

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DISCIPLINA: TRABALHO DE GRADUAÇÃO
PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

**EQUACIONAMENTO DE RENDIMENTOS EM FORNOS DE
PIRÓLISE**

ALUNO: Matheus Cláudio Santoro
EMAIL: matheus.santoro@estudante.ufscar.br
ORIENTADOR: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

SÃO CARLOS
OUTUBRO, 2021

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 19 de novembro de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Professor Doutor Felipe Fernando Furlan, DEQ/UFSCar

Convidado: Mestre Vanessa Conz, Braskem S.A.

Professor da Disciplina: Professor Doutor José Mansur Assaf, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus amigos e colegas da graduação que me acompanharam nos momentos bons e difíceis, mas que sempre estiveram incentivando a prosseguir.

Agradeço à Braskem S.A. pelas diversas experiências que me proporcionaram e por fornecer as informações para que fosse possível a realização desse trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus pais, em especial a minha mãe, por sempre estar ao meu lado me apoiando.

Resumo

Com o intuito de maximizar os resultados financeiros a Braskem utiliza um software de otimização para gerar planos mensais de compra de matéria prima, produção e atendimento de demanda. No software estão modelados os principais equipamentos e correntes de todas suas unidades de olefinas e aromáticos (1ª geração) e plantas de resinas (2ª geração). A qualidade do modelo é essencial para a qualidade do plano gerado e um dos pontos principais nele são os fornos de pirólise uma vez que sua saída irá alimentar todo o restante da operação. As equações existentes nesses fornos são baseadas em regressões lineares com os rendimentos dos produtos em função das qualidades das naftas (teor de olefinas, teor de aromáticos, densidade, etc.) e condições operacionais dos fornos (vazão de reciclo de hidrocarbonetos, temperatura, pressão, etc.). Assim, quando acontecem grandes alterações nas matérias primas recebidas ou nos fornos, é necessário atualizar as equações para manutenção de sua representatividade. O estudo ocorreu porque desde a última revisão das equações a Braskem adotou uma política para ampliar a utilização de matérias primas importadas que possuem características diferentes das nacionais e, portanto, geram uma lacuna na região de validade para qual as equações foram modeladas inicialmente. O objetivo do estudo foi encontrar um novo conjunto de equações de rendimento para os diferentes produtos de olefinas e aromáticos gerados no processo de craqueamento considerando em sua modelagem as alterações que ocorreram nas matérias primas processadas e nas características dos fornos da unidade em questão. Durante o estudo foram realizadas as seguintes etapas: obtenção em laboratório das qualidades das Naftas; definições das Naftas a serem simuladas e as condições operacionais da planta; simulação dos rendimentos pelo software SPSL SPYRO; determinação das equações pelo software SCMart Suite e implementação delas no mesmo. Com o estudo espera-se que as novas equações encontradas representem melhor os rendimentos reais obtidos nas plantas em comparação com as equações anteriores garantindo assim maior confiança e qualidade nos planos de otimização mensais realizados.

Palavras-chave: naftas, regressão linear, forno de pirólise, simulação de processos.

Abstract

In order to maximize financial results Braskem uses optimization software to generate monthly plans for raw material purchases, production and meeting demand. The software models the main equipment's and flows of all its olefin and aromatics units (1st generation) and resin plants (2nd generation). The quality of the model is essential for the quality of the generated plan, and one of the main points in it are the pyrolysis furnaces since their output will feed all the rest of the operation. The equations in these furnaces are based on linear regressions with product yields as a function of naphtha qualities (olefin content, aromatics content, density, etc.) and furnace operating conditions (hydrocarbon recycle flow, temperature, pressure, etc.). Thus, when major changes occur in the raw materials received or in the furnaces, it is necessary to update the equations to maintain their representativeness. The study occurred because since the last revision of the equations Braskem adopted a policy to increase the use of imported raw materials that have distinctive characteristics from the domestic ones and, therefore, generate a gap in the region of validity for which the equations were initially modeled. The objective of the study was to find a new set of yield equations for the different olefin and aromatic products generated in the cracking process considering in its modeling the changes that occurred in the raw materials processed and in the characteristics of the furnaces of the unit in question. During the study, the following steps were conducted: obtaining the quality of the naphtha in the laboratory; definitions of the Naphtha to be simulated and the operational conditions of the plant; simulation of the yields by the SPSL SPYRO software. Determination of the equations by the SCMart Suite software and their implementation in the same. With this study it is expected that the new equations found will better represent the real yields obtained in the plants in comparison with the previous equations, thus guaranteeing more confidence and quality in the monthly optimization plans conducted.

Keywords: naphtha, linear regression, pyrolysis furnace, process simulation.

Sumário

Resumo	4
Abstract	5
Lista de Figuras:	7
Nomenclatura:	8
1- Introdução	9
2- Revisão	11
4- Resultados	25
5-Conclusão	28
6-Referências bibliográficas	29

Lista de Figuras:

Figura 1 - Curva de PINA-P vs Densidade considerando todas naftas avaliadas em laboratório. ...	13
Figura 2 - Curvas e fatores de correlação para PINA-P vs Densidade, considerando as naftas da cesta escolhida.	14
Figura 3 - Planilha com dados de rendimento da nafta “A” em função das diferentes combinações de variáveis operacionais.....	15
Figura 4 – Interface SCMart SE2.....	16
Figura 5 – Agrupamentos de Produtos	17
Figura 6 - curva de rendimento de Eteno vs COT	18
Figura 7 – PINA-A vs SG	19
Figura 8 – Conjunto de Equações de Rendimento.....	21
Figura 9 – Gráfico de Rendimento de Etano calculado x Simulado.....	22
Figura 10 – Gráfico de erro quadrático x Origem x Produto.....	22
Figura 11 – Conjunto de Equações implementadas no modelo de otimização	25
Figura 12 – Análise de Assertividade para 3 pontos distintos	26

Nomenclatura:

COP – Pressão de operação

COT – Temperatura de operação

F.O – Função objetivo

PNLIM – Programação não linear inteira mista

PE - Polietileno

PINA – Frações mássicas da nafta

PINA-A – Fração mássica de aromáticos da nafta

PINA-I – Fração mássica de isoparafinas da nafta

PINA-N – Fração mássica de naftênicos da nafta

PINA-P – Fração mássica de n-parafinas da nafta

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

R^2 – Coeficiente de correlação de Pearson

SG - Densidade

1- Introdução

Um dos principais ramos da indústria química mundial e brasileira é a petroquímica, sua importância está associada com a grande gama de produtos que podem ser produzidos como plásticos, produtos farmacêuticos, borrachas, solventes, entre outros produtos de grande utilidade na vida cotidiana atual. Além dos produtos já mencionados, outro fator para a importância das petroquímicas está associado com a base energética mundial a qual utiliza uma grande fração de combustíveis derivados de petróleo.

Devido à grande variedade de produtos da indústria petroquímica, faz sentido utilizar uma classificação para suas unidades relacionada ao material que está sendo produzido. No caso de unidades com processos que obtêm petróleo cru, naftas e gás natural, os quais serão utilizados de matéria-prima para outras etapas classificam-se como indústrias de extração. Aquelas que utilizam essa matéria química para obter químicos básicos como eteno, propeno, butadieno, benzeno, tolueno, etc. são classificadas como indústrias de 1ª geração. Por sua vez ao utilizar esses químicos básicos para gerar polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), etc. obtém-se a classificação de indústrias de 2ª geração. Por fim, ao transformar essas resinas em produtos finais que chegam aos consumidores como filmes para embalagens, sacolas e garrafas plásticas, equipamentos farmacêuticos, etc. tem-se as indústrias de 3ª geração ou transformadoras plásticas.

No contexto da indústria petroquímica brasileira a Braskem destaca-se como uma das principais produtoras tendo como característica diferenciada ser uma das poucas indústrias atuantes na 1ª e 2ª geração de forma integrada. Assim, com o intuito de maximizar seus resultados a empresa utiliza um processo de otimização da produção que é alimentado por modelos matemáticos das suas diferentes unidades.

O processo de otimização é um método pelo qual se busca maximizar ou minimizar uma determinada função objetivo (F.O). Por exemplo, o intuito de uma otimização pode ser encontrar a produção com menor custo para uma empresa, nesse caso a função objetivo seria o custo de produção. Ainda assim na Braskem o processo mais comum de otimização é a maximização da rentabilidade.

Para ser possível realizar as otimizações de situações complexas são utilizados modelos matemáticos, os quais podem ser entendidos como uma maneira de representar a realidade de forma simplificada através de equações matemáticas. Na Braskem os modelos servem para representar os equipamentos industriais, seus rendimentos, seus fornecedores e seus clientes. Dessa forma a virtude dessa modelagem está intrinsicamente ligada a qualidade do resultado obtido pela otimização.

Considerando os processos de 1ª e 2ª geração no qual a Braskem atua, temos como cerne o craqueamento das naftas nos fornos de pirólise para obter os químicos básicos. Uma vez que esses atuarão tanto como produto para clientes finais quanto matéria prima para 2ª geração, é essencial otimizar os rendimentos desse processo.

Analisando quimicamente o processo de craqueamento das naftas verifica-se uma alta complexidade do equacionamento do reator, devido ao grande número de produtos gerados com a quebra da nafta. Assim, metamodelos podem ser utilizados de forma a simplificar essa representação. Dessa forma, o problema de otimização se torna mais simples, trazendo assim um ganho de performance em sua resolução.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi construir metamodelos baseados em regressões lineares relacionando os rendimentos dos produtos gerados no craqueamento com as variáveis operacionais dos fornos de forma a obter resultados com maior acuracidade que os obtidos atualmente.

2- Revisão

A técnica de modelagem matemática para representação de processos industriais é muito utilizada dentro da engenharia química (Schultz et al, 2014). Com avanços nas ferramentas computacionais e na capacidade de processamento, cada vez mais tem-se desenvolvido pesquisas nas áreas de modelagem e simulação (Silva, 2012).

Além de serem utilizados na simulação dos processos, os modelos também podem ser empregados na otimização. A otimização tem o intuito de encontrar um ponto ótimo de operação em função de um conjunto de variáveis alimentadas (Burden, 2010). Assim, é importante avaliar qual o melhor modelo a ser utilizado para representar o problema que está sendo avaliado e essa análise pode ser iniciada fazendo a escolha entre um modelo linear ou não linear. Nelles (2001) recomenda sempre utilizar um modelo linear quando esse apresenta bons resultados e quando não for possível aumentar a complexidade.

Uma das grandes vantagens da modelagem linear está na existência de um processo bem definido para criação de suas regressões a partir do método dos mínimos quadrados, no qual pela redução do quadrado do erro pode-se alterar os parâmetros da equação visando encontrar aquela que melhor representa a situação desejada. Desse modo para o ajuste desejamos que o modelo seja linear nos parâmetros (Nelles, 2001).

Por sua vez para a otimização buscamos modelos que são lineares em suas variáveis de busca uma vez que facilita sua representação e entendimento ao mesmo tempo que costuma ter melhores tempos de performance ao utilizar uma menor capacidade computacional, ainda assim outros modelos podem ser utilizados quando a complexidade do sistema não é abrangida pelo modelo linear, o que pode ser muito comum em processos químicos (Stephanopoulos, 1984).

Entre os métodos utilizados para modelagem de sistemas mais complexos uma das técnicas disponíveis é a criação de metamodelos, os quais, podem ser entendidos de maneira simplificada como um modelo de um modelo, isto é, utiliza-se um modelo mais simples para representar os aspectos relevantes de um modelo complexo. (Bhosekar et al, 2017). Dessa forma, um modelo não linear poderia, por exemplo, ser aproximado por um linear (Nelles, 2001). Obviamente, uma parte da informação do modelo complexo é perdida. Porém, isso ocorre em troca de um ganho em

desempenho, o que é particularmente importante quando tais metamodelos são utilizados na otimização do processo.

Um dos grandes usos para a modelagem dentro da engenharia química é na representação de reatores químicos. As reações químicas nem sempre possuem comportamento elementar, de modo que a equação cinética da reação pode ser proposta baseada em uma descrição teórica, mas os parâmetros devem ser obtidos experimentalmente (Levenspiel, 2000). Não só o equacionamento das reações químicas utiliza modelos de regressões experimentais, mas as equações de comportamento de reatores muitas vezes podem ser determinadas dessas maneiras como vemos em Schmal (2010) e Fogler (2012).

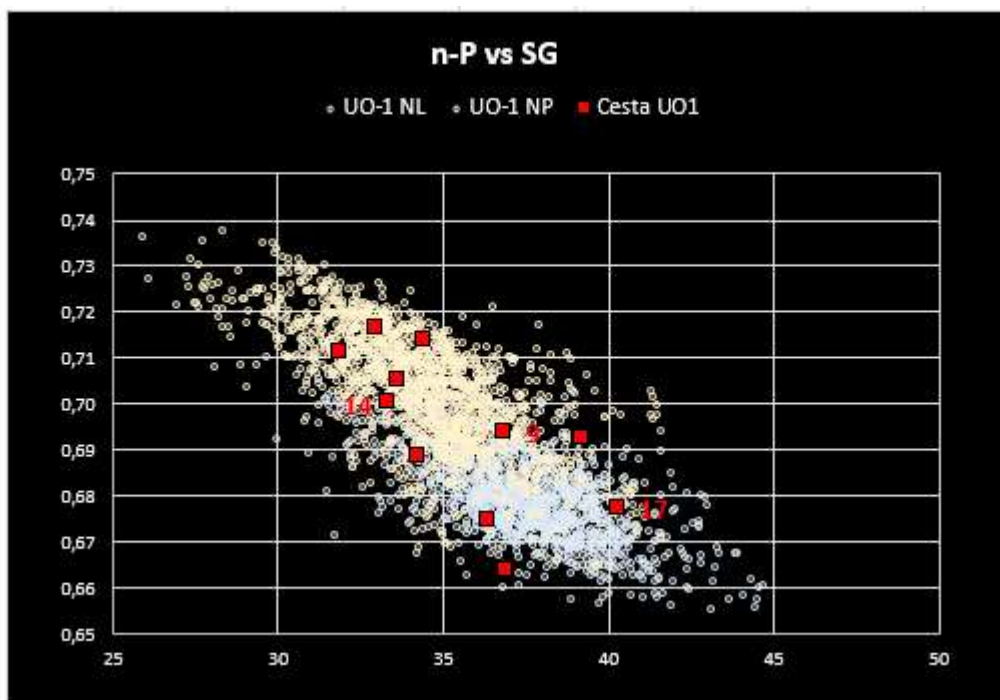
Para o caso em estudo, um metamodelo será utilizado de modo a equacionar os rendimentos dos fornos de pirólise de uma indústria petroquímica utilizando a técnica uma regressão linear.

3- Metodologia

Inicia-se o processo de renovação das equações com as definições das qualidades das naftas a serem consideradas e os limites industriais de operação dos fornos. Obtém-se as propriedades das naftas realizando um processo de cromatografia identificando os compostos presentes a partir da diferença de afinidade entre estes e a fase estacionária utilizada.

Tendo obtido as propriedades das naftas é possível montar curvas relacionando as propriedades de composição (PINA) com a densidade como está exposto na Figura 1, as quais são utilizadas como apoio durante a seleção da cesta de nafta.

Figura 1 - Curva de PINA-P vs Densidade considerando todas naftas avaliadas em laboratório.

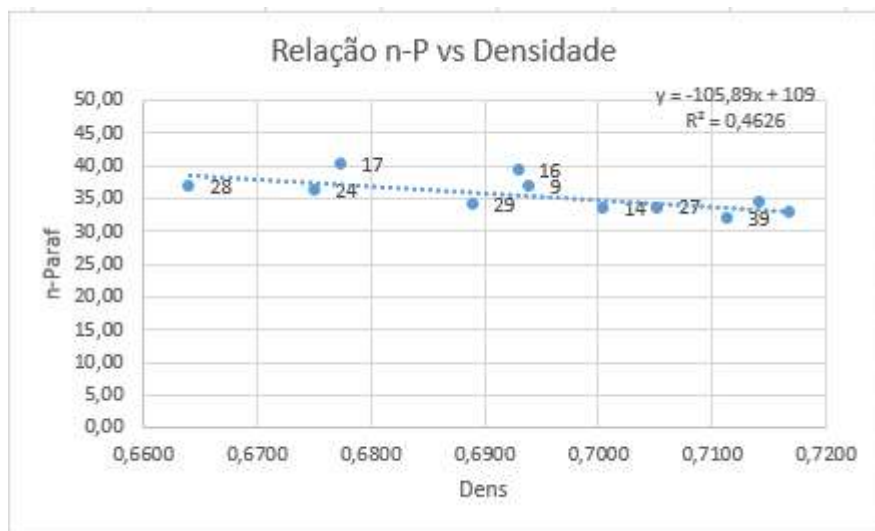


Fonte: Acervo pessoal

Para escolha das naftas a serem avaliadas leva-se em consideração sua frequência de utilização, uma vez que é importante que a acurácia do modelo seja maior para situações mais rotineiras. Ademais, tentou-se selecionar naftas que cobrissem diversos extremos das curvas de PINA vs SG com intuito de aumentar a representatividade da equação.

Após a escolha da cesta, é essencial avaliar se há alguma relação linear entre as diferentes propriedades das naftas selecionadas, uma vez que as variáveis precisam ser independentes para poderem ser utilizadas. Assim, como podemos ver na Figura 2, são avaliados os fatores de correlação (R^2) que quando apresentam um valor próximo a 1 indicam que há uma dependência entre as diferentes propriedades avaliadas e, portanto, ambas não podem ser utilizadas simultaneamente como variáveis da equação ou as naftas escolhidas precisam ser reavaliadas e alteradas.

Figura 2 - Curvas e fatores de correlação para PINA-P vs Densidade, considerando as naftas da cesta escolhida.



Fonte: Acervo pessoal

Tratando-se das condições operacionais, o essencial é escolher pontos que respeitem os limites industriais do equipamento, ou seja, valores que são possíveis de serem alcançados durante a operação deles.

Com o conjunto de naftas e condições operacionais selecionados utilizou-se o software SPYRO® o qual é o principal produto da Pyrotec que consiste em uma divisão da Technip voltada para desenvolvimento, publicidade, e vendas de tecnologia de simulação para determinação de ponto ótimo de operação para fornos de eteno.

O software SPYRO® permite simular rendimentos dos fornos de pirólise por meio de uma equação desenvolvida pela Pyrotec para cálculo de rendimentos em reatores petroquímicos. Inicialmente são preenchidos os dados da geometria do reator que está sendo avaliado, e assim, por meio de simulações utilizando essa equação, pode-se obter os valores de rendimentos para cada produto em função da nafta sendo processada e das diferentes combinações entre as variáveis operacionais dos fornos que para o projeto foram: temperatura de operação, pressão de operação, vazão de reciclo de hidrocarbonetos e carga do reator.

Para a análise final é importante considerar apenas as combinações industrialmente possíveis, ou seja, se para operar com o COT em uma temperatura de 850° C o limite da carga é 24 t/h não há sentido em considerar as combinações de 850° C com cargas de 25 t/h e 26 t/h, essa etapa é essencial uma vez que o software é configurado para simular todas as combinações possíveis entre os dados e não somente as combinações reais. A Figura 3 apresenta um exemplo do resultado da simulação para uma das naftas da cesta escolhida.

Figura 3 - Planilha com dados de rendimento da nafta “A” em função das diferentes combinações de variáveis operacionais.

SPSL OUTPUT SHEET														
Item	Description	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7	Case 8	Case 9	Case 10	Case 11	Case 12	Case 13
	IRET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	H2	0,98651	0,9868	0,9892	0,9894	0,9948	0,995	1,0006	1,0007	1,001	1,0067	1,0069	1,0071	1,0073
2	CH4	16,1293	15,84	16,1978	15,907	16,339	16,047	16,367	16,192	15,861	16,403	16,12	15,853	15,7
3	C2H2	0,51231	0,531	0,5136	0,5323	0,5162	0,5351	0,5266	0,538	0,5602	0,5371	0,5561	0,5744	0,585
4	C2H4	29,96842	30,179	29,97826	30,192	29,996	30,216	30,104	30,237	30,476	30,209	30,422	30,612	30,716
5	C2H6	3,69338	3,594	3,69234	3,5932	3,6901	3,5915	3,6473	3,5896	3,4821	3,6061	3,515	3,4309	3,3836
6	C3H4	0,67496	0,696	0,6738	0,6951	0,6712	0,693	0,6772	0,6904	0,7154	0,6829	0,7046	0,7251	0,7367
7	C3H6	12,8356	13,094	12,7568	13,018	12,593	12,859	12,531	12,691	12,988	12,459	12,719	12,958	13,092
8	C3H8	0,39714	0,394	0,39489	0,3921	0,3903	0,3877	0,3844	0,383	0,3802	0,3786	0,3764	0,3743	0,3731
9	NBUTA	0,11918	0,126	0,11686	0,1238	0,1122	0,119	0,1101	0,114	0,1219	0,1077	0,1142	0,1205	0,1243
10	IBUTA	0,02704	0,028	0,0266	0,0274	0,0257	0,0265	0,0251	0,0256	0,0266	0,0245	0,0253	0,0261	0,0265
11	IB	1,50556	1,554	1,48911	1,5381	1,4552	1,5045	1,4402	1,4696	1,525	1,4234	1,4708	1,5153	1,5407
12	B1	0,94137	0,994	0,92605	0,9777	0,8952	0,9454	0,8835	0,9127	0,9712	0,8703	0,9174	0,9647	0,9931
13	B2	0,53835	0,563	0,53083	0,5554	0,5155	0,54	0,5095	0,524	0,5518	0,5028	0,5262	0,5486	0,5616
14	BUTAD	4,6532	4,808	4,6234	4,7791	4,5613	4,7191	4,5609	4,6554	4,8322	4,5563	4,7091	4,8513	4,9317
15	BENZ	8,69895	8,487	8,74824	8,5363	8,8491	8,6381	8,8684	8,7434	8,5016	8,8933	8,6906	8,4951	8,3814
16	TOLUO	3,84171	3,792	3,84888	3,7994	3,8631	3,8147	3,8582	3,8299	3,7742	3,8541	3,8085	3,7637	3,7371
17	XILO	1,04505	1,058	1,03961	1,0523	1,0283	1,0413	1,0219	1,0297	1,0443	1,0149	1,0276	1,0394	1,046
18	EBENZ	0,13205	0,133	0,13109	0,1324	0,1292	0,1304	0,1276	0,1284	0,1299	0,126	0,1272	0,1285	0,1294
19	STYR	1,30426	1,249	1,31926	1,2635	1,3506	1,2936	1,3599	1,3256	1,2616	1,3711	1,3153	1,2637	1,2345
20	C9ARO	0,1029	0,109	0,10058	0,1061	0,096	0,1012	0,0934	0,0964	0,1026	0,0906	0,0954	0,1004	0,1034
21	NC5	0,27931	0,314	0,26971	0,3033	0,2507	0,2827	0,2439	0,2623	0,3001	0,2363	0,2658	0,2964	0,3151
22	IC5	0,17381	0,196	0,16751	0,1887	0,155	0,1752	0,1503	0,1618	0,1856	0,145	0,1635	0,1827	0,1944

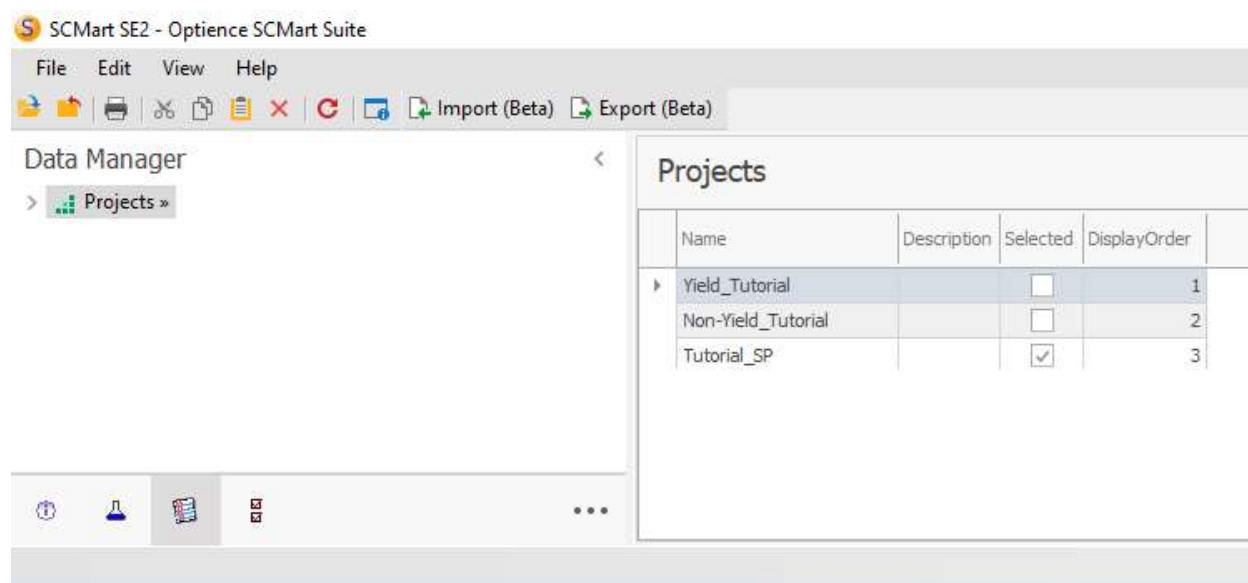
Fonte: Acervo pessoal

Os dados obtidos das simulações do SPYRO® são então alimentados no software SCMart SUITE da Optience, empresa especialista em resolução de problemas de otimização em larga escala para indústrias de processos químicos.

O Software SCMart possui diversas funcionalidades entre elas o otimizador que utilizará das equações a serem determinadas pelo estudo para encontrar o plano ótimo com intuito de gerar o maior lucro para a empresa.

Uma outra funcionalidade do software é o chamado SCMart SE2 que tem como finalidade determinar regressões e que será utilizado para realizar o equacionamento dos fornos de pirólise. A Figura 4 mostra a interface do SCMart SE2.

Figura 4 – Interface SCMart SE2



Fonte: Acervo pessoal

Tendo transferido as informações da simulação para a ferramenta de regressão, o passo seguinte foi agrupar os componentes com base na importância econômica e com intuito de simplificar a modelagem da otimização. A granularidade da simulação pode ser considerada excessiva para determinados componentes que possuem baixo valor agregado e geram uma queda na performance do otimizador e um aumento na complexidade do modelo.

Assim, a agregação é feita para componentes com propriedades químicas similares e que não apresentam valor econômico suficiente para justificar sua separação.

A Figura 5 apresenta uma tabela com alguns exemplos de agrupamentos utilizados.

Figura 5 – Agrupamentos de Produtos

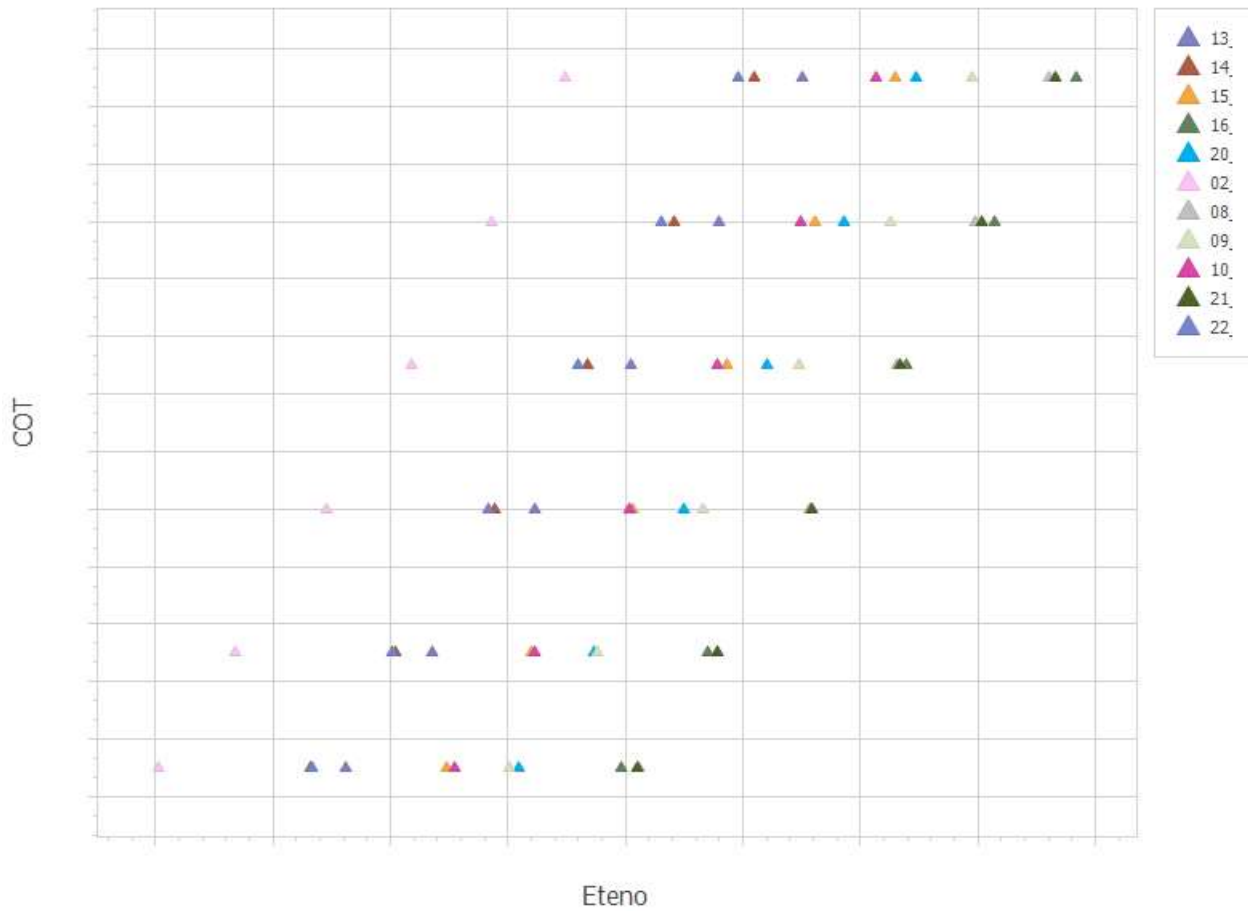
Expressions				
Variable	Type	Constant	Calculation Order	Expression
Metano	Linear Sum	0	0	[CH4] + [CO] + [CO2]
C10+	Linear Sum	0	0	[NC10] + [UND1] + [FUEL1] + [C10IS] + [DMSTY] + [FUEL2] + [FUEL3] + [FUEL4] + [NC15] + [NAF15] + [NAF20] + [OLN11] + [OLN16] + [C15AR] + [C20AR] + [DNA20] + [ISO20] + [C15CO] + [C20CO] + [ISO15] + [OLC16] + [DIA14] + [DNA15] + [CH32] + [C1924] + [ISO30] + [EIC1] + [OLC20] + [OLC25] + [NAF25] + [NAF35] + [C25AR] + [C35AR] + [PNA25] + [PNA30] + [PCO25] + [FUE32] + [FUE43] + [PES32] + [PES42] + [NAF12] + [DNA11] + [C12AR] + [C12CO] + [PCO30] + [PNA16] + [ISO25] + [ISO35] + [EXA1] + [PEIC1] + [NAF30] + [C30AR]
C9s	Linear Sum	0	0	[C9ARO] + [C9NAF] + [C9ISO] + [MSTYR] + [INDEN]
NA_C7-C8	Linear Sum	0	0	[NC7] + [NC8] + [C7NAF] + [C8NAF] + [MMCSE] + [MCESE] + [AOLC7] + [C7ISO] + [EIJMK] + [AOLC8] + [C8ISO] + [C7H10] + [DIA7] + [OCT1] + [EPT1]
NA_C6	Linear Sum	0	0	[NC6] + [MCPTA] + [CESAN] + [AOLC6] + [C6ISO] + [ESI1] + [PIJMK] + [MCP] + [CESEN] + [DIAL] + [MCPTD] + [ES1] + [P2M] + [ESEX] + [P1M]
C5s	Linear Sum	0	0	[NC5] + [IC5] + [CPTAN] + [B2M2] + [P1] + [B1M2] + [PTD] + [ISOPR] + [CPTD] + [CC5H8] + [P2] + [B1M3]
C4s	Linear Sum	0	0	[NBUTA] + [IBUTA] + [B2] + [C4H4]
XILs	Linear Sum	0	0	[XILO] + [EBENZ] + [STYR]

Fonte: Acervo pessoal

Com os componentes agrupados, a etapa seguinte foi avaliação da qualidade das informações importadas.

Para isso observou-se curvas relacionando os rendimentos dos produtos de todas as naftas com as condições operacionais para avaliar o comportamento dessas, isto é, as curvas são crescentes, decrescentes, lineares, não lineares, se apresentam ou não *outliers*. Pelo comportamento das curvas é possível definir se há algum problema com a informação caso esteja divergindo do que é observado na realidade, ou seja, se na realidade o rendimento de eteno aumenta com a temperatura a curva eteno vs COT deve ser crescente, caso contrário há algum problema com a informação que deve ser corrigido. A figura 6 apresenta um exemplo de curva de rendimento vs COT.

Figura 6 - curva de rendimento de Eteno vs COT



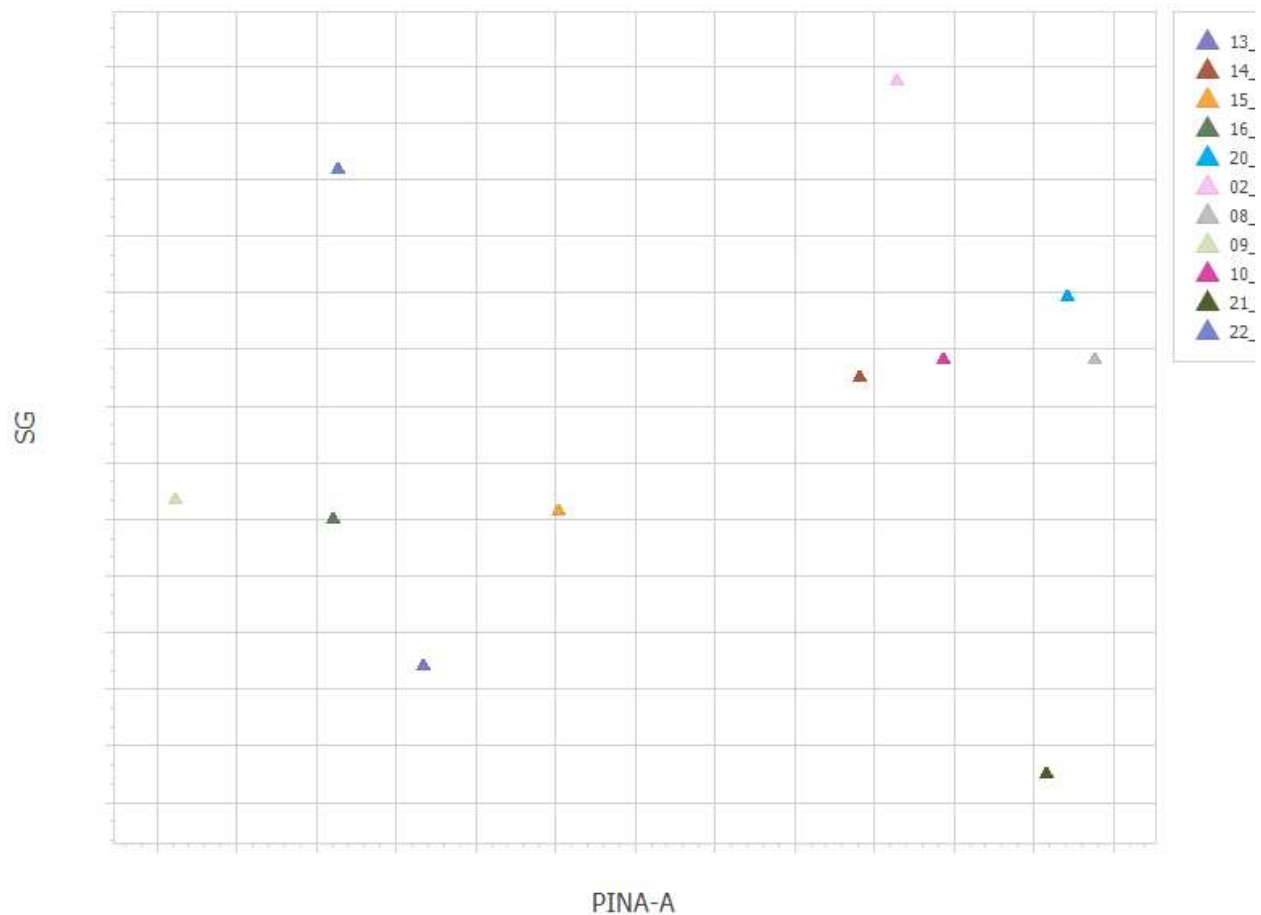
Fonte: Acervo pessoal

As curvas também servem de apoio para a próxima etapa do processo: a definição das variáveis a serem consideradas na equação e do tipo de regressão a ser utilizada. Como mencionado anteriormente é necessário que todas as variáveis utilizadas sejam linearmente independentes.

Por exemplo, as propriedades de composição da nafta são dependentes entre si, uma vez que a soma das quatro sempre deve dar 100% de modo que as quatro não podem ser utilizadas simultaneamente na equação, as curvas permitem realizar também comparações entre variáveis permitindo encontrar mais relações desse tipo que exigem ajustes na modelagem quando existir.

A Figura 7 apresenta um exemplo de curva de PINA-A vs SG.

Figura 7 – PINA-A vs SG



Fonte: Acervo pessoal

Outro fator relevante para decisão de quais variáveis devem pertencer a equação é a capacidade ou não de controlá-las, uma vez que mesmo sendo possível relacionar o rendimento com variáveis não manipuladas o ganho é menor, considerando que não será possível fazer ajustes na planta com base nessa informação. Por exemplo, mesmo que exista uma relação de rendimento dos produtos com a pressão de operação, caso seja impossível para os operadores alterar essa pressão, ainda que se identifique o melhor ponto de operação, não haverá ações a serem tomadas de forma a capturar esse ganho.

Um fator de extrema importância a ser definido é o tipo de regressão que será utilizada.

As curvas de rendimento servem de apoio para essa decisão, uma vez que permitem avaliar se o comportamento é ou não linear e caso não seja se existe uma característica específica, como um comportamento logarítmico, quadrático, entre outros.

No caso do estudo em questão o otimizador para o qual a equação será utilizada tem capacidade de resolução de problemas baseados numa programação não linear inteira mista (PNLIM), portanto poderia acoplar equações do tipo não linear. Porém, considerando que o objetivo da otimização é um planejamento no nível mensal e, portanto, com uma menor necessidade de detalhamento, buscando ganho de performance, optou-se por utilizar apenas equações lineares.

Dessa forma, o modelo utilizado pode ser entendido como meta modelo uma vez que ele é a simplificação de um modelo mais complexo.

Seguindo a lógica pré-definida para o modelo no qual será implementada, optou-se por uma regressão linear para o equacionamento dos fornos. Dessa forma o solver do SCMart SE2 tentará encontrar utilizando um algoritmo do método dos mínimos quadrados os coeficientes $C_0, C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ da correlação apresentada na equação 1 para cada produto.

$$Yield_x = C_0 + C_1 \times V_1^* + C_2 \times V_2^* + C_3 \times V_3^* + \dots + C_n \times V_n^* \quad (1)$$

Onde $Yield_x$ é o rendimento do componente x e V_n^* é uma variável de operação ou qualidade de nafta ponderada pelo valor de referência como exibido na equação 2.

$$V_n^* = \frac{V_n - V_n^{Ref}}{V_n^{Ref}} \quad (2)$$

Onde V_n é o valor da variável obtido pela simulação e V_n^{ref} da mesma variável é um valor de referência escolhido arbitrariamente

Sendo assim a próxima etapa é a escolha dos valores de referências, para essa decisão o ideal é utilizar o valor mais frequente da variável na planta, já que o ponto no qual $V_n = V_n^{ref}$ é o mais preciso ao passo que ao ampliar a distância entre o ponto e o valor de referência escolhido amplia-se também o erro; esse comportamento tem como consequência. Para casos em que não há um valor mais frequente, que o ponto de referência ideal seja o valor obtido pela média aritmética dos limites máximos e mínimos de cada variável.

Com todas essas definições realizadas utiliza-se o solver do SCMart SE2 para encontrar a equação, o resultado obtido após utilizar o solver pode ser visto na Figura 8.

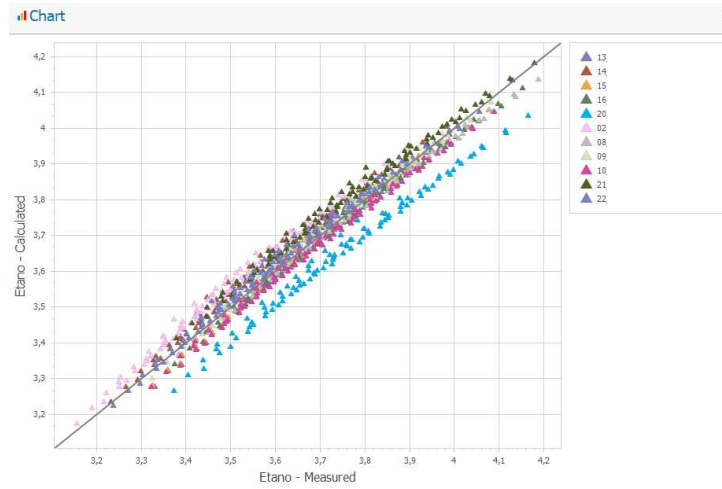
Figura 8 – Conjunto de Equações de Rendimento

Estimated Coefficients		Variable Reference Values									
Correlation	Equation	Independent	PINA-A	PINA-N	PINA-I	PINA-P	SG	COP	SHC	COT	Feed
► Fornos Nafta UO2 BA	H2	0,961564	-0,0169992	0	0	-0,166041	-0,605267	0,0689128	0	4,20463	-0,167795
Correlation1	ACY	0,433868	↑ 0	0	0	-0,131846	-0,62492	-0,214965	0	7,13773	-0,55707
Correlation1	Eteno	28,378	0	0	0	6,27004	-3,98517	-3,0137	0	67,4536	-6,33847
Correlation1	Etano	3,72225	0	0	0	0,574651	-1,25961	1,97503	0	-10,1451	3,24445
Correlation1	MAPD	0,644205	-0,00517787	0	0	-0,356312	-2,09128	-0,38997	0	5,36485	-0,542763
Correlation1	Propeno	13,9867	-0,937185	0	0	0,00754386	-14,0586	-4,9425	0	-76,78	-2,9114
Correlation1	Propano	0,432944	0,067526	0	0	↓ 0	0,952721	0,0793319	0	-3,1892	0,266349
Correlation1	IB	2,00361	-0,290671	0	0	-1,92717	-12,3114	-1,18308	0	-22,5053	-0,560817
Correlation1	B1	1,17196	0	0	0	0,00141622	-1,49291	-1,28997	0	-18,8966	-0,769487
Correlation1	BD	4,90247	-0,365897	0	0	-0,281349	2,26992	-3,32686	0	-10,5473	-3,01338
Correlation1	BZ	8,19753	0,298881	0	0	-0,604022	10,2058	4,74674	0	49,1696	3,70995
Correlation1	TOL	3,83822	1,1723	0	0	-0,513063	2,40239	1,2727	0	3,7105	1,28086
Correlation1	Metano	15,8539	-1,2506	0	0	↓ 0	-11,4789	6,33147	0	65,8503	4,46453
Correlation1	C10+	6,32479	0	0	0	-3,16344	16,4161	3,83406	0	53,307	4,39102
Correlation1	C9s	1,17894	0,543477	0	0	-0,3405	5,47589	0,473857	0	-0,669871	0,543635
Correlation1	NA_C7-C8	0,358107	0	0	0	-0,0506768	0,517779	-0,765884	0	-15,1328	-0,410033
Correlation1	NA_C6	1,0158	-0,079119	0	0	-0,415005	-1,87656	-1,53435	0	-28,0624	-0,862243
Correlation1	C5s	3,15959	0	0	0	1,62363	5,46591	-1,91064	0	-59,1838	-1,92698
Correlation1	C4s	1,08203	-0,371844	0	0	-0,128546	1,4896	-0,992814	0	-16,0904	-0,593024
Correlation1	XILs	2,35351	1,23531	0	0	-0,399302	4,58853	0,782613	0	5,00461	0,752662

Fonte: Acervo pessoal

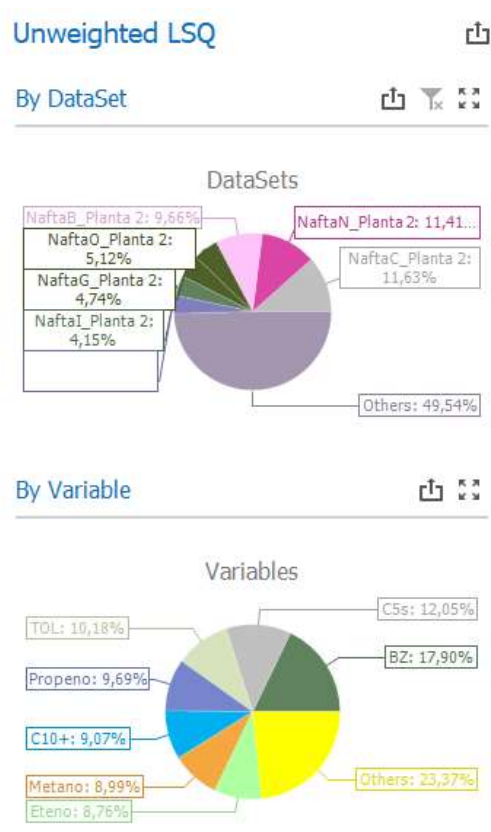
Agora com a equação disponível o *software* trás ferramentas para análise de sua qualidade, as duas principais são uma curva comparando o valor do rendimento simulado com o calculado pela equação, no qual para uma acurácia de 100% encontrar-se-ia um comportamento do tipo $x=y$, ou seja, uma reta inclinada em 45° com relação ao eixo horizontal e gráficos dos erros quadráticos em função das naftas e em função dos produtos, essas ferramentas são exibidas nas Figuras 9 e 10 respectivamente.

Figura 9 – Gráfico de Rendimento de Etano calculado x Simulado



Fonte: Acervo pessoal

Figura 10 – Gráfico de erro quadrático x Origem x Produto



Fonte: Acervo pessoal

As curvas de rendimento simulado por rendimento calculado são interessantes por permitir uma análise mais rápida e visual da qualidade da equação para cada componente além de exibir facilmente naftas *outliers*, quando apenas um conjunto de pontos da mesma nafta está apresentando um grande desvio.

O gráfico com os erros quadráticos das naftas permite uma análise mais numérica dos erros associados com a equação, isto é, o desvio está sendo maior para naftas mais densas, naftas mais aromáticas, naftas mais leves etc.; o mesmo se aplica para o gráfico com os erros quadráticos dos produtos, isto é, a equação é melhor para eteno, propeno, butadieno etc.

Por meio dessas informações podem ser feitos ajustes nas equações obtidas de forma a encontrar um resultado melhor, alguns dos ajustes possíveis são: zerar coeficientes para determinado par componente-variável, limitar o valor em módulo de algum coeficiente, remover *outliers*, entre outros.

No caso de limitar coeficientes é importante entender que quanto maior o módulo dos coeficientes obtidos mais sensível é o resultado da equação com relação àquela variável, assim limitar o módulo de coeficientes é um ajuste para impedir que qualquer rendimento em particular fique associado a uma única variável, por outro lado, coeficientes muito baixos implicam em variáveis que não afetam o rendimento e de modo que a substituição por 0 pode implicar numa melhora de performance sem diminuição significativa na qualidade da representação.

Como mencionado anteriormente um dos pontos positivos do gráfico rendimento calculado por simulado é a facilidade de visualizar *outliers* esses podem ser removidos dos dados a serem considerados para garantir uma melhoria na próxima equação encontrada.

Após diversas iterações de ajuste e determinação de equações os gráficos do erro podem então ser utilizados para escolher a melhor dentre as opções, cabe ressaltar que nem sempre o conjunto de equações, com menores erros no geral, acaba sendo considerado o melhor uma vez que os diversos produtos possuem diferentes valores agregados, assim faz sentido sacrificar a qualidade da equações de produtos menos essenciais para garantir a de produtos mais estratégicos.

Para garantir movimentos nesse sentido, pode-se alterar o peso dos pontos com informações de produtos com melhor margem, forçando o algoritmo a encontrar uma equação que se ajuste melhor a esses.

Tendo selecionado o melhor conjunto de equações utilizou-se algumas combinações de qualidades de nafta e condições operacionais previamente selecionados para estimar a acurácia dos modelos e comparar com as equações que vinham sendo utilizadas previamente. A equação 3 indica como foi calculada a acurácia.

$$Acuracidade = 1 - \frac{Y_i \frac{Yield_{calc} - Yield}{Yield}}{Yield} \times 100\% \quad (3)$$

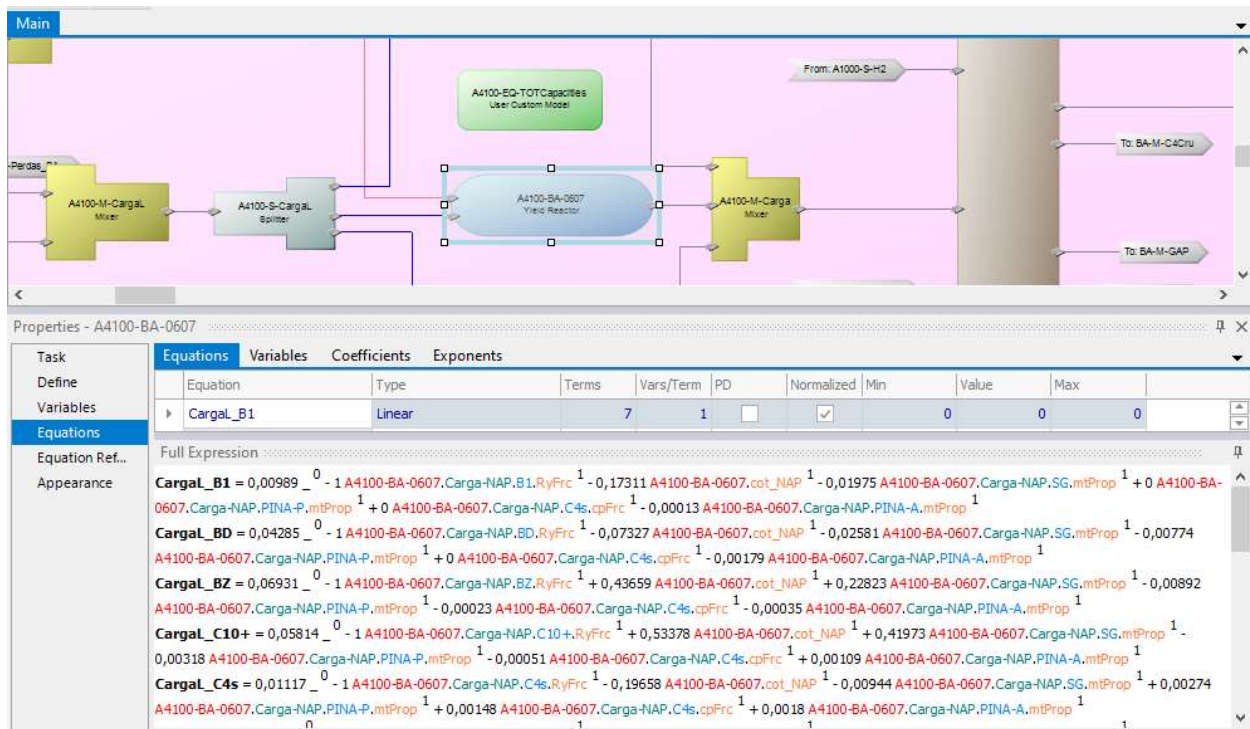
Onde $Yield_{calc}$ é o rendimento obtido pelas equações e $Yield$ é o rendimento obtido na planta.

Finalizando essa análise as novas equações são implementadas no modelo de otimização para substituir aquelas existentes no início do projeto.

4- Resultados

Finalizada as etapas descritas na metodologia o resultado encontrado foi um conjunto de equações de rendimento para os produtos no nível de agrupamento desejado em função das variáveis de operação e qualidades de naftas selecionados. A Figura 11 apresenta as equações encontradas dentro do modelo de otimização.

Figura 11 – Conjunto de Equações implementadas no modelo de otimização



Fonte: Acervo pessoal

Encontra-se também a Figura 12 com a assertividade do conjunto de equações antiga e atual e a diferença entre esses para 3 combinações de pontos aleatórios que representam operações em dias distintos nas plantas.

Figura 12 – Análise de Assertividade para 3 pontos distintos

15/03/2021	Acuracidade Antigo	Acuracidade novo	Delta (novo-antigo)
B1	99,16%	75,34%	-23,82%
BD	88,93%	89,64%	0,71%
BZ	90,75%	92,15%	1,40%
C10+	94,92%	84,03%	-10,89%
C4s	95,44%	78,56%	-16,89%
C5	89,53%	90,02%	0,49%
C6	55,42%	80,45%	25,03%
C7C8	92,74%	88,77%	-3,97%
C9	56,52%	86,08%	29,56%
CH4	90,24%	94,77%	4,54%
ETANO	27,82%	83,83%	56,00%
ETENO	98,53%	97,47%	-1,05%
H2	77,60%	97,59%	19,99%
IB	90,92%	86,91%	-4,00%
PROPANO	1,59%	90,54%	88,95%
PROPENO	97,16%	94,30%	-2,86%
TOL	95,93%	92,88%	-3,05%
XIL	62,81%	92,14%	29,33%

17/03/2021	Acuracidade Antigo	Acuracidade novo	Delta (novo-antigo)
B1	98,51%	93,13%	-5,38%
BD	84,32%	94,23%	9,92%
BZ	83,25%	98,05%	14,80%
C10+	71,35%	95,91%	24,56%
C4s	89,43%	98,94%	9,51%
C5	92,03%	92,95%	0,92%
C6	52,51%	90,27%	37,76%
C7C8	84,45%	90,09%	5,64%
C9	67,52%	82,77%	15,24%
CH4	82,26%	93,61%	11,35%
ETANO	-70,98%	99,69%	170,67%
ETENO	88,92%	97,52%	8,59%
H2	86,11%	94,42%	8,30%
IB	97,13%	97,96%	0,83%
PROPANO	-21,95%	99,71%	121,66%
PROPENO	97,22%	98,00%	0,77%
TOL	74,08%	87,50%	13,42%
XIL	59,42%	94,09%	34,67%

02/06/2021	Acuracidade Antigo	Acuracidade novo	Delta (novo-antigo)
B1	77,26%	88,34%	11,07%
BD	92,80%	91,17%	-1,63%
BZ	99,55%	96,90%	-2,65%
C10+	96,38%	95,15%	-1,23%
C4s	79,09%	96,14%	17,04%
C5	87,20%	89,22%	2,02%
C6	73,52%	85,67%	12,15%
C7C8	66,67%	85,78%	19,12%
C9	94,19%	89,99%	-4,19%
CH4	76,42%	94,36%	17,94%
ETANO	88,51%	74,55%	-13,96%
ETENO	98,33%	96,46%	-1,87%
H2	66,10%	92,48%	26,37%
IB	84,21%	94,34%	10,13%
PROPANO	10,58%	99,50%	88,92%
PROPENO	93,33%	99,86%	6,53%
TOL	88,06%	83,15%	-4,91%
XIL	71,05%	93,01%	21,95%

Fonte: Acervo pessoal

Avaliando a figura 12 verifica-se que o novo conjunto de equação tem uma qualidade maior na maioria dos pontos com relação ao conjunto antigo, além disso esse comportamento repete-se para a maioria dos produtos com alto valor agregado com pequenas exceções como o desvio do eteno, mas que ocorre para uma porcentagem pequena (menor que 2%).

É importante avaliar não somente a comparação entre as equações mas sua acuracidade de forma isolada nesse caso observamos uma acuracidade média acima de 95% para os diferentes períodos quando observando os principais produtos.

5-Conclusão

A Braskem utiliza um modelo de otimização para tentar maximizar seu lucro, nele as equações são modeladas de forma linear tendo os rendimentos dos fornos de pirólise para craqueamento de nafta como um dos mais importantes conjuntos de equações.

Esse conjunto foi determinado inicialmente há 7 anos sendo necessário uma atualização para representar as mudanças que ocorreram na tecnologia da planta e na cesta de nafta utilizada nesse período.

As novas equações encontradas possuem uma maior qualidade para a maioria dos produtos tendo uma assertividade mais próxima de 100% com exceções em alguns produtos de menos valor agregado e no eteno, sendo que no último os casos em que a acuracidade estava menor não ultrapassava um desvio de 2% e em ambos os casos a assertividade do eteno estava acima de 95%

Dessa forma, é visível a importância de manter os modelos existentes atualizados com relação as mudanças que ocorrem na realidade e recomenda-se que esse trabalho seja feito de forma periódica.

Como proposta para o futuro, sugere-se a criação de um modelo para acompanhamento mensal da acuracidade, dessa forma, sendo possível verificar as variações da qualidade do modelo ao longo do tempo para poder atuar de forma preditiva nas revisões ao contrário da forma reativa atual.

6-Referências bibliográficas

STEPHANOPOULOS, G. Chemical process control: an introduction to theory and practice. New Jersey: Prentice Hall, 1984;

SILVA, J. L. Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química) (Área de Concentração: Modelagem e Simulação de Processos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012;

FOGLER, H. S. Elementos de engenharias das reações químicas. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012;

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. Numerical Analysis. 9. ed. Boston, Massachusetts: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010;

SCHMAL, Martin. Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. Rio de Janeiro, Brasil; Synergia, 2010;

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas-Cálculo de Reatores. São Paulo, Brasil: Edgard Blucher. 1972;

ISHIDA, Sabrina Pereira. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE UM REATOR TUBULAR (PFR) SUBMETIDO A DIFERENTES MODOS DE ALIMENTAÇÃO. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia Química Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017;

RODRIGUES, Sandra Cristina Antunes. Modelo de Regressão Linear e suas Aplicações . Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre - Ciências, Universidade da Beira Interior. Covilhã, 2012;

NELLES, Olivia. Nonlinear System Identification. Kronberg, Alemanha 2001;

BHOSEKAR, Atharv. IERAPETRITOU, Marianthi. Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis and optimization: A review. Elsevier LTDA. 2017.