se refere aos dados do parâmetro, U_i é o coeficiente global de troca térmica do tubo, X representa o conjunto de variáveis independentes, Y representa o conjunto de variáveis dependentes, o subscrito m indica dados de planta, enquanto o c indica valores calculados pelo modelo. T é a temperatura do forno, F é a vazão do forno, P é a

pressão, o subscrito *e* indica valores de entrada, enquanto o *s* indica valores de saída. O_{2x} representa o excesso de O₂ na câmara de combustão e T_{cam} indica a temperatura da câmara.

Tabela V.5 : Resultados de reconciliação para carga rica em etano, dados de 25/07/08

Param	Ui	Variável	Xm	Xc	Variável	Ym	Yc
Valor estimado	364700	Te (°C)	672,19	672,18	H ₂ S (%)	34,18	38,49
Limite Inferior	285016	Fe (kg/h)	5778,35	5778,47	CH ₄ s (%)	4,67	6,013
Limite Superior	444383	Razão Wobbe	0,3014	0,3016	C ₂ H ₄ s (%)	32,19	32,5
		(kcal/Nm ³)	11000	11003	C ₂ H ₆ s (%)	21,4	22,67
		O _{2x} (%)	3,984	3,973	C ₃ H ₆ s (%)	0,8081	0,3243
		Fg (kg/h)	3770,31	3769,73	C ₃ H ₈ s (%)	0,0290	0,00129
		CH _{4e} (%)	0,2631	0,2642	Ts (°C)	825,88	849,42
		C ₂ H _{6e} (%)	99,97	99,97	T _{cam} (°C)	991,11	986,94
		C ₃ H _{8e} (%)	0,042	0,046	Ps(kgf/cm ²)	0,8721	0,872
		C ₂ H _{4e} (%)	0,1956	0,1961			

Tabela V.6 : Resultados de reconciliação para carga rica em etano, dados de 28/07/08

Param	Ui	Variável	Xm	Xc	Variável	Ym	Yc
Valor estimado	410042	Te (°C)	672,29	672,28	H ₂ S (%)	33,88	39,49
Limite Inferior	398981	Fe (kg/h)	4845,08	4846,34	CH ₄ s (%)	4,365	6,017
Limite Superior	421102	Razão Wobbe	0,6308	0,6309	C ₂ H ₄ s (%)	32,07	33,65
		(kcal/Nm ³)	10890	10889	C ₂ H ₆ s (%)	21,65	20,57
		O _{2x} (%)	6,413	6,413	C ₃ H ₆ s (%)	0,5201	0,2647
		Fg (kg/h)	2892,19	2891,17	C ₃ H ₈ s (%)	0,212	0,1946
		CH _{4e} (%)	0,2424	0,2427	Ts (°C)	827,94	849,67
		C ₂ H _{6e} (%)	98,89	98,89	T _{cam} (°C)	939,95	923,01
		C ₃ H _{8e} (%)	0,151	0,1522	Ps(kgf/cm ²)	0,7894	0,7894
		C ₂ H _{4e} (%)	0,7279	0,7272			

Tabela V.7 : Resultados de reconciliação para carga rica em propano, dados de 25/07/08

Param	Ui	Variável	Xm	Xc	Variável	Ym	Yc
Valor estimado	420696	Te (°C)	614,69	614,73	H ₂ S (%)	17,73	19,19
Limite Inferior	364953	Fe (kg/h)	6479,76	6470,65	CH ₄ s (%)	31,99	43,7
Limite Superior	476440	Razão Wobbe	0,2987	0,2987	C ₂ H ₄ s (%)	29,11	31,27
		(kcal/Nm ³)	10978	10946	C ₂ H ₆ s (%)	3,832	0,5498
		O _{2x} (%)	2,931	3,259	C ₃ H ₆ s (%)	6,964	4,498

Tabela V.7 (continuação)

	Fg (kg/h)	3620,31	3620,34	C ₃ H ₈ s (%)	2,914	0,7869
	C ₂ H ₆ e (%)	4,911	5,023	Ts (°C)	846,67	891,66
	C ₃ H ₆ s (%)	0,1025	0,002178	Tcam(°C)	967,99	965,15
	C ₄ H ₁₀ e (%)	5,566	5,439	Ps (kgf/cm ²)	1,235	1,235

Tabela V.8 : Resultados de reconciliação para carga rica em propano, dados de 08/08/08

Param	Ui	Variável	Xm	Xc	Variável	Ym	Yc
Valor estimado	2834680	Te (°C)	678,39	677,65	H ₂ s (%)	17,56	16,21
Limite Inferior	342573	Fe (kg/h)	2800,83	2994,33	CH ₄ s (%)	31,75	36,7
Limite Superior	5326780	Razão Wobbe (kcal/Nm ³)	2,899	2,899	C ₂ H ₄ s (%)	28,65	31,77
		O ₂ x (%)	10673	10972	C ₂ H ₆ s (%)	3,392	0,755
		Fg (kg/h)	5,219	11,8	C ₃ H ₆ s (%)	8,226	9,109
		C ₂ H ₆ e (%)	1320,31	1319,06	C ₃ H ₈ s (%)	4,076	5,454
		C ₃ H ₆ s (%)	4,983	4,521	Ts (°C)	827,88	806,91
		C ₄ H ₁₀ e (%)	0,0890	1,04	Tcam(°C)	801,45	809,77
			3,829	3,872	Ps (kgf/cm ²)	0,3296	0,3295

Para todos os conjuntos de dados, o programa convergiu para resultados coerentes, sendo sempre observada a diminuição da função objetivo. Foram necessários ajustes na ordem de grandeza das perturbações do procedimento numérico de derivadas. O tempo de processamento para um conjunto de dados com 10 experimentos foi de 2,5 horas, enquanto que para conjuntos com 2 experimentos, o tempo era de, aproximadamente, 1 hora, e a convergência ocorria, em média, em 2 iterações.

Os resultados obtidos para a reconciliação de dados, com estimação de parâmetros, se mostraram satisfatórios levando-se em conta as considerações feitas durante o procedimento. A estimação do parâmetro gerou valores consistentes para o coeficiente global de troca térmica do tubo, com faixas relativamente estreitas para o mesmo. Os resultados gerados para as variáveis de saída também se apresentaram suficientemente bons, levando-se em conta os erros esperados para o procedimento realizado.

Observando as Tabelas V.5-8, verificamos que as respostas ainda se encontram um pouco discrepantes para composição de metano e etano no efluente, comportamento que já havia sido observado durante a validação do

modelo, e para temperatura de saída. Um resultado que chama bastante atenção é o fato de, na grande maioria das simulações, os valores reconciliados das variáveis de entrada (X_c) terem sofrido pouca alteração quando comparados com os valores medidos (X_m). Uma das causas desse resultado pode ser a utilização de variâncias muito pequenas para as variáveis de entrada, levando o reconciliador a confiar mais nas variáveis de entrada do que nas de saída, fator que deve ser estudado por trabalho futuros. Os resultados, apesar de satisfatórios para os objetivos buscados, indicam que melhorias no programa ainda são necessárias, e, para isso, estudos futuros devem ser realizados.

VI – CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a modelagem e simulação do processo de produção de eteno da planta da Quattor, localizada no município de Duque de Caxias. O modelo do forno de pirólise é constituído tanto pelo lado do processo quanto pelo lado da câmara de combustão, sendo as reações de craqueamento térmico, assim como suas constantes cinéticas, provenientes basicamente de SUNDARAM e FROMENT (1978). O modelo foi confeccionado para simular a pirólise de cargas compostas por misturas de parafinas e olefinas, tipicamente encontradas em unidades industriais de produção de eteno.

O modelo foi validado quanto aos princípios de conservação e em relação aos dados operacionais do processo industrial. Os resultados da validação demonstraram que o modelo matemático desenvolvido é capaz de prever o comportamento do processo real, gerando resultados satisfatórios tanto para a produção quanto para o perfil de temperatura do processo.

O modelo desenvolvido, apresentado no Capítulo III, foi empregado para a reconciliação de dados. Para realizar essa etapa, utilizou-se o programa MAXIMA, desenvolvido no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O problema de reconciliação tem a dimensão de nove variáveis de entrada para a carga rica em propano, dez variáveis de entrada para a carga rica em etano, nove variáveis de saída e um parâmetro, sendo os dois últimos comuns aos dois tipos de carga.

A etapa de reconciliação foi realizada juntamente com uma estimação de parâmetros, através da qual foi possível estimar o coeficiente global de troca térmica do tubo, parâmetro de grande interesse para o controle do processo. A despeito de discrepâncias na composição do efluente quanto a metano e a etano e na temperatura de saída, os resultados para as variáveis de saída também foram satisfatórios.

Sendo assim, pode-se concluir que o objetivo do presente trabalho foi alcançado, visto que foi desenvolvido um modelo matemático representativo do

processo em estudo, cuja validação se mostrou bastante satisfatória, e a etapa de reconciliação de dados pôde ser implementada com o sucesso previsto.

No entanto, não se pode deixar de ressaltar que, em trabalhos futuros, podem ser alcançados resultados bem melhores se estudos mais profundos forem realizados na etapa de reconciliação de dados. Recomenda-se que sejam feitas novas simulações, com outros conjuntos de dados, buscando melhorar a reconciliação e diminuir o tempo computacional necessário. Uma das aproximações realizadas foi a utilização de médias para as variâncias das medidas dos seis conjuntos, além de se considerar que a variância de todas as variáveis, de entrada e de saída, era constante. Recomenda-se que, em trabalhos futuros, o ajuste das variâncias a serem utilizadas na reconciliação seja feito de acordo com as mudanças sofridas pelo processo.

Uma outra sugestão para futuros trabalhos é a implementação de estratégias de otimização em linha, funcionando em tempo real, etapa precedida pela construção de modelos para o processo e pela reconciliação dos dados industriais. Essa é uma estratégia utilizada com o objetivo de manter o processo operando o mais próximo possível das suas condições ótimas, obtendo, dessa forma, a maximização do ganho financeiro operacional.

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;
- ALBRIGHT, L. F., MAREK, J. C., 1988, *Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene*, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 27, n. 5, pp 755-759;
- BAI, S., MCLEAN, D. D., THIBAUT, J., 2007, *Impact of model structure on the performance of dynamic data reconciliation*, Computers and Chemical Engineering, v. 31, pp 127-135;
- BARBOSA JR, V. P., WOLF, M. R. M., MACIEL FO, R., 2000, *Development of data reconciliation for dynamic nonlinear system : application the polymerization reactor*, Computers and Chemical Engineering, v. 24, pp 501-506;
- BROWN, S. M. e ALBRIGHT, L. F., 1976 - *In Industrial and Laboratory Pyrolysis*, Albright, I. f., Crynes, b. I., Eds; ACS Symposium Series 32; American Chemical Society : Washington, DC, 1976; pp 296-310 *apud* 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;
- BROWN, D. J., CREMER, M. A., WAIBEL, R. T., 1997, *Fireside Modeling in Cracking Furnaces*, AIChE 9th Annual Ethylene Producers Conference, Houston, TX, EUA, March;
- COSTA, FERNANDO, 2007, *Site Krona*. Disponível em : <http://www.krona.srv.br/display05.htm>. Consulta em 16 de Novembro de 2007;

- CROWE, C. M., 1996, *Data reconciliation progress and challenges*, Journal of Process Control, v. 6. no. 2/3, pp 89-98;
- DUNKLEMAN, J. J. e ALBRIGHT, L. F. 1976 – *In Industrial and Laboratory Pyrolysis*, Albright, I. f., Crynes, b. I., Eds; ACS Symposium Series 32; American Chemical Society : Washington, DC, 1976; pp 241-273 *apud* 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;
- FROMENT, G. F., VAN DE STEENE, B. O., VAN DAMME, 1976, P. S., *Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures*, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 15, n. 4, pp 495-504;
- GAO, Q., YAN, W., SHAO, H., 2007, *A Novel Robust Nonlinear Dynamic Data Reconciliation*, Chinese Journal Chemical Engineering, v. 15, no. 5, pp 698-702;
- HEMENDRA, M. K., NANDAGOPALAN, G. R., PRASAD, Y., Gandhar Petrochemicals Complex – Gas Cracker Unit, *Modelling and Simulation of Cracking Process*, project report *apud* 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.
- 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;
- JESUS, N. J. C., 2008, *Aplicação de Otimização em Tempo Real em um Processo Industrial de Produção de Etileno*, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- KELLY, J. D., 2004, *Techniques for solving industrial nonlinear data reconciliation problems*, Computers and Chemical Engineering, v. 28, pp 2837-2843;
- KUHEN, D. R., DAVIDSON, H., 1961, *Computer Control. II. Mathematics of Control*, Chemical Engineering Process, v. 57, pp 44-47;
- LAHAYE, J, BADIE, P., DUCRET, J. *CARBON* 1977, 15, 87 apud 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;
- 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;
- LEE, M. H., LEE, S. J., HAN, C., CHANG, K. S., 1998, *Hierarchical on-line data reconciliation and optimization for an industrial utility plant*, Computers and Chemical Engineering, v. 22, pp 247-254;
- LEIDLER, K. J., 1965, *Chemical Kinetics*. 1 ed. New York, McGraw-Hill;
- LID, T., SKOGESTAD, S., 2008, *Data Reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer*, Journal of Process Control, v. 18, pp 320-331;
- 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;
- MAXIMA, Manual do Usuário, 1993.
- MCBRAYER, K. F., SODERSTROM, T. A., EDGAR, T. F., YOUNG, R. E., 1998, *The application of nonlinear dynamic data reconciliation to plant data*, Computers and Chemical Engineering, v. 22, no. 12, pp 1907-1911;

- OZYURT, D. B., PIKE, R. W., 2004, *Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical processes*, Computers and Chemical Engineering, v. 28, pp 381-402;
- PACEY, P. D., PURNELL, J. H., 1972, *Propylene from Paraffin Pyrolysis*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v. 11, n. 2, pp 233-239;
- 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;
- PIERUCCI, S., BRANDANI, P., RANZI, E., SOGARO, A., 1996, *An Industrial Application of an On-Line Data Reconciliation and Optimization Problem*, Computers and Chemical Engineering, v. 20, pp S1539-S1544;
- 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;
- PRATA, D. M., 2005, *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008, *In-Line Monitoring of Bulk Polypropylene Reactors Base don Data Reconciliation Procedures*, Macromolecular Symposio, v. 271, pp 26-37;
- REILLY, P. M. e CARPANI, R. E., 1963, *Application of Statistical Theory of Adjustment to Material Balances*, 13th Can. Chem.Eng. Conf., Montreal *apud* 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

- 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;
- SANCHEZ, M., SENTONI, G., SCHBIB, S., ROMAGNOFI, T. J., 1996, *Gross measurements error detection/identification for an industrial ethylene reactor*, Computers and Chemical Engineering, v. 20, pp 1559-1564;
- SCHWAAB, M. e PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1ª. ed. Rio de Janeiro, E-papers;
- SHAH, Y. T., STUART, E. B., SKETH, K. D. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 1976, 15, 518 *apud* 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., 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;
- TOWFIGHI, J., NIAEI, A., KARIMZADEH, R., 2002, “Simulation of the Pyrolysis Reactions and Coke Deposition in Industrial LPG Cracking Furnace”, *APCChE 9th 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;
- 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.

ZHOU, L., SU, H., CHU, J., 2006, *A New Method to Solve Robust Data Reconciliation in Nonlinear Process*, Chinese Journal Chemical Engineering, v. 14. no. 3, pp 357-363;