MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE PLANTA DE ESTIRENO

agosto-92

Campinas-SP-Brasil



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

AREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PLANTA DE ESTIRENO

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Mestrado defendida pelo engo Renato Spandri, aprovada pela Comissão Julgadora em 19/08/92.

Prof. Dr. Milton Morit

Agosto 1992

Campinas - SP - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PLANTA DE ESTIRENO

Autor: Renato Spandri

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada por:

Orientador: Prof. Dr. Milton Mori

NO Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Ma(c/iel

Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Campinas-SP-Brasii 19 de agosto de 1992 Quero escrever poucas palavras para serem bem mais que um agradecimento.

Quero deixar registrado meu profundo amor pelos meus pais.

Quero expressar outra vez a grande admiração pelo meu amigo Milton Mori, um ser humano que a sorte fez ingressar em meu destino.

Todos os seres com luz própria nunca param de brilhar.

RESUMO

A presente tese consistiu na comparação de dois modelos cinéticos publicados na literatura para representação do processo de desidrogenação de etli-benzeno e produção do monômero estireno. Os modelos de Sheel-Crowe e de Sheppard-Maier foram comparados com dados de literatura e com dados práticos industriais de planta de estireno.

Os modelos cinéticos foram empregados em conjunto com equações simplificadas do reator, tendo em vista o método empregado pelos autores na pesquisa dos parâmetros cinéticos.

Um programa de computador foi desenvolvido para cálculo do reator de desidrogenação e foi incluido em simulador de processos comercial. Com o simulador de processos foram calculados os demais equipamentos da planta.

Verificaram-se melhores resultados com o modelo mais recente e ajustaram-se parâmetros das colunas de destilação para dados de desempenho de unidade industrial.

A modelagem permitiu simular a planta completa, tendo-se pesquisado o valor ótimo de variáveis mais importantes para o objetivo de rentabilidade máxima da planta. A otimização foi feita com ajuste estatístico de dados e com método sequencial de pesquisa para identificação do ótimo global; além disso, foi analisado um caso de otimização com restrição na geração de vapor d'água.

Conclulu-se que o ótimo operacional da planta não corresponde precisamente ao ótimo operacional do reator. A inclusão da seção de recuperação de produtos é importante para determinação das condições de máxima rentabilidade do processo.

ABSTRACT

The present thesis involves the comparison between two published kinetic models for the ethylbenzene dehydrogenation of the styrene monomer production process. Sheel-Crowe's and Sheppard-Maier's proposals were both used to test literature and proprietary plant data.

Kinetic data were used with simplified reactor equations according to the method originally employed by authors in the search of model numerical parameters.

A computer code was written to perform dehydrogenation reactor calculations and was included in a commercial process simulator. All other plant equipments were simulator evaluated.

Better correlations were found with the second model and distillation columns parameters were adjusted to existing plant unit performance.

Modelling task enabled the whole plant simulations for the search of the optimum operational point. This one relates to most important variables determination to maximize plant profit. Both statistical and sequential search optimization methods were employed to determine global optimum; an additional steam equipment limited restricted optimization case was analyzed.

An important conclusion shows the plant optimum is different of the reactor alone one. The inclusion of product recovery section is essential to determine precisely the maximum profit plant conditions.

2

ÍNDIGE DE SÍMBOLOS

```
Å

    área da seção transversal do reator

    - coordenada do simplex
a
    - volatilidade relativa etil-benzeno/estireno
a

    coordenada do simplex

b
    - fração vaporizada para análise de McCabe-Thiele
b
b<sub>E</sub>
    - coeficiente de adsorção de etil-benzeno no catalisador
b
    - coeficiente de adsorção do componente i no catalisador
c<sub>m</sub>
    _
       centro de massa ou centrólde do simplex
C<sub>pA</sub>
    - coeficiente do termo independente
                                               polinômio calor especí-
       fico
C_{pB} - coeficiente do termo T do polinômio calor específico G_{pC} - coeficiente do termo T<sup>2</sup> do polinômio calor específico
CpC
CpD
    - coeficiente do termo T^3 do polinômio calor específico
Cpj

    calor específico do componente j

D
    -
       relação inertes/etil-benzeno para análise de equilíbrio
    - tamanho da aresta do simplex
đ
DΗΔ
    - coeficiente do termo
                                independente polinômio calor de rea-
       cão
\rm DH_B - coeficiente do termo T do polinômio calor de reação \rm DH_C - coeficiente do termo T do polinômio calor de reação
DHC
     - coeficiente do termo T^3 do polinômio calor de reacão
DHn
     - calor da reação j
DH
đ<sub>p</sub>
     -
       diâmetro da partícula do catalisador
     - porosidade do leito catalítico
e
E<sub>1</sub>

    energia de ativação da reação i

e<sub>p</sub>
     - precisão requerida para convergência do método
F

    vazão de carga do reator

f*
     - valor da função objetivo no vértice refletido do simplex
.
f**
     - valor da função objetivo no vértice expandido do simplex
FA

    vazão de vapor d'água na carga do reator

fe
     - fator de escala de redução do tamanho do simplex
FE
     - vazão de etil-benzeno na carga do reator
Fi
     - constante pré-exponencial da reação i
f i
     - função objetivo avaliada no vértice i do simplex
fm
     - média dos valores da função objetivo no simplex
f<sub>max</sub> - valor máximo da função objetivo no simplex (p<sub>max</sub>)
      - valor mínimo da função objetivo no simplex (p<sub>min</sub>)
fmin_
fp
     - fator de atrito do leito catalítico
F'1
     - vazão molar de etil-benzeno no reator
۶<sub>2</sub>
     - vazão molar de estireno no reator
F3
     — vazão molar de hidrogênio no reator
Fq

    vazão molar de benzeno no reator

F5
     - vazão molar de etileno no reator
F<sub>6</sub>
     - vazão moiar de tolueno no reator
F7
     - vazão molar de metano no reator
F8

    vazão molar de água no reator

Fg
    - vazão molar de monóxido de carbono no reator
F_{1D} - vazão molar de dióxido de carbono no reator
g<sub>c</sub>

    coeficiente de contração do simplex
```

9 e coeficiente de expansão do simplex coeficiente de reflexão do simplex 9 _r de equilíbrio reação de desidrogenação de etil-K - constante benzenü - constante de taxa de reação de desidrogenação de etil-benk zeno K ' constante de taxa de reação de produção de aromáticos **K**₁ - constante de taxa de reação de desidrogenação de etil-benzeno КS constante de taxa de reação de produção de benzeno - constante de taxa de reação de produção de tolueno ĸз constante de taxa de reação de deslocamento de etileno K-q --------constante de taxa de reação de deslocamento de metano ×5 ^k6 _ constante de taxa de reação de deslocamento de CO М - massa de catalisador no leito Μ número de iterações para redução do tamanho do simplex - número inicial de moies de etil-benzeno análise de n equii (brio - razão molar de estireno/etil-benzeno na carga N P ----pressão total no reator • • vértice refletido do simplex P** - vértice expandido do simplex Ρ_Δ pressão parciai da água na fase gasosa PCO - pressão parcial do CO na fase gasosa PE - pressão parcial do etli-benzeno na fase gasosa P_{ETL} - pressão parcial de etileno na fase gasosa PH pressão parciai de hidrogênio na fase gasosa P | - vértice i do simplex . Рј - pressão parciai do componente j na fase gasosa p_{max} - vértice de valor máximo do simplex P_{MET} — pressão parcial de metano na fase gasosa Pmin_ vértice de valor mínimo do simplex PS pressão parcial do estireno na fase gasosa Pt pressão total para análise de equilíbrio R - constante universal dos gases ideais - taxa de reação de desidrogenação de etil-benzeno Г ۴_H raio hidráulico do leito catalítico r j taxa da reacão 1 - densidade dos gases no reator 0 0 b densidade efetiva do leito catalítico -Т - temperatura do reator u _b - velocidade dos gases no leito catalítico - tempo de contato no leito do reator ₩ ₩ vazão de vapor de injeção na carga do reator X - conversão de etil-benzeno a estireno - conversão de etil-benzeno para análise de equilíbrio Х Х_Е fração molar de etil-benzeno na carga Xj — conversão do componente chave na reação j X₁ – variável normalizada para otimização com simplex ХZ - variável normalizada para otimização com simplex Y - conversão de etil-benzeno a benzeno variável dependente da integração Runge-Kutta ¥ Ύ - seletividade de produção de estireno - coeficiente relativo de adsorção - estireno/etil-benzeno Z Ζ - conversão de etil-benzeno a tolueno - variável independente da integração Runge-Kutta Z

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	1		F	u	X	o g	r (a m a	8	de	3	p	1 8	n	t٤	3	đ	e	\$	1	n t	e	5 8		d e	3	e 1	t I	1	-	b e	n	zε	e n	0			
Figura	2	-	F	l u	X (D g	r	a m	8	de	•	р	18	n	t٤	9	đ	e	p	r (D d	lu	çã	0	(1 e	(8 5	t	1	r e	n	0					
Figura	3	-	F٤	16	h	8	C	n d	p	es	3 q	u	1 9	8	5	8 0	r	a I	e	1	8	8	O S		e i	X	0 9	8	С	0 () r	đ	e r	۱a	de	8	p	o r
			ma	31	ŧ	C 0	n ·	FO	r n	a	: ã	0	C	e	01	né	t	r I	C	8	d	8	f	U	n c	: ã	Ö	C	b	j.	et		V C)			•	
Flaura	4	-	P	3 5	q I		81	8	d	re	9t	8	Č	: 0	m	a	С	e I	e	r	a c	8	0							•								
Figura	5	-	S	l m	D	le	X	r	eq	u	8	r	6	8	r 8	3	đ	U 8	8	. (8	t	r e	8	6	11	m	e r	8	Õ	8 8	,						
Flgura	6		S	3 0	uí	ên	C	ia	d	e	s	ì	mc	1	e	ĸ	n	8	m	8	x ł	m	Ιz	8	c i	50	1	d e		ur	na		fι	ın	сã	0	0	b-
	-		1	e t	1	v n	- 1	de	d	ū	38		v e	i r	1 6	6 v	e	i e	1	1	n d	le	D e	n	d∉	e n	ti	8.5	1						•	-	-	-
Figura	7		Ē	9 I	h:	8 -	er	n	r e	Ŧ	ie	X	ān	•••	d (n	m	ét	. U	d	n	8	1 11	10	16	e n	-	5 S	,) r	а	f	U.	n c	: Ă	0	,	a e i	n –
	•		m	a t	*	l c	81	ne	n t	e	m	8	1	c		n f	n	rn	18	d	A	Č		۰r					• •		•				•	-	30	•
Flaure	R		51	2 2		βn	0	ia	'n	Ā		i ii	n nr	Ň	# 1	ir r Kr	n	 A 1	- A		۳ ۴ ۱	i n	c ã	in		m	8	I	c	n 1	n f	ñ	r n	n a	d a	L.	C i	n m
riguru	0			2 11	а ч (u ii Ai Ai		- 04 - 19	u ar		a	1	11 P 1 #	,). 	0, ns	" a t	1		Ű		ł v		ψw					1	~	Q I		0	,		w u			U IN
Flauss	•	_	D	5 U 1 U	م ·	u 0 t 0	1975 (. C : 	91 10	ч	u na c		• •) 1) 77	11 G 11 G	а. Ъ	r n	••		0		•	r	•	n 1	• 0		1 .			5		.	•	٨+		•	
Figura	3 1 D	_	n	i V I A	U :	ι 0 • •	IEEE Inne		i u d a		2 ()) 5 1		ιu ο σ		11 L	⊔ ≉ ∧	u :	Q; M / 2		6 	1 11 6 0	0	i de	a	Р. ЧЧ	. U	^		i a	ų (JU	,	ut	,	0 L		ΠU	
rigura Elaura	10		0		91	[03 1 1	1111	9 4 - 4				0	5 U 10 0	0	_ \ _ \	4 U 5 0	+			U	u u	•	uc		0() X												
rigura		-		3 F	T			C.C.	ГП		:0	_	ΠU	-	Г к	8 9	L	U I					_		_		_			_								
Figura	12	-	P	e r	Ť	11	. (a e	C	01) V	e	r s	a	0	8	i	e	τ		r e	: n	0	n	0	r	e (a t	0	r								
Figura	13		Pe	e r	f		(d e	С	01	۱V	e	r s	â	0	8		b€	i N	Z	e n	0		n	Ö	r	ei	e t	0	r.								
Figura	14	-	Pe	e r	f		(de	C	01	n v	e	r s	ā	0	8		to) E	u	e n	0	n	0	1	r e	a	tc	r									
Figura	15	-	F	l u	X	o g	r (a m	a	d a	3	р	18	n	t٤	а		C	: 8	9	0	đ	e	8	1 1	nu	14	a ç	ä	0								
Figura	16		LI	ıg	8	r	g	e o I	mé	t	r i	C	0	d	e	0	t	I n	11	2	a ç	ā	0	C	o r	n	r (8 5	st	r	I Ç	ā	0					
Figura	17		F	un	çi	ã o		o b	j e	t	l v	0	ŧ	0 0	bı	r e		1.6	ıg	a	r .	g	e o	m	é1	t r	I (c c)	đ	à	r (es	st	r I	çî	ão	

INDICE DE TABELAS

Tehele	1		alores senerif	Irne	n n	<u> </u>	teda		enen	10	s / r		١
Tabala		_	atoloc do so	* • • • •	10	~ 1 /		' , <u> </u>		10	u + 7 2		<i>'</i>
Tabela	2		ntalpias de re	açau	10	a 1 /	gmui	1			-		
Tabela	3		omparação de r	esul	tad	0 9	005	moo	16109	de	She	el-Cr	owe e
			e Sheppard-Mai	er c	om	dad	05 0	e	ilter	atu	ra		
Tabela	4	-	omparação de r	esul	tad	05	dos	moo	telos	de	She	ei-Cr	owe e
			e Sheppard-Mai	er c	om	dad	05 i	ndu	istri	als			
Tabela	5		timização do r	eato	r								
Tabela	6		timização não-	sequ	enc	ial	- c	880	1 1 -	ba	se		
Tabela	7	_	timizacão não-	seau	enc	IAI	- 0		, , , .	US	с. С.	75/ka	e q -
	8		lreno	~~~~	V V		~		a" 1940		* ~ .	, w, . 3	~~
Tobolo	0	_	timizooXo sXo-	~ ~ ~ ~ ~							+ n	75/64	<u> </u>
Iapeia	ø	-		384U	enc	1011	- 0	851	13	03	φu.	/ 0 / K 9	62-
	_		ireno e usta u.	32/K	g e	τιι	- pen	Zer	าอ				
Tabela	9	-	timização não-	sequ	enc	181	- c	89() 4 -	US	6 0.	75/kg	es-
			ireno - US\$ O.	35/k	໘ຼຍ	tII	-ben	zer	10				
			nergia US \$ 50.	00/1	00	kca	1						
Tabela	10	-	timizacão não-	sequ	enc	181	- c	a 9 () 5 -	US	6 O.	75/kg	es-
			ireno - US\$ 0.	35/k	a e	til	-ben	zer	no			-	
			nergia US\$ 9 D	n/1n	5	c a l							
Tohalo	9 9	-	timizecão não-	07 IU 6671	- -	101			. 8				
lavcia	{ }			acyu n nn	011U /4m	ຮີ່		991	0				
	a ==			0.00	/ 10	- K	Cal						
Tabela	12		timizaçao nao-	sequ	eng	181	- c	85(37				
			nergia - US S 9	.00/	100	k C	81						
Tabela	13	-	esultado dos c	áicu	105	es	tatí	st	COS	d 0 S	óti	mos	
Tabela	14		timização só d	o re	ato	r x	oti	mia	zação	de	tod	a plai	nta
Tabela	15		erdas por erro	de	oti	miz	ação	50	5 do	rea [.]	tor		
Tabela	18	_	erdas por otim	Izar	80	ena	s pa	ra	um c	ená	rio		
Tahela	17	-	timizacão secu	enrl	- г я і	 A A	nlan	t a					
1 W IV V I VI	¥ 7		FinitenAnn Anda	~ 11 ~ l	AN D	VF VA	2 - 1 - M 10	<u> </u>					

CONTEUDO

.

																																																														ł) á	ig	•
	F #) () () () (5 1 5 1 1 1 1 1 1 1			e e u	c	d d 0	e e e	•		(a	9 1) () (, 1 1 1	D I :	, 	0 5 5	•	0 	• • •	5 5 5 5 4 5 4	, , , ,	•	* * *	• • •	• • •	•		•	•	•		• • • • •		•	• • • •			• • • •	•	· •	· •	 	· ·		-		•	•	•	* * * *		•		· •) 4] 4) 4) 4] 4] 4	2 4 2 4 2 4 4 4 4 4	 	* * :	•			123556
	ļ	r	1	tı	• (D	đi	u	Ç	ã	0		•	4		•	•	•	•	e	4	•		•	e	a	•	•	٠	•	•	•	•	£	•	•	•	•	•	•	•			-		•	•	*			•	•	•	•	•	•		•		• •	• :	•			8
1	P	10) (n ć	3r	n	e	r	0		e	S	t	: 1	ł	• 1	e i	n	D		(e	5	q	u	e	m	а	S		0	p	e	r	a	С	ł	0	n	a	1	9	3	C	16	;	p) r	0	d	u	Ç	ă	0)	ł	•		• •	F 1	,			1	0
		.	Ē	2		5	í	n S	t I	e d	s r	e o	g	0 €	1 e e r	9 7 (; A I	e	t	1 0	I	a	b	e e	n s	z t	e I	n r	o e	n		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	• =	• •	•		1 1	1 4
2	٢	10) (1 (9	1	D		đ	0		r	e	8	1	C (С	r		•	•		•	•	•		•	•	•	•	•	•	•		•		•	•			•		•	•			*		•		•			•	•			•			•			1	8
		2.	Ē	1				s n n n n	t é	et123	m i	a C M M	a 0 0		1 e 1 e 1 e		3 		e c	a c c a	ç e o ç	õ a m õ	e ¢ e	s õ m c s	e e I	s c n d	• a é o	· n t s	• • •	S C M	n a	10	s e	d I I	e m 0	5	a I	d e a	5 5	t		; ; ; ;	: 6))) 7			•			• • • • • • • • • •	* • •	• • • •	• • •	• • •	* * * *	•	•	1 4 2 4 2 1	• • • •	, , , , , , , ,	•		1122	89923
	Ē	2.		3			9		a - - -	¢1234	0	e B P R	s a e e		0 8 8 8 0 8 0	1 (9) 9) 9) 9) 9) 9) 9) 9) 9) 9)		Ģ		e s e a	a d o	t m c	o a d	r t r a	e n g s	r e a	i r e	a g q	U	a	ç	ð	e		•	0 1 4 7	• • •	•			• * * *		•	, , ,	•		•	•	•	•	• • •	• • • •	• • • •	4 * * *	• • • •			•	· •	• • • • • •	•••• •••	•		5 2 2 2 3 2 2 2 2 3	7 7 8 9 0
3	P	10) (16	9	1	0		d	а		p	1	E	r).	t	Э		•	a	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•		•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•		F		3	2
		3.		1 2 3			 	n á d 3 n	u I I I I I	11121	a s o g	d F D u	o c r e r	r t c a) () () () () () () (o e n		r 1 0 0 0	o n l r	C âi r u	e m a n	9 	s c p s	o a r	S	, n	C	8 8 mm 8 8			8 0 1 10770 4 0	\$ 6 9	9 8 8 8 8 8	9 9 9 9	9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	0 0	8 9 8 8 8 8 9	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	0 9 8 9 9	4 2 4 6	0 6 8 8 8 8	0 0 0 0 0 0	2 2 2 3	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8		5 4 8 8 8	4 2 5 4 3 0	9 9 8 8 8 9 8	9 8 8 8 8	8 9 8 8 8 8	9 8 9 9	# 77 a s a a q	0 7 8 8 8	8 9 8 8	* * * *	. • * * *	, a 	; d ; 3 ; 3 ; 4	1 2 1 2		60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 6	235578
4	() 1	t i	In	n	1	Z	a	ç	ã	0						•	•	•	*	•		•	a	•	•	æ	*	*	•	•		a	•	•	•	•	•	•			2	a	ø	•	•		*	a		÷	a		•	•	•		•	•	a	3	:		3	9
] .] .		23						1 u u 1 2 3 4	a 	9 S S M P P M	e a a é e e é	n t s t					5	e e e e e e	 	s m l p d	t o a	e r r	n stae	e o l t	s m s e a r	tinder upout	r a c		: s a m s	t o				õ. !	· · · · · · · · ·			Ç,												2 7 8 8 7 8	2 7 8 8 8 8 8	4 4 5 8 8	7 9 9 9 9 9 9	9 4 9 5 5	0 9 4 5 8 9	5 0 2 2 2 2 2 2 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	0 4 4 8 8 8 8 8 8 8 9	a 3 3 4 6 7 8	2 5 9 9 9 9		:	34444444	9144569
	2	ŧ.		+	۲ د د	7 7 7	e ' . '	T 7 7	0 • •	d 1 2	0	S P	d I r	e n o	i F S		5 ((3 () ; 2 ; 2 ;	a I K	j		n n	 	c n	י 	a D	*	đ	8	0 8	• • •	e	S	, q	U	* * ****	••••	8	2 4	* * *	a 2 4	e 2		8 2 9	3 5 1	2 3 0	* *	8 3 6	• • •	2 * 9	5 5 9	8 2 4		8 2 4	e 7 3	•	• 7	* *	* •	7 \$	2 2		:	5; 5; 5;	3 3 5

pág.

•

5	R 5 5 5 5 5	es .1 .2 .3 .5		t 10)t)t)t	a (do el ni ni ni	5 0 2 2 2 2 2 2	a a a) 10 10	r	d n s c	a o ã e or	tc r D- Ju n	re e e e e re re	e n e	t c s	01 14	r er al	ç	d	a la	• • •	p	 d a l a	 - - - - -	· · ·		aı	 	ta		* * * * *	•	• • • •	· •	•	• • •	•	• • • •	• :	* 4 • 7 • 4 • 4 • 4	• • • • • •		* * * * *	•	•	* * * * * *	* * * * * * *		58 58 68 73 74	334534
6	C	o n	c I	u	si	õ e	5		• •	•		•	•	• •	•	•	•			•		•		•	• •		•	•	•	• •		•	•	•		•	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	•	•		78	3
A n	i e :	XO	1	1	-	L 1 2 3		5	ta Mc Ir O 1	ag d nt	e e m	m 1 9 1	0 r (Z (;) 0 0	p n r	r é	og t da p(g r l c a e e l	0 0	e	na d q m	s u é	a t	r e ç ĉ 0 (ea Se So	t s	o d	r di e	D E	r 3 o	e X	a		• • • •	•		• • •	• • •	*	* * *	• • • •	•		•	• • •	•	•	•		78 79 85 85	33353
Ar	e	хо	ē	2		C	á	J	cι	11	0	S	(d c)	s		mı	11	а	d	0	Г				٠		•	* •	•	•	•	•		•	•		•	•		• •	, .	•		•			•		93	3
Αr	16	хo		3	_	C123456	á		CI Ir De Re LI	ll ht sr ss	0 r l l t	o n l a	d(d(a(g(t)		0 3 1 1 1 1 0	t o d s	1 d d 0	mi e o e			s g	0. str	t pe a	 m: m: c:	mi ir a os	1 Z	e le	¢ • •	ă ú e		n c a	ă	Õ		6 E	• •	U	e	n • •	c) 			* * * *	•	• • • •	• • • •	* * * *		103 104 105 105 105 105	37737
81	þ]	0 9	g r	a	fl	a			•		•	•	• •		•	•	•			•		•		• •	. ,	7		•		• •	•		• •			•			•	• •				•	*	•	•	•	1	15	3

INTRODUÇÃO

Neste trabalho se desenvolveu a modelagem e a otimização de uma planta de desidrogenação de etil-benzeno para produção do monômero estireno. Inicialmente foi feita revisão bibliográfica, tendo-se identificado, dentre numerosos aspectos, dois modelos clássicos propostos para o sistema químico em questão.

No capítulo I é feito um resumo sobre a rota mais comum de produção de estireno, abordando-se os principais aspectos de operação das plantas mais modernas.

No capítulo II discutem-se os modelos do reator de desidrogenação de etil-benzeno. Os modelos cinéticos de Sheel-Crowe e de Sheppard-Maier foram detalhados, analisando-se as equações de modelagem do reator a serem utilizadas conjuntamente com os mesmos (balanços material, energético e de momento simplificados).

O capítulo III trata do restante da planta. Os demais equipamentos formam uma seção de recuperação de produtos constituida basicamente por colunas de destilação. Para cálculos termodinâmicos e execução dos balanços nesses equipamentos foi utilizado o simulador de processos HYSIM.

No capítulo IV são discutidos os métodos de otimização. Analisam-se os métodos otimizadores diretos, tradicionalmente aplicáveis a situações práticas operacionais e apropriados à complexidade matemática do modelo da planta.

Os resultados dos cálculos estão no capítulo V. Um programa de computador foi escrito para modelagem do reator e incluido no simulador de processos para avaliação da planta completa.

^

inicialmente, concluiu-se pela superioridade do modelo de Sheppard-Maier na reprodução de dados publicados em literatura e de dados de reator industrial. Em seguida, o número de estágios e demais parâmetros das colunas de destilação foram ajustados para o resultado da modelagem da planta estar compatível com dados de desempenho de unidade industrial.

Tendo-se condição de fazer simulações, foi pesquisado o valor ótimo da injeção de vapor d'água no reator e da temperatura de entrada do mesmo. Essas são as duas variáveis mais importantes de toda a planta de estireno, influenciando mais pronunciadamente o objetivo econômico da unidade. Os valores ótimos foram pesquisados pelo emprego de método estatístico e de método sequencial de pesquisa.

Compararam-se os resultados da otimização da planta com a otimização somente do reator e conclulu-se que o ótimo operacional da planta não corresponde precisamente ao ótimo operacional do reator. A inclusão da seção de recuperação de produtos é importante para determinação das condições de máxima rentabilidade do processo.

Também foi calculado caso de otimização com restrição. Os fornos de superaquecimento de vapor d'água geralmente apresentam limitação de máxima temperatura do vapor para dado nível de produção. Assim, muitas plantas apresentam limitação de equipamento que pode induzir a práticas de otimização específicas, não apilcáveis a unidades mais novas sob risco de elevada perda de receita.

(esquemas operacionais de produção)

O estireno é produzido comercialmente desde 1937. A tecnologia das plantas de estireno sofreu mudanças, tendo se baseado sempre na alquilação de benzeno com etileno seguida da desidrogenação de etil-benzeno. Como efeito da evolução tecnológica, a atual capacidade de produção de estireno no mundo é superior a cem milhões de toneladas do produto por ano, tendo havido redução no capital necessário ao investimento e possibilitado que os custos operacionals sejam mais baixos.

A capacidade média das plantas de estireno tem superado as 100.000 toneladas por ano (tpa), sendo bem comuns as plantas de 400.000 tpa. O investimento continua sendo aito e qualquer melhora operacional representa grande potencial de retorno financeiro.

Modelos rigorosos são atualmente empregados para availar o efeito de mudanças do preço de matérias-primas e do custo de utilidades na rentabilidade das unidades, bem como para investigar esquemas operacionais alternativos ou opções inovadoras de projeto. Esses modelos podem ser ajustados a diferentes catalisadores, permitindo escolha da melhor configuração possível para a planta.

Desde a construção da primeira grande unidade de estireno para a Union Carbide, o consumo de benzeno e etileno por unidade de massa de estireno produzido tem sido decrescente. Meihora nos catalisadores de desidrogenação e nos aspectos de engenharia permitiram reduzir a quantidade de vapor de diluição necessário, de tai maneira a ser atuaimente inferior a metade daquele comumente utilizado há entre quinze e vinte anos atrás.

Os processos de síntese de etil-benzeno e sua posterior desidrogenação formam a rota de menor custo na produção de estireno. O processo de alquilação do benzeno utiliza uma formulação de catalisador para promover a reação:

$$C_6H_6 + C_2H_4 - C_6H_5CH_2CH_3$$

Como se pode verificar pelo fluxograma abaixo, geralmente as unidades de alquilação se dividem em duas seções: a seção de reação e a de recuperação de produtos.



FIGURA 1 - Fluxograma de planta de síntese de etil-benzeno

Na seção de reação, a carga de benzeno é misturada a correntes de recicio de benzeno e alquii-aromáticos da própria planta. A mistura é pré-aquecida com a corrente efluente do reator, vaporizada em forno e combinada com a carga de etileno. A mistura final é alimentação de reator de leito fixo.

Os catalisadores utilizados são normalmente de propriedade industrial dos diversos fabricantes. Por exemplo, a Mobil desenvolveu um zeolito especial para alquilação. Os catalisadores zeolíticos apresentam vantagem de possuirem grande tempo de vida útil, não sendo agressivos ao meio ambiente e não exigíndo procedimentos operacionais especiais para sua utilização.

A reação de alquilação ocorre a temperaturas superiores a 370⁰C, a níveis de pressão na faixa de 13 a 20 kgf/cm² e com aita velocidade espacial de etileno.

O reator de leito fixo apresenta vantagem de reduzida perda de finos de catalisador, e a configuração é energeticamente econômica pela troca de calor do efluente com a carga, além da geração de vapor d'água.

Normalmente são atingidos níveis de conversão de 99% de etiieno.

A seção de fracionamento se baseia em sistema de colunas de destilação. Inicialmente, o benzeno que não reagiu, presente na corrente de saída, é recuperado e retorna à carga do reator; componentes gasosos gerados no reator são removidos para serem utilizados como combustívei.

A corrente resultante é fracionada em duas colunas, produzindo-se no topo da primeira o etil-benzeno e no fundo uma corrente de produto pesado. Esse produto é destilado na segunda coluna, havendo produção de alquil-aromáticos de topo (reciciados para o reator) e uma corrente residual de fundo (combustívei). Além do reator e das colunas, as plantas têm um pequeno forno para regeneração de catalisador. A regeneração consiste numa queima controlada de material carbonáceo depositado no catalisador ao longo da campanha operacional; o procedimento de regeneração é praticado periodicamente, conforme o desempenho da planta.

O processo de síntese de etil-benzeno que utiliza leito fixo de zeolito é o mais moderno. Trata-se de alquilação em fase gasosa, que substituiu o antigo processo Friedel-Crafts baseado em sistema reacional gás-líquido com catalisador de cioreto de alumínio.

Com o processo novo, os rendimentos são maiores e há menor consumo de energia. As plantas modernas podem ser construídas com aço carbono comum, uma vez que só com os antigos catalisadores se tinha problema sério de corrosão, devido ao tipo de produtos químicos utilizados. Isso representou economia em termos de investimento avaliada em cerca de 10% dos custos de construção da planta até o limite de bateria. Para algumas plantas de maior porte, estima-se que a economia com tratamento de efluentes decorrente do emprego do sistema de leito fixo ultrapassa um milhão de dólares, particularmente devido à eliminação de correntes contendo hidróxido de alumínio.

O processo com leito fixo de zeolito elimina problemas de arraste de catalisador, que no processo antigo provocava envenenamento do catalisador de desidrogenação e geração de correntes residuais com elevado teor de sedimentos.

1.2- Desidrogenação a estireno

O processo de desidrogenação do etil-benzeno para produção de estireno consiste em duas seções: a parte de reação e o sistema de recuperação de produtos. O fluxograma seguinte mostra a disposição dessas duas partes.



FIGURA 2 - Fluxograma de planta de produção de estireno

Na parte de reação, etil-benzeno produzido pela alquilação de benzeno é misturado a corrente de recicio de etil-benzeno. A mistura é vaporizada pelo uso de vapor superaquecido de injeção direta. A mistura vaporizada entra, então, no reator catalítico de desidrogenação, onde condições operacionais ótimas são perseguidas através do binômio seletividade-atividade para a seguinte reação principal:

$G_8H_5CH_2CH_3 \rightarrow G_8H_5CH=CH_2 + H_2$

As plantas são construídas atendendo a economia energética. A mistura efluente do reator é resfriada numa caldeira mediante geração de vapor. O vapor d'água gerado é utilizado no processo para vaporização da carga ou para aquecimentos diversos. Por outro lado, o vapor de processo contido na corrente de saída do reator é condensado na caldeira, havendo tratamento posterior do condensado para remoção de hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos e reutilização do mesmo na geração de vapor.

Observe-se que não há vaporização de hidrocarbonetos em forno, empregando-se vapor como meio de transferência de calor. Isso é vantajoso sob o ponto de vista de seletividade (minimização de craqueamento térmico) e de operação. Não há praticamente formação de depósitos nos tubos de forno, sendo este tipo de equipamento usado apenas para superaquecimento de vapor d'água, o que o torna também mais seguro operacionalmente.

A seção de recuperação de produtos consiste tipicamente em quatro colunas de destilação. Todas são operadas em condições de vácuo, tendo em vista a minimização de temperatura de operação e redução dos problemas de polimerização do estireno. A primeira coluna separa o estireno no fundo e um produto de topo constituído pelo etil-benzeno não reagido mais hidrocarbonetos aromáticos gerados por reações laterais.

químico com ação antioxidante geralmente Um produto é injetado no sistema para evitar degradação do estireno. O inibidor permite que correntes residuais das destilações possam ser empregadas como óleo combustível, o que é vantajoso, seja sob 0 ponto de vista econômico, seja sob o aspecto de meio ambiente. 0 desenvolvimento da química desses produtos tem permitido reduzir bastante a quantidade de resíduo produzido nas unidades de estireno, principalmente em se comparando os atuais com a linha mais antiga de inibidores, a base de enxofre, quando grande quantidade de estireno era inevitavelmente perdida por degradação.

No sistema de destilação das unidades de estireno recuperase certa quantidade de aromáticos produzidos por reações laterais que ocorrem no reator. O benzeno e tolueno produzidos são removidos pelo topo da segunda coluna de destilação, cujo produto de fundo consiste em etil-benzeno não convertido e reciciado para o reator de desidrogenação. Numa terceira coluna fraciona-se a mistura aromática, reciciando-se o benzeno para a unidade de alquilação e produzindo-se corrente de tolueno comercial pelo fundo.

Tanto os internos das colunas de destilação como a geometria do reator são segredos industriais de cada planta. O reator é a parte mais importante da unidade, nele residindo os maiores potenciais de ganho por otimização.

No projeto desses reatores sempre se escolhe geometria que considere o caráter endotérmico do sistema, procurando-se máxima recuperação de calor e mínimo custo com isolamentos térmicos e refratários. u estado da arte da tecnologia de produção de estireno atualmente é o de um produto petroquímico consolidado. Pequenas melhoras nos sistemas e em sua operação implicam em maior competitividade de mercado.

As linhas de atuação mais trabalhadas atualmente são:

1- desenvolvimento de catalisadores, buscando melhorar tanto as conversões quanto a seletividade a produtos nobres;

2- determinação do ponto operacional ótimo num ambiente de produção em que custos de energia e de matéria prima estão permanentemente se alterando.

Para a seção de alquilação o desenvolvimento de catalisadores representa as maiores necessidades atuais das plantas, inclusive pelas questões de meio ambiente mencionadas. Catalisadores zeolíticos mais seletivos também vêm sendo pesquisados.

Para a seção de desidrogenação de etil-benzeno, além do desenvolvimento de catalisadores, interessa também a otimização das variáveis operacionais.

Nesta parte da planta estão localizados os parâmetros que influenciam mais sensivelmente a rentabilidade do processo, ou seja, o maior potencial de ganho num sistema de produção de estireno está na pesquisa das variáveis da desidrogenação do etilbenzeno. Isso se deve tanto à influência das variáveis operacionais na conversão a produto desejado quanto ao fato de ser nesta parte do sistema onde há maior consumo energético.

O trabalho presente adotou modelos cinéticos conhecidos para modelagem do reator de desidrogenação de etil-benzeno. O modelo do reator foi adicionado ao simulador de processos HYSIM, com o qual implementou-se a seção de recuperação de produtos. Aplicouse, então, método de pesquisa das condições operacionais ótimas para a planta em estado estacionário. São conhecidas dezesseis reações químicas que ocorrem durante a desidrogenação do etli-benzeno a nívei de pesquisa em laboratório. Entretanto, apenas nove são importantes industrialmente, uma vez que acetileno e acetofenona não são detectados em quaiquer das correntes das plantas de estireno.

As reações mais importantes são as seguintes:

1.	с ₆ н ₅ сн ₂ сн ₃ = с ₆ н ₅ сн=сн ₂ + н ₂	desidrogenação etil-benzeno
2.	с ₆ н ₅ сн ₂ сн ₃ -> с ₆ н ₆ + с ₂ н ₄	geração de benzeno e gás
з.	с ₆ н ₅ сн ₂ сн ₃ + н ₂ -> с ₆ н ₅ сн ₃ + сн ₄	geração de tolueno e gás
4.	C ₂ H ₄ + 2H ₂ O −> 2CO + 4H ₂	deslocamento de etlleno
5.	CH ₄ + H ₂ O −> CO + 3H ₂	deslocamento de metano
6.	$co + H_2o -> co_2 + H_2$	deslocamento de CO
7.	$c_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow c_6H_6 + c_2H_6$	hidrogenação etil-benzeno
8.	c ₆ H ₅ CH ₃ + H ₂ -> c ₆ H ₆ + CH ₄	hidrogenação tolueno
9.	C₂H ₆ −> C₂H ₄ + H₂	desidrogenação do etano

A análise dos gases produzidos em plantas industriais mostra ser desprezível a quantidade de etano presente, donde poderem ser eliminadas as reações 7 e 9 do sistema acima.

Pode-se eliminar também a reação 8, uma vez que ela não é independente, sendo uma combinação linear das reações 2 a 5. Restam, então, as reações de 1 a 6: observe-se que as três primeiras correspondem à produção dos três compostos aromáticos principais da planta, e as reações de 4 a 6 correspondem a reformações de gases produzidos.

Um modelo cinético constituido pelas reações de 1 a 6 expressa as produções principais, descrevendo adequadamente o desempenho de plantas industriais.

- -

2.2- Cinética das reações

Carra e Forni [1] foram os primeiros a obter resultados com modelos de adsorção, tendo levantado dados para a reação de desidrogenação do etil-benzeno (reação 1). Posteriormente, Sheppard [2] fez uma modificação desse modelo, conciliando-o com trabalho publicado por Lebedev [3].

Werner e Dybdal [4] investigaram outro tipo de modelo, com uma cinética simples, proposta que foi adotada por Sheel e Growe [5] no ajuste de dados a plantas industriais.

2.2.1- Modelo com mecanismo de adsorção

Trata-se do modelo de Carra e Forni. Os autores examinaram a cinética da desidrogenação de etli-benzeno com as finalidades de investigar mecanismos de reação e de gerar dados para análises de engenharia.

O catalisador empregado foi o Sheii 105, com a composição ponderai seguinte: 93% Fe₂O₃, 5% Cr₂O₃ e 2% KOH. Esse catalisador é de alta atividade, ainda sendo empregado industrialmente em muitas plantas.

Os experimentos com reatores de laboratório consistiram em dois tipos de corridas: num primeiro se medindo a velocidade inicial (conversão de etil-benzeno inferior a 3%) e em outro levantando-se dados de conversão ao longo do curso da reação (reator integral). Em todos os casos, verificou-se que a transferência de massa não é fator limitante para a reação.

Mediu-se a velocidade inicial para experiências em que foram variadas as pressões parciais de etil-benzeno e vapor d'água, observando-se que a taxa de reação se manteve constante em todos os casos. Por outro lado, em corridas especialmente programadas, a presença de estireno na carga do reator diminuiu a taxa inicial de reação. Com o reator integral, foram levantados dados de conversão para diversas temperaturas e pressões totais.

A reação de desidrogenação catalítica pode ser interpretada empregando modelo cinético pelo qual se assume que a reação seja unimolecular na superfície catalítica. Isso corresponde a um modelo de adsorção de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{k \cdot b_{\text{E}} \cdot P_{\text{E}}}{1 + \Sigma b_{1} \cdot P_{1}}$$
(1)

onde k é a constante cinética da reação, p_j são as pressões parciais (P_E - etil-benzeno) e b_i são os coeficientes de adsorção.

Uma vez que as temperaturas sempre são bastante elevadas, a adsorção do hidrogênio é bem menos intensa que a dos hidrocarbonetos; além disso, foi verificado que a pressão parcial do etilbenzeno não influencia a taxa, a expressão acima reduz-se a:

$$r = \frac{k \cdot P_E}{P_E + z \cdot P_S}$$
(2)

onde z=b_S/b_E é o coeficiente relativo de adsorção estireno/etiibenzeno.

Sendo W=M/F o tempo de contato no leito do reator (massa de catalisador/vazão mássica de carga), o balanço de massa no mesmo se escreve:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{(1-X).k}{(1-X)+Z.(X+N)}$$
 (3)

onde N é a razão molar de estireno/etil-benzeno na carga e X é a conversão de etil-benzeno a estireno.

Para o caso de baixas conversões (velocidade inicial), a integração da equação acima e a expansão do termo logarítmico numa série truncada resultam na relação:

$$k = \frac{X + Z \cdot X \cdot N}{W}$$
(4)

Os experimentos feitos sem estireno na carga (N=O) permitiram calcular a constante k para várias temperaturas, ajustando-se à lei de Arrhenius. A constante z foi obtida pela seguinte modificação da equação (2):

$$\frac{k}{r} = \frac{z}{x_{\rm F}} + (1-z) \tag{5}$$

onde x_F é a fração molar de etil-benzeno na carga.

Na interpretação dos resultados do reator integrai, a reação inversa foi considerada (segunda ordem) pois os níveis de conversão são elevados. A taxa de formação de aromáticos também foi considerada, particularmente para níveis térmicos mais aitos. O modelo empregado foi o seguinte:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{k \cdot (P_E - P_S \cdot P_H / K)}{P_E + z \cdot P_S}$$
(6)

$$\frac{d(Y+Z)}{dW} = \frac{k' \cdot P_E}{P_F + Z \cdot P_S}$$
(7)

Para integração do modelo acima foi utilizada a constante de equilíbrio K prevista pela Termodinâmica. Observa-se que a forma da equação (7) é semelhante à da equação (2), ou seja, vale o mecanismo de adsorção para a formação de aromáticos.

Para a maior parte dos dados experimentais dos autores foi suficiente integrar apenas a equação (6), devido à baixa taxa de formação de aromáticos para temperaturas mais baixas. Desse modo, se obtém a constante k.

Para os casos de temperaturas e pressões mais elevadas foi considerado o modeio completo, permitindo-se avaliar k' e convalidar o valor constante k pelo aumento estatístico da quantidade de dados analisados. Além disso, neste caso foi possível comprovar a pequena influência da pressão parcial pela inclusão da constante b_F nos denominadores dos termos de adsorção. O modelo cinético proposto mostrou-se satisfatório para interpretar os dados cinéticos de desidrogenação de etil-benzeno a estireno. Os autores comentam que maior quantidade de dados seria necessária para melhor ajuste da equação (6), particularmente para investigação da influência da temperatura. Com um ajuste mais rigoroso, as equações podem ser empregadas para projeto ou análise de reatores.

A cinética da formação de aromáticos foi melhor examinada por Wenner e Dybdai, conforme se discute a seguir.

2.2.2- Modelo com cinética simples

Wenner e Dybdal levantaram dados para sistemas com e sem a injeção de vapor de diluição, interpretando a taxa da reação em equilíbrio sob o ponto de vista de afastamento do equilíbrio termodinâmico.

Ao contrário do modelo de Carra e Forni, que considera a conversão a aromáticos de maneira global, o balanço de massa para o reator foi escrito mediante três expressões:

$$\frac{dX}{dM} = k_1 \cdot (P_E - P_S \cdot P_H / K)$$
(8)

$$\frac{dZ}{dW} = k_3 \cdot P_E \cdot P_H$$
(10)

Com dados obtidos para reatores experimentais isotérmicos de laboratório, foi feito ajuste das constantes $k_1 = k_1(T)$, $k_2 = k_2(T)$ e $k_3 = k_3(T)$ mediante método integrai de análise.

Para essa análise, foram utilizados os conceitos de conversão e seletividade. A conversão a estireno (X), benzeno (Y) ou tolueno (Z) refere-se à produção de cada um desses compostos em relação à carga de etil-benzeno. A seletividade a estireno (Y') refere-se à produção desse componente em relação ao etil-benzeno convertido.

Matematicamente, esses conceitos estão relacionados pela expressão:

$$Y' = \frac{X}{X+Y+Z}$$
(11)

Desconsiderando-se a influência do hidrogênio na reação de formação de tolueno, as frações molares de etil-benzeno, estireno e hidrogênio podem ser escritas como:

$$x_{E} = \frac{1 - X - Y - Z}{1 + X + Y + Z} = \frac{Y' - X}{Y' + X}$$
 e $x_{S} = x_{H} = \frac{X}{1 + X + Y + Z} = \frac{Y' \cdot X}{Y' + X}$ (12)

incluindo as expressões acima nas equações (8) a (10) para cáiculo das pressões parciais e integrando-as ao longo do reator, os autores ajustaram a lei de Arrhenius para as constantes cinéticas do modelo.

2.2.3- Modificações dos modelos anteriores

A- modelo de Sheel e Crowe

O modelo de Sheel e Growe também emprega uma cinética simples. A reação principal, desidrogenação do etil-benzeno, é considerada com tendência ao equilíbrio; não é utilizado mecanismo de adsorção, sendo a taxa da reação considerada proporcional ao afastamento do equilíbrio termodinâmico.

As constantes cinéticas de todas as reações foram reajustadas inteiramente com dados de desempenho de planta industrial, também para o catalisador Sheii 105. A cinética proposta pelos autores é a seguinte:

reação	equação de taxa	
1	$r_{1} = k_{1} \cdot (P_{E} - P_{S} \cdot P_{H} / K_{p})$	(13)
2	r2= k2.PE	(14)
З	r ₃ = k ₃ .P _E .P _H	(15)
4	r4= K4.PA.PETL	(18)
5	5= K5.PA.PMET	(17)
6	6= K6+9-PA-PCO-	(18)

Nesse modelo, P_i refere-se à pressão parcial dos diversos componentes: etil-benzeno (P_E), estireno (P_S), hidrogênio (P_H), água (P_A), etileno (P_{ETL}), metano (P_{MET}) e monóxido de carbono (P_{CO}); P refere-se à pressão total no sistema e T à temperatura absoluta.

A cinética foi empregada no modelo do reator, tendo-se ajustado as constantes k_i a dados experimentais de planta industriai para o modelo de Arrhenius:

$$k_{i} = exp(F_{i} - E_{i}/(RT))$$
 (19)

As energias de ativação foram arbitradas conforme valores publicados em literatura, tendo-se aplicado método de otimização para pesquisa das constantes pré-exponenciais. Os resultados reportados por Sheel e Growe foram os seguintes:

reação	E (cal/gmol)	.
1	21708	0.4071
2	49675	13.2392
3	21857	0.2961
4	24838	-0.0724
5	15697	-2.9344
6	17585	21.2402

onde k_i é dado em kgmol/kg-catalisador/seg.

Esses dados foram utilizadados por Hosten e Emig [8] para modelagem do reator em trabalho de aplicação da técnica estatística de delineamento de experimentos aplicada à pesquisa de parâmetros de equações diferenciais.

Froment [9] confirmou esses valores para efeito de projeto e análise do reator de desidrogenação de etil-benzeno; Clough e Ramirez [10,11] os utilizaram para modelagem de reatores e projeto de filtros digitais para a área de automação.

Para a constante K_p, foi utilizado o valor médio 0.4, independente da temperatura, com o qual os autores fizeram o ajuste experimental das constantes cinéticas.

B- modelo de Sheppard e Maler

A principal diferença entre as duas classes de modelos discutidos acima se traduz por um termo no denominador da expressão de taxa, resultante da análise do fenômeno de adsorção no primeiro caso e inexistente no segundo. Trata-se de um termo inibidor da taxa de reação.

Lebedev [3] conclulu que o termo de inibição depende do valor da pressão parcial de estireno ao quadrado, tendo proposto a seguinte expressão para a taxa da primeira reação:

$$r = k_1 \cdot \frac{(P_E - P_S \cdot P_H / K)}{(1 + z \cdot P_S)^2}$$
(20)

Sheppard e Maier [2] procuraram conciliar essa proposta para a taxa de reação com a verificação de Carra e Forni sobre a independência da taxa inicial em relação à pressão de etil-benzeno. Os autores propuseram então a seguinte equação de taxa:

$$r = k_{1} \cdot \frac{(P_{E} - P_{S} \cdot P_{H} / K)}{P_{E} + (z \cdot P_{S})^{2}}$$
(21)

Para a formação de aromáticos, tanto Lebedev quanto Sheppard propuseram mecanismos simples:

$$r(benzeno) = k_2 P_E$$
(22)
r(tolueno) = k_3 P_E (23)

O trabalho de Sheppard consistiu numa revisão de todos os modelos anteriores, tendo sido feito ajuste das constantes a dados experimentais do catalisador Sheil 105 fornecidos pelo fabricante do catalisador.

Para as reações de desiocamento de gases com vapor d'água foram utilizados dados publicados por Akers e Gamp [6] e Moe [7], de modo semelhante ao modelo de Sheel e Growe. As constantes cinéticas das três primeiras reações foram ajustadas aos dados, posteriormente tendo-se feito ajuste da iei de Arrhenius a cada uma delas.

Os dados publicados por Sheppard e Maier foram, então:

r

eação	E _i (cal/gmol)	Fi
1	65900	29.911
2	87400	39.711
3	74900	31.711

Uma análise estatística do ajuste revelou que o modelo de Sheppard melhor reproduziu os dados experimentais utilizados. Isso motivou os autores a empregar seu modelo para ajuste de dados de desempenho do catalisador Shell 015, de maior seletividade a estireno. Para os dois catalisadores utilizou-se z=100.

Numa segunda etapa, o novo modelo foi empregado para simular reatores industriais. Os autores comentam que a conversão prevista pelo modelo foi muito elevada, apesar da boa previsão quanto à seletividade a estireno. Uma explicação para esse resultado está na desativação do catalisador industriai por migração do potássio de sua estrutura.

2.3.1- Balanços materiais

Um balanço de massa por componente implica em integração de dez equações diferenciais para o sistema em questão. Entretanto, pode-se fazer o balanço de massa por reação, baseando-se no conceito de conversão de componentes chaves.

As três primeiras reações envolvem o etil-benzeno como reagente; as três últimas envolvem o vapor d'água. Esses dois componentes foram, então, selecionados para organizar os seguintes balanços materiais:

$$F_{E} \cdot \frac{dX}{dz} = r_{j} \cdot A \cdot \rho_{b} \text{ para reações } j=1,2,3$$
(24)
$$F_{A} \cdot \frac{dX}{dz} = r_{j} \cdot A \cdot \rho_{b} \text{ para reações } j=4,5,6$$
(25)

onde F_E e F_A são as vazões de etil-benzeno e vapor d'água na entrada do reator e X_j é a fração desses compostos convertida na reação j.

Uma análise estequiométrica do sistema de reações permite transformar as vazões dos componentes chaves na entrada do reator em vazões molares de cada composto para diversos níveis de conversão:

F ₁ =	$F_{E} \cdot (1 - X_{1} - X_{2} - X_{3})$	etii-benzeno	(26)
F ₂ =	F _E .X ₁	estireno	(27)
F ₃ =	$F_{E}(x_{1}-x_{3})+F_{A}(2.x_{4}+3.x_{5}+x_{6})$	hidrogênio	(58)
F ₄ =	F _E .X ₂	benzeno	(29)
F ₅ =	F _E .X ₂ -F _A .X ₄ /2	etileno	(30)
F ₆ =	F _E .X ₃	tolueno	(31)
F ₇ =	F _E .X ₃ -F _A .X ₅	metano	(32)
F ₈ =	$F_{A}.(1-X_{4}-X_{5}-X_{8})$	água	(33)

Fg= F,	A.(X4+X5-X8)	monóxido	de	carbono	(34)
F ₁₀ = 1	F _A .X ₈	dióxido	de (carbono	(35)

Com os dados de vazão molar, calculam-se as pressões parciais de cada componente para utilização na equação da taxa.

O reator foi considerado em estado pseudo-estacionário, ou seja, a atividade do catalisador foi considerada constante para tempos relativamente grandes em comparação com o tempo de residência do fluido no equipamento.

Apenas uma coordenada espacial foi utilizada no modelo, ou seja, trata-se de um modelo unidimensional, não se considerando efeitos radiais. Além disso, não se incluiu qualquer termo de difusão axial.

Finalmente, as equações mostram que o modelo do reator é do tipo pseudo-homogêneo, onde o termo ρ_b é a densidade média do leito catalítico (massa de catalisador por unidade de volume do reator). Conforme discutido por Hill [12], esse tipo de modelo considera que a reação ocorra em todo o volume de reação e não somente na superfície catalítica.

As constantes cinéticas do reator foram ajustadas por Sheel e Crowe para dados experimentais com um modelo de reator com todas as hipóteses simplificadoras mencionadas.

2.3.2- Balanço de energia

Como consequência também das hipóteses assumidas para o modelo do reator, o balanço de energia se reduz à equação:

$$\sum_{i=1}^{n} F_{j} \cdot G_{pj} \cdot \frac{dT}{dz} = -F_{E} \cdot \sum_{i=1}^{3} DH_{j} \cdot \frac{dX_{j}}{dz} - F_{A} \cdot \sum_{i=1}^{6} DH_{j} \cdot \frac{dX_{j}}{dz}$$
(36)

Zhorov [13]. Para o calor específico são reportados os coeficientes de polinômios de grau três; para as entalplas de reação foram ajustados polinômios semelhantes. Os dados são os seguintes:

Tabela 1- calores específicos estado gasoso (cal/gmol/K):

componente	С _{рА}	С _{рВ}	C _{PC}	C _{pD}
etii-benzeno estireno hidrogênio benzeno etiieno toiueno metano vapor água CO	-10.466 - 6.620 -10.574 -10.596 0.821 5.909 7.892 7.352 4.727	1.698E-1 1.469E-1 1.255E-1 1.449E-1 3.777E-2 4.726E-3 -7.162E-4 -2.977E-3 1.753E-2	-1.159E-4 -9.609E-5 -9.054E-5 -9.844E-5 -2.044E-5 1.603E-5 4.397E-6 6.522E-6 -1.339E-5	3.152E-8 2.372E-8 2.574E-8 2.538E-8 4.412E-8 -9.295E-8 -1.725E-9 -2.970E-9 4.104E-9
60 ₂	0.4/5	2.2922-3	-3.4/02-0	1.3316-3

para a expressão: $C_p = C_{pA} + C_{pB} \cdot T + C_{pC} \cdot T^2 + C_{pD} \cdot T^3$ (37) com [T]=K.

Tabela 2- entalpias	de reação	(cal/gmol):
---------------------	-----------	-------------

reação	DHA	DHB	рн _с	он _D
1	25939.84	9.076	-6.612E-3	1.4765-6
2	25314.82	0.154	-1.947E-3	5.571E-7
3	-11473.04	-5.563	6.471E-4	1.054E-6
4	22109.13	12.686	-9.423E-3	2.495E-6
5	45011.09	16.931	-9,482E-3	1.408E-6
6	- 9783.09	-1.575	5.389E-3	-2.343E-6
German and Station of Sound Stationers		generalisen en e		

para a expressão: DH= DH_A+ DH_B.T+ DH_C.T²+ DH_D.T³ (38) com [T]=K.

2.3.3- Perda de carga

A perda de carga ao longo do reator foi calculada através da equação de Ergun. A base para essa aplicação é o conceito de raio hidráulico para leitos com enchimento: essa metodologia é válida para os casos em que as partículas do recheio são aproximadamente esféricas, com porosidades de leito entre 0.3 e 0.6. Para um leito de reator catalítico, o raio hidráulico pode ser definido por:

r_H= <u>volume de vazios no leito</u> área superficial do recheio

introduzindo a porosidade do leito (e) e o diâmetro equivaiente da partícula (d_o), o raio hidráulico será dado por:

$$r_{\rm H}^{=} \frac{e}{1-e} \cdot d_{\rm p} \tag{39}$$

Em conformidade com o uso de raio hidráulico, o adimensional de fluxo se escreve:

$$Re = \frac{r_{H} \cdot u_{D} \cdot p}{\mu}$$
(40)

onde u_b é a velocidade intersticial do fluxo de gases, relacionada à velocidade superficial através da porosidade do leito.

Ergun relacionou o número de Reynolds com um fator de atrito para o leito de partículas:

$$f_p = 1.75 + 150/Re$$
 (41)

e o fator assim calculado é empregado na equação de perda de carga do reator:

$$\frac{dP}{dz} = \frac{f_p \cdot u_b}{e \cdot d_p} \frac{2 \cdot (1 - e) \cdot \rho}{e \cdot d_p}$$
(42)

O catalisador tem 5 mm de diâmetro, a porosidade do leito é iguai a 0.455 e a densidade do leito vale 1.3 g/cm³.

2.3.4- Resolução das equações

As expressões (24), (25), (38) e (42) formam um conjunto de equações diferenciais com condições iniciais correspondentes às conversões, temperatura e pressão na entrada do reator. O sistema de equações só permite solução numérica, sendo não rígido, o que possibilita sua solução através de métodos Runge-Kutta (diretos).

Para o sistema em questão, aplicou-se o método Runge-Kutta-Gili descrito em Carnahan [14]. Para solucionar a equação:

divide-se o intervalo da variável z em passos de tamanho h, aplicando-se, passo a passo, a expressão recursiva:

$$com k_1 = f(z_m, y_m) \tag{45}$$

$$k_2 = f(z_m + h/2, y_m + h.k_1/2)$$
 (46)

$$k_{4} = f(z_{m}+h, y_{m}-0.7071068h, k_{2}+1.7071068h, k_{3})$$
 (48)

No programa elaborado foi implementado recurso de divisão do passo de integração. Divide-se o passo até que seja atingida uma precisão especificada para integração.

Também se aplicou recurso de aceleração. Uma vez dividido, o passo pode ser aumentado até seu tamanho original.

Mediante conjugação dos dois recursos, o programa permite aceleração ou desaceleração para ajuste de precisão para diferentes regiões do intervalo de integração.

A precisão de integração com dois tamanhos de passo foi caiculada mediante critério proposto por Raiston [15]:

$$e = \frac{dy_{m}}{dz} (49)$$

onde: y_{m+1} - valor calculado com passo de tamanho h y'_{m+1} - valor calculado com passo de tamanho h/2

O limite de redução de tamanho do passo foi arbitrariamente adotado como sendo 2¹⁰, uma vez que o método permite também especificação do valor inicial desse parâmetro de integração.

3.1- Simulador de processos

Os simuladores de processo têm se mostrado úteis na engenharia de plantas químicas, uma vez que permitem calcular diversos esquemas operacionais alternativos para as unidades. Muitas vezes as informações obtidas com os simuladores não podem ser obtidas na própria planta por limitações da instrumentação de controle.

Por fornecerem uma base de comparação do desempenho real da planta contra o desejável, os simuladores permitem efetuar diagnósticos relativos a eficiência dos equipamentos, eficácia da instrumentação e outros tipos de problemas operacionais.

Quando combinados com programas otimizadores, os simuladores possibilitam a otimização das plantas. Diferentes funções objetivos podem ser investigadas, incluindo máxima produção, máximo iucro ou mínimo custo de produção. Desse modo, o ponto operacional ótimo das plantas pode ser identificado para cenários econômicos diferentes, o que representa enorme potencial de ganho por aumento de receita e/ou diminuição de custos.

Multas vezes os simuladores são combinados com programas de controle avançado por computador, o que acelera os benefícios por otimização. Em outros casos, os simuladores são empregados para identificar gargalos operacionais, auxiliando no projeto de eliminação destes últimos.

Quando forem disponíveis modelos cinéticos de reatores, os simuladores permitem calcular novos ajustes das plantas para diferentes catalisadores: desempenho de diversas formulações, escoiha do nívei de reposição ou identificação das taxas de desativacão do catalisador.
Para o caso deste estudo, o modelo do reator descrito acima foi resolvido com programa escrito em FORTRAN. Para modelar o restante da planta de estireno foi empregado o simulador de processos HYSIM.

Resultou um modelo completo da seção de desidrogenação de etil-benzeno. A influência de temperaturas, pressões e refluxos nas colunas de destilação pode ser facilmente examinada, quantificando-se os níveis de recuperação de produtos, a quantidade de reagentes reciciados, a geração de utilidades e o consumo energético da planta.

Para efeito do objetivo de otimização, a inclusão da planta equivale a se fazer otimização do sistema completo, incluindo a influência do reator e da seção de recuperação de produtos na determinação do ponto ótimo.

Dessa maneira, a otimização matemática se aproxima da otimização estatística aplicada a plantas existentes via testes de corrida ou operações evolutivas.

O recurso tradicional da indústria do estireno para operação das plantas basela-se em argumentação termodinâmica: faz-se análise da única reação de equilíbrio do sistema.

Mediante o desenvolvimento dos modelos cinéticos, foi possível identificar um ponto operacional ótimo, compromisso entre a velocidade da reação e a conversão de equilíbrio.

Com a inclusão do resto da planta, todas as variáveis operacionais passam a influenciar independentemente os objetivos de otimização.

3.2- Análise termodinâmica

As análises termodinâmicas referem-se à reação principal, de desidrogenação do etil-benzeno. líbrio fornece:

 $C_{\rm B}H_{\rm S}CH_{\rm 2}CH_{\rm 3} + H_{\rm 2}O = C_{\rm B}H_{\rm 5}CH_{\rm 2}CH_{\rm 2} + H_{\rm 2} + H_{\rm 2}O$ moles equilíbrio n-x.n n.D x.n x.n n.D pressão equilíbrio p_t.n.(1-x) p_t.n.D p_t.n.x p_t.n.x p_t.n.D com esses dados, a pressão total no equilíbrio fica:

$$p_{+} = p_{+}.n.(1+x+D) - n = 1/(1+x+D)$$

e a constante de equilíbrio pode ser escrita:

$$K_p = p_{STY}.p_{H2}/p_{EB} = (p_t.n.x)^2/(p_t.n.(1-x)) = p_t.n.x^2/(1-x)$$

$$K_{p} = \frac{x^{2} p_{t}}{(1-x) \cdot (1+x+D)}$$
(50)

Esta equação fornece a conversão de equilíbrio para a reação principal. A constante de equilíbrio é calculada com as energias livres de gases ideais: $\Delta G^0 = -R.T.in(K_p)$ (51) onde D é a razão molar de diluição (moles de vapor de diluição/ moles de etil-benzeno na carga).

O gráfico seguinte mostra a influência da temperatura, pressão total e razão de diluição na conversão de equilíbrio:



Gráfico:1: Conversão Termodinâmica do Etil-Benzeno.

Para condições normais de operação, a conversão de equilíbrio é bem inferior a 100%: nos reatores comerciais, raramente se excede 85% de conversão.

A otimização pode ser feita estimando-se as conversões com o gráfico acima. A temperatura máxima fica limitada pela ocorrência de craqueamento térmico na entrada do reator; a redução de pressão e o aumento do vapor de injeção ficam limitados pela ocorrência de reações laterais.

Este é um recurso aproximado para otimização, de resultados grosseiros quando comparado ao modelo completo da planta como desenvolvido neste trabalho.

3.3-Modelo completo

3.3.1- Fracionadora principal

Inicialmente se fez uma análise separada da fracionadora principal de estireno, por ser o equipamento mais importante da seção de recuperação de produtos.

A análise feita se baseia no fracionamento de misturas binárias. O efluente do reator foi considerado como mistura de etilbenzeno e estireno.

Trata-se de dois compostos quimicamente semelhantes, motivo pelo qual o equilíbrio líquido-vapor envolvendo-os pode ser analisado através de volatilidade relativa constante. Dados de pressão de vapor disponíveis no manual de Perry [17] foram utilizados para estimar volatilidade a=1.26.

A carga da torre consiste numa mistura de líquido e vapor e pode-se determinar as condições do prato de carga mediante resoiução simultânea da linha q e da curva de equilíbrio, conforme descrito por Bennett e Myers [18]:

$$y = \underbrace{a.x}{1+(a-1).x}$$
 curva de equilíbrio (52)
y = (1-b).x+ b.z linha q (53)

onde x,y são composições da fase iíquido e vapor do componente mais volátil, a é a volatilidade relativa, b a fração vaporizada da carga e z a composição giobal da carga da torre.

Localizada a condição do prato de carga, aplicou-se a hipótese de vazões molares constantes ao longo da torre, resolvendose numericamente o método gráfico clássico de McCabe-Thiele. Os resultados foram os seguintes:

pratos	x(etil-benzeno no topo)	x(estireno no fundo)		
10	0.775	0.697		
20	0.906	0.866		
30	0.964	0.948		
40	0.987	0.981		
50	0.998	0.997		
60	0.999	0.999		

Também foi feita análise de Fenske-Underwood [19] para o sistema, tendo-se calculado necessidade de 70 estágios teóricos para especificação de pureza de 99% em cada corrente.

Devido à facilidade de o estireno polimerizar-se, essas colunas operam com vácuo de cerca de 4D mmHg.

Em razão das análises simplificadas feitas para o sistema etil-benzeno/estireno e dispondo-se de alguns dados operacionais típicos, a fracionadora principal foi especificada com as seguintes características:

1- 60 estágios teóricos;
2- alimentação no estágio número 30;
3- pressão operacional de 40 mmHg;
4- razão de refluxo de topo igual a 10;
5- alívio de 1.5% molar de gases no vaso de topo;
6- índice de recuperação de 99% de estireno.

Para a recuperadora de etil-benzeno não reagido e para a fracionadora de aromáticos também foi feita a análise pelo método de Fenske-Underwood. Com base nessa análise e também em dados operacionais típicos, as duas colunas foram especificadas do seguinte modo:

a- recuperadora de etil-benzeno:

1- 20 estágios teóricos;

2- alimentação no estágio número 10;

3- pressão operacional de 150 mmHg;

4- razão de refluxo de topo igual a 15;

5- índice de recuperação de etil-benzeno mais estireno de 99% na corrente de fundo.

b- fracionadora de aromáticos:

1- 15 estágios teóricos;
2- alimentação no estágio número 7;
3- pressão operacional de 150 mmHg;
4- razão de refluxo de topo igual a 4;
5- alívio de 0.3% molar de gases no vaso de topo;
6- especificação de fração molar de benzeno na corrente de topo igual a 0.99.

A torre de purificação de estireno não foi incluida na simulação porque os modelos cinéticos de desidrogenação de etil-benzeno não incluem a formação de resíduo. Isso envolve o desenvolvimento de um novo sistema de reações, com sua respectiva cinética, envolvendo reações laterais de formação de hidrocarbonetos pollaromáticos.

Assim, na análise de otimização, o resíduo foi considerado equivalente ao teor de etil-benzeno não recuperado da corrente de estireno, sendo valorizado como óleo combustívei.

3.4- Configuração gerai

A carga do reator é uma corrente do HYSIM resultante da mistura de corrente de etil-benzeno e de vapor de diluição. Através da operação USEROP.HCO do simulador, essa corrente é exportada para o programa FORTRAN, executando-se, então, os cálculos do reator. A saída do reator volta para o caso HYSIM através também do gerenciamento da operação de calculadora USEROP.HCO.

A corrente de saída do reator é então resfriada em operação de geração de vapor (caldeira) e em cooler com água de refrigeração, seguindo para o sistema das três colunas descritas acima.

O vapor gerado na caldeira se destina em parte para diluição da carga do reator e o restante é considerado como corrente de energia para operação das colunas.

O gás gerado no reator é retirado do vaso de topo da préfracionadora e enviado para estação de compressão, sendo valorizado como corrente de potencial energético.

38

CAPITULO IV - OTIMIZAÇÃO

OTIMIZAÇÃO DE PLANTAS EM ENGENHARIA QUÍMICA

4.1- Modelagem de sistemas

Uma planta química é um sistema caracterizado por diversas variáveis de entrada e de saida. Os vários equipamentos ou partes da planta podem ser vistos como subsistemas com suas variáveis próprias.

Para se fazer a otimização da planta, o comportamento da mesma deve ser perfeitamente conhecido em termos das variáveis de saída para dadas condições de entrada. O levantamento dessa correlação é o objetivo dos trabalhos de modelagem em engenharia química.

A otimização é uma etapa posterior e importante tanto no projeto quanto na operação das plantas químicas. O procedimento de otimização envolve o prévio desenvolvimento de um modelo apropriado do sistema, obtenção das soluções do modelo, escolha de um critério de objetivo adequado para a planta e aplicação de uma das técnicas de determinação do ótimo disponíveis.

Os modelos podem ser de dois tipos principais: analíticos ou sistêmicos. Muito mais que uma definição precisa, essa classificação revela o tipo de técnica de modelagem empregada na construção dos mesmos.

Os modelos analíticos são modelos matemáticos. Nesse caso, aplicam-se princípios de conservação (massa, energia e momento) e também se empregam alguns mecanismos do sistema. Disso resulta um conjunto de equações matemáticas com a propriedade de permitir uma previsão das saídas do sistema para dado conjunto especificado de entradas. As equações de sistemas modelados analíticamente podem ser empregadas em otimização das duas maneiras descritas a seguir.

De acordo com uma primeira metodologia, o modelo matemático pode ser simplificado. Gomo resultado, resta um modelo analítico ao qual podem ser aplicadas as técnicas clássicas de otimização matemática. Geralmente, essas técnicas implicam em utilização de diferenciação matemática das equações, uma vez que os métodos analíticos se baselam na identificação de ponto onde derivadas sejam nuias.

Conforme uma segunda metodologia, os modelos analíticos podem ser convertidos em modelos sistêmicos. Quando o modelo analítico é muito complexo ou não puder ser simplificado com base em argumentações físicas ou matemáticas, o modelo é resolvido numericamente, sendo utilizado na geração de saídas conforme tratamento da teoria dos sistemas. A solução numérica é geralmente implementada pelo uso de computadores, e o otimizador deve ser tal que trabalhe com as resoluções numéricas de modo semelhante ao aplicado para modelos sistêmicos discutidos a seguir.

Os modelos inteiramente sistêmicos são típicos de sistemas reals já existentes. Nesse caso, as saídas são medidas para um dado conjunto de entradas. Isso implica em experimentação com o sistema.

Na maioria das vezes, é feita uma seleção dos resultados significativos para otimização, ou seja, se faz uma triagem seletiva dos valores de variáveis importantes para a pesquisa do ótimo. Essas saídas medidas são a base para otimização do sistema, sendo que o otimizador deve ter uma lógica que necessite apenas desses valores passíveis de serem obtidos.

Mesmo no caso de modelagem sistêmica, pode-se aplicar a metodologia de otimização analítica. Nesse caso, havendo quantidade dados, gerando uma expressão matemática válida para faixas de valores das variáveis. O modelo analítico obtido desse modo é equivalente ao obtido por meio de modelos de mecanismos, podendo ser otimizado diretamente de modo inteiramente análogo ao que se emprega na otimização analítica.

O esquema abaixo mostra a interrelação entre os dois tipos de abordagem de modelagem de sistemas:



4.2- Pesquisa do ótimo

Os métodos de otimização analíticos foram desenvolvidos para o cálculo direto do ponto ótimo. Esses métodos se aplicam a função objetivo associada a um modelo matemático do sistema: fala-se em cálculo do ótimo porque se obtêm diretamente as variáveis otimizadas.

Na maioria dos casos práticos esses métodos não podem ser aplicados devido à complexidade matemática dos modelos disponíveis: além disso, modelos experimentais inteiramente sistêmicos não podem ser analisados dessa maneira.

Métodos numéricos de otimização foram desenvolvidos para se pesquisar o ponto ótimo. Os métodos numéricos de pesquisa do ótimo consistem em se fazer uma investigação sequenciai, ou seja, calculam-se sucessivamente valores novos da função objetivo para novos valores das variáveis a serem otimizadas, comparando-se com valores antigos já estimados.

Com esse procedimento básico de todos os métodos numéricos, a diferença entre um método e outro consistirá na maneira como se escolham os pontos de pesquisa sucessivos. Um caso extremo é o da otimização por tentativas, em que os pontos de pesquisa são selecionados de modo arbitrário, aleatória ou intuitivamente.

Numa metodologia mais eficiente, há uma lógica na escolha de um novo ponto onde avallar a função objetivo. O sucesso dessa lógica é de fundamental importância na otimização. É comum se referir a essa lógica como estratégia de pesquisa.

Geralmente, um ponto inicial é escolhido de modo mais ou menos arbitrário e algumas tentativas exploratórias são feitas na vizinhança desse ponto base. Essas tentativas iniciais revelam o comportamento da função objetivo nas proximidades do ponto, norteando a escolha de direções de pesquisa apropriadas.

Percebe-se que a escolha da direção de movimento é item importante da estratégia de pesquisa. Se a pesquisa exploratória for restrita a apenas algumas direções, acaba-se pesquisando a melhor direção dentro dessas restrições (normalmente isso se refere aos eixos de coordenadas). Se a pesquisa exploratória for inteiramente livre, pode-se determinar a direção do gradiente para implementar a estratégia.

Um segundo item importante é o tamanho do passo a ser dado na direção escolhida. É aqui que se verificará melhora na função objetivo, uma vez que a escolha da direção apenas prepara o caminho para a movimentação por uma estratégia de pesquisa. Escolhida a direção de movimento, o passo pode ser único ou podem ser tentados diversos tamanhos de passo, testando-se a função objetivo diversas vezes para a mesma direção escolhida. O movimento nessa direção é inteiramente explorado, movendo-se sempre que a função objetivo revelar melhora até esgotar inteiramente todas as possibilidades.

Usando o ponto final pesquisado como novo ponto base, o cicio de exploração é repetido, ou seja, escolhe-se nova direção e novos passos, executando-se o procedimento tantas vezes quantas forem necessárias. A cada vez que se repete a pesquisa exploratória, o valor da função objetivo deve melhorar ou, na pior das hipóteses, manter-se constante.

A movimentação vai se repetindo até chegar-se a um ponto em que as variações começam a ser pequenas. A pesquisa rumo ao ótimo continua com um tamanho de passo reduzido, terminando quando forem atingidas precisões pré-definidas para variação do tamanho de passo ou da função objetivo.

Restrições são facilmente incorporadas a uma pesquisa de ótimo, bastando criar procedimentos especiais de cálculo que garantam operação apenas na região válida para os parâmetros.

Evidentemente, não há inteira garantia de determinação de ótimo global, havendo necessidade de implementar cálculos adicionais para identificação do comportamento local/global do ponto pesquisado.

Um aspecto importante é a grande multiplicidade de métodos que se enquadram no esquema geral descrito. Várias são as medidas de eficiência propostas para comparação dos métodos. Conclusões gerals são multo difíceis de serem obtidas, sendo necessário aplicar um método adequado para o caso particular em questão; o que se pode afirmar de modo geral é que sempre se recal num proplema de escolha eficiente de direção e distância de movimento que compõem a estratégia de pesquisa.

Em todos os casos, os procedimentos dependem multo mais de criatividade aplicada a cada caso do que de uma técnica universal perfeitamente consolidada.

4.3- Pesquisa do ótimo sem restrições

No caso em que a função objetivo e as variáveis do sistema não são acompanhadas de restrições, dois tipos básicos de métodos de pesquisa são utilizados: os que utilizam apenas avaliação da função objetivo e os que necessitam dessa avaliação e do cálculo de derivadas. Os métodos do primeiro tipo são ditos diretos e os do segundo são do tipo gradiente.

4.3.1- Métodos diretos

Os métodos diretos exigem apenas a avaliação da função objetivo em determinados pontos de pesquisa. Por não necessitar das derivadas, estes métodos consomem menos tempo de cálculo a cada etapa da pesquisa.

Entretanto, a eficiência dos métodos diretos pode ficar prejudicada em relação aos métodos gradiente porque, ao contrário dos últimos, nos métodos diretos não se pesquisa a cada ponto a direção ótima a ser seguida.

A direção de pesquisa varia de um para outro método direto, havendo casos em que se segue a direção dos eixos de coordenadas e outros em que a direção de pesquisa é determinada pela geometria dos pontos já pesquisados anteriormente.

Também o tamanho do passo é sujeito a escolhas diferenciadas de um para outro método direto. Variações extremas típicas vão desde a definição de um tamanho de passo constante até a impiementação de pesquisa unidimensional na direção escolhida. us metodos diretos podem ser acelerados atravês de regras modificadoras da direção e tamanho de passo.

Dentre os métodos diretos mais comuns, discutiremos o de pesquisa paralela aos eixos coordenados, o de pesquisa direta com aceleração e o de pesquisa através de elementos geométricos especiais.

4.3.2- Pesquisa paralela aos eixos coordenados

Os métodos diretos de pesquisa mais simples são aqueles em que apenas uma variável por vez é modificada. De um sistema com n variávels, mantendo-se n-1 delas constantes com o valor assumido no ponto base e alterando-se a única restante, pode-se aplicar qualquer técnica de pesquisa para otimização de funções de uma única variável, já que se recal num caso de pesquisa em uma única direção.

Quando se chega ao ótimo relativo a essa variável, atendendo à precisão estabelecida para o problema, um novo ponto base é definido pela alteração dessa única coordenada. A pesquisa continua para outra variável do sistema.

Quando todas as n variáveis tiverem sido variadas desse modo, um primeiro cicio estará completo e o processo inteiro de pesquisa sequencial deve ser repetido. O cálculo finaliza quando não se verificar melhora na função objetivo durante vários cicios de cálculo.

A direção de pesquisa deste método sempre é paralela a um dos eixos coordenados, sendo que o tamanho do passo depende do critério para aceitação do ótimo. A cada otimização unidimensional de cada cicio não é importante encontrar o ótimo com precisão muito restrita, uma vez que é mais rápido trabalhar com aproximações que a cada passo aceierem a convergência para uma região mais próxima do ótimo final; nas imediações deste último é que se torna importante considerar melhor o problema de precisão.

O método pode falhar em casos de funções mai conformadas como a da ilustração seguinte:

FIGURA 3 — Falha com pesquisa paralela aos elxos coordenados por mai conformação geométrica. da função objetivo.



Verifica-se que a pesquisa do ótimo tanto ao longo da linha AB quanto ao longo da linha DE determina C como sendo 0 ponto procurado. Assim, a procura é interrompida num ponto localizado sobre um lugar geométrico de ótimos locais, embora não se tenna identificado o ótimo da função sendo pesquisada. Esse exemplo simples ilustra um caso em que o método faiha devido a uma mal conformação geométrica da função comparativamente ao tamanho d o passo de pesquisa.

O método é, além disso, lento para casos em que as linhas de cota constante da função são alongadas e não paralelas a qualquer eixo coordenado.

4.3.3- Pesquisa direta com aceleração

Métodos com aceleração baselam-se sempre no sucesso dos passos anteriores na pesquisa de pontos otimizados. A aceleração pode ser implementada tanto em métodos diretos quanto nos métodos de gradiente. O método mais conhecido dessa classe é o método de Hooke-Jeeves. O método foi desenvolvido para aplicação aos casos em que a pesquisa paralela aos eixos coordenados descrita anteriormente é mais difícii. Basela-se em pesquisas locais paralelas aos eixos coordenados a distâncias d fixas a partir de um ponto base. Um passo maior de pesquisa é então experimentado, calculando-se a função objetivo a uma distância s, desde o ponto base, maior que aquela obtida pela pesquisa local com tamanho d. Caso a pesquisa acelerada seja bem sucedida, aplica-se o tamanho de passo maior para movimentação em busca do ótimo. Caso a função objetivo não tenha melhorado procede-se a redução do tamanho do passo.

inicialmente, escolhe-se um ponto base $\overline{x_0}(k)$ com coordenadas $x_1(k)$, $x_2(k)$... $x_n(k)$. Em seguida, faz-se a pesquisa paralela na variável x_1 nos pontos x_1 -d e x_1 +d, mantendo o valor das demais variávels x_j ; essa pesquisa identifica um ponto intermediário $\overline{x_1}(k)$ relativo a $\overline{x_0}(k)$, consequência da alteração da primeira variável. Faz-se, identicamente, a pesquisa paralela na outra variável nos pontos x_2 -d e x_2 +d, mantido o valor das demais variáriada); aqui também a pesquisa apontará para um segundo ótimo itermediário $\overline{x_2}(k)$. Repete-se o procedimento para to-das as variávels.

O ponto $\overline{x_0}(k)$ é base para pesquisa local, reavaliando-se a função objetivo no ponto primeiro ponto final intermediário $\overline{x_n}(k)$. Para acelerar a pesquisa, avalia-se a função no ponto $2.\overline{x_n}(k)-\overline{x_n}(k-1)$, um segundo ponto intermediário. Para esse procedimento, quando k=0 se faz $\overline{x_n}(k-1)=\overline{x_0}(k)=\overline{x_0}(0)$.

Obtidos os valores nos dois pontos intermediários, seleciona-se o segundo como ponto base $\overline{x_0}(k+1)$ se for o caso; caso o ótimo seja o primeiro ponto intermediário, reinicia-se o processo fazendo k=0. Nos dois casos, prossegue-se com a pesquisa iocai desde o novo ponto base. Estas atualizações garantem aceleração com base no número de sucessos anteriores.

O método inicia sua desaceleração em torno do ótimo quando a pesquisa local com a distância d começa a não identificar o primeiro ponto intermediário. Nesse caso, deve-se repeti-la com distância d menor, ou seja, com redução do passo de pesquisa.

A figura abaixo ilustra os passos do método de Hooke-Jeeves:



FIGURA 4 - Pesquisa direta com acerelação.

Um método para pesquisa do ótimo de uma função objetivo não linear é o que emprega figuras regulares denominadas simplex. Trata-se de uma classe de métodos particularmente apropriados para casos de pesquisa com ou sem restrições envolvendo número elevado de variáveis.

Com duas variáveis, um simplex regular é um triângulo equilátero (três pontos); para três variáveis, o simplex é um tetraedro regular (quatro pontos), como se pode ver pela figura abaixo:



(C) – centróide

FIGURA 5 - Simplex regular para duas e três dimensões.

Na pesquisa de um máximo da função objetivo, tentativas iniciais dos valores das variáveis podem ser escolhidas de tai modo a se selecionarem pontos no espaço das variáveis localizados nos vértices do simplex.

Conforme originalmente proposto por Spendley, Hext e Himsworth [20], esses pontos seriam vértices de um poliedro regular. Os autores propuseram o uso de figuras regulares até que a pesquisa se aproximasse do ótimo, quando o tamanho da figura seria diminuido na convergência final.

A função objetivo é availada em cada vértice; faz-se, então, uma projeção do ponto onde o valor da função seja mínimo (ponto A da figura), através do centróide do simplex. O ponto A é, então, substituido pelo novo ponto B. Fez-se uma reflexão do ponto de mínimo do simplex inicial, obtendo sua imagem relativa ao centróide e constituindo um novo simplex mais próximo do ponto ótimo pesquisado.

Esse é o procedimento básico do método. Além das reflexões e eliminações de pontos, os autores sugeriram implementação de regras para diminuição do tamanho do simplex e regras para evitar pivotamento próximo ao ótimo, conforme discute-se em seguida.

O método foi desenvolvido para apilicação em operações evolutivas, ou seja, aplica-se a casos de sistemas reais e dinâmicos. Selecionam-se os pontos experimentais (vértices do simplex) ao redor do atual ponto operacional do sistema, pesquisando-se o ótimo sem necessidade de avallar taxas (derivadas).

A figura seguinte mostra uma sucessão de simplex obtidos no cálculo do ótimo:



FIGURA 8 - Sequência de simplex na maximização de uma função objetivo de duas variáveis independentes.

Dificuidades do método originai

Do mesmo modo como ocorreu no caso de pesquisa paraleia aos eixos coordenados, no caso de funções mai conformadas, com curvas de nível alongadas, o simplex pode ser interrompido em ponto do espaço distante do ótimo, como mostra a figura seguinte:



FIGURA 7 - Falha em reflexão do método simplex para função geometricamente mai conformada.

Nesse caso, temos um círculo vicioso de cálculo: sendo A o pior ponto do triângulo ABC, ele é refletido no ponto D, constituindo-se o novo triângulo BCD. Agora, o pior ponto é o ponto D, que será refletido no ponto A, reconstituindo o triângulo original ABC. Assim, nesse ponto o método apenas provocará oscilação entre dois simplex.

Algumas variantes do método original recomendam aplicação de uma regra adicional, mediante a qual pontos eliminados não podem ser reconstituidos. Assim, ao invés de se utilizar o ponto D do simplex BCD, deveria ser usado o segundo ponto pior, no caso o ponto B.

A figura seguinte mostra como essa regra soluciona o problema com funções mai conformadas. Nessa ilustração, as fiechas cheias referem-se a aplicação da regra original, enquanto as fiechas pontilhadas relacionam-se ao uso da regra alternativa.

-X1

FIGURA 8 - Sequência de simplex para função mai conformada com uso de regra alternativa.

Usando a regra adicional, a pesquisa fica mais ou menos garantida até a região próxima ao ótimo. Nessa região, quando o simplex envolver o ponto de ótimo, as regras não permitem maior aproximação. Particularmente, a aplicação da segunda regra leva a um fenômeno geométrico de pivotamento como se percebe na figura seguinte:



FIGURA 9 - Pivoteamento em torno da melhor aproximação do ótimo Quando o pivotamento ocorre, o vértice pivot é a melhor aproximação do ótimo que se consegue com o tamanho de simplex empregado. Está-se, então, no ponto onde é necessária a redução do tamanho da figura.

Uma proposta para redução do tamanho da figura consiste em se fazer a aproximação de todos os pontos em torno do ponto pivot após a detecção da repetição desse ponto por mais de M iterações. Feita a redução, o método prossegue como antes. spendley, para o metodo original, sugeriu a redução do simplex após M iterações dadas por:

(54)

 $M = 1.85n + 0.05n^2$

onde n é o número de variáveis independentes do caso em questão.

A interrupção do método pode ser feita quando o tamanho do simplex for inferior a uma precisão pré-estabelecida.

Algumas variantes do método, particularmente apropriadas para operações evolutivas, ajustam uma superfície aos pontos das iterações finais, obtendo estimativas analíticas para o ótimo.

Assim, várias variantes do método foram sendo propostas para solucionar alguns problemas de pesquisa. Muitas dessas versões acrescentam regras adicionais semelhantes às acima mencionadas. Algumas flexibilizam o método a ponto de se admitir a construção de poliedros não regulares.

A seguir, será descrita a variante devida a Box [22], reconhecida como muito eficiente, fácil de ser implementada com computadores e que permite a alteração geométrica do polledro. Foi a metodologia empregada no trabalho presente.

4.4- MÉTODO DE BOX

4.4.1- Simplex inicial

A posição do simplex inicial é definida por regras geométricas. O método independe da localização inicial do poliedro, motivo pelo qual a origem do sistema de coordenadas é escolhida como um de seus vértices.

Para o caso de n variáveis independentes, outros n pontos são selecionados obedecendo a critério de simetria da figura geométrica em relação aos eixos coordenados. Desse modo, as coordenadas do simplex ficam dadas por:

ponto	×1	×2	×з	¢ 6 #	×n-1	×n
1	8	b	b		b	b
2	b	a	b		b	b
3	b	b	a		b	b
n-1	b	b	b		8	b
n	b	b	b		b	a

coordenadas de cada ponto

Esse é o conjunto de pontos mais simples que pode ser assumido para o simplex inicial, uma vez que apenas duas condições precisam ser postuladas para que a figura forme um simplex:

$$2.(a-b)^{d} = d^{d}$$
 (56)

Os valores de a,b que satisfazem às duas equações acima podem ser calculados, obtendo-se:

$$a = \frac{d \sqrt{2} \cdot (n - 1 + \sqrt{n + 1})}{2 \cdot n}$$
(57)
$$b = \frac{d \sqrt{2} \cdot (-1 + \sqrt{n + 1})}{2 \cdot n}$$
(58)

O simplex inicial, portanto, é um poliedro regular em relação aos eixos coordenados. Quando as variáveis a serem otimizadas tiverem ordem de grandeza diferente, faz-se uma mudança de coordenadas, mediante normalização para a escala do tamanho da aresta do simplex.

Desse modo, o otimizador trabalha com um poliedro que tende a manter sua regularidade, enquanto o cálculo da função objetivo é feito com base na ordem de grandeza real das variáveis.

4.4.2- Prosseguimento da pesquisa

Uma vez montado o simplex inicial, calcula-se a função objetivo (f_i) para todos os vértices (p_i). Define-se f_{min} o valor mínimo calculado (vértice p_{min}) e f_{max} o valor máximo (vértice p_{max}); também se denota por c_m o centro de massa de todos os vértices restantes pela exclusão do ponto p_{min} (centrólde).

O procedimento consiste em aplicar a regra de reflexão proposta no método original, permitindo que a geometria do simplex seja modificada por coeficientes de reflexão, expansão e contração aplicados do seguinte modo:

1- REFLEXÃO: obtém-se o ponto refletido desde p_{min} , através do centrólde c_m ; esse é o ponto p^{*} calculado calculado com a expressão p^{*}=(1+g_r). $c_m^-g_r$. p_{min} , onde g_r é o coeficiente a ser selecionado. A função objetivo é calculada nesse vértice (f^{*}).

2- EXPANSÃO: se f^{*}>f_{max}, faz-se uma expansão da reflexão de acordo com a expressão: $p^{**}=p^*+g_e$. (c_m-p_{min}) , onde g_e é o coeficiente de expansão escolhido. O valor da função objetivo no vértice expandido é calculado (f^{**}). Havendo sucesso na expansão, ou seja, se f^{**}>f^{*}, então se substitui p_{min} por p^{**}; caso contrário, substitui-se p_{min} por p^{*}.

3- CONTRACÃO: se $f^* \langle f_{min}, anula-se a reflexão, contraindo-se o simplex original conforme a fórmula <math>p^{**} = c_m + g_c \cdot (c_m - p_{min})$. Caso o ponto contraído p^{**} ainda seja inferior a p_{min} , diminui-se todo o simplex em torno de p_{max} por um fator de escala, ou seja, para todos os vértices se faz $p_i = (p_{max} + p_i) \cdot f_e$. Evidentemente, o fator de escala fica na faixa D $\langle f_e \langle 1$.

cia de cálculos do método:



FIGURA 10 - Diagrama de blocos do método de Box

O teste de precisão é o critério de parada da pesquisa. A precisão pode ser requerida para as variáveis independentes ou para a função objetivo.

A exigência de precisão para variáveis independentes no caso de várias variáveis requer uma regra adicional para vinculação das variáveis entre si quanto à precisão.

Normalmente, portanto, aplica-se um critério de precisão para a função objetivo. Himmelbiau recomenda o uso da variança da função objetivo calculada em cada vértice do simplex, ou seja, exige-se que:

 $\sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(f_{i} - f_{m})^{2}}{n}} \langle e_{p}$ (59) onde e_{p} é a precisão requerida e f_{m} é o valor médio de f_{i} .

Esta modificação de Box é uma adaptação do método simplex original com algumas características de uma outra proposta sua inteiramente diferente, denominada método complex.

O método complex foi idealizado para superar os problemas de montagem do simplex inicial, para possibilitar incorporação de restrições na pesquisa e permitir movimentação da figura ao redor de regiões altamente convexas.

Basicamente, o método utilizado introduziu o conceito de não regularidade dos poliedro e o uso de figuras geométricas com mais de n+1 vértices. A idéia básica da reflexão das figuras baseou-se ainda no método simplex original.

Assim, o método utilizado neste trabalho incorpora as principais vantagens do método complex e a simplicidade do método simplex antigo.

5.1- Modelo do reator:

A geometria dos leitos catalíticos dos reatores industriais de desidrogenação de etil-benzeno é segredo industriai das plantas. Geralmente, são empregados leitos radiais para minimizar a perda de carga e facilitar reaquecimento da mistura reagente.

Os modelos matemáticos desses reatores introduzem simplificações relativas à mistura reagente e à disposição do leito.

No presente trabalho, a mistura reagente foi tratada como fluido pseudo-homogêneo sem efeitos dispersivos radiais e axiais. Isso também implica em que os parâmetros cinéticos englobam eventuais efeitos difusivos, inclusive os internos às partículas do catalisador. Todos os autores ressaitam que estes últimos efeitos são pequenos, apesar do diâmetro de partícula grande (5mm) característico do catalisador Sheli 105.

Também quanto à disposição do leito, os efeitos da geometria interna do reator foram inteiramente incluidos nas constantes cinéticas. Em todas as publicações utilizadas, independentemente das configurações de leito de cada caso, as constantes foram ajustadas com dados industriais.

Tanto para os dados de literatura quanto para os de planta real foi utilizada geometria cilíndrica do reator, inspirada no modelo do reator com fluxo empistonado, com dimensões de 1.95m de diâmetro (reator de Sheel e Growe) e 2m de comprimento. A porosidade do leito é de 0.455 e sua densidade efetiva é de 1300 kg/m³.

Os gráficos seguintes mostram os perfis de conversão a estireno, benzeno e tolueno, bem como o perfii de temperatura ao longo do reator.







Figura 12 - Perfil de conversão a estireno no reator



Figura 14 - Perfil de conversão a tolueno no reator

nesultavos uos uos modelos toram comparados com dados publicados na literatura, nos trabalhos de Sheei e Growe (5) e de Sheppard e Maler (2). A tabela seguinte mostra essa comparação.

Tabela	3: comparaçi	io de resulta	dos dos mode	los de Shee	i e Growe
	(a) e de	Sheppard e M	aler (b) com	dados de l	Iteratura.
dado	T(entrada) P(reator)	T(saida)	estireno	conversão benzeno	tolueno
1	849.44 ⁰ C 2.37 atm	593.33 ⁰ C	39.80%	2.99%	2.29%
(a)		555.01 ⁰ C	44.61%	1.46%	1.49%
(b)		570.71 ⁰ C	39.22%	2.58%	2.46%
5	648.85 ⁰ C 2.37 atm	597.83 ⁰ C	40.72%	2.99%	3.17%
(a)		554.97 ⁰ C	44.48%	1.45%	1.48%
(b)		570.46 ⁰ C	39.08%	2.55%	2.44%
3	847.18 ⁰ C 2.73 atm	592.62 ⁰ C	38.35%	2.53%	2.40%
(a)		554.13 ⁰ C	44.11%	1.40%	1.45%
(b)		569.77 ⁰ C	38.70%	2.45%	2.36%
4	849.44 ⁰ C 2.37 atm		43.22%	2.67%	2.79%
(a)		555.26 ⁰ C	44.61%	1.47%	1.49%
(b)		570.71 ⁰ C	39.22%	2.58%	2.46%
5	617.78 ⁰ C 2.71 atm	558.33 ⁰ C	42.59%	1.52%	3.62%
(a)		539.63 ⁰ C	37.27%	0.76%	1.00%
(b)		555.52 ⁰ C	33.18%	0.78%	0.88%
6	632.22 ⁰ C 1.95 atm	571.11 ⁰ C	41.18%	1.43%	3.17%
(a)		546.70 ⁰ C	40.70%	1.03%	1.21%
(b)		563.48 ⁰ C	35.00%	1.70%	1.78%
7	623.33 ⁰ C 2.43 atm	560.00 ⁰ C	39.18%	1.23%	2.13%
(a)		542.34 ⁰ C	38.60%	0.86%	1.08%
(b)		557.99 ⁰ C	34.87%	0.88%	0.97%
8	828.89 ⁰ C 1.88 atm	565.56 ⁰ C	43.17%	1.34%	2.52%
(a)		545.08 ⁰ C	39.92%	0.96%	1.16%
(b)		559.80 ⁰ C	37.21%	0.88%	0.95%
9	628.89 ⁰ C 1.68 atm	582.22 ⁰ C	47.87%	1.87%	3.95%
(a)		545.08 ⁰ C	39.92%	0.96%	1.1 6%
(b)		560.41 ⁰ C	36.60%	1.00%	1.07%

A comparação com dados da literatura nos permite conciuir que o modelo de Sheppard e Maler é superior ao de Sheel e Crowe. O erro médio na previsão das conversões de etil-benzeno e da temperatura de saida do reator é de 23.9% para o primeiro e de 27.9% para o segundo.

Os erros médios elevados são muito influenciados pelos desvios dos dois modelos na previsão da conversão de etil-benzeno a benzeno e tolueno.

O modelo de Sheppard e Maler prevê a temperatura de saída do reator com erro de 2.8% e a conversão a estireno com 10.9%; para o modelo de Sheel e Crowe, esses erros valem 4.7% e 8.8%, respectivamente.

A previsão na produção de aromáticos influencia o posterior estudo de otimização menos que a previsão de conversão a estireno. De qualquer modo, também as conversões a benzeno e tolueno são melhor calculadas pelo modelo de Sheppard e Maier.

Nenhum dos dois modelos foi desenvolvido para examinar a influência da pressão fora das faixas operacionais acima mencionadas, para as quais as constantes cinéticas foram ajustadas.

Os reatores industriais modernos trabalham sob vácuo, o que favorece cineticamente a desidrogenação e permite operação com níveis térmicos mais baixos, garantindo maior tempo de vida útil do catalisador.

As plantas de estireno do Brasil, localizadas nos polos petroquímicos do nordeste (GOPENE) e do sul (GOPESUL), no parque industrial de Cubatão (Companhia Brasileira de Estireno) e na região de refino e petroquímica de Duque de Caxias (Petrofiex) têm reatores antigos, sem tecnologia para operação com vácuo. Tratase de casos semelhantes aos dos dados de literatura acima transcritos. planta de estireno da COPENE, publicados por Renault (23) e Ayres (24,25) para uma unidade com capacidade de 30000 tpa de estireno.

Tabela	4: comparação (a) e de S	de resultado heppard e Mai	s dos modelo er (b) com o	os de Sheei 1ados indus [.]	e Growe triais.
dado	T(entrada) P(reator)	T(saida)	estireno	conversão - benzeno	tolueno
1	650 ⁰ C	580 ⁰ C	43.10%	1.95%	1.90%
(a) (b)	3.0 a Cm	564.70 ⁰ C 570.10 ⁰ C	40.49% 42.15%	1.41% 1.78%	0.88% 1.71%
2	840 ⁰ C	571 ⁰ C	41.10%	1.50%	1.40%
(a) (b)	1.7 a Cm	561.75 ⁰ C 565.18 ⁰ C	37.20% 40.07%	1.13% 1.25%	0.69%
3	647 ⁰ C 1 9 stm	578 ⁰ C	42.50%	1.80%	2.00%
(a) (b)		563.22 ⁰ C 568.76 ⁰ C	39.80% 41.37%	1.33% 1.65%	0.85% 1.61%
4	648 ⁰ C	579 ⁰ C	42.90%	1.90%	1.85%
(a) (b)	1.0 a Cin	563.71 ⁰ C 589.21 ⁰ C	40.03% 41.63%	1.35% 1.69%	0.85% 1.65%
5	643 ⁰ C	570 ⁰ C	42.00%	1.75%	1.50%
(a) (b)	1.0 alm	565.36 ⁰ C 566.12 ⁰ C	36.86% 41.40%	1.19% 1.24%	0.63% 1.24%

Os dados industriais acima foram todos obtidos para uma reiação de 2 ton(vapor d'água)/ton(etii-benzeno) na carga do reator. Essa relação foi utilizada nos dois modelos matemáticos, inciusive para comparação com os dados de literatura.

Os erros para os dois modelos são os seguintes:

	Sheel-Growe	Sheppard-Maler
giobai	23.2%	8.0%
temperatura	2.1%	1.3%
conversões:		
- estireno	8.2%	2.4%
- benzeno	27.9%	14.8%
- tolueno	54.8%	13.4%

us maiores erros tampem ocorrem na previsao da conversao a benzeno e tolueno. Os resultados para temperatura de saída do reator e para conversão a estireno foram melhores que os previstos para os dados de literatura.

O modelo de Sheppard e Maier mostrou melhores resultados, tendo sido empregado no restante do trabalho para modelagem das demais seções da planta.

5.2- Otimização do reator:

inicialmente foi feita otimização apenas do reator. Pesquisou-se o valor da temperatura de entrada e da quantidade de vapor d'água injetado que maximizasse as vantagens econômicas da operacão do equipamento.

No cálculo da função objetivo, foram consideradas receitas e custos. As receitas resultam da valorização da produção de estireno, benzeno, tolueno e gases; os custos consideram o valor da matéria-prima e do consumo de energia (vapor d'água).

Os preços utilizados para os diferentes insumos foram os publicados por Sundaram [16]:

etil-benzeno	-	US\$	0.45/kg
benzeno		US\$	0.14/kg
tolueno	-	US \$	0.15/kg
estireno	-	US\$	1.00/kg
energia	-	US\$	18.00/10 ⁶ kcal
condensado		US\$	0.24/1000 ton
vapor		US\$	13.5/1000 ton

Para avallação econômica dos gases produzidos, foram utilizados os dados de calor de combustão conforme Zhorov [13]:

etil-benzeno	-	9876.9	kcal/kg
estireno	-	11011.5	kcal/kg
hidrogênio		28669.6	kcal/kg
benzeno	-	9698.4	kcal/kg
etileno	-	11271.7	kcal/kg
tolueno	-	9784.7	kcal/kg
metano		11983.6	kcal/kg

Seguem os resultados dos cálculos de otimização do reator. As duas primeiras colunas referem-se à sequência de simplex pela aplicação do método de Box; para evolução do método, as variáveis operacionais do reator foram normalizadas conforme as expressões:

onde T é a temperatura de entrada do reator (^OC) e w é a vazão de vapor d'água injetado (kg/h); $x_1 e x_2 são$, respectivamente, essas mesmas duas variáveis normalizadas. A normalização implica numa coerência de escalas entre as diferentes variáveis, permitindo a construção de figuras geométricas tão regulares quanto possívei. Essa técnica garante a convergência pelo método de otimização.

	Tabela 5: Otimização	do reator.	
n ⁰ iteração	o rentabilidade	variáveis 🐇	entrada reator
	do reator		
× ₁ × ₂	(objetivo)	temperatura	vapor d'água
SIMPLEX 1	U5\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.000 0.000	3 897.24	650.00	8000.00
0.965 0.258	3 937.85	748.59	8517.84
0.258 0.965	i 965.25	675.88	7931.85
SIMPLEX 10	US\$/h	T(°C)	kg/h
0.680 0.812	2 1013.07	718.00	7625.24
0.562 1.015	1014.96 ز	706.29	8031.78
0.735 1.177	/ 1016.33	723,59	8355.81
SIMPLEX 20	US\$/h	T(°C)	kg/h
0.702 1.84	1022.52	720.30	9682.62
0.683 1.914	1022.48	718.40	9828.87
0.672 1.780	1022.37	717.25	9560.84
SIMPLEX 28	US\$/h	T(^o c)	kg/h
0.697 1.880	1022.57	719.74	9761,16
0.894 1.88F	1022.57	719.47	9773.95
0.693 1.868	1022.57	719.40	9737.85

estireno, benzeno e tolueno pode ser inteiramente recuperada, ou seja, trabalha-se com as produções potenciais.

Como se verifica, o ótimo operacional do reator corresponde a 719.5⁰C na sua entrada, com injeção 2.78 kg de vapor d'água para cada kg de etli-benzeno na carga.

5.3- Otimização não-sequencial da planta:

Nas colunas de destilação das plantas de estireno os internos consistem em diversos tipos de rechelos. Praticam-se elevadas razões de refluxo: 10 a 15 para a fracionadora principal e para a recuperadora de etli-benzeno, e cerca de 4 para a fracionadora de aromáticos - dados de Renault [23].

Todas as colunas operam sob vácuo de aproximadamente 40 mmHg para a torre principal e 150 mmHg para as demais colunas como comenta Ayres [25,24].

As características de cada torre descritas no capítulo 3 foram as que melhor se ajustaram a dados de desempenho de planta industrial (anexo 2).

Tendo o restante da planta simulado (figura 15), foi possível avallar a função objetivo considerando-se a eficiência de recuperação de produtos.

Para fazer uma análise da influência dos valores das variáveis independentes na função objetivo e tendo em vista uma análise de sensibilidade econômica (preços de produtos e energia), foi aplicado método não sequenciai de otimização da planta.

O método consiste em otimização com ajuste estatístico de dados conforme discutido no capítulo 4.

inicialmente foi feito mapeamento grosseiro da função obje-





feita interpolação com método spline simples (anexo 3).

Em última análise, o ajuste consiste em se refinar a maiha de mapeamento da função objetivo, permitindo localizar com maior precisão o ponto de máximo.

Com esse método foi feita a otimização da pianta em diversos casos para os quais foram variados alguns custos operacionais. As variações para cada caso foram as seguintes:

caso 1 - base - o mesmo discutido anteriormente caso 2 - US\$ 0.75/kg-estireno caso 3 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno caso 4 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno US\$ 50.00/10⁸ kcai (energia) caso 5 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno US\$ 9.00/10⁶ kcai (energia) caso 6 - US\$ 50.00/10⁶ kcai (energia) caso 7 - US\$ 9.00/10⁶ kcai (energia)

obs: em todos esses casos, apenas as variáveis econômicas acima discriminadas foram variadas, mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais ou financeiras.

Os resultados foram os seguintes:

Tabela 6	: Otimiza	ação não-s	equencial	- caso '	1 – base.
	tem	peratura d	e entrada	do reat	o r
kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800 ⁰ C
4000	741.27	804.90	788.64	731.89	477.57
5000	745.48	830.96	824.91	779.50	545.95
8000	738.60	841.54	844.38	806.58	585.44
7000	727.29	843.95	852.95	821.04	608.66
8000	710.00	838.86	854.34	827.02	621.19
9000	689.62	830.23	849.99	827.15	828.75
10000	866.60	818.54	841.69	823.06	827.44
	rent	tabliidade	da piant	:a - US \$ /1)
iapeia /: utimizaçau nau-sequenciai — casu c. — reuuçau uu preço do estireno para US\$ 0.75/kg.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	650 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800°C
4000	336.81	350.99	326.40	274.82	75.96
5000	339.83	366.66	348.60	303.62	117.80
6000	335.97	372.94	359.32	318.70	139.93
7000	328.76	373.24	363.29	325.47	150.83
8000	317.98	369.27	362.20	326.77	154.92
9000	304.73	362.53	357.89	324.49	154.58
10000	290.99	353.28	351.20	319.48	151.25

rentabilidade da planta - US\$/h

Tabela 8: Otimização não-sequenciai - caso 3 - redução do preço do estireno para US\$ 0.75/kg e do etil-benzeno para US\$ 0.35/kg.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800 ⁰ C
4000	524.80	573.42	562.75	522.79	340.96
5000	526.29	590.46	587.87	555.96	389.23
6000	520.01	597.21	600.44	574.30	418.78
7000	510.16	597.22	605.48	583.41	432.18
8000	496.00	592.28	604.69	586.32	440.00
9000	479.00	584.15	600.13	585.03	442.72
10000	461.52	572.91	592.73	580.49	441.93

rentabilidade da planta - US\$/h

Tabela 9 - Otimização não-sequencial - caso 4 - redução do preço do estireno para US\$ 0.75/kg e do etil-benzeno para US\$ 0.35/kg. Custo energia eleva para US\$ 50.00/10⁶ kcal.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800°C
4000	432.71	491.25	484.44	447.85	274.12
5000	428.00	501.39	503.39	475.76	318.86
6000	411.18	500.37	508.83	487.84	341.52
7000	392.15	491.97	505.98	489.47	351.03
8000	368.60	478.15	496.76	484.46	352.19
9000	342.03	460.73	483.29	474.78	347.84
10000	314.79	439.97	466.64	461.39	339.07
	rent	abilidade	da plant	a – US \$ /h	

preço ou estireno para use u./b/kg e ou etii-benzeno para US\$ 0.35/kg. Custo energia reduz para US\$ 9.00/10⁶ kcal. temperatura de entrada do reator 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800⁰C kg(vap)/h 850⁰C 543.86 359.75 550.70 596.53 584.77 4000 611.63 578.52 409.02 5000 554.50 615.51 6000 550.62 824.45 626.20 598.68 437.95 543.35 626.82 833.48 809.84 455.01 7000 624.38 635.05 614.97 464.70 8000 531.84 469.46 633.00 816.05 618.86 9000 517.52 613.99 470.86 10000 502.79 610.30 628.20 rentabilidade da planta - US\$/h caso 6 - custo da Tabela 11 - Otimização não-sequencial energia elevado para US\$ 50.00/10⁶ kcal. temperatura de entrada do reator kg(vap)/h 650⁰C 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800°C 722.70 710.26 656.96 410.74 4000 649.13 645.08 740.63 699.27 475.58 741.25 5000 510.39 752.75 719.93 8000 629.94 744.78 753.78 7000 609.31 738.42 727.10 527.47 724.81 746.26 725.12 533.36 8000 582.55 716.91 531.65 706.44 733.13 551.70 9000 715.78 703.86 524.65 683.57 10000 520.02 rentabilidade da planta - US\$/h caso_7 - custo da Tabela 12- Otimização não-sequencial energia reduzido para US\$ 9.00/10⁶ kcai. temperatura de entrada do reator kg(vap)/h 650⁰C 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800⁰C 810.59 752.97 496.37 4000 767.11 827.98 802.03 565.74 5000 773.57 855.37 848.86 870.12 830.97 606.82 789.38 6000 868.86 847.47 831.44 7000 780.51 873.26 881.27 855.63 645.86 8000 745.79 871.04 884.55 858.20 853.47 727.19 882.84 9000 864.56 877.34 856.45 858.44 10000 708.02 853.90 rentabilidade da planta - US\$/h

A GIADIC COLUTION AND AGAND AC COAG COOR FELMITIA ARCEL A

ótimo, conforme se mostra abaixo:

Tabela	13 — resultado dos toda a planta.	cálculos estatísticos	dos ótimos de
corrida	T(entrada reator)	injeção de vapor	rentabilidade
caso 1	729 ⁰ C	7770 kg/h	US \$ 854.50/h
caso 2	702 ⁰ C	6650 kg/h	US \$ 373.74/h
caso 3	721 ⁰ C	7200 kg/h	US \$ 808.13/h
caso 4	719 ⁰ C	5850 kg/h	US\$ 509.40/h
caso 5	721 ⁰ C	7700 kg/h	US \$ 835.39/h
caso 5	720 ⁰ C	6450 kg/h	US \$ 755.05/h
caso 7	721 ⁰ C	7900 kg/h	US\$ 884.98/h

O principal resultado da otimização de toda a planta em relação à otimização do reator está na diferença de valores encontrados para as duas variáveis independentes e nos valores correspondentes da função objetivo (rentabilidade).

A eficiência de recuperação de produtos entre as diversas correntes da planta implica nas seguintes perdas financeiras:

Tabela 14 - otimização só	do reator X otim	ização de toda planta.
corrida ótimo do reator	ótimo da planta	perdas (US\$/ton carga)
caso 1 US\$ 1022.57/h	US \$ 854.50/h	US \$ 48.02/ton
caso 2 US\$ 511.23/h	US \$ 373.74/h	US\$ 39.28/ton
caso 3 US\$ 756.59/h	US \$ 606.13/h	US \$ 42.99/ton
caso 4 US\$ 832.57/h	US \$ 509.40/h	US \$ 92.33/ton
caso 5 US\$ 736.57/h	US \$ 83 5.39/h	US \$ 28.91/ton
caso 6 US\$ 1095.93/h	US\$ 755.05/h	US\$ 97.39/ton
caso 7 US\$ 1002.85/h	US\$ 884.98/h	US\$ 33.68/ton

Na tabela acima, tem-se a rentabilidade do reator otimizado (primeira coluna). Logo a seguir está a rentabilidade da planta inteira simulada e otimizada. Verifica-se diferença entre os dois casos, uma vez que a simulação da planta inclui o cálculo de todos os equipamentos, permitindo considerar-se uma eficiência de recuperação de produtos responsável pela queda de receitas. correntes de erros em otimização. Caso as variáveis tivessem sido fixadas nos valores identificados na otimização do reator, a diferença na rentabilidade em relação ao ótimo da pianta implicaria nas perdas seguintes.

Tabela	15 - perdas por	erro de otimização	só do reator.
corrida	rentabilidade	ótimo	perdas anuais
caso 1	US \$ 842.8 0/h	US \$ 854.50/h	US\$ 104244.00
caso 2	US \$ 362.72/h	US\$ 373.74/h	US\$ 95535.00
caso 3	US \$ 592.84/h	US \$ 808.13/h	US\$ 118420.00
caso 4	US \$ 452.52/h	US \$ 509.40/h	US \$ 498269.00
caso 5	US \$ 628.55/h	US\$ 635.39/h	US\$ 59918.00
caso 6	US\$ 708.04/h	US\$ 755.05/h	US\$ 411808.00
caso 7	US\$ 877.79/h	US\$ 884.98/h	US\$ 62984.00

Na tabela acima, a rentabilidade foi calculada para a planta com valores de temperatura de entrada do reator e injeção de vapor identificados na otimização do reator. Verifica-se uma perda média anual de US\$ 225000 para os seis cenários considerados em relação ao ótimo.

Se o resultados da otimização para o caso 1 fossem mantidos constantes para os demais cenários, as perdas financeiras seriam da ordem de:

Tabela	16 - perdas por	otimizar apenas (para um cenário.
corrida	rentabliidade	ótimo	perdas anuais
caso 2	US \$ 359.74/h	US \$ 373.74/h	US \$ 122640.00
caso 3	US\$ 604.60/h	US\$ 606.13/h	US\$ 13402.80
caso 4	US \$ 499.76/h	US \$ 509.40/h	US \$ 84446.40
caso 5	US \$ 834.09/h	US \$ 835.39/h	US\$ 11388.00
caso 6	US\$ 748.43/h	US\$ 755.05/h	US\$ 57991.20
caso 7	US\$ 882.78/h	US \$ 884.98/h	US\$ 19447.20

O caso acima corresponde a se ter feito otimização da pianta apenas para o primeiro cenário, sem ter sido feita atualização para os demais casos. Esse tipo de desatualização é comum na prática operacional de muitas unidades. Seguem resultados de otimização da planta pela aplicação do método simplex de Box, de modo semelhante à otimização do reator discutida no item 5.2.

Também para otimização da planta foi utilizada normalização de variáveis conforme as expressões:

$x_1 = (T - 650)$	x ₂ = (w-6000)
, 100	2000

Tabela 17:	Otimização sequ	encial da pia	inta.
n ^o iteração	rentabilidade da planta (objetivo)	variáveis e temperatura	ntrada reator vapor d'água
SIMPLEX 1	US\$6/h	т(⁰ с)	kg/h
0.000 0.000 0.259 0.966 0.966 0.259	738.73 792.35 822.66	650.00 675.87 746.57	6000.00 7931.40 6517.40
SIMPLEX 11	US\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.765 0.765 0.589 0.942 0.753 0.930	854.24 849.21 854.25	726.53 708.85 725.34	7530.60 7884.00 7860.40
SIMPLEX 21	US\$/h	T(°C)	kg/h
0.798 0.888 0.791 0.886 0.790 0.889	853.50 854.90 854.32	729.77 729.10 729.00	7775.20 7772.20 7778.20

A otimização com o método simplex foi feita por variação da temperatura de entrada do reator e da injeção de vapor na simulação da planta seguindo-se o algoritmo de Box.

O procedimento equivale a uma otimização de planta existente com um planejamento de experimentos baseado no método simplex. Na prática industrial, essa sistemática corresponde à denominada otimização operacional evolutiva. foi consequência da pouca flexibilidade do simulador de processos na incorporação de um programa de computador para otimização.

Observa-se que o ótimo é atingido com 28 iterações. Para obtencão do mesmo ponto, com a mesma precisão, a otimização fatorial (não-sequenciai), exigiu uma maiha de 35 pontos e posterior ajuste estatístico.

5.5- Otimização com restrição:

Muitas plantas de estireno apresentam restrição no forno de superaquecimento de vapor. Níveis térmicos elevados exigem materiais especiais que elevam o investimento inicial.

simulação da planta permite facilmente a incorporação A de restrições como essa. Por exemplo, no caso de planta cujo forno tem capacidade máxima de geração de 10 t/h de vapor e nível de superaquecimento limitado a 900ºC, as temperaturas de entrada do reator e a quantidade de vapor de injeção ficam limitadas aos valores do seguinte gráfico:



Linha de restrição

região que não se pode atingir devido à restrição imposta pelo forno.

A availação da função objetivo nos pontos indicados sobre a linha de restrição indica que o ótimo com restrição se consegue com máxima injeção de vapor e máxima temperatura de entrada do reator:



Figura 17: Função objetivo sobre lugar geométrico da restrição

Esse resultado mostra porque os princípios da análise termodinâmica da reação de desidrogenação de etil-benzeno isolada coincidentemente se aplicam na otimização de algumas plantas.

A injeção da quantidade máxima de vapor de diluição e a prática do máximo de temperatura no reator valem para plantas que apresentam restrição no forno superaquecedor.

Para plantas novas, projetadas com materiais de qualidade superior, é importante pesquisar-se o ótimo global.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Os maiores erros dos modelos de reator de desidrogenação de etli-benzeno ocorrem na previsão da conversão a benzeno e tolueno por reações laterais. De qualquer modo, a proposta de Sheppard e Maier para equações de taxas de reação se mostrou mais adequada que a de Sheel e Crowe no ajuste a dados de reator industrial.

Para a otimização do reator foi considerada a produção potencial de estireno e aromáticos da corrente de saída, além dos consumos de etil-benzeno e vapor d'água.

A inclusão dos cálculos dos demais equipamentos da planta ao cálculo do reator permite avaliar influência da eficiência de recuperação dos produtos no objetivo de máxima rentabilidade da unidade.

Tanto para otimização do reator isoladamente quanto para a da planta, as variáveis independentes foram a vazão de vapor de injeção de vapor e a temperatura de entrada do reator. Essas são as variáveis que controlam a conversão aos produtos desejados, influenciando mais significativamente na rentabilidade do processo.

Verificou-se diferença nos valores calculados para ótimo do reator e ótimo da planta. Du seja, o ajuste da planta nas condições operacionais ótimas do reator isolado implica em elevadas perdas de receita para a unidade.

Otimização da planta para diversos cenários de custos mostra que há um grande potencial de ganho financeiro pela pesquisa do ótimo operacional. A disponibilidade de modelo matemático da planta facilita a simulação e a pesquisa do ótimo, constituindose em instrumento útil para nortear a operação de plantas reais. Muitas plantas de estireno mais antigas apresentam limitação no forno superaquecedor de vapor d'água. Essa restrição é devida a aspectos de materiais de construção do equipamento. A pesquisa do ótimo para esses casos aponta para máxima temperatura de reação e máxima injeção de vapor de diluição.

Máxima diluição com vapor d'água e máxima temperatura de reação correspondem também a aumento de conversão de etil-benzeno a estireno conforme prevê a análise termodinâmica da reação de desidrogenação isolada. Entretanto, esta análise não pode ser generalizada para um sistema reacional que inclui outras reações paralelas, como ocorre nos reatores industriais. Esse aspecto é ainda mais crítico para plantas mais modernas, onde materiais de condicões permitem praticar operacionais construção correspondentes ao ótimo sem restrições da planta.

Um aspecto a ser implementado no modelo do reator é o da desativação do catalisador. Para considerá-la, deve ser feito ajuste de dados de planta industrial: normalmente se multiplicam as conversões por fatores individuais de cada componente que dependem do tempo de campanha do catalisador.

Na otimização da planta, verificou-se que o método sequencial reduz o número de avaliações necessárias. O significado prático desse fato é que o método simplex constitui-se num modo de planejamento de experimentos mais eficiente que o planejamento fatorial para pesquisa do ponto ótimo de plantas industriais.

77

ANEXO 1 - LISTAGENS DE PROGRAMAS

•

•

1- MODELO CINÉTICO DO REATOR

2- INTEGRADOR DAS EQUAÇÕES DO REATOR

3- OTIMIZADOR PELO MÉTODO DE BOX

C REATOR DE ESTIRENO - Renato Spandri - UNICAMP 91 DIMENSION X(8), DX(8), PRT(5) COMMON/R1/CPA(10), CPB(10), CPC(10), CPD(10) COMMON/R2/ADH(8), BDH(8), CDH(8), DDH(8) COMMON/R3/PM(10) COMMON/R4/XK(8), ER(8), XKP COMMON/R5/AREA COMMON/R8/NCOMP, NREAC, ROB, FA, FE, FATOR, DP COMMON/R7/XM(10) COMMON/R8/FT OPEN(UNIT=4, FILE='STREAM.TRN', STATUS='OLD') OPEN(UNIT=5,FILE='ESTIRENO.DAT',STATUS='OLD') OPEN(UNIT=8, FILE='USEROP.TRN', STATUS='OLD') OPEN(UNIT=7, FILE='PERFIL', STATUS='OLD') C 1- LEITURA VARIAVEIS ENTRADA DO REATOR - HYSIM READ(4, *)NCOMP C 2- TEMPERATURA DE ENTRADA - GRAUS C - SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4,5)X(7)5 3- PRESSAO DE ENTRADA ----- KPA ---- SAIDA HYSIM PARA S.I. C READ(4, *)X(8)C 4- VAZAO MOLAR ------ KMOL/H -- SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4,*)FT C 5- FRACAO MOLAR DE CADA COMPONENTE -- SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4, 10)XM(1)10 FORMAT(////,F20.0) DO 20 1=2,NCOMP 20 READ(4, *)XM(1)С 6- LEITURA DE VARIAVEIS DO REATOR - ARQUIVO DE DADOS С — M DIAMETRO DO REATOR C DIAMETRO DA PARTICULA - CM C POROSIDADE DO LEITO DO REATOR C DENSIDADE APARENTE DO LEITO - KG/M3 C CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA MODELO CINETICO С VISCOSIDADE DO FLUIDO - cP

READ(5,*)DR,DP,E,ROB,XKP,VISC

7- NUMERO DE REACOES DO MODELO CINETICO C READ(5, *)NREAC 8- CONVERSAO INICIAL EM CADA REACAO C C X(1),X(2),X(3) - RELATIVA AO ETILBENZENO X(4), X(5), X(6) = RELATIVA AO VAPOR AGUAC READ(5, *)(X(1), 1=1, NREAC)C 9- FATOR PRE-EXPONENCIAL EM CADA REAGAO READ(5,*)(XK(1),1=1,NREAG) С 10- ENERGIA DE ATIVACAO EM CADA REACAO READ(5,*)(ER(|), |=1, NREAC) С 11- COEFICIENTES DOS POLINOMIOS DE ENTALPIA EM CADA REACAO DH=A+B*T+C*T^2+D*T^3 - KCAL/KMOL С READ(5, *)(ADH(1), 1=1, NREAC) $READ(5, \star)(BDH(1), I=1, NREAC)$ $READ(5, \star)(CDH(1), I=1, NREAC)$ READ(5,*)(DDH(1),1=1,NREAG) C 12- COEFICIENTE DOS POLINOMIOS DE CALOR ESPECIFICO DE CADA COMPONENTE С - KCAL/KMOL/K READ(5,*)(CPA(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPB(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPC(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPD(1),1=1,NCOMP) 13- MASSA MOLAR DE CADA COMPONENTE - G/GMOL С READ(5,*)(PM(|),|=1,NCOMP) 14- DADOS DA INTEGRACAO RUNGE-KUTTA С READ(5,*)(PRT(1),1=1,5) 15- CALCULO DA VAZAO MASSICA DE ETILBENZENO E AGUA - KG/H С FE=FT*PM(1)*XM(1) FA=FT*PM(8)*XM(8)С 16- AREA DA SECAO TRANSVERSAL - M2 AREA=3.1416*DR**2/4.

- C 17- REYNOLDS DO ESCOAMENTO CORRIGE AREA PARA CM2 E VISC PARA RE=(FE+FA)/3.8/AREA*DP/VISC/100.
- C 18- CALCULO DO FATOR DE ATRITO FATOR=(1-E)/E**3*(150.*(1-E)/RE+1.75)
- C 19- CALCULO DA VAZAO MOLAR DE ETILBENZENO E AGUA KMOL/S FE=FE/3600/PM(1) FA=FA/3600/PM(8)
- C 20- TEMPERATURA ABSOLUTA DE ENTRADA DO REATOR C 21- PRESSAO DE ENTRADA DO REATOR KGF/CM2

X(7)=X(7)+273.15 X(8)=X(8)/98.0665

C 22- INTEGRACAO DO SISTEMA DE EQUACOES

CALL RUNGE(PRT, X, DX, 8)

- C 23- IMPRESSAO SAIDA DO REATOR PARA ARQUIVO DO HYSIM
- C a- TEMPERATURA GRAUS C

T = X(7) - 273.15

C b- VAZAO MOLAR - KMOL/H

FT=FT*3600.

C C- DADOS DO HYSIM - NS= NUMERO DE CORRENTES DE SAIDA C NTIP= TIPO DE CORRENTE (MATERIAL=1) C NV= TIPO DE VAZAO (MOLAR=1)

NS = 1 NT | P = 1 NV = 1

WRITE(8,30)NS,NTIP,T,X(8)
30 FORMAT(11,/,11,/,E12.5,/,'C',/,E12.5,/,'KG/CM2')

WRITE(6,40)NV,FT 40 FORMAT(11,/,E12.5,/'KMOL/H')

D0 50 I=1,10 50 WRITE(8,60)XM(I) 60 FORMAT(E12.5) END

SUBROUTINE DERIVADA(X, DX, NDIM) DIMENSION X(NDIM), DX(NDIM), R(8), DH(8) COMMON/R3/PM(10) COMMON/R5/AREA COMMON/RB/NCOMP, NREAC, ROB, FA, FE, FATOR, DP COMMON/R7/XM(10) COMMON/R8/FT C CALCULA DERIVADAS: C 1- BALANGOS MATERIAIS - GONVERSAO EM CADA REAGAO/M GALL XMOLAR(NREAG, NGOMP, X, FE, FA, XM, FT) CALL TAXA(NREAC, NCOMP, X(8), X(7), XM, R) DX(1)=R(1)*AREA*ROB/FEDX(2)=R(2)*AREA*ROB/FEDX(3)=R(3)*AREA*ROB/FE DX(4)=R(4)*AREA*ROB/FADX(5)=R(5)*AREA*ROB/FADX(6)=R(6)*AREA*ROB/FAC 2- BALANCO ENERGETICO - GRAUS K/M CALL CP(NCOMP, FT, XM, X(7), WCP) CALL DELTAH(NREAC, X(7), DH) DX(7)=-FE*(DX(1)*DH(1)+DX(2)*DH(2)+DX(3)*DH(3)) DX(7) = DX(7) - FA * (DX(4) * DH(4) + DX(5) * DH(5) + DX(6) * DH(6))DX(7)=DX(7)/WCPС 3- QUEDA DE PRESSAO - ATM/M CALL DELP(NCOMP, XM, X(B), X(7), FT, ROG, U) DX(8) = -FATOR * ROG * U * * 2/DP/1012928. * 100.RETURN END SUBROUTINE IMPRESSAD(Z,X,NDIM) DIMENSION X(NDIM) COMMON/R7/XM(10) C IMPRESSAD DO PERFIL DO REATOR - COMPOSICAO-TEMPERATURA-PRESSAO T = X(7) - 273.15WRITE(*,10)Z,(XM(1),1=1,10),T,X(8) WRITE(7,10)Z,(XM(1),1=1,10),T,X(8) 10 FORMAT(1X,14(E12.5,',')) RETURN

END

C		
		SUBROUTINE CP(NCOMP,FT,XM,T,WCP) Common/R1/CPA(10),CPB(10),CPG(10),CPD(10) DIMENSION XM(NGOMP)
C		GALCULO DO FLUXO TERMICO - KCAL/S/K
	10	WCP=0. D0 10 1=1,NCOMP WCP=WCP+XM(1)*FT*(CPA(1)+CPB(1)*T+CPC(1)*T**2+CPD(1)*T**3) RETURN END
C		
		SUBROUTINE DELTAH(NREAC,T,DH) Common/R2/Adh(6),Bdh(6),Cdh(6),Ddh(6) Dimension dh(NREAC)
C		GALCULO DA ENTALPIA DE CADA REACAO - KCAL/KMOL
	10	DO 10 =1,NREAC DH()=ADH()+BDH()*T+CDH()*T**2+DDH()*T**3 RETURN END
C		
		SUBROUTINE DELP(NCOMP,XM,P,T,FT,ROG,U) Common/R3/PM(1D) Common/R5/AREA DIMENSION XM(NCOMP)
C		MASSA MOLAR MEDIA DA MISTURA GASOSA
	10	XMW=0. D0 10 i=1,NCOMP XMW=XMW+XM(i)*PM(i)
C		MASSA ESPECIFICA DA MISTURA GASOSA - G/CM3
		ROG=P*XMW/82.3/T
C		CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL - CM/S
		U=FT*1000.*XMW/ROG/AREA/1E4 Return END

```
C----
          SUBROUTINE XMOLAR(NREAC, NCOMP, X, FE, FA, XM, FT)
      DIMENSION X(NREAC+2), XM(NCOMP)
C
      CALCULA VAZOES MOLARES DE CADA COMPONENTE COM BASE
C
      NAS CONVERSOES DE ETILBENZENO E VAPOR AGUA
      XM(1) = FE \times (1, -X(1) - X(2) - X(3))
      XM(2) = FE \times X(1)
      XM(3)=FE*X(1)-FE*X(3)+2.*FA*X(4)+3.*FA*X(5)+FA*X(8)
      XM(4) = FE \times X(2)
      XM(5) = FE \times X(2) - .5 \times FA \times X(4)
      XM(B) = FE \times X(3)
      XM(7) = FE + X(3) - FA + X(5)
      XM(8) = FA \times (1, -X(4) - X(5) - X(8))
      XM(9) = FA \times X(4) + FA \times X(5) - FA \times X(6)
      XM(10) = FA \times X(6)
      NORMALIZA AS VAZOES MOLARES A FRACOES MOLARES
C
      FT=0.
      DO 10 I=1, NCOMP
   10 FT=FT+XM(I)
      DO 20 I=1, NCOMP
   20 XM(I)=XM(I)/FT
      RETURN
      END
C-----
      SUBROUTINE TAXA(NREAG, NCOMP, P, T, XM, R)
      COMMON/R4/XK(6),ER(6),XKP
      DIMENSION XM(NCOMP), R(NREAC)
C
      CALCULA TAXA DE CADA UMA DAS REACOES - KMOL/KG/S
      DO 10 I=1, NREAC
   10 R(I)=XK(I)*EXP(-ER(I)/T)
      R(1)=R(1)*(P*XM(1)-P*P/XKP*XM(2)*XM(3))
      R(1)=R(1)/(P*XM(1)+(100.*P*XM(2))**2)
      R(2) = R(2) * P * XM(1)
      R(3)=R(3)*P*XM(1)
      R(4) = R(4) * P * P * XM(8) * XM(5)
      R(5)=R(5)*P*P*XM(8)*XM(7)
      R(6)=R(6)*(P/T)**3*XM(8)*XM(9)
      RETURN
      END
```

SUBROUTINE RUNGE(PRT, Y, DERY, NDIM) DIMENSION Y(NDIM), DERY(NDIM), AUX(8,12), A(4), B(4), C(4), PRT(5) C 1- INICIALIZACAO DE COEFICIENTES RUNGE-KUTTA-GILL A(1)=0.5A(2)=0.2928932 A(3)=1.707107 A(4) = 0.16666678(1)=2. 8(2)=1. B(3)=1. 8(4)=2. C(1) = 0.5C(2)=0.2928932 C(3)=1.707107 C(4) = 0.52- ATUALIZACAO DO INTERVALO DE INTEGRACAO ENTRE IMPRESSOES С 100 X = PRT(1)XFIM=PRT(1)+PRT(2) H=PRT(3)3- VALOR INICIAL DA FUNCAO E DERIVADA C CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM) CALL IMPRESSAO(X,Y,NDIM) 4- INICIALIZACAO DA MATRIZ AUXILIAR: C C LINHA 1 -> VALOR DA FUNCAO C NO INICIO DO INTERVALO DE IMPRESSAI C LINHA 2 -> VALOR DA DERIVADA NO INICIO DO INTERVALO DE IMPRESSAI LINHA 3 -> VARIAVEL AUXILIAR SEMPRE ZERADA NO FINAL C С LINHA 4 -> VALOR DA FUNCAO NO FIM DO INTERVALO 2h C LINHA 5 -> VALOR DA FUNCAD NO FIM DO INTERVALO h С LINHA 6 -> VALOR DA DERIVADA NO FIM DO INTERVALO h С LINHA 7 -> VARIAVEL AUXILIAR PARA TESTE DE PRECISAO DO 1 |=1,NDIM AUX(1, i) = Y(i)AUX(2,1)=DERY(1) AUX(3,1)=0. 1 5- ACELERACAO DO METODO - TENTA INTEGRACAO COM PASSO 2h С H=H+H IGERAL=-1 IPASS0=0

- C 6- COMPATIBILIDADE DO INTERVALO DE INTEGRACAO 2h COM O DE IMPRE! IFIM=0

 - 3 DO 4 I=1,NDIM 4 AUX(7,1)=0.066666667*DERY(1)
 - IF((X+H-XFIM)*H)8,8,5
 - 5 H=XFIM-X
 - 6 IFIM=1
- C 7- VARIAVEL ITESTE=0 CONTROLA PARA INTEGRAR SOBRE 2h NUM PASSO
 - 8 ITESTE=0
- 8- VARIAVEL IPASSO=1,2 CONTROLA PARA INTEGRAR SOBRE METADE 1 E ¿ C С PONTO DE RETORNO PARA NOVAS INTEGRACOES COM PASSO REDUZIDO
 - 9 IPASSO=IPASSO+1
- 9- NUCLEO DA INTEGRACAO RUNGE-KUTTA-GILL C
- J = 1 10 AJ=A(J)8J=8(J) CJ = C(J)DO 11 I=1,NDIM $R1 = H \times DERY(1)$ R2=AJ*(R1-BJ*AUX(3,1))Y(1) = Y(1) + R2R2=R2+R2+R2 11 AUX(3,1)=AUX(3,1)+R2-CJ*R1
 - IF(J-4)12,15,15 12 J = J + 1
 - IF(J-3)13,14,13 13 $X = X + .5 \times H$
 - 14 CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM) GO TO 10
 - 15 IF(ITESTE)16,16,20
- C 10- INTEGRACAO SOBRE METADE 1

```
18 DO 17 I=1,NDIM
17 AUX(4,1)=Y(1)
   ITESTE=1
   IPASSO=IPASSO+IPASSO-2
18 IGERAL=IGERAL+1
```

X = X - H

```
11- REDUCAD DO PASSO DE INTEGRACAD
C
      H=0.5*H
      DO 19 I=1,NDIM
      Y(I) = AUX(1, I)
      DERY(1) = AUX(2,1)
   19 AUX(3,1)=0.
      GO TO 9
C
      12- INTEGRACAO SOBRE METADE 2
   20 IMOD=IPASSO/2
      IF(IPASSO-IMOD-IMOD)21,23,21
   21 CALL DERIVADA(Y,DERY,NDIM)
      D0 22 1=1,NDIM
      AUX(5,1)=Y(1)
   22 AUX(6,1)=DERY(1)
      GO TO 9
С
      13- TESTE DE PRECISAO SOBRE RESULTADO DE INTEGRACAO COM h e 2h
   23 DELT=0.
      DO 24 1=1,NDIM
   24 DELT=DELT+AUX(7,1)*ABS(AUX(4,1)-Y(1))
      IF(DELT-PRT(4))28,28,25
С
      14- REDUCAO DO PASSO CASO PRECISAO NAO TENHA SIDO ATINGIDA
   25 IF(IGERAL.LT.10)GOTO 26
      WRITE(*,*)'DIVIDIU O PASSO MAIS DE DEZ VEZES'
      STOP
   26 DO 27 I=1.NDIM
   27 AUX(4,1) = AUX(5,1)
      IPASSO=IPASSO+IPASSO-4
C
      15- VOLTA MEIO PASSO
      X = X - H
      IFIM=0
      GO TO 18
С
      16- CONTINUACAO SE A PRECISAO FOI ATINGIDA
   28 CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM)
      17- INICIALIZACAO SEMELHANTE A DO LABEL 3 - AUX(3,1) AUTOMATICA
С
С
          E ZERADO DURANTE NUCLEO DE INTEGRACAO
      DO 29 1=1,NDIM
```

AUX(1,1)=Y(1) 29 AUX(2,1)=DERY(1) C 18- CONTROLE DO FIM DO PASSO DE IMPRESSAO IF(IFIM)32,32,40

C 19- AINDA NAO ATINGIDO PONTO DE IMPRESSAO - ACELERA METODO

32 IGERAL=IGERAL-1 IPASSO=IPASSO/2 H=H+H

C 20- ACELERA APENAS ATE O PASSO ORIGINAL

```
IF(IGERAL)3,33,33
33 IMOD=IPASSO/2
IF(IPASSO-IMOD-IMOD)3,34,3
34 IF(DELT-PRT(4))35,35,3
```

- 35 IGERAL=IGERAL-1 IPASSO=IPASSO/2 H=H+H GO TO 3
- C 21- IMPRESSAD E PROSSEGUIMENTO DA INTEGRACAD
 - 40 CONTINUE

PRT(1)=PRT(1)+PRT(2) IF(PRT(1).GE.PRT(5)) GO TO 50 GO TO 100

50 GALL IMPRESSAO(X,Y,NDIM) RETURN END

C 1- DECLARACAO DE VARIAVEIS

DIMENSION X(3,2), XCEN(2), XREF(2), XCON(2), XEX(2), XA(2), F(3)

C 2- NUMERO DE VARIAVEIS INDEPENDENTES ---- N C NUMERO DE ITERACOES MAXIMO ----- ITMAX

> OPEN(UNIT=5,FILE='OTIMIZ.DAT',STATUS='OLD') READ(5,*)N ITMAX=200

C 3- NUMERO DE VERTICES DO SIMPLEX ----- N1

N1 = N + 1

C 4- COEFICIENTE DE REFLEXAD ----- GAMAR C COEFICIENTE DE EXPANSAD ----- GAMAE C COEFICIENTE DE CONTRACAD ----- GAMAC

> GAMAR=1. GAMAE=2. GAMAC=.5

G 5- PRECISAO - EPS

READ(5, *)EPS

C B- LATERAL DO SIMPLEX - A

A=1.

C 7- CALCULO DAS COORDENADAS DOS VERTICES DO SIMPLEX

Q=(A/FLOAT(N)/(2.**.5))*(FLOAT(N+1.)**.5-1.) P=(A/FLOAT(N)/(2.**.5))*(FLOAT(N+1)**.5+FLOAT(N)-1.)

DO 100 J=1,N 100 X(1,J)=0.

D0 110 |=2,N1 NN=1-1 D0 110 J=1,N IF(NN.NE.J)G0 T0 105 X(I,J)=P G0 T0 110 105 X(I,J)=0

- 110 CONTINUE
- C 8- CALCULO DA FUNCAD NOS VERTICES

I T R = O

150 D0 154 I=1,N1 D0 152 J=1,N

```
IDE XALJJEXLI,JJ
      CALL FUNC(XA, FU, N)
      F(I) = FU
  154 CONTINUE
C
      9- IMPRESSAO DAS COORDENADAS DOS VERTICES E VALOR DA FUNCAO
  155 ITR=ITR+1
      ICT=0
      IF(ITR.LT.ITMAX) GO TO 158
      WRITE(*,6)ITMAX
    6 FORMAT(//,1X,' NAO CONVERGE EM ',15,' ITERACOES')
      STOP
  158 WRITE(*,7)ITR
    7 FORMAT(//,1X,'ITERACAO ',13)
      DO 160 J=1,N1
  160 WRITE(*,*)(X(J,I),I=1,N),F(J)
C
      10- PESQUISA DE VERTICES DE MAXIMO E MINIMO DO SIMPLEX
      FHI = F(1)
      FLO=F(1)
      |H| = 1
      ILO=1
      DO 163 I=1,N1
      IF(F(I).LE.FHI)G0 T0 162
      FHI = F(I)
      |H|=|
      GO TO 163
  162 IF(F(I).GE.FL0)G0 T0 163
      FLO=F(1)
      ILO = I
  163 CONTINUE
C
      11- CALCULO DO CENTROIDE E VALOR DA FUNCAO NO MESMO
  170 DO 180 J=1,N
      SUM=0.
      DO 175 |=1,N1
      IF(I.EQ.ILO)GO TO 175
      SUM=SUM+X(I,J)
  175 CONTINUE
  180 XCEN(J)=SUM/FLOAT(N)
      CALL FUNC(XGEN, FU, N)
      FCEN=FU
C
      12- REFLEXAD DO SIMPLEX
      DO 190 J=1,N
  190 XREF(J)=XCEN(J)+GAMAR*(XCEN(J)-X(ILO,J))
```

GALL FUNG(XHEF, FU, N) FREF=FU

- C 13- TESTE DO SIMPLEX REFLETIDO
- C 13.A- DESVIA PARA CASO DE EXPANSAO
- C 13.8- DESVIA PARA CASO DE CONTRACAO
 - DO 207 1=1,N1 IF(FREF.GT.F(I))GO TO 208 207 CONTINUE GO TO 215
- C 13.C- SUBSTITUI MAXIMO PELO REFLETIDO
 - 208 DO 210 J=1,N 210 X(ILO,J)=XREF(J) F(ILO)=FREF GO TO 300
- C 14.C- TESTA TIPO DE CONTRACAO
 - 215 IF(FREF.GT.FL0)G0 T0 221
 - DO 220 J=1,N 220 XCON(J)=XCEN(J)+GAMAC*(X(IL0,J)-XCEN(J)) GO TO 223
 - 221 D0 222 J=1,N 222 XCON(J)=XCEN(J)+GAMAC*(XREF(J)-XCEN(J))
 - 223 CALL FUNC(XCON,FU,N) FCON=FU

IF(FCON.GT.FLO.AND.FCON.GT.FREF)G0 T0 230

- C 14.D- CASO EXTREMO EM QUE NÃO CONSEGUIU MELHORAR
 - DO 225 J=1,N DO 225 I=1,N1 225 X(I,J)=(X(I,J)+X(IHI,J))/2. ICT=1 GO TO 300
- C 14.E- CONTRAGAD BEM SUCEDIDA

230 D0 235 J=1,N 235 X(ILO,J)=XCON(J) F(ILO)=FCON G0 T0 300

```
U.
      IT.F. VADU DE EXPANDAU
 240 D0 245 J=1,N
 245 XEX(J)=XCEN(J)+GAMAE*(XREF(J)-XCEN(J))
     CALL FUNC(XEX, FU, N)
     FEX=FU
     IF(FEX.GT.FREF)G0 T0 255
C
     14.G- EXPANSAO FALHA
     DO 250 J=1,N
  250 X(ILO, J)=XREF(J)
     F(ILO) = FREF
     GO TO 300
C
     14.G- EXPANSAO BEM SUCEDIDA
  255 DO 260 J=1,N
  260 X(ILO,J)=XEX(J)
     F(ILO)=FEX
C
     15- CRITERIO PARA ACEITACAO DE PARADA
  300 S1=0.
     S2=0.
     DO 305 I=1,N1
     S1 = S1 + F(1)
  3D5 S2=S2+F(1)**2
     SUM=ABS((S2-S1*S1/FLOAT(N1))/FLOAT(N1))
     E=SORT(SUM)
      IF(E.LT.EPS)G0 TO 1000
      IF(ICT.GT.D)G0 T0 150
     GO TO 155
 1000 WRITE(*,12)FHI
   12 FORMAT(/,1X, ' VALOR OTIMO DA FUNCAO = ',E16.8)
     WRITE(*,13)
   13 FORMAT(/,1X, ' VALOR OTIMO DAS VARIAVEIS',/)
      DO 1005 1=1,N
 1005 WRITE(*,14)1,X(N1,1)
   14 FORMAT(/,1X, ' X(',11,') = ',E16.8)
     STOP
      END
SUBROUTINE FUNG(X,F,N)
     DIMENSION X(N)
     F=<funcao a ser otimizada>
     RETURN
     END
```

- -

ANEXO 2 - CÁLCULOS DO SIMULADOR

- 1- CORRENTES DA SEÇÃO DE REAÇÃO
- 2- CORRENTES DA SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS
- 3- CORRENTES DE UTILIDADES
- 4- ESPECIFICAÇÕES DA FRACIONADORA PRINCIPAL
- 5- PRODUTOS DA FRACIONADORA PRINCIPAL
- 8- ESPECIFICAÇÕES DA RECUPERADORA DE ETIL-BENZENO
- 7- PRODUTOS DA RECUPERADORA DE ETIL-BENZENO
- 8- ESPECIFICAÇÕES DA SEPARADORA DE AROMÁTICOS
- 9- PRODUTOS DA SEPARADORA DE AROMÁTICOS

 Vapour frac. Temperature Pressure Molar Flow Mass Flow LiqVol Flow Enthalpy E-Benzene Styrene Hydrogen Benzene Ethylene Toluene Methane H20 C0 C02	C Kg/cm2 Kgmole/h Kg/h M3/day Kcal/h mole frac. mole frac.	0.0000 30.0000* 2.5000* 32.9672 3500.0000* 96.5481 -140107.7057 1.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000*	1.0000 1104.7578 2.5000* 416.3174 7500.0000* 180.3632 5.20489E+06 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000* 0.0000*	1.0000 725.0000* 2.5000 449.2847 11000.0000 276.9113 5.06478E+06 0.0734 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.9266 0.0000 0.0000	1.000 802.700 2.442 472.720 10999.976 291.233 5.87133E+0 0.022 0.039 0.046 0.005 0.004 0.005 0.004 0.005 0.004 0.002 0.000 0.875 0.000
Stream Vapour frac Temperature Pressure Molar Flow Mass Flow LiqVol Flow Enthalpy E-Benzene Styrene Hydrogen Benzene Ethylene Toluene Methane H20 CO	C Kg/cm2 Kgmole/h Kg/h M3/day Kcal/h mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac.	CARGA-CALD 0.0597 50.0000* 2.1420 472.7200 10999.9766 291.2337 -1.73060E+06 0.0223 0.0399 0.0463 0.0053 0.0048 0.0022 0.0008 0.8759 0.0000 0.0024	CARGA-RESF 0.0557 25.0000* 1.9420 472.7200 10999.9766 291.2337 -1.97917E+06 0.0223 0.0399 0.0463 0.00463 0.0048 0.0022 0.0008 0.8759 0.0000 0.0024	CARGA-GAS 1.0000 25.0000 1.9420 26.3243 197.2675 21.9020 57786.9209 0.0024 0.0035 0.8310 0.0054 0.0835 0.0007 0.0151 0.0165 0.0006 0.0413	CARGA-LI 0.000 25.000 1.942 32.793 3351.239 90.131 1.37397E+0 0.319 0.572 0.000 0.072 0.002 0.031 0.000 0.000 0.000

.

۲

ł

Ŧ

.

F.						
•	Stream		CARGAT1	TOPOT1	GAST1	FUNDO
r L	Vapour frac.	,	0.0046	0.0000	1.0000	0.001
)	Temperature	C	24.6868	39.4735	39.4735	70.131
F	Pressure	mmHg	70.0000×	70.0000	70.0000	70.00
Ĺ	Molar Flow	Kamole/h	32.7939	13.3785	0.5547	18.881
2	Mass Flow	Kq/h	3351.2393	1345.7380	40.5768	1964.921
	LIGVOL FLOW	M3/dav	90.1316	37.0357	1,1998	51.89
, N	Enthalpy	Kcal/h	1.373975+06	-36877.1945	2366,9281	1.45540E+0
,	E-Benzene	mole frac.	0.3190	0.7516	0.2428	0.014
	Styrene	mole frac.	0.5726	0.0139	0.0036	0.01
•	Hydrogen	mole frac.	0.0005	0,000	0.0000	0.00
	Benzene	mole frac.	0.0000	0.0000	D 4395	
	Ethylene	mole frac	0.0727	n nnp	0.1005	
•	Toluene	mole frec	0.00L3 n n914	n n744	0.1375	
Ľ	Mathana	mole frac.	0.0317		0.0054	0.001
•	HCCHUNC WON	mole free		0.0000	0.0000	
)		mole free		0.0000	0.0270	
	00 C03	mole frec.	0.0000	0.0000	0.0001	0.001
'	UUE .	mule trac.	0.0009	0.0001	0.0033	0.001
)	0 ÷		C+00+77	700077	C1073	FUNDO
	Stream		UARGAIZ		UASIC	FUNDU
	Vapuur trac. Temperatura		0.0000			
	lemperature	6	39.5515	40.348/	40.3487	84.08
1	Pressure	mmrig	150.0000*	150.0000	150.0000	150.000
Ĺ	Molar Flow	Kgmole/n	13.3785	3.1291	0.1107	10.13
)	Mass Flow	Kg/n	1345.7360	261.0015	8.7293	1076.00
	LIQUOI FIOW	M3/day	37.0357	7.1369	0.2400	29.651
	Enthalpy	KCal/n	-36832.5663	-12442.1852	422.1443	-3686.08
'	E-Benzene	mole trac.	0.7516	0.0325	0.0054	0.98
	Styrene	mole trac.	0.0139	0.0000	0.0000	0.01
¥.	Hydrogen	mole trac.	0.0000	0.0000	0.0001	0.000
	Benzene	mole frac.	0.1599	0.6544	0.8325	0.001
	Ethylene	mole frac.	0.0002	0.000	0.0182	0.001
)	Toluene	mole frac.	0.0744	0.3130	0.1347	0.001
Ĺ	Methane	mole frac.	0.0000	0.0000	5000.0	0.001
'	H2O	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0030	0.000
	CO	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
	C05	mole frac.	0.0001	0.000	0.0057	0.001
'						
)	Stream		CARGAT3	TOPOT3	GAST3	FUND01
1	Vapour frac.		0.0342	0.000	1.0000	0.00(
Ś	Temperature	C	40.3486	29.7597	29.7597	62.576
ł	Pressure	mmHg	150.0000	150.0000	150.0000	150.00(
)	Molar Flow	Kgmole/h	3.2398	2.1513	0.0119	1.076
	Mass Flow	Kg/h	269.7308	168.2778	0.8268	100.620
,	LIQVOI Flow	M3/day	7.3769	4.5772	0.0240	2.775
	Enthalpy	Kcal/h	-12020.0408	-9263.5814	39.4968	-3376.382
1	E-Benzene	mole frac.	0.0316	0.000	0.0000	0.095
'	Styrene	mole frac.	0.0000	0.000	0.0000	0.000
)	Hydrogen	mole frac.	0.0000	0.000	0.0013	0.00(
1	Benzene	mole frac.	0.6605	0.9900	0.8113	0.00(
	Ethylene	mole frac.	0.0007	0.0003	0.1230	0.00(
1	Toluene	mole frac.	0.3069	0.0095	0.0026	0.904
)	Methane	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0017	0.000
1	H20	mole frac.	0.0001	0.0001	0.0206	0.000
,	CO	mole frac.	0.0000	0.000	0.000	0.00(
)	C O 2	mole frac.	0.0002	0.0001	0.0396	0.00(

Stream CARGA-AGUA VAP-AGUA VAP-TOTAL VAP-CARE 0.0000 0.0000 Vapour frac. 1.0000* 1.000 148.794 25.0000 30.0000* 148.7949 Temperature G Pressure Kg/cm2 1.9420 5.0000* 4.7000 4.700 Molar Flow Kgmole/h 413.6018 663.3488 663.3486 416.317 Mass Flow 7451.4697 11950.2910 11950.2910 7500.000 Kg/h LIQVOL FLOW M3/day 179.2001 287.3858 287.3858 180.363 -3.41094E+06 -5.40843E+06 2.19350E+06 1.37664E+(Enthalpy Kcal/h Stream W-COMPRESS O-FORNO Q-RESF W-BOME 3.82824E+06 44.628 42491.3232 248570.6915 Enthalpy Kcal/h OR-T1 08-T2 OR-T3 Stream Enthalpy Kcal/h 1.55304E+06 448201.5883 84855.2263 QC-T3 Stream QC-T1 QC-15 1.50651E+06 427075.8180 85346.4061 Enthalpy Kcal/h

	GAS
,	1.0000
C	229.2352
Kg/cm2	10.0000*
Kgmole/h	28.3243
Kg/h	197.2675
M3/day	21.9020
Kcai/h	100278.2450
mole frac.	0.0024
mole frac.	0.0035
mole frac.	0.8310
mole frac.	0.0054
mole frac.	0.0835
mole frac.	0.0007
mole frac.	0.0151
mole frac.	0.0165
mole frac.	0.0006
mole frac.	0.0413
	C Kg/cm2 Kgmole/h Kg/h M3/day Kcai/h mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac. mole frac.

protech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. 80/01/04 Version 3861C1.51 Gase Name PLANTA.SIM Date Prop Pkg PR Column Name TORRE1 Time 21:37:18 **** Column input **** Number of Ideal Stages 60 Stage 1 Pressure 70.000 mmHg Stage 60 Pressure 70.000 mmHg 1 Temperature Estimate 63.000 C Stage Stage BD Temperature Estimate 70.000 C Feed stream CARGAT1 enters on stage 30 Side Liquid draw from stage 1 to stream TOPOT1 Estimated Flow 60.0000 M3/day Side Exchanger on stage 1 is energy stream QC-T1 Side Exchanger on stage 6D is energy stream QR-T1 Overhead vapour product goes to stream GAST1 Bottom liquid product goes to stream FUNDOT1 **** Specifications **** 1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 1.200 M3/day 2: Component Recovery of Styrene in the stage 60 Liquid is to be 0.9900 3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 10.000

5.1- Modelo do reator:

A geometria dos leitos catalíticos dos reatores industriais de desidrogenação de etil-benzeno é segredo industriai das plantas. Geralmente, são empregados leitos radiais para minimizar a perda de carga e facilitar reaquecimento da mistura reagente.

Os modelos matemáticos desses reatores introduzem simplificações relativas à mistura reagente e à disposição do leito.

No presente trabalho, a mistura reagente foi tratada como fluido pseudo-homogêneo sem efeitos dispersivos radiais e axiais. Isso também implica em que os parâmetros cinéticos englobam eventuais efeitos difusivos, inclusive os internos às partículas do catalisador. Todos os autores ressaitam que estes últimos efeitos são pequenos, apesar do diâmetro de partícula grande (5mm) característico do catalisador Sheli 105.

Também quanto à disposição do leito, os efeitos da geometria interna do reator foram inteiramente incluidos nas constantes cinéticas. Em todas as publicações utilizadas, independentemente das configurações de leito de cada caso, as constantes foram ajustadas com dados industriais.

Tanto para os dados de literatura quanto para os de planta real foi utilizada geometria cilíndrica do reator, inspirada no modelo do reator com fluxo empistonado, com dimensões de 1.95m de diâmetro (reator de Sheel e Growe) e 2m de comprimento. A porosidade do leito é de 0.455 e sua densidade efetiva é de 1300 kg/m³.

Os gráficos seguintes mostram os perfis de conversão a estireno, benzeno e tolueno, bem como o perfii de temperatura ao longo do reator.







Figura 12 - Perfil de conversão a estireno no reator



Figura 14 - Perfil de conversão a tolueno no reator

nesultavos uos uos modelos toram comparados com dados publicados na literatura, nos trabalhos de Sheei e Growe (5) e de Sheppard e Maler (2). A tabela seguinte mostra essa comparação.

Tabela	3: comparaçi	io de resulta	dos dos mode	los de Shee	i e Growe
	(a) e de	Sheppard e M	aler (b) com	dados de l	Iteratura.
dado	T(entrada) P(reator)	T(saida)	estireno	conversão benzeno	tolueno
1	849.44 ⁰ C 2.37 atm	593.33 ⁰ C	39.80%	2.99%	2.29%
(a)		555.01 ⁰ C	44.61%	1.46%	1.49%
(b)		570.71 ⁰ C	39.22%	2.58%	2.46%
5	648.85 ⁰ C 2.37 atm	597.83 ⁰ C	40.72%	2.99%	3.17%
(a)		554.97 ⁰ C	44.48%	1.45%	1.48%
(b)		570.46 ⁰ C	39.08%	2.55%	2.44%
3	847.18 ⁰ C 2.73 atm	592.62 ⁰ C	38.35%	2.53%	2.40%
(a)		554.13 ⁰ C	44.11%	1.40%	1.45%
(b)		569.77 ⁰ C	38.70%	2.45%	2.36%
4	849.44 ⁰ C 2.37 atm		43.22%	2.67%	2.79%
(a)		555.26 ⁰ C	44.61%	1.47%	1.49%
(b)		570.71 ⁰ C	39.22%	2.58%	2.46%
5	617.78 ⁰ C 2.71 atm	558.33 ⁰ C	42.59%	1.52%	3.62%
(a)		539.63 ⁰ C	37.27%	0.76%	1.00%
(b)		555.52 ⁰ C	33.18%	0.78%	0.88%
6	632.22 ⁰ C 1.95 atm	571.11 ⁰ C	41.18%	1.43%	3.17%
(a)		546.70 ⁰ C	40.70%	1.03%	1.21%
(b)		563.48 ⁰ C	35.00%	1.70%	1.78%
7	623.33 ⁰ C 2.43 atm	560.00 ⁰ C	39.18%	1.23%	2.13%
(a)		542.34 ⁰ C	38.60%	0.86%	1.08%
(b)		557.99 ⁰ C	34.87%	0.88%	0.97%
8	828.89 ⁰ C 1.88 atm	565.56 ⁰ C	43.17%	1.34%	2.52%
(a)		545.08 ⁰ C	39.92%	0.96%	1.16%
(b)		559.80 ⁰ C	37.21%	0.88%	0.95%
9	628.89 ⁰ C 1.68 atm	582.22 ⁰ C	47.87%	1.87%	3.95%
(a)		545.08 ⁰ C	39.92%	0.96%	1.1 6%
(b)		560.41 ⁰ C	36.60%	1.00%	1.07%

A comparação com dados da literatura nos permite conciuir que o modelo de Sheppard e Maler é superior ao de Sheel e Crowe. O erro médio na previsão das conversões de etil-benzeno e da temperatura de saida do reator é de 23.9% para o primeiro e de 27.9% para o segundo.

Os erros médios elevados são muito influenciados pelos desvios dos dois modelos na previsão da conversão de etil-benzeno a benzeno e tolueno.

O modelo de Sheppard e Maler prevê a temperatura de saída do reator com erro de 2.8% e a conversão a estireno com 10.9%; para o modelo de Sheel e Crowe, esses erros valem 4.7% e 8.8%, respectivamente.

A previsão na produção de aromáticos influencia o posterior estudo de otimização menos que a previsão de conversão a estireno. De qualquer modo, também as conversões a benzeno e tolueno são melhor calculadas pelo modelo de Sheppard e Maier.

Nenhum dos dois modelos foi desenvolvido para examinar a influência da pressão fora das faixas operacionais acima mencionadas, para as quais as constantes cinéticas foram ajustadas.

Os reatores industriais modernos trabalham sob vácuo, o que favorece cineticamente a desidrogenação e permite operação com níveis térmicos mais baixos, garantindo maior tempo de vida útil do catalisador.

As plantas de estireno do Brasil, localizadas nos polos petroquímicos do nordeste (GOPENE) e do sul (GOPESUL), no parque industrial de Cubatão (Companhia Brasileira de Estireno) e na região de refino e petroquímica de Duque de Caxias (Petrofiex) têm reatores antigos, sem tecnologia para operação com vácuo. Tratase de casos semelhantes aos dos dados de literatura acima transcritos. planta de estireno da COPENE, publicados por Renault (23) e Ayres (24,25) para uma unidade com capacidade de 30000 tpa de estireno.

Tabela	4: comparação	de resultado	s dos modelo	os de Sheei	e Growe
	(a) e de S	heppard e Mai	er (b) com o	1ados indus [.]	triais.
dado	T(entrada) P(reator)	T(saida)	estireno	conversão - benzeno	tolueno
1	650 ⁰ C	580 ⁰ C	43.10%	1.95%	1.90%
(a)	3.0 a Cm	564.70 ⁰ C	40.49%	1.41%	0.88%
(b)		570.10 ⁰ C	42.15%	1.78%	1.71%
2	840 ⁰ C	571 ⁰ C	41.10%	1.50%	1.40%
(a)	1.7 a Cm	561.75 ⁰ C	37.20%	1.13%	0.69%
(b)		565.18 ⁰ C	40.07%	1.25%	1.27%
3	647 ⁰ C 1 9 stm	578 ⁰ C	42.50%	1.80%	2.00%
(a)		563.22 ⁰ C	39.80%	1.33%	0.85%
(b)		568.76 ⁰ C	41.37%	1.65%	1.61%
4	648 ⁰ C	579 ⁰ C	42.90%	1.90%	1.85%
(a)	1.0 a Cin	563.71 ⁰ C	40.03%	1.35%	0.85%
(b)		589.21 ⁰ C	41.63%	1.69%	1.65%
5	643 ⁰ C	570 ⁰ C	42.00%	1.75%	1.50%
(a)	1.0 alm	565.36 ⁰ C	36.86%	1.19%	0.63%
(b)		566.12 ⁰ C	41.40%	1.24%	1.24%

Os dados industriais acima foram todos obtidos para uma reiação de 2 ton(vapor d'água)/ton(etii-benzeno) na carga do reator. Essa relação foi utilizada nos dois modelos matemáticos, inciusive para comparação com os dados de literatura.

Os erros para os dois modelos são os seguintes:

	Sheel-Growe	Sheppard-Maler
giobai	23.2%	8.0%
temperatura	2.1%	1.3%
conversões:		
- estireno	8.2%	2.4%
- benzeno	27.9%	14.8%
- tolueno	54.8%	13.4%

us maiores erros tampem ocorrem na previsao da conversao a benzeno e tolueno. Os resultados para temperatura de saída do reator e para conversão a estireno foram melhores que os previstos para os dados de literatura.

O modelo de Sheppard e Maier mostrou melhores resultados, tendo sido empregado no restante do trabalho para modelagem das demais seções da planta.

5.2- Otimização do reator:

inicialmente foi feita otimização apenas do reator. Pesquisou-se o valor da temperatura de entrada e da quantidade de vapor d'água injetado que maximizasse as vantagens econômicas da operacão do equipamento.

No cálculo da função objetivo, foram consideradas receitas e custos. As receitas resultam da valorização da produção de estireno, benzeno, tolueno e gases; os custos consideram o valor da matéria-prima e do consumo de energia (vapor d'água).

Os preços utilizados para os diferentes insumos foram os publicados por Sundaram [16]:

etil-benzeno	60349	US\$	0.45/kg
benzeno		US\$	0.14/kg
tolueno	-	US \$	0.15/kg
estireno	-	US\$	1.00/kg
energia	-	US\$	18.00/10 ⁶ kcal
condensado		US\$	0.24/1000 ton
vapor		US\$	13.5/1000 ton

Para avallação econômica dos gases produzidos, foram utilizados os dados de calor de combustão conforme Zhorov [13]:

etil-benzeno	-	9876.9	kcal/kg
estireno	-	11011.5	kcal/kg
hidrogênio		28669.6	kcal/kg
benzeno	-	9698.4	kcal/kg
etileno	-	11271.7	kcal/kg
tolueno	-	9784.7	kcal/kg
metano		11983.6	kcal/kg
Seguem os resultados dos cálculos de otimização do reator. As duas primeiras colunas referem-se à sequência de simplex pela aplicação do método de Box; para evolução do método, as variáveis operacionais do reator foram normalizadas conforme as expressões:

onde T é a temperatura de entrada do reator (^OC) e w é a vazão de vapor d'água injetado (kg/h); $x_1 e x_2 são$, respectivamente, essas mesmas duas variáveis normalizadas. A normalização implica numa coerência de escalas entre as diferentes variáveis, permitindo a construção de figuras geométricas tão regulares quanto possívei. Essa técnica garante a convergência pelo método de otimização.

	Tabela 5: Otimização	do reator.	
n ⁰ iteração	o rentabilidade	variáveis 🐇	entrada reator
	do reator		
× ₁ × ₂	(objetivo)	temperatura	vapor d'água
SIMPLEX 1	U5\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.000 0.000	3 897.24	650.00	8000.00
0.965 0.258	3 937.85	748.59	8517.84
0.258 0.965	i 965.25	675.88	7931.85
SIMPLEX 10	US\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.680 0.812	2 1013.07	718.00	7625.24
0.562 1.015	1014.96 ز	706.29	8031.78
0.735 1.177	/ 1016.33	723,59	8355.81
SIMPLEX 20	US\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.702 1.841	1022.52	720.30	9682.62
0.683 1.914	+ 1022.48	718.40	9828.87
0.872 1.780	1022.37	717.25	9560.84
SIMPLEX 28	US\$/h	T(^o c)	kg/h
0.697 1.880	1022.57	719.74	9761,16
0.894 1.88F	1022.57	719.47	9773.95
0.693 1.868	1022.57	719.40	9737.85

estireno, benzeno e tolueno pode ser inteiramente recuperada, ou seja, trabalha-se com as produções potenciais.

Como se verifica, o ótimo operacional do reator corresponde a 719.5⁰C na sua entrada, com injeção 2.78 kg de vapor d'água para cada kg de etli-benzeno na carga.

5.3- Otimização não-sequencial da planta:

Nas colunas de destilação das plantas de estireno os internos consistem em diversos tipos de rechelos. Praticam-se elevadas razões de refluxo: 10 a 15 para a fracionadora principal e para a recuperadora de etli-benzeno, e cerca de 4 para a fracionadora de aromáticos - dados de Renault [23].

Todas as colunas operam sob vácuo de aproximadamente 40 mmHg para a torre principal e 150 mmHg para as demais colunas como comenta Ayres [25,24].

As características de cada torre descritas no capítulo 3 foram as que melhor se ajustaram a dados de desempenho de planta industrial (anexo 2).

Tendo o restante da planta simulado (figura 15), foi possível avallar a função objetivo considerando-se a eficiência de recuperação de produtos.

Para fazer uma análise da influência dos valores das variáveis independentes na função objetivo e tendo em vista uma análise de sensibilidade econômica (preços de produtos e energia), foi aplicado método não sequenciai de otimização da planta.

O método consiste em otimização com ajuste estatístico de dados conforme discutido no capítulo 4.

inicialmente foi feito mapeamento grosseiro da função obje-





feita interpolação com método spline simples (anexo 3).

Em última análise, o ajuste consiste em se refinar a maiha de mapeamento da função objetivo, permitindo localizar com maior precisão o ponto de máximo.

Com esse método foi feita a otimização da pianta em diversos casos para os quais foram variados alguns custos operacionais. As variações para cada caso foram as seguintes:

caso 1 - base - o mesmo discutido anteriormente caso 2 - US\$ 0.75/kg-estireno caso 3 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno caso 4 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno US\$ 50.00/10⁸ kcai (energia) caso 5 - US\$ 0.75/kg-estireno - US\$ 0.35/kg-etil-benzeno US\$ 9.00/10⁶ kcai (energia) caso 6 - US\$ 50.00/10⁶ kcai (energia) caso 7 - US\$ 9.00/10⁶ kcai (energia)

obs: em todos esses casos, apenas as variáveis econômicas acima discriminadas foram variadas, mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais ou financeiras.

Os resultados foram os seguintes:

Tabela 6	: Otimiza	ação não-s	equencial	- caso '	1 – base.
	tem	peratura d	e entrada	do reat	o r
kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800 ⁰ C
4000	741.27	804.90	788.64	731.89	477.57
5000	745.48	830.96	824.91	779.50	545.95
8000	738.60	841.54	844.38	806.58	585.44
7000	727.29	843.95	852.95	821.04	608.66
8000	710.00	838.86	854.34	827.02	621.19
9000	689.62	830.23	849.99	827.15	828.75
10000	866.60	818.54	841.69	823.06	827.44
	rent	tabilidade	da piant	:a - US \$ /1)

iapeia /: utimizaçau nau-sequenciai — casu c. — reuuçau uu preço do estireno para US\$ 0.75/kg.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	650 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800°C
4000	336.81	350.99	326.40	274.82	75.96
5000	339.83	366.66	348.60	303.62	117.80
6000	335.97	372.94	359.32	318.70	139.93
7000	328.76	373.24	363.29	325.47	150.83
8000	317.98	369.27	362.20	326.77	154.92
9000	304.73	362.53	357.89	324.49	154.58
10000	290.99	353.28	351.20	319.48	151.25

rentabilidade da planta - US\$/h

Tabela 8: Otimização não-sequenciai - caso 3 - redução do preço do estireno para US\$ 0.75/kg e do etil-benzeno para US\$ 0.35/kg.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800 ⁰ C
4000	524.80	573.42	562.75	522.79	340.96
5000	526.29	590.46	587.87	555.96	389.23
6000	520.01	597.21	600.44	574.30	418.78
7000	510.16	597.22	605.48	583.41	432.18
8000	496.00	592.28	604.69	586.32	440.00
9000	479.00	584.15	600.13	585.03	442.72
10000	461.52	572.91	592.73	580.49	441.93

rentabilidade da planta - US\$/h

Tabela 9 - Otimização não-sequencial - caso 4 - redução do preço do estireno para US\$ 0.75/kg e do etil-benzeno para US\$ 0.35/kg. Custo energia eleva para US\$ 50.00/10⁶ kcal.

temperatura de entrada do reator

kg(vap)/h	850 ⁰ C	700 ⁰ C	725 ⁰ C	750 ⁰ C	800°C
4000	432.71	491.25	484.44	447.85	274.12
5000	426.00	501.39	503.39	475.76	318.86
6000	411.18	500.37	508.83	487.84	341.52
7000	392.15	491.97	505.98	489.47	351.03
8000	368.60	478.15	496.76	484.46	352.19
9000	342.03	460.73	483.29	474.78	347.84
10000	314.79	439.97	466.64	461.39	339.07
	rent	abilidade	da plant	a – US \$ /h	

preço ou estireno para use u./b/kg e ou etii-benzeno para US\$ 0.35/kg. Custo energia reduz para US\$ 9.00/10⁶ kcal. temperatura de entrada do reator 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800⁰C kg(vap)/h 850⁰C 543.86 359.75 550.70 596.53 584.77 4000 611.63 578.52 409.02 5000 554.50 615.51 6000 550.62 824.45 626.20 598.68 437.95 543.35 626.82 833.48 809.84 455.01 7000 624.38 635.05 614.97 464.70 8000 531.84 469.46 633.00 816.05 618.86 9000 517.52 613.99 470.86 10000 502.79 610.30 628.20 rentabilidade da planta - US\$/h caso 6 - custo da Tabela 11 - Otimização não-sequencial energia elevado para US\$ 50.00/10⁶ kcal. temperatura de entrada do reator kg(vap)/h 650⁰C 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800°C 722.70 710.26 656.96 410.74 4000 649.13 645.08 740.63 699.27 475.58 741.25 5000 510.39 752.75 719.93 8000 629.94 744.78 753.78 7000 609.31 738.42 727.10 527.47 724.81 746.26 725.12 533.36 8000 582.55 716.91 531.65 706.44 733.13 551.70 9000 715.78 703.86 524.65 683.57 10000 520.02 rentabilidade da planta - US\$/h caso_7 - custo da Tabela 12- Otimização não-sequencial energia reduzido para US\$ 9.00/10⁶ kcai. temperatura de entrada do reator kg(vap)/h 650⁰C 700⁰C 725⁰C 750⁰C 800⁰C 810.59 752.97 496.37 4000 767.11 827.98 802.03 565.74 5000 773.57 855.37 848.86 870.12 830.97 606.82 789.38 6000 868.86 847.47 831.44 7000 780.51 873.26 881.27 855.63 645.86 8000 745.79 871.04 884.55 858.20 853.47 727.19 882.84 9000 864.56 877.34 856.45 858.44 10000 708.02 853.90 rentabilidade da planta - US\$/h

A GIADIC COLUTION AND AGAND AC COAG COOR FELMITIA ARCEL A

ótimo, conforme se mostra abaixo:

Tabela	13 — resultado dos toda a planta.	cálculos estatísticos	dos ótimos de
corrida	T(entrada reator)	injeção de vapor	rentabilidade
caso 1	729 ⁰ C	7770 kg/h	US\$ 854.50/h
caso 2	702 ⁰ C	6650 kg/h	US \$ 373.74/h
caso 3	721 ⁰ C	7200 kg/h	US \$ 808.13/h
caso 4	719 ⁰ C	5850 kg/h	US\$ 509.40/h
caso 5	721 ⁰ C	7700 kg/h	US \$ 835.39/h
caso 5	720 ⁰ C	6450 kg/h	US \$ 755.05/h
caso 7	721 ⁰ C	7900 kg/h	US\$ 884.98/h

O principal resultado da otimização de toda a planta em relação à otimização do reator está na diferença de valores encontrados para as duas variáveis independentes e nos valores correspondentes da função objetivo (rentabilidade).

A eficiência de recuperação de produtos entre as diversas correntes da planta implica nas seguintes perdas financeiras:

Tabela 14 - otimização só	do reator X otim	ização de toda planta.
corrida ótimo do reator	ótimo da planta	perdas (US\$/ton carga)
caso 1 US\$ 1022.57/h	US \$ 854.50/h	US \$ 48.02/ton
caso 2 US\$ 511.23/h	US \$ 373.74/h	US\$ 39.28/ton
caso 3 US\$ 756.59/h	US \$ 606.13/h	US \$ 42.99/ton
caso 4 US\$ 832.57/h	US \$ 509.40/h	US \$ 92.33/ton
caso 5 US\$ 736.57/h	US \$ 83 5.39/h	US \$ 28.91/ton
caso 6 US\$ 1095.93/h	US\$ 755.05/h	US\$ 97.39/ton
caso 7 US\$ 1002.85/h	US\$ 884.98/h	US\$ 33.68/ton

Na tabela acima, tem-se a rentabilidade do reator otimizado (primeira coluna). Logo a seguir está a rentabilidade da planta inteira simulada e otimizada. Verifica-se diferença entre os dois casos, uma vez que a simulação da planta inclui o cálculo de todos os equipamentos, permitindo considerar-se uma eficiência de recuperação de produtos responsável pela queda de receitas. correntes de erros em otimização. Caso as variáveis tivessem sido fixadas nos valores identificados na otimização do reator, a diferença na rentabilidade em relação ao ótimo da pianta implicaria nas perdas seguintes.

Tabela	15 - perdas por	erro de otimização	só do reator.
corrida	rentabilidade	ótimo	perdas anuais
caso 1	US \$ 842.8 0/h	US \$ 854.50/h	US\$ 104244.00
caso 2	US \$ 362.72/h	US\$ 373.74/h	US\$ 95535.00
caso 3	US \$ 592.84/h	US \$ 808.13/h	US\$ 116420.00
caso 4	US \$ 452.52/h	US \$ 509.40/h	US \$ 498269.00
caso 5	US \$ 628.55/h	US\$ 635.39/h	US\$ 59918.00
caso 6	US\$ 708.04/h	US\$ 755.05/h	US\$ 411808.00
caso 7	US\$ 877.79/h	US\$ 884.98/h	US\$ 62984.00

Na tabela acima, a rentabilidade foi calculada para a planta com valores de temperatura de entrada do reator e injeção de vapor identificados na otimização do reator. Verifica-se uma perda média anual de US\$ 225000 para os seis cenários considerados em relação ao ótimo.

Se o resultados da otimização para o caso 1 fossem mantidos constantes para os demais cenários, as perdas financeiras seriam da ordem de:

Tabela	16 - perdas por	otimizar apenas (para um cenário.
corrida	rentabliidade	ótimo	perdas anuais
caso 2	US \$ 359.74/h	US \$ 373.74/h	US \$ 122640.00
caso 3	US \$ 804.80/h	US\$ 606.13/h	US\$ 13402.80
caso 4	US \$ 499.76/h	US \$ 509.40/h	US \$ 84446.40
caso 5	US \$ 834.09/h	US \$ 835.39/h	US\$ 11388.00
caso 6	US\$ 748.43/h	US\$ 755.05/h	US\$ 57991.20
caso 7	US\$ 882.78/h	US \$ 884.98/h	US\$ 19447.20

O caso acima corresponde a se ter feito otimização da pianta apenas para o primeiro cenário, sem ter sido feita atualização para os demais casos. Esse tipo de desatualização é comum na prática operacional de muitas unidades. Seguem resultados de otimização da planta pela aplicação do método simplex de Box, de modo semelhante à otimização do reator discutida no item 5.2.

Também para otimização da planta foi utilizada normalização de variáveis conforme as expressões:

$x_1 = (T - 650)$	x ₂ = (w-6000)
, 100	2000

Tabela 17:	Otimização sequ	encial da pia	inta.
n ^o iteração	rentabilidade da planta (objetivo)	variáveis e temperatura	ntrada reator vapor d'água
SIMPLEX 1	US\$6/h	т(⁰ с)	kg/h
0.000 0.000 0.259 0.966 0.966 0.259	738.73 792.35 822.66	650.00 675.87 746.57	6000.00 7931.40 6517.40
SIMPLEX 11	US\$/h	T(⁰ C)	kg/h
0.765 0.765 0.589 0.942 0.753 0.930	854.24 849.21 854.25	726.53 708.85 725.34	7530.60 7884.00 7860.40
SIMPLEX 21	US\$/h	T(°C)	kg/h
0.798 0.888 0.791 0.886 0.790 0.889	853.50 854.90 854.32	729.77 729.10 729.00	7775.20 7772.20 7778.20

A otimização com o método simplex foi feita por variação da temperatura de entrada do reator e da injeção de vapor na simulação da planta seguindo-se o algoritmo de Box.

O procedimento equivale a uma otimização de planta existente com um planejamento de experimentos baseado no método simplex. Na prática industrial, essa sistemática corresponde à denominada otimização operacional evolutiva. foi consequência da pouca flexibilidade do simulador de processos na incorporação de um programa de computador para otimização.

Observa-se que o ótimo é atingido com 28 iterações. Para obtencão do mesmo ponto, com a mesma precisão, a otimização fatorial (não-sequenciai), exigiu uma maiha de 35 pontos e posterior ajuste estatístico.

5.5- Otimização com restrição:

Muitas plantas de estireno apresentam restricão no forno de superaquecimento de vapor. Níveis térmicos elevados exigem materiais especiais que elevam o investimento inicial.

simulação da planta permite facilmente a incorporação A de restrições como essa. Por exemplo, no caso de planta cujo forno tem capacidade máxima de geração de 10 t/h de vapor e nível de superaquecimento limitado a 900ºC, as temperaturas de entrada do reator e a quantidade de vapor de injeção ficam limitadas aos valores do seguinte gráfico:



Linha de restrição

região que não se pode atingir devido à restrição imposta pelo forno.

A availação da função objetivo nos pontos indicados sobre a linha de restrição indica que o ótimo com restrição se consegue com máxima injeção de vapor e máxima temperatura de entrada do reator:



Figura 17: Função objetivo sobre lugar geométrico da restrição

Esse resultado mostra porque os princípios da análise termodinâmica da reação de desidrogenação de etil-benzeno isolada coincidentemente se aplicam na otimização de algumas plantas.

A injeção da quantidade máxima de vapor de diluição e a prática do máximo de temperatura no reator valem para plantas que apresentam restrição no forno superaquecedor.

Para plantas novas, projetadas com materiais de qualidade superior, é importante pesquisar-se o ótimo global.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Os maiores erros dos modelos de reator de desidrogenação de etli-benzeno ocorrem na previsão da conversão a benzeno e tolueno por reações laterais. De qualquer modo, a proposta de Sheppard e Maier para equações de taxas de reação se mostrou mais adequada que a de Sheel e Crowe no ajuste a dados de reator industrial.

Para a otimização do reator foi considerada a produção potencial de estireno e aromáticos da corrente de saída, além dos consumos de etil-benzeno e vapor d'água.

A inclusão dos cálculos dos demais equipamentos da planta ao cálculo do reator permite avaliar influência da eficiência de recuperação dos produtos no objetivo de máxima rentabilidade da unidade.

Tanto para otimização do reator isoladamente quanto para a da planta, as variáveis independentes foram a vazão de vapor de injeção de vapor e a temperatura de entrada do reator. Essas são as variáveis que controlam a conversão aos produtos desejados, influenciando mais significativamente na rentabilidade do processo.

Verificou-se diferença nos valores calculados para ótimo do reator e ótimo da planta. Du seja, o ajuste da planta nas condições operacionais ótimas do reator isolado implica em elevadas perdas de receita para a unidade.

Otimização da planta para diversos cenários de custos mostra que há um grande potencial de ganho financeiro pela pesquisa do ótimo operacional. A disponibilidade de modelo matemático da planta facilita a simulação e a pesquisa do ótimo, constituindose em instrumento útil para nortear a operação de plantas reais. Muitas plantas de estireno mais antigas apresentam limitação no forno superaquecedor de vapor d'água. Essa restrição é devida a aspectos de materiais de construção do equipamento. A pesquisa do ótimo para esses casos aponta para máxima temperatura de reação e máxima injeção de vapor de diluição.

Máxima diluição com vapor d'água e máxima temperatura de reação correspondem também a aumento de conversão de etil-benzeno a estireno conforme prevê a análise termodinâmica da reação de desidrogenação isolada. Entretanto, esta análise não pode ser generalizada para um sistema reacional que inclui outras reações paralelas, como ocorre nos reatores industriais. Esse aspecto é ainda mais crítico para plantas mais modernas, onde materiais de condicões permitem praticar operacionais construção correspondentes ao ótimo sem restrições da planta.

Um aspecto a ser implementado no modelo do reator é o da desativação do catalisador. Para considerá-la, deve ser feito ajuste de dados de planta industrial: normalmente se multiplicam as conversões por fatores individuais de cada componente que dependem do tempo de campanha do catalisador.

Na otimização da planta, verificou-se que o método sequencial reduz o número de avaliações necessárias. O significado prático desse fato é que o método simplex constitui-se num modo de planejamento de experimentos mais eficiente que o planejamento fatorial para pesquisa do ponto ótimo de plantas industriais.

77

ANEXO 1 - LISTAGENS DE PROGRAMAS

•

•

1- MODELO CINÉTICO DO REATOR

2- INTEGRADOR DAS EQUAÇÕES DO REATOR

3- OTIMIZADOR PELO MÉTODO DE BOX

C REATOR DE ESTIRENO - Renato Spandri - UNICAMP 91 DIMENSION X(8), DX(8), PRT(5) COMMON/R1/CPA(10), CPB(10), CPC(10), CPD(10) COMMON/R2/ADH(8), BDH(8), CDH(8), DDH(8) COMMON/R3/PM(10) COMMON/R4/XK(8), ER(8), XKP COMMON/R5/AREA COMMON/R8/NCOMP, NREAC, ROB, FA, FE, FATOR, DP COMMON/R7/XM(10) COMMON/R8/FT OPEN(UNIT=4, FILE='STREAM.TRN', STATUS='OLD') OPEN(UNIT=5,FILE='ESTIRENO.DAT',STATUS='OLD') OPEN(UNIT=8, FILE='USEROP.TRN', STATUS='OLD') OPEN(UNIT=7, FILE='PERFIL', STATUS='OLD') C 1- LEITURA VARIAVEIS ENTRADA DO REATOR - HYSIM READ(4, *)NCOMP C 2- TEMPERATURA DE ENTRADA - GRAUS C - SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4,5)X(7) 5 3- PRESSAO DE ENTRADA ----- KPA ---- SAIDA HYSIM PARA S.I. C READ(4, *)X(8)C 4- VAZAO MOLAR ------ KMOL/H -- SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4,*)FT C 5- FRACAO MOLAR DE CADA COMPONENTE -- SAIDA HYSIM PARA S.I. READ(4, 10)XM(1)10 FORMAT(////,F20.0) DO 20 1=2,NCOMP 20 READ(4, *)XM(1)С 6- LEITURA DE VARIAVEIS DO REATOR - ARQUIVO DE DADOS С — M DIAMETRO DO REATOR C DIAMETRO DA PARTICULA - CM C POROSIDADE DO LEITO DO REATOR C DENSIDADE APARENTE DO LEITO - KG/M3 C CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA MODELO CINETICO С VISCOSIDADE DO FLUIDO - cP

READ(5,*)DR,DP,E,ROB,XKP,VISC

7- NUMERO DE REACOES DO MODELO CINETICO C READ(5, *)NREAC 8- CONVERSAO INICIAL EM CADA REACAO C C X(1),X(2),X(3) - RELATIVA AO ETILBENZENO X(4), X(5), X(6) = RELATIVA AO VAPOR AGUAC READ(5, *)(X(1), 1=1, NREAC)C 9- FATOR PRE-EXPONENCIAL EM CADA REAGAO READ(5,*)(XK(1),1=1,NREAG) С 10- ENERGIA DE ATIVACAO EM CADA REACAO READ(5,*)(ER(|), |=1, NREAC) С 11- COEFICIENTES DOS POLINOMIOS DE ENTALPIA EM CADA REACAO DH=A+B*T+C*T^2+D*T^3 - KCAL/KMOL С READ(5, *)(ADH(1), 1=1, NREAC) $READ(5, \star)(BDH(1), I=1, NREAC)$ $READ(5, \star)(CDH(1), I=1, NREAC)$ READ(5,*)(DDH(1),1=1,NREAG) C 12- COEFICIENTE DOS POLINOMIOS DE CALOR ESPECIFICO DE CADA COMPONENTE С - KCAL/KMOL/K READ(5,*)(CPA(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPB(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPC(1),1=1,NCOMP) READ(5,*)(CPD(1),1=1,NCOMP) 13- MASSA MOLAR DE CADA COMPONENTE - G/GMOL С READ(5,*)(PM(|),|=1,NCOMP) 14- DADOS DA INTEGRACAO RUNGE-KUTTA С READ(5,*)(PRT(1),1=1,5) 15- CALCULO DA VAZAO MASSICA DE ETILBENZENO E AGUA - KG/H С FE=FT*PM(1)*XM(1) FA=FT*PM(8)*XM(8)С 16- AREA DA SECAO TRANSVERSAL - M2 AREA=3.1416*DR**2/4.

- C 17- REYNOLDS DO ESCOAMENTO CORRIGE AREA PARA CM2 E VISC PARA RE=(FE+FA)/3.8/AREA*DP/VISC/100.
- C 18- CALCULO DO FATOR DE ATRITO FATOR=(1-E)/E**3*(150.*(1-E)/RE+1.75)
- C 19- CALCULO DA VAZAO MOLAR DE ETILBENZENO E AGUA KMOL/S FE=FE/3600/PM(1) FA=FA/3600/PM(8)
- C 20- TEMPERATURA ABSOLUTA DE ENTRADA DO REATOR C 21- PRESSAO DE ENTRADA DO REATOR KGF/CM2

X(7)=X(7)+273.15 X(8)=X(8)/98.0665

C 22- INTEGRACAO DO SISTEMA DE EQUACOES

CALL RUNGE(PRT, X, DX, 8)

- C 23- IMPRESSAO SAIDA DO REATOR PARA ARQUIVO DO HYSIM
- C a- TEMPERATURA GRAUS C

T = X(7) - 273.15

C b- VAZAO MOLAR - KMOL/H

FT=FT*3600.

C C- DADOS DO HYSIM - NS= NUMERO DE CORRENTES DE SAIDA C NTIP= TIPO DE CORRENTE (MATERIAL=1) C NV= TIPO DE VAZAO (MOLAR=1)

NS = 1 NT | P = 1 NV = 1

WRITE(8,30)NS,NTIP,T,X(8)
30 FORMAT(11,/,11,/,E12.5,/,'C',/,E12.5,/,'KG/CM2')

WRITE(6,40)NV,FT 40 FORMAT(11,/,E12.5,/'KMOL/H')

D0 50 I=1,10 50 WRITE(8,60)XM(I) 60 FORMAT(E12.5) END

SUBROUTINE DERIVADA(X, DX, NDIM) DIMENSION X(NDIM), DX(NDIM), R(8), DH(8) COMMON/R3/PM(10) COMMON/R5/AREA COMMON/RB/NCOMP, NREAC, ROB, FA, FE, FATOR, DP COMMON/R7/XM(10) COMMON/R8/FT C CALCULA DERIVADAS: C 1- BALANGOS MATERIAIS - GONVERSAO EM CADA REAGAO/M GALL XMOLAR(NREAG, NGOMP, X, FE, FA, XM, FT) CALL TAXA(NREAC, NCOMP, X(8), X(7), XM, R) DX(1)=R(1)*AREA*ROB/FEDX(2)=R(2)*AREA*ROB/FEDX(3)=R(3)*AREA*ROB/FE DX(4)=R(4)*AREA*ROB/FADX(5)=R(5)*AREA*ROB/FADX(6)=R(6)*AREA*ROB/FAC 2- BALANCO ENERGETICO - GRAUS K/M CALL CP(NCOMP, FT, XM, X(7), WCP) CALL DELTAH(NREAC, X(7), DH) DX(7)=-FE*(DX(1)*DH(1)+DX(2)*DH(2)+DX(3)*DH(3)) DX(7) = DX(7) - FA * (DX(4) * DH(4) + DX(5) * DH(5) + DX(6) * DH(6))DX(7)=DX(7)/WCPC 3- QUEDA DE PRESSAO - ATM/M CALL DELP(NCOMP, XM, X(B), X(7), FT, ROG, U) DX(8) = -FATOR * ROG * U * * 2/DP/1012928. * 100.RETURN END SUBROUTINE IMPRESSAD(Z,X,NDIM) DIMENSION X(NDIM) COMMON/R7/XM(10) C IMPRESSAD DO PERFIL DO REATOR - COMPOSICAO-TEMPERATURA-PRESSAO T = X(7) - 273.15WRITE(*,10)Z,(XM(1),1=1,10),T,X(8) WRITE(7,10)Z,(XM(1),1=1,10),T,X(8) 10 FORMAT(1X,14(E12.5,',')) RETURN

END

C		
		SUBROUTINE CP(NCOMP,FT,XM,T,WCP) Common/R1/CPA(10),CPB(10),CPG(10),CPD(10) DIMENSION XM(NGOMP)
C		GALCULO DO FLUXO TERMICO - KCAL/S/K
	10	WCP=0. D0 10 1=1,NCOMP WCP=WCP+XM(1)*FT*(CPA(1)+CPB(1)*T+CPC(1)*T**2+CPD(1)*T**3) RETURN END
C		
		SUBROUTINE DELTAH(NREAC,T,DH) Common/R2/Adh(6),Bdh(6),Cdh(6),Ddh(6) Dimension dh(NREAC)
C		GALCULO DA ENTALPIA DE CADA REACAO - KCAL/KMOL
	10	DO 10 =1,NREAC DH()=ADH()+BDH()*T+CDH()*T**2+DDH()*T**3 RETURN END
C		
		SUBROUTINE DELP(NCOMP,XM,P,T,FT,ROG,U) Common/R3/PM(1D) Common/R5/AREA DIMENSION XM(NCOMP)
C		MASSA MOLAR MEDIA DA MISTURA GASOSA
	10	XMW=0. D0 10 i=1,NCOMP XMW=XMW+XM(i)*PM(i)
C		MASSA ESPECIFICA DA MISTURA GASOSA - G/CM3
		ROG=P*XMW/82.3/T
C		CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL - CM/S
		U=FT*1000.*XMW/ROG/AREA/1E4 Return END

```
C----
          SUBROUTINE XMOLAR(NREAC, NCOMP, X, FE, FA, XM, FT)
      DIMENSION X(NREAC+2), XM(NCOMP)
C
      CALCULA VAZOES MOLARES DE CADA COMPONENTE COM BASE
C
      NAS CONVERSOES DE ETILBENZENO E VAPOR AGUA
      XM(1) = FE \times (1, -X(1) - X(2) - X(3))
      XM(2) = FE \times X(1)
      XM(3)=FE*X(1)-FE*X(3)+2.*FA*X(4)+3.*FA*X(5)+FA*X(8)
      XM(4) = FE \times X(2)
      XM(5) = FE \times X(2) - .5 \times FA \times X(4)
      XM(B) = FE \times X(3)
      XM(7) = FE + X(3) - FA + X(5)
      XM(8) = FA \times (1, -X(4) - X(5) - X(8))
      XM(9) = FA \times X(4) + FA \times X(5) - FA \times X(6)
      XM(10) = FA \times X(6)
      NORMALIZA AS VAZOES MOLARES A FRACOES MOLARES
C
      FT=0.
      DO 10 I=1, NCOMP
   10 FT=FT+XM(I)
      DO 20 I=1, NCOMP
   20 XM(I)=XM(I)/FT
      RETURN
      END
C-----
      SUBROUTINE TAXA(NREAG, NCOMP, P, T, XM, R)
      COMMON/R4/XK(6),ER(6),XKP
      DIMENSION XM(NCOMP), R(NREAC)
C
      CALCULA TAXA DE CADA UMA DAS REACOES - KMOL/KG/S
      DO 10 I=1, NREAC
   10 R(I)=XK(I)*EXP(-ER(I)/T)
      R(1)=R(1)*(P*XM(1)-P*P/XKP*XM(2)*XM(3))
      R(1)=R(1)/(P*XM(1)+(100.*P*XM(2))**2)
      R(2) = R(2) * P * XM(1)
      R(3)=R(3)*P*XM(1)
      R(4) = R(4) * P * P * XM(8) * XM(5)
      R(5)=R(5)*P*P*XM(8)*XM(7)
      R(6)=R(6)*(P/T)**3*XM(8)*XM(9)
      RETURN
      END
```

SUBROUTINE RUNGE(PRT, Y, DERY, NDIM) DIMENSION Y(NDIM), DERY(NDIM), AUX(8,12), A(4), B(4), C(4), PRT(5) C 1- INICIALIZACAO DE COEFICIENTES RUNGE-KUTTA-GILL A(1)=0.5A(2)=0.2928932 A(3)=1.707107 A(4) = 0.16666678(1)=2. 8(2)=1. B(3)=1. 8(4)=2. C(1) = 0.5C(2)=0.2928932 C(3)=1.707107 C(4) = 0.52- ATUALIZACAO DO INTERVALO DE INTEGRACAO ENTRE IMPRESSOES С 100 X = PRT(1)XFIM=PRT(1)+PRT(2) H=PRT(3)3- VALOR INICIAL DA FUNCAO E DERIVADA C CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM) CALL IMPRESSAO(X,Y,NDIM) 4- INICIALIZACAO DA MATRIZ AUXILIAR: C C LINHA 1 -> VALOR DA FUNCAO C NO INICIO DO INTERVALO DE IMPRESSAI C LINHA 2 -> VALOR DA DERIVADA NO INICIO DO INTERVALO DE IMPRESSAI LINHA 3 -> VARIAVEL AUXILIAR SEMPRE ZERADA NO FINAL C С LINHA 4 -> VALOR DA FUNCAO NO FIM DO INTERVALO 2h C LINHA 5 -> VALOR DA FUNCAD NO FIM DO INTERVALO h С LINHA 6 -> VALOR DA DERIVADA NO FIM DO INTERVALO h С LINHA 7 -> VARIAVEL AUXILIAR PARA TESTE DE PRECISAO DO 1 |=1,NDIM AUX(1, i) = Y(i)AUX(2,1)=DERY(1) AUX(3,1)=0. 1 5- ACELERACAO DO METODO - TENTA INTEGRACAO COM PASSO 2h С H=H+H IGERAL=-1 IPASS0=0

- C 6- COMPATIBILIDADE DO INTERVALO DE INTEGRACAO 2h COM O DE IMPRE! IFIM=0

 - 3 DO 4 I=1,NDIM 4 AUX(7,1)=0.066666667*DERY(1)
 - IF((X+H-XFIM)*H)8,8,5
 - 5 H=XFIM-X
 - 6 IFIM=1
- C 7- VARIAVEL ITESTE=0 CONTROLA PARA INTEGRAR SOBRE 2h NUM PASSO
 - 8 ITESTE=0
- 8- VARIAVEL IPASSO=1,2 CONTROLA PARA INTEGRAR SOBRE METADE 1 E ¿ C С PONTO DE RETORNO PARA NOVAS INTEGRACOES COM PASSO REDUZIDO
 - 9 IPASSO=IPASSO+1
- 9- NUCLEO DA INTEGRACAO RUNGE-KUTTA-GILL C
- J = 1 10 AJ=A(J)8J=8(J) CJ = C(J)DO 11 I=1,NDIM $R1 = H \times DERY(1)$ R2=AJ*(R1-BJ*AUX(3,1))Y(1) = Y(1) + R2R2=R2+R2+R2 11 AUX(3,1)=AUX(3,1)+R2-CJ*R1
 - IF(J-4)12,15,15 12 J = J + 1
 - IF(J-3)13,14,13 13 $X = X + .5 \times H$
 - 14 CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM) GO TO 10
 - 15 IF(ITESTE)16,16,20
- C 10- INTEGRACAO SOBRE METADE 1

```
18 DO 17 I=1,NDIM
17 AUX(4,1)=Y(1)
   ITESTE=1
   IPASSO=IPASSO+IPASSO-2
18 IGERAL=IGERAL+1
```

X = X - H

```
11- REDUCAD DO PASSO DE INTEGRACAD
C
      H=0.5*H
      DO 19 I=1,NDIM
      Y(I) = AUX(1, I)
      DERY(1) = AUX(2,1)
   19 AUX(3,1)=0.
      GO TO 9
C
      12- INTEGRACAO SOBRE METADE 2
   20 IMOD=IPASSO/2
      IF(IPASSO-IMOD-IMOD)21,23,21
   21 CALL DERIVADA(Y,DERY,NDIM)
      D0 22 1=1,NDIM
      AUX(5,1)=Y(1)
   22 AUX(6,1)=DERY(1)
      GO TO 9
С
      13- TESTE DE PRECISAO SOBRE RESULTADO DE INTEGRACAO COM h e 2h
   23 DELT=0.
      DO 24 1=1,NDIM
   24 DELT=DELT+AUX(7,1)*ABS(AUX(4,1)-Y(1))
      IF(DELT-PRT(4))28,28,25
С
      14- REDUCAO DO PASSO CASO PRECISAO NAO TENHA SIDO ATINGIDA
   25 IF(IGERAL.LT.10)GOTO 26
      WRITE(*,*)'DIVIDIU O PASSO MAIS DE DEZ VEZES'
      STOP
   26 DO 27 I=1.NDIM
   27 AUX(4,1) = AUX(5,1)
      IPASSO=IPASSO+IPASSO-4
C
      15- VOLTA MEIO PASSO
      X = X - H
      IFIM=0
      GO TO 18
С
      16- CONTINUACAO SE A PRECISAO FOI ATINGIDA
   28 CALL DERIVADA(Y, DERY, NDIM)
      17- INICIALIZACAO SEMELHANTE A DO LABEL 3 - AUX(3,1) AUTOMATICA
С
С
          E ZERADO DURANTE NUCLEO DE INTEGRACAO
      DO 29 1=1,NDIM
```

AUX(1,1)=Y(1) 29 AUX(2,1)=DERY(1) C 18- CONTROLE DO FIM DO PASSO DE IMPRESSAO IF(IFIM)32,32,40

C 19- AINDA NAO ATINGIDO PONTO DE IMPRESSAO - ACELERA METODO

32 IGERAL=IGERAL-1 IPASSO=IPASSO/2 H=H+H

C 20- ACELERA APENAS ATE O PASSO ORIGINAL

```
IF(IGERAL)3,33,33
33 IMOD=IPASSO/2
IF(IPASSO-IMOD-IMOD)3,34,3
34 IF(DELT-PRT(4))35,35,3
```

- 35 IGERAL=IGERAL-1 IPASSO=IPASSO/2 H=H+H GO TO 3
- C 21- IMPRESSAD E PROSSEGUIMENTO DA INTEGRACAD
 - 40 CONTINUE

PRT(1)=PRT(1)+PRT(2) IF(PRT(1).GE.PRT(5)) GO TO 50 GO TO 100

50 GALL IMPRESSAO(X,Y,NDIM) RETURN END

C 1- DECLARACAO DE VARIAVEIS

DIMENSION X(3,2), XCEN(2), XREF(2), XCON(2), XEX(2), XA(2), F(3)

C 2- NUMERO DE VARIAVEIS INDEPENDENTES ---- N C NUMERO DE ITERACOES MAXIMO ----- ITMAX

> OPEN(UNIT=5,FILE='OTIMIZ.DAT',STATUS='OLD') READ(5,*)N ITMAX=200

C 3- NUMERO DE VERTICES DO SIMPLEX ----- N1

N1 = N + 1

C 4- COEFICIENTE DE REFLEXAD ----- GAMAR C COEFICIENTE DE EXPANSAD ----- GAMAE C COEFICIENTE DE CONTRACAD ----- GAMAC

> GAMAR=1. GAMAE=2. GAMAC=.5

G 5- PRECISAO - EPS

READ(5, *)EPS

C B- LATERAL DO SIMPLEX - A

A=1.

C 7- CALCULO DAS COORDENADAS DOS VERTICES DO SIMPLEX

Q=(A/FLOAT(N)/(2.**.5))*(FLOAT(N+1.)**.5-1.) P=(A/FLOAT(N)/(2.**.5))*(FLOAT(N+1)**.5+FLOAT(N)-1.)

DO 100 J=1,N 100 X(1,J)=0.

D0 110 |=2,N1 NN=1-1 D0 110 J=1,N IF(NN.NE.J)G0 T0 105 X(I,J)=P G0 T0 110 105 X(I,J)=0

- 110 CONTINUE
- C 8- CALCULO DA FUNCAD NOS VERTICES

I T R = O

150 D0 154 I=1,N1 D0 152 J=1,N

```
IDE XALJJEXLI,JJ
      CALL FUNC(XA, FU, N)
      F(I) = FU
  154 CONTINUE
C
      9- IMPRESSAO DAS COORDENADAS DOS VERTICES E VALOR DA FUNCAO
  155 ITR=ITR+1
      ICT=0
      IF(ITR.LT.ITMAX) GO TO 158
      WRITE(*,6)ITMAX
    6 FORMAT(//,1X,' NAO CONVERGE EM ',15,' ITERACOES')
      STOP
  158 WRITE(*,7)ITR
    7 FORMAT(//,1X,'ITERACAO ',13)
      DO 160 J=1,N1
  160 WRITE(*,*)(X(J,I),I=1,N),F(J)
C
      10- PESQUISA DE VERTICES DE MAXIMO E MINIMO DO SIMPLEX
      FHI = F(1)
      FLO=F(1)
      |H| = 1
      ILO=1
      DO 163 I=1,N1
      IF(F(I).LE.FHI)G0 T0 162
      FHI = F(I)
      |H|=|
      GO TO 163
  162 IF(F(I).GE.FL0)G0 T0 163
      FLO=F(1)
      ILO = I
  163 CONTINUE
C
      11- CALCULO DO CENTROIDE E VALOR DA FUNCAO NO MESMO
  170 DO 180 J=1,N
      SUM=0.
      DO 175 |=1,N1
      IF(I.EQ.ILO)GO TO 175
      SUM=SUM+X(I,J)
  175 CONTINUE
  180 XCEN(J)=SUM/FLOAT(N)
      CALL FUNC(XGEN, FU, N)
      FCEN=FU
C
      12- REFLEXAD DO SIMPLEX
      DO 190 J=1,N
  190 XREF(J)=XCEN(J)+GAMAR*(XCEN(J)-X(ILO,J))
```

GALL FUNG(XHEF, FU, N) FREF=FU

- C 13- TESTE DO SIMPLEX REFLETIDO
- C 13.A- DESVIA PARA CASO DE EXPANSAO
- C 13.8- DESVIA PARA CASO DE CONTRACAO
 - DO 207 1=1,N1 IF(FREF.GT.F(I))GO TO 208 207 CONTINUE GO TO 215
- C 13.C- SUBSTITUI MAXIMO PELO REFLETIDO
 - 208 DO 210 J=1,N 210 X(ILO,J)=XREF(J) F(ILO)=FREF GO TO 300
- C 14.C- TESTA TIPO DE CONTRACAO
 - 215 IF(FREF.GT.FL0)G0 T0 221
 - DO 220 J=1,N 220 XCON(J)=XCEN(J)+GAMAC*(X(IL0,J)-XCEN(J)) GO TO 223
 - 221 D0 222 J=1,N 222 XCON(J)=XCEN(J)+GAMAC*(XREF(J)-XCEN(J))
 - 223 CALL FUNC(XCON,FU,N) FCON=FU

IF(FCON.GT.FLO.AND.FCON.GT.FREF)G0 T0 230

- C 14.D- CASO EXTREMO EM QUE NÃO CONSEGUIU MELHORAR
 - DO 225 J=1,N DO 225 I=1,N1 225 X(I,J)=(X(I,J)+X(IHI,J))/2. ICT=1 GO TO 300
- C 14.E- CONTRAGAD BEM SUCEDIDA

230 D0 235 J=1,N 235 X(ILO,J)=XCON(J) F(ILO)=FCON G0 T0 300

```
U.
      IT.F. VADU DE EXPANDAU
 240 D0 245 J=1,N
 245 XEX(J)=XCEN(J)+GAMAE*(XREF(J)-XCEN(J))
     CALL FUNC(XEX, FU, N)
     FEX=FU
     IF(FEX.GT.FREF)G0 T0 255
C
     14.G- EXPANSAO FALHA
     DO 250 J=1,N
  250 X(ILO, J)=XREF(J)
     F(ILO) = FREF
     GO TO 300
C
     14.G- EXPANSAO BEM SUCEDIDA
  255 DO 260 J=1,N
  260 X(ILO,J)=XEX(J)
     F(ILO)=FEX
C
     15- CRITERIO PARA ACEITACAO DE PARADA
  300 S1=0.
     S2=0.
     DO 305 I=1,N1
     S1 = S1 + F(1)
  3D5 S2=S2+F(1)**2
     SUM=ABS((S2-S1*S1/FLOAT(N1))/FLOAT(N1))
     E=SORT(SUM)
      IF(E.LT.EPS)G0 TO 1000
      IF(ICT.GT.D)G0 T0 150
     GO TO 155
 1000 WRITE(*,12)FHI
   12 FORMAT(/,1X, ' VALOR OTIMO DA FUNCAO = ',E16.8)
     WRITE(*,13)
   13 FORMAT(/,1X, ' VALOR OTIMO DAS VARIAVEIS',/)
      DO 1005 1=1,N
 1005 WRITE(*,14)1,X(N1,1)
   14 FORMAT(/,1X, ' X(',11,') = ',E16.8)
     STOP
      END
SUBROUTINE FUNG(X,F,N)
     DIMENSION X(N)
     F=<funcao a ser otimizada>
     RETURN
     END
```

- -

ANEXO 2 - CÁLCULOS DO SIMULADOR

- 1- CORRENTES DA SEÇÃO DE REAÇÃO
- 2- CORRENTES DA SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS
- 3- CORRENTES DE UTILIDADES
- 4- ESPECIFICAÇÕES DA FRACIONADORA PRINCIPAL
- 5- PRODUTOS DA FRACIONADORA PRINCIPAL
- 8- ESPECIFICAÇÕES DA RECUPERADORA DE ETIL-BENZENO
- 7- PRODUTOS DA RECUPERADORA DE ETIL-BENZENO
- 8- ESPECIFICAÇÕES DA SEPARADORA DE AROMÁTICOS
- 9- PRODUTOS DA SEPARADORA DE AROMÁTICOS

Stream		CARGA-EBZ	CARGA-VAPOR	REATOR-E	REATOR-
apour frac.	8	0.0000	1.0000	1.0000	1.000
emperature	C	30.0000×	1104.7578	725.0000*	802.700
ressure	Kg/cm2	2.5000*	2.5000*	2.5000	2.44i
olar Flow	Kgmole/h	32.9672	418.3174	449.2847	472.720
ass Flow	Kg/h	3500.0000×	7500.0000×	11000.0000	10999.976
IqVol Flow	M3/day	96.5481	180.3632	278.9113	291.233
nthaipy	Kcal/h	-140107.7057	5.20489E+06	5.06478E+06	5.87133E+0
-Benzene	mole frac.	1.0000*	0.0000*	0.0734	0.022
tyrene	mole frac.	0.0000*	0.0000×	0.0000	0.039
ydrogen	mole frac.	0.0000*	0.0000×	0.0000	0.046
enzene	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.005
thylene	mole frac.	0.0000*	0.0000×	0.0000	0.004
oluene	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.002
lethane	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.000
20	mole frac.	0.0000*	1.0000*	0.9266	0.875
0	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.000
02	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.002

•

Stream		CARGA-CALD	CARGA-RESF	CARGA-GAS	CARGA-LI
apour frac	•	0.0597	0.0557	1.0000	0.000
emperature	C	50.0000*	25.0000×	25.0000	25.000
ressure	Kg/cm2	2.1420	1,9420	1.9420	1.942
Iolar Flow	Kgmole/h	472.7200	472.7200	26.3243	32.793
lass Flow	Kg/h	10999.9766	10999.9766	197.2675	3351.239
IqVol Flow	M3/day	291.2337	291.2337	21.9020	90.131
Inthalpy	Kcal/h	-1.73060E+06 -	1.97917E+06	57786.9209	1.37397E+0
-Benzene	mole frac.	0.0223	0.0223	0.0024	0.319
ityrene	mole frac.	0.0399	0.0399	0.0035	0.572
iydrogen	mole frac.	0.0463	0.0463	0.8310	0.000
enzene	mole frac.	0.0053	0.0053	0.0054	0.072
thylene	mole frac.	0.0048	0.0048	0.0835	0.002
oluene	mole frac.	0.0022	0.0022	0.0007	0.031
iethane	mole frac.	0.0008	0.0008	0.0151	0.000
120	mole frac.	0.8759	0.8759	0.0165	0.000
0	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0006	0.000
:02	mole frac.	0.0024	0.0024	0.0413	0.000

.

Stream		CARGAT1	TOPOT1	GAST1	FUNDO1
/apour frac.	•	0.0046	0.000	1.0000	0.001
[emperature]	C	24.6868	39.4735	39.4735	70.131
pressure	mmHg	70.0000×	70.0000	70.0000	70.001
loiar Flow	Kgmole/h	32,7939	13.3785	0.5547	18.881
lass Flow	Kg/h	3351.2393	1345.7380	40.5768	1964.921
IqVol Flow	M3/day	90.1316	37.0357	1.1998	51.890
Enthalpy	Kcal/h	1.37397E+06	-36877.1945	2366.9281	1.45540E+1
E-Benzene	mole frac.	0.3190	0.7516	0.2428	0.014
Styrene	mole frac.	0.5726	0.0139	0.0036	0.98!
lydrogen	mole frac.	0.0005	0.0000	0.0317	0.001
Benzene	mole frac.	0.0727	0.1599	0,4385	0.001
Ethvlene	mole frac.	0.0023	0.0002	0.1345	0.001
Toluene	mole frac.	0.0314	0.0744	0.0654	0.000
Methane	mole frac.	0.0001	0.0000	0.0055	0.000
120	mole frac.	0.0004	0.0000	0.0246	0.001
 CO	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0001	0.000
202	mole frac.	0.0009	0.0001	0.0533	0.001
		0.0000	0.0001	0.0000	
Stream		CARGATZ	TOPOT2	GASTZ	FUNDO"
Vapour frac.		0.0000	0,0000	1.0000	0.00(
Temperature	C	39.5515	40.3487	40.3487	84.08
Pressure	mmHq	150.0000×	150.0000	150.0000	150.000
Molar Flow	Kamole/h	13.3785	3.1291	0.1107	10.130
Mass Flow	Kg/h	1345.7360	261.0015	8.7293	1076.00
LIGVOL FLOW	M3/dav	37.0357	7.1369	0.2400	29.65
Enthalov	Kcal/h	-36832.5663	-12442.1852	422,1443	-3686.08
E-Benzene	mole frac.	0.7516	0.0325	0.0054	0.98
Styrene	mole frac.	0.0139	0.0000	0.0000	0.01
lvdrogen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0001	0.000
Benzene	mole frac.	0.1599	0.6544	0.8325	0.001
Ethylene	mole frac.	0.0002	0.0000	0.0182	0.001
Toluene	mole frac.	0.0744	0.3130	0.1347	0.000
Methane	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0002	0.000
420	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0030	0.001
C 0	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000	0.00(
C02	mole frac.	0.0001	0.0000	0.0057	0.00(
Stream		CARGAT3	TOPOT3	GAST3	FUNDO1
Vapour frac.	8	0.0342	0.0000	1.0000	0.00(
Temperature	C	40.3486	29.7597	29.7597	62.576
Pressure	mmHg	150.0000	150.0000	150.0000	150.00(
Molar Flow	Kgmole/h	3.2398	2.1513	0.0119	1.076
Mass Flow	Kg/h	269.7308	168.2778	0.8268	100.626
LIQVOI Flow	M3/day	7.3769	4.5772	0.0240	2.775
Enthalpy	Kcal/h	-12020.0408	-9263.5814	39.4968	-3376.382
E-Benzene	mole frac.	0.0316	0.0000	0.0000	0.095
Styrene	mole frac.	0.0000	0.000	0.0000	0.000
lydrogen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0013	0.00(
Benzene	mole frac.	0.6605	0.9900	0.8113	0.000
Ethylene	mole frac.	0.0007	0.0003	0.1230	0.00[
Foluene	mole frac.	0.3069	0.0095	0.0026	0.904
Methane	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0017	0.00(
120	mole frac.	0.0001	0.0001	0.0206	0.00(
C O	mole frac.	0.000	0.0000	0.000	0.00(
C O 2	mole frac.	0.0002	0.0001	0.0396	0.00(

Stream		CARGA-AGUA	VAP-AGUA	VAP-TOTAL	VAP-CAR(
apour frac.		0.0000	0.0000	1.0000*	1.00(
emperature	G	25.0000	30.0000*	148.7949	148.794
ressure	Kg/cm2	1.9420	5.0000*	4.7000	4.70(
loiar Flow	Kgmole/h	413.6018	663.3488	663.3486	416.317
lass Flow	Kg/h	7451.4697	11950.2910	11950.2910	7500.00(
IqVol Flow	M3/day	179.2001	287.3858	287.3858	180.363
Inthalpy	Kcal/h	-3.41094E+06	-5.40843E+06	2.19350E+06	1.37884E+(

•

Stream		W-COMPRESS	Q-FORNO	Q-RESF	W-BOME
Inthalpy	Kcal/h	42491.3232	3.82824E+06	248570.8915	44.628
Stream		QR-T1	QR-T2	QR-T3	
Inthalpy	Kcal/h	1.55304E+08	448201.5883	84855.2263	
Stream		QC-T1	QC-T2	QC-T3	
inthalpy	Kcal/h	1.50651E+06	427075.8180	85346.4061	

.

Stream		GAS
apour frac.		1.0000
emperature	C	229.2352
ressure	Kg/cm2	10.0000*
loiar Flow	Kgmole/h	26.3243
lass Flow	Kg/h	197.2675
IqVol Flow	M3/day	21.9020
Inthalpy	Kcal/h	100278.2450
-Benzene	mole frac.	0.0024
ityrene	mole frac.	0.0035
iydrogen	mole frac.	0.8310
lenzene	mole frac.	0.0054
thylene	mole frac.	0.0835
oluene	mole frac.	0.0007
lethane	mole frac.	0.0151
120	mole frac.	0.0165
0	mole frac.	0.0006
102	mole frac.	0.0413

otech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. ate 80/01/04 Version 3861C1.51 Gase Name PLANTA.SIM ime 21:37:16 Prop Pkg PR Golumn Name TORRE1

**** Column input ****

Number of Ideal Stages 60 Stage 1 Pressure 70.000 mmHg Stage 60 Pressure Stage 1 Temperature Estimate Stage 60 Temperature Estimate 70.000 mmHg 63.000 C C 70.000 Feed stream CARGAT1 enters on stage 30 Side Liquid draw from stage 1 to stream TOPOT1 Estimated Flow 60.0000 M3/day Side Exchanger on stage1 is energy stream QC-T1Side Exchanger on stage60 is energy stream QR-T1 Overhead vapour product goes to stream GAST1 Bottom liquid product goes to stream FUNDOT1

**** Specifications ****
1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 1.200 M3/day
2: Component Recovery of Styrene
in the stage 60 Liquid is to be 0.9900
3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 10.000

otech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. Nate 80/01/04 Version 3861C1.51 Case Name PLANTA.SIM Time 21:37:16 Prop Pkg PR Column Name TORRE1

**** Products ****

,

Leaving from	n stage	1	1	60
Product Phas	3 e	Vapour	Liquid	LIQUID
Assigned to	Stream Name	GAST1	TOPOT1	FUNDOT 1
Temperature	- C	39.47	39.47	70.13
Pressure	- mmHg	70.00	70.00	70.00
E-Benzene	- Mole Frac	0.242794	0.751578	0.014413
Styrene	- Mole Frac	0.003610	0.013883	0.985587
Hydrogen	- Mole Frac	0.031689	0.00001	0.00000
Benzene	- Mole Frac	0.438493	0.159945	0.00000
Ethylene	- Mole Frac	0.134483	0.000161	0.00000
Toluene	- Mole Frac	0.065398	0.074352	0.00000
Methane	- Mole Frac	0.005501	0.00002	0.00000
H20	- Mole Frac	0.024647	0.000027	0.00000
C 0	- Mole Frac	0.000067	0.00000	0.00000
C02	- Mole Frac	0.053318	0.000050	0.00000
Total Flow	- Kgmole/h	0.55	13.38	18.86

otech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. ate 80/01/04 Version 3861C1.51 Case Name PLANTA.SIM ime 21:37:16 Prop Pkg PR Column Name TORRE2

**** Column input ****

Number of ideal Stages20Stage1 Pressure150.000 mmHgStage20 Pressure150.000 mmHgStage1 Temperature Estimate60.000 CStage20 Temperature Estimate80.000 CFeed stream CARGAT2 enters on stage10Side Liquid draw from stage1 to stream TOPOT2Estimated Flow2.8800 M3/daySide Exchanger on stage1 is energy stream QC-T2Side Exchanger on stage20 is energy stream QR-T2Overhead vapour product goes to stream GAST2Bottom iiquid product goes to stream FUNDOT2

**** Specifications ****
1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.2400 M3/day
2: Component Recovery of E-Benzene + Styrene in the stage 20 Liquid is to be 0.9900
3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 15.000

rotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. Date 80/01/04 Version 3861C1.51 Case Name PLANTA.SIM Fime 21:37:16 Prop Pkg PR Column Name TORRE2

**** Products ****

.

Leaving from	stage	1	1	20
Product Phas	e	Vapour	Liquid	Liquid
Assigned to	Stream Name	GAST2	TOPOT2	FUNDOT2
Temperature	- C	40.35	40.35	84.09
Pressure	- mmHg	150.00	150.00	150.00
E-Benzene	- Mole Frac	0.005441	0.032482	0.981660
Styrene	- Mole Frac	0.00006	0.000044	0.018306
Hydrogen	- Mole Frac	0.000142	0.00000	0.00000
Benzene	- Mole Frac	0.832508	0.654392	0.00000
Ethylene	- Mole Frac	0.018248	0.000044	0.00000
Toluene	- Mole Frac	0.134693	0.313019	0.000034
Methane	- Mole Frac	0.000192	0.00000	0.00000
H20	- Mole Frac	0.003039	0.00007	0.00000
CO	- Mole Frac	0.00001	0.00000	0.00000
C02	- Mole Frac	0.005731	0.00012	0.000000
Total Flow	- Kgmole/h	0.11	3.13	10.14
Dtech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A.Dte80/01/04Version 3861C1.51Case Name PLANTA.SIMIme21:37:16Prop Pkg PRColumn Name TORRE3

**** Column input ****

Number of ideal Stages15Stage1 Pressure150.000 mmHgStage15 Pressure150.000 mmHgStage1 Temperature Estimate34.000 CStage15 Temperature Estimate85.000 CStage15 Temperature Estimate85.000 CStage15 Temperature Estimate85.000 CStage15 Temperature Estimate85.000 CStage15 Temperature Estimate7Side Liquid draw from stage1 to stream TOPOT3Estimated Flow0.9600 M3/daySide Exchanger on stage1 is energy stream QC-T3Side Exchanger on stage15 is energy stream QR-T3Overhead vapour product goes to stream GAST3Bottom liquid product goes to stream FUNDOT3

**** Specifications ****
1: Flow of the stage 1 Vapour is to be 0.0240 M3/day
2: Mole Fraction of Benzene
 in the stage 1 Liquid is to be 0.9900
3: Reflux Ratio of stage 1 is to be 4.000

otech's Process Simulator HYSIM - Licensed to Petrobras S.A. Nate 80/01/04 Version 3861C1.51 Case Name PLANTA.SIM Time 21:37:16 Prop Pkg PR Column Name TORRE3

**** Products ****

Leaving from	stage	1	1	15
Product Phas	e	Vapour	Llquid	Liquid
Assigned to	Stream Name	GAST3	TOPOT3	FUNDOT3
Temperature	- C	29.76	29.76	62.58
Pressure	- mmHg	150.00	150.00	150.00
E-Benzene	- Mole Frac	0.00000	0.00001	0.094969
Styrene	- Mole Frac	0.00000	0.00000	0.000129
Hydrogen	- Mole Frac	0.001308	0.000000	0.00000
Benzene	- Mole Frac	0.811281	0.990001	0.000322
Ethylene	- Mole Frac	0.122986	0.000320	0.00000
Toluene	- Mole Frac	0.002579	0.009534	0.904579
Methane	- Mole Frac	0.001653	0.00001	0.00000
H20	- Mole Frac	0.020592	0.000052	0.00000
CO	- Mole Frac	0.000007	0.00000	0.00000
C05	- Mole Frac	0.039595	0.000092	0.00000
Total Flow	- Kgmole/h	0.01	2.15	1.08

ANEXO 3 - CÁLCULO DO ÁTIMO (OTIMIZAÇÃO NÃO SEQUENCIAL)

MÉTODO DE INTERPOLAÇÃO COM SPLINES

A análise de dados de processo geralmente exige o uso de modelos quantitativos contínuos. Porém, quase sempre os dados são obtidos a intervalos discretos. Para estimar o comportamento entre dois valores é necessário recorrer a alguma função interpoladora. Na ausência de uma função teórica temos que empregar métodos numéricos.

O método de spilnes emprega funções contínuas por partes sobre intervalos definidos pelos pontos experimentais. O método é mais interessante para tratar dados com regiões de comportamento muito variávei, tal como ocorre em leituras de saídas altamente oscilatórias.

De qualquer modo, o método é mais sensível ao conjunto total de resultados experimentais em relação ao ajuste de curvas, refletindo de modo mais acurado a coerência de um ponto com todos os demais.

(II) Splines:

Matematicamente, um spline é um conjunto de funções, cada uma delas ajustada a um dos intervalos definidos por um conjunto de dados experimentais [1].

A principal característica do spline é que suas funções se interconectam a cada ponto experimental, interpolam valores entre dois pontos e são de classe C₂, ou seja, apresentam derivadas primeira e segunda contínuas em todo intervalo de interesse definido pelos dados disponíveis.

Uma característica do spline é sua sensibilidade a todos os pontos, exigindo dados precisos sobre todo o intervalo de interesse de interpolação [2]. Devido à facilidade de cálculos, o polinômio de terceira ordem é normalmente usado para cada uma das funções em cada intervalo. Com o uso de polinômios cúbicos o spline:

- (1) passa exatamente em cada ponto, mantendo propriedade de continuidade para as demais derivadas até ordem dois;
- (2) permite fazer diferenciações com facilidade;
- (3) permite construção dos splines das derivadas 1^a e 2^a, que por sua vez apresentarão propriedades semelhantes ao spline original (curvas suaves).

(III) Derivação de um spline cúbico:

(a) dados n+1 pontos experimentais:

 (X_j, Y_j) j= 0, 1, 2, ..., n, definindo n intervalos da forma: X₁ < X < X_{j+1} j= 0, 1, 2, ..., n-1

- (b) o spline será o conjunto dos polinômios cúbicos: $S_j(X) = A_j + B_j \cdot (X - X_j) + C_j \cdot (X - X_j)^2 + D_j \cdot (X - X_j)^3$ para j= 0, 1, 2, ..., n
- (c) 1^a propriedade: o spline passa por todos os pontos experimentais, ou seja, X=X_j S_j(X_j)=Y_j => $A_j = Y_j$ (1) para j= 0, 1, ..., n
- (d) 2⁸ propriedade: a derivada primeira é contínua em cada ponto do intervalo total, ou seja:

para j= D, 1, ..., n-2

para j= 0, 1, ..., n-2

(f) denominando $H_j = X_{j+1} - x_j$ temos $D_j = \frac{C_{j+1} - C_j}{3 \cdot H_j}$ e então:

$$(f1) A_{j+1} = A_{j} + B_{j} + H_{j} + C_{j} + H_{j}^{2} + D_{j} + H_{j}^{3} = >$$

= > $A_{j+1} = A_{j} + B_{j} + H_{j} + (2 \cdot C_{j} + C_{j+1}) + H_{j}^{2}$ (4)

(g) as equações anteriores são base para o seguinte conjunto de equações finais:

$C_{j+1} = C_{j} + 3 \cdot H_{j} \cdot D_{j}$ $B_{j} = (A_{j} + 1 - A_{j}) - (2 \cdot C_{j} + C_{j} + 1) \cdot H_{j}$	para j= 0, 1, 2,, n-2
H _{j-1} .C _{j-1} +2.(H _{j-1} +H _j).C _j +H _j .C _{j+1}	= $3.(A_{j+1}-A_{j})-3.(A_{j}-A_{j-1})$ H _j -1 para j= 0, 1, 2,, n-1

obs: a última equação se obtém pela dupla substituição da segunda na equação (5): $B_j=B_{j-1}+(C_{j-1}+C_j)$, H_{j-1}

Lembrando que temos os X_j e Y_j e que A_j e H_j são dados por A_j=Y_j para j= 0, 1, ..., n e H_j=X_{j+1}-X_j para j= 0, 1, ..., n-1, a última expressão é base para a montagem de um sistema de equações algébricas lineares. No caso, temos n+1 variáveis C_j para apenas n-1 equações, resultantes das propriedades 2 e 3 aplicadas aos n-1 pontos internos do intervalo total.

Para completar o sistema, são estabelecidas condições de contorno razoáveis. Para n+1 pontos experimentais temos n intervalos, ou seja, 4n coeficientes incógnitos das funções cúbicas. As restrições que determinam esses coeficientes são:

2n restrições — em cada intervaio a função passa por dois pontos;

2(n-1) restrições - em cada um dos n-1 pontos internos as derivadas são iguais.

Então restam 4n-[2n+2(n-1)]=2 graus de liberdade correspondentes aos dois extremos, pontos X_o e X_n, onde não foram aplicadas as propriedades 2 e 3.

Uma vez que não há informação sobre derivadas segundas nos extremos, igualamos a zero, o que corresponde a spline natural. isso é garantido fazendo-se C_o=C_o=O porque:

 $S_0(X)=2.C_0+6.D_0.(X-X_0) = S_0(X_0)=0$ somente se $C_0=0$ $S_n(X)=2.C_n+6.D_n.(X-X_n) = S_n(X_0)=0$ somente se $C_n=0$

(IV) Resolução do sistema de equações:

Completando o sistema com $C_0=0$ e $C_n=0$, temos um sistema com matriz tridiagonal do seguinte tipo:

A.X=B onde a matriz A é dada por:

$$\begin{bmatrix}
0 \\
3(\underline{A}_{2}-\underline{A}_{1})-3(\underline{A}_{1}-\underline{A}_{0}) \\
H_{1}^{-1} \\
3(\underline{A}_{2}-\underline{A}_{1})-3(\underline{A}_{1}-\underline{A}_{0}) \\
\vdots \\
3(\underline{A}_{2}-\underline{A}_{1})-3(\underline{A}_{1}-\underline{A}_{0}) \\
\vdots \\
3(\underline{A}_{n}-\underline{1}-\underline{A}_{n}-\underline{2})-3(\underline{A}_{n}-\underline{2}-\underline{A}_{n}-\underline{3}) \\
H_{n-3}^{-2} \\
H_{n-3}^{-2} \\
3(\underline{A}_{n}-\underline{A}_{n}-\underline{1})-3(\underline{A}_{n}-\underline{1}-\underline{A}_{n}-\underline{2}) \\
H_{n-2}^{-2} \\
H_{n-2}^{-2} \\
0
\end{bmatrix}$$

O método de resolução do sistema de equações resultante é o de eliminação tradicional, por escalonamento. Tendo em vista as características da matriz tridiagonal, o escalonamento e a obtenção dos coeficientes do spilne ficam simplificados pelo uso do algoritmo composto pelos seguintes passos [3]:

$$R_{0} = 0 \quad S_{0} = 0 \quad C_{n} = 0$$

$$H_{j} = X_{j+1} - X_{j} \quad j = 0, 1, \dots, n-1$$

$$P_{j} = 3 \cdot (\underline{A}_{j} + 1 \cdot \underline{H}_{j} - 1 - \underline{A}_{j} \cdot (X_{j} + 1 - \underline{X}_{j} - 1) + \underline{A}_{j} - 1 \cdot \underline{H}_{j} 1$$

$$Q_{j} = 2 \cdot (X_{j+1} - X_{j-1}) - H_{j-1} \cdot R_{j-1}$$

$$R_{j} = H_{j} / Q_{j}$$

$$S_{j} = (P_{j} - H_{j-1} \cdot S_{j-1}) / Q_{j}$$

$$J = n-1, n-2, \dots, 1, 0$$

$$A_{j} = Y_{j}$$

$$C_{j} = S_{j} - R_{j} \cdot C_{j+1}$$

$$B_{j} = (\underline{A}_{j} + 1 - \underline{A}_{j}) - H_{j} \cdot (\underline{C}_{j} + 1 + 2 \cdot \underline{C}_{j}) / H_{j}$$

$$D_{j} = (\underline{C}_{j} + 1 - \underline{C}_{j}) - H_{j}$$

das no algoritmo, de modo a executar o escalonamento diretamente.

(V) Listagem do programa:

O algoritmo foi escrito no seguinte programa, com o qual **S E** ajustaram os dados de desempenho da planta de estireno, mapeandose a funcão objetivo: С PROGRAMA PARA ENTRADA DE DADOS PARA SPLINES C C DIMENSION X(13),Y(13),A(13),B(12),C(13),D(12),XX(13) DIMENSION F(101), DF(101), D2F(101) C DADOS NO ARQUIVO PONTOS C C OPEN(UNIT=5, FILE= 'PONTOS.DAT', STATUS= 'OLD') C 1- LEITURA DOS VALORES X(1) C C READ(5,*)DX READ(5,*)(XX(1),1=1,13) C 2- LEITURA DO NUMERO TOTAL DE CURVAS C C READ(5,*)NC С DO 100 JJ=1,NC C C 3- LEITURA DO NUMERO DE PONTOS DE CADA CURVA E DOS DADOS C READ(5,*)NP,(Y(1),1=1,NP) C 4- MONTAGEM DO VETOR X(1) C C 00 5 I=1,NP X(1) = XX(1)5 С IF(NP.LT.13)GOTO 10 C 5- VARIAVEIS DE NUMERO DE INTERVALOS E NUMERO DE PONTOS Ç C N = NPNP = NP + 1С C B- CHAMADA DA SUBROTINA SPLINE PARA CALCULO DAS CUBICAS С CALL SPLINE (NP,N,X,Y,A,B,C,D) 15 C C 7- CHAMADA DA SUBROTINA PARA CALCULO A CADA VALOR DE X C X = 0. IJK=020 IJK = IJK + 1CALL PERC (XI,X,A,B,C,D,T,DT,D2T)

```
C
   8- INGREMENTO EM X
C
      F(IJK)=T
      DF(IJK)=DT
      D2F(IJK)=D2T
      X = X + DX
      IF(XI.LE.X(N))GOTO 20
C
C
   9- IMPRESSAO DA GURVA INTERPOLADA
C
      WRITE(*,*)(F(|), |=1, |JK)
      WRITE(*,*)(DF(|), |=1, |JK)
      WRITE(*,*)(D2F(|),|=1,|JK)
C
      DO 50 I=1,IJK
      WRITE(*,*)|-1,F(|),DF(|),D2F(|)
50
      WRITE(*,*)
C
C
 10- NOVA CURVA
G
 100
      CONTINUE
      END
С
C
      SUBROUTINE PERC (XI,X,A,B,C,D,T,DT,D2T)
C
      DIMENSION A(13), B(12), C(13), D(12), X(13)
C
      1=2
 10
      IF(XI.LE.X(I))GOTO 20
      1=1+1
      GOTO 10
 20
      XN = XI = X(I = 1)
      T=A(|-1)+B(|-1)*XN+C(|-1)*XN**2+D(|-1)*XN**3
      DT=8(|-1)+2.*C(|-1)*XN+3.*D(|-1)*XN**2
      D2T=2.*C(|-1)+6.*D(|-1)*XN
      RETURN
      END
C
C
C
      SUBROUTINE SPLINE (NP,N,X,Y,A,B,C,D)
C
C
      SUBROTINA QUE MONTA AS FUNCOES POR INTERVALOS
C
      - METODO SPLINE CUBICO - OUTUBRO/90
C
      DIMENSION X(13), Y(13), A(13), B(12), C(13), D(12)
      DIMENSION R(12), S(12), H(12)
C
C
      N - NUMERO DE INTERVALOS OU NUMERO DE FUNCOES SPLINE
C
C
   1- VALOR EXTREMO DOS VETORES AUXILIARES R(I), S(I)
C
      R(1)=0.
```

S(1)=D.

```
C
   2- C(NP) - DERIVADA SEGUNDA NO ULTIMO PONTO
C
      C(NP)=0.
C
C
   3- AMPLITUDE DOS INTERVALOS E VETOR DOS VALORES DA FUNCAO A(I)
C
      DO 10 J=1,N
      H(J)=X(J+1)-X(J)
10
      A(J)=Y(J)
      A(NP)=Y(NP)
C
C
   4- COMPLETA VETORES AUXILIARES R(I), S(I)
C
      DO 20 J=2,N
      P=3.*(A(J+1)*H(J-1)-A(J)*(X(J+1)-X(J-1))+A(J-1)*H(J))/H(J-1)/
      Q=2.*(X(J+1)-X(J-1))-H(J-1)*R(J-1)
      R(J) = H(J)/0
20
      S(J)=(P-H(J-1)*S(J-1))/0
C
C
   5- GALCULO DOS VETORES DE COEFICIENTES B(I), C(I), D(I)
C
      DO 30 J=N,1,-1
      C(J)=S(J)-R(J)*C(J+1)
      B(J) = (A(J+1) - A(J)) / H(J) - H(J) \times (C(J+1) + 2. \times C(J)) / 3.
30
      D(J) = (C(J+1) - C(J))/3./H(J)
      RETURN
      END
```

(VI) Resultados:

Os gráficos seguintes ilustram os ajustes feitos pelo método splines aos dados de simulação das tabelas 5 a 11. O refinamento da maiha de resultados permite localizar mais precisamente o ótimo.

(VII) Bibliografia:

- [1] Miller, R.E. "Polynomial Regression" Hydrocarbon Processing, vol. 93, n⁰ 3 - New York - 1986
- [2] Cheney, W. e Kincald, D. "Numerical Mathematics and Computing" Brooks/Cole Publishing Co. - Monterrey - 1980
- [3] Tao, B.Y. "Using Splines" Oil&Gas Journal, vol. 94, n⁰ 11, New York - 1987



CASO 1 - ETIL-BENZENO US\$ 0.45/kg ESTIRENO US\$ 1.00/kg ENERGIA US\$ 18.00/10⁶kcal



CASO	2	 ETIL-BENZENO	US\$	0.45/kg
		ESTIRENO	US\$	0.75/kg
		ENERGIA	US\$	18.00/10 ⁶ kcal

.



CASO	3	-	ETIL-BENZENO	US\$	0.35/kg
			ESTIRENO	US\$	0.75/kg
			ENERGIA	US\$	18.00/10 ⁶ kcal





...- ...



CASO	5	 ETIL-BENZENO	US\$	0.35/kg
		ESTIRENO	US\$	0.75/kg
		ENERGIA	US\$	9.00/10 ⁶ kcal



CASO	6	-	ETIL-BENZENO	US\$	0.45/kg
			ESTIRENO	US\$	1.00/kg
			ENERGIA	US\$	50.00/10 ⁶ kcal



CASO 7 - ETIL-BENZENO US\$ 0.45/kg

ESTIRENO	US\$ 1.00/kg	
ENERGIA	US\$ 9.00/10 ⁶ kca	11

- [1] Carra, S. e Forni, L., "Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene" ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.4, n.3, 281-85 (1985)
- [2] Sheppard, C.M. e Maier, E.E., "Ethylbenzene dehydrogenation reactor model" ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol.25, n.1, 207-10 (1986)
- [3] Lebedev, N., Odabashyan, G.V., Lebedev, V.V. e Makorov, M. Kinet. Katal., n.18, 1177-82 (1978)
- [4] Wenner, R.R. e Dybdai, E.C., "Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene" Chem. Eng. Progr., vol.44, n.4, 275-86 (1948)
- (5) Sheel, J.G.P. e Crowe, C.M., "Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor" Can. J. of Chem. Eng., vol.47, 183-87 (1969)
- [6] Akers, W.W. e Camp, D.P., "Kinetics of the methane-steam reaction" A.I.Ch.E. Journal, vol.1, n.4, 471-75 (1955)
- [7] Moe, J.M. "Design of water-gas shift reactors" Chem. Eng. Progr., vol.58, n.3, 33-36 (1962)
- [8] Hosten, L. e Emig, G., "Sequential experimental design procedures for precise parameter estimation in ordinary differential equations" Chem. Eng. Sci., vol.30, 1357-64 (1975)
- [9] Froment, G.F. e Bischoff, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design John Wiley & Sons - New York - 1979
- [10] Clough, D.E., Ramirez, W.F. e Kuruogiu, N., "Steady-state sequential distributed parameter filtering to estimate temperature and composition profiles of a fixed-bed tubular catalytic reactor" Chem. Eng. Sci., vol.40, n.8, 1441-48 (1985)
- [11] Clough, D.E., Ramirez, W.F. e Kuruogiu, N., "Use of a distributed computer system for tubular reactor profile and catalyst activity identification" A.I.Ch.E. Journai, vol.31, n.2, 339-43 (1985)
- [12] HILL Jr., C.G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design John Wiley & Sons - New york - 1977
- [13] Zhorov, Y.M. Thermodynamics of Chemical Processes Mir Publishers - Moscow - 1987

- [14] Garnahan, B., Luther, H.A. e Wilkes, J.O. Applied Numerical Methods John Wiley & Sons - New York - 1969
- [15] Raiston, A. A First Course in Numerical Analysis McGraw-Hill - New York - 1985
- [16] Sundaram, K.M., Sardina, H. e Hildreth, J.M. "Styrene plant simulation and optimization" Hydrocarbon Processing, vol.70, n.1, 93-97 (1991)
- [17] Perry, R.H. e Green, D. Ghemical Engineers' Handbook - Bth ed. McGraw-Hill - New York - 1984
- [18] Bennett, C.O. e Myers, J.E. Momentum, Heat and Mass Transfer - 3rd ed. McGraw-Hill - Singapore - 1983
- [19] Smith, B.D. Design of Equilibrium Stage Processes McGraw-Hill - New York - 1953
- [20] Spendley, W., Hext, G.R. e Himsworth, F.R., "Sequential applications of simplex designs in optimization and evolutionary operation" Technometrics, vol.4, 441-461 (1962)
- [21] Himmelblau, D.M. Process Analysis by Statistical Methods John Wiley & Sons - New York - 1969
- [22] Box, M.J., "A new method of constrained optimization and a comparison with other methods" Computer J., vol.8, 42-52 (1965)
- [23] Renault, A., Soares, H.M., Pelegrino, M. e Rutman, T.S. "Etilbenzeno/Estireno" COPENE-UFRJ - Rio de Janeiro - 1980
- [24] "Produção de Aromáticos, Etlibenzeno e Estireno a partir de Matérias-Primas da REDUC" PETROBRAS/DEPIN/DIREF - Rio de Janeiro - 1985
- [25] Ayres, P.H.C. "Relatório de Estágio na Companhia Brasileira de Estireno" PETROBRAS/GENPES/DIPOL - Rio de Janeiro - 1978