



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



PROJETO AUXILIADO POR
COMPUTADOR DE PROCESSOS
INDUSTRIAIS SUSTENTÁVEIS USANDO
OS SOFTWARES COCO E SCILAB

Ricardo Vieira Gonçalves
Uberlândia
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA



PROJETO AUXILIADO POR COMPUTADOR DE PROCESSOS INDUSTRIAIS SUSTENTÁVEIS USANDO OS SOFTWARES COCO E SCILAB

Ricardo Vieira Gonçalves

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia
2011

Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais Sustentáveis Usando os Softwares COCO e Scilab

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química em 29 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador - PPG - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Sérgio M. da Silva Neiro
FEQUI/UFU

Prof. Dr. Rubens Gedraite
FEQUI/UFU

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior
UFPR

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me conceder a capacidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, Belchor e Rosângela, pelos ensinamentos necessários para minha vida e pela ajuda para que eu conseguisse alcançar os meus objetivos.

Ao meu irmão Redson, pelo apoio.

À minha querida Lara, pelo carinho, compreensão e apoio nos momentos difíceis.

Ao Professor Adilson José de Assis, pela orientação deste trabalho e de tantos outros, pela compreensão e paciência nos momentos críticos e principalmente pela amizade e confiança.

Aos meus amigos Otávio, Gustavo e Rodrigo, pela amizade, apoio e incentivo ao longo do meu trabalho e por estarem sempre presentes em todos os momentos.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química.

Aos membros da banca, *Prof. Dr. Sérgio M. da Silva Neiro*, *Prof. Dr. Rubens Gedraite* e ao *Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior*, pelo enriquecimento deste trabalho.

Ao Cnpq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudos.

*“Existe uma meta,
mas não há caminho;
o que chamamos de caminho não passa de hesitação.”
(Franz Kafka)*

Aos meus familiares.

Resumo

O Projeto Auxiliado por Computador é hoje um procedimento corrente tanto na concepção de novos projetos, quanto no *revamp* e *retrofit* dos existentes. Os simuladores de processos estão cada vez mais sofisticados e os bancos de propriedades físico-químicas mais acuradas. Porém mesmo com todos os desenvolvimentos e aperfeiçoamentos dos simuladores, há sempre a necessidade de simular e/ou otimizar determinada operação unitária com peculiaridades ainda não disponíveis nesses *softwares*, neste contexto se insere o protocolo CAPE-OPEN, que permite a comunicação dos mais diversos simuladores. Além da simulação e otimização há a necessidade cada vez mais pronunciada de avaliar o quão determinado processo é nocivo ao meio ambiente, devido às exigências cada vez mais rigorosas da legislação ou a conscientização do consumidor em relação ao consumo de produtos mais sustentáveis. Isto posto, o objetivo dessa dissertação foi o de simular, otimizar e avaliar ambientalmente duas plantas de produção de estireno utilizando o *software* COCO comunicando-se com o Scilab e com o algoritmo WAR. O fluxograma para ambos os processos foi feito no ambiente COFE do *software* COCO. O *software* Scilab teve como função modelar o reator PBR (*Packed Bed Reactor*) para a primeira planta e o reator PBMR (*Packed Bed Membrane Reactor*) para a segunda. A análise de cada processo foi feita utilizando-se a metodologia do PCC, onde foram obtidos dois meta-modelos, representando cada processo. A partir desses meta-modelos, valores ótimos para as variáveis em estudo foram obtidos de modo a maximizar a produtividade de estireno. Em seguida, foi efetuada uma Avaliação de Impacto Ambiental, com a finalidade de avaliar qual o processo é menos nocivo ao meio ambiente. Essa análise foi feita utilizando-se o algoritmo WAR adicionado através da opção *add-in* disponível no COCO. O valor máximo obtido para a resposta P_{est} no COCO para o reator PBMR foi de 30,56 kmol/h, enquanto que para o reator PBR foi de 27,32 kmol/h, portanto um aumento de aproximadamente 12%. A Avaliação do Impacto Ambiental mostrou que, considerando que a corrente Tolueno contém apenas produtos considerados como intermediários, ou seja, matéria-prima para outros processos, o PEI para os processos com reator PBR e PBMR foram de 54,90 e 55,70 PEI/h, aproximadamente iguais. Portanto, o processo com reator PBMR se mostrou mais eficaz em relação a P_{est} e com mesmo valor de PEI, portanto sendo preferível em relação ao processo com reator PBR.

Palavras-chave: *Simulação, otimização, CAPE-OPEN, estireno, algoritmo WAR.*

Abstract

The Project Aided by Computer is nowadays a well established procedure in the design of new projects, and in the revamp and retrofit of existing ones. The process simulators are increasingly sophisticated and the physicochemical properties database more accurate. But even with all the development and improvement of the simulators, there is always the need to simulate and/or optimize a specific unit operation with peculiarities not yet available in these softwares databases, the CAPE-OPEN protocol is inserted in this context, that allows communication from various simulators. In addition to the simulation and optimization is more and more necessary to evaluate how pronounced a given process is harmful to the environment due to the demands of increasingly stringent legislation and consumer awareness in relation to consumption of more sustainable products. So the aim of this dissertation was to simulate, optimize and evaluate, with environmental focus, two styrene production plants using the software COCO communicating with Scilab and with the WAR algorithm. The flowsheet for both processes was done for the environment COFE from COCO software. The software Scilab was used to model the PBR (Packed Bed Reactor) reactor to the first plant and the PBMR (Packed Bed Membrane Reactor) reactor to the second. The each process analysis was done using the methodology of the PCC, which were obtained from two meta-models, representing each process. From these meta-models, optimal values for the study variables were obtained in order to maximize the styrene productivity. Then was made an Environmental Impact Evaluation, in order to evaluate which process is less harmful to the environment. This analysis was done using the WAR algorithm added through the add-in COCO's available option. The maximum value obtained for the P_{est} response in the COCO to the PBMR reactor was 30.56 kmol/h, while to the PBR reactor was 27.32 kmol/h, so an increase of approximately 12%. The Environmental Impact Evaluation showed that considering that the Toluene stream contains only products considered as intermediaries, in other words, the raw material for other processes, the PEI process for the PBR and PBMR reactor were 54.90 and 55.70 PEI/h, approximately equals. Therefore, the PBMR reactor process was more effective compared to P_{est} and with the same amount of PEI, thus being preferable to PBR reactor process.

Keywords: *Simulation, optimization, CAPE-OPEN, styrene, WAR algorithm.*

LISTA DE FIGURAS

2.1	Categorias dos Algoritmos de otimização (Reproduzido de Haupt e Haupt (1998)).	8
2.2	Atuação do algoritmo WAR no ciclo de vida completo de um produto . . .	14
2.3	Balanco de massa e energia do processo químico. A linha pontilhada designa a fronteira do sistema.	15
3.1	Fluxograma do processo de produção de Estireno simulado no COCO. . . .	25
3.2	Validação Termodinâmica do par estireno/etilbenzeno.	29
3.3	Validação termodinâmica para o metano.	30
3.4	Validação termodinâmica para o benzeno.	30
3.5	Validação termodinâmica para o etileno.	31
3.6	Resultados Experimentais do PCC para a produtividade de estireno (PBR)	33
3.7	Gráfico de Pareto com todas variáveis (PBR)	34
3.8	Gráfico de Pareto com apenas as variáveis significativas (PBR)	35
3.9	Análise dos Resíduos (PBR)	36
3.10	Valores Observados versus Valores Preditos (PBR)	37
3.11	Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e R_D (PBR).	38
3.12	Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e F_{EB0} (PBR).	38
4.1	Membrana composta permseletiva	43

4.2	Reator de leito fixo catalítico envolto em membrana (ARAUJO, 2007)	43
4.3	Fluxograma do processo de produção de Estireno com reator PBMR simulado no COCO.	44
4.4	Reator de Membrana modelado em Scilab e simulado no COCO.	45
4.5	Resultados Experimentais do PCC para a produtividade de estireno (PBMR).	47
4.6	Gráfico de Pareto com todas variáveis (PBMR).	47
4.7	Gráfico de Pareto com apenas as variáveis significativas (PBMR).	48
4.8	Análise dos Resíduos (PBMR)	50
4.9	Valores Observados versus Valores Preditos (PBMR)	51
4.10	Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e R_D (PBR)	51
4.11	Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e F_{EB_0} (PBR)	52
4.12	Perfil molar e taxa de remoção de H_2 ao longo do reator PBMR.	54
5.1	PEI de cada componente químico presente no processo.	57
5.2	Componentes químicos com maiores PEI.	58
5.3	PEI total deixando os processos com a corrente de produto.	59
5.4	PEI total deixando os processos excluindo a corrente de produto.	59
5.5	PEI considerando a corrente Tolueno como intermediário.	60
A.1	Dados das correntes utilizadas no processo com reator PBR.	68
A.2	Dados das correntes utilizadas no processo com reator PBMR.	69
B.1	Página inicial do COFE.	72
B.2	Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.	73
B.3	Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.	74
B.4	Operações Unitárias disponíveis.	74
B.5	Definindo as correntes de alimentação.	75
B.6	Inserindo um aquecedor.	75
B.7	Inserindo o reator PBR.	76
B.8	Configurando o reator PBR.	76

B.9	Inserindo o código em Scilab do reator PBR.	77
B.10	Configurando o separador FLASH.	77
B.11	Configurando a coluna de destilação.	78
B.12	Especificações da coluna de destilação.	79
B.13	Fluxograma final.	79

LISTA DE TABELAS

3.1	Especificações das operações unitárias usadas no processo de produção de estireno	25
3.2	Fator de frequência e energia de ativação para as seis reações (SHEEL J.G.P., 1969)	26
3.3	Condições de operação e de projeto do reator industrial (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994)	27
3.4	Valores das constantes a e b da entalpia de reação $\Delta H_i = a_i + b_i T$ (GUJARATHI; BABU, 2010)	28
3.5	C_p para os compostos orgânicos. $C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$	29
3.6	C_p para os compostos inorgânicos. $C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^{-2}$	29
3.7	Valores usados no PCC para a produção de estireno (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994)	32
3.8	Coeficientes de Regressão para a P_{est} (PBR)	35
3.9	Resultados da Otimização do modelo estatístico para a P_{est} (PBR)	40
4.1	Coeficientes de Regressão para a P_{est} (PBMR).	49
4.2	Resultados da Otimização do modelo estatístico para a P_{est} (PBMR).	53
5.1	Comparação entre os valores obtidos e os da literatura.	56
5.2	Especificações das correntes de alimentação nos reatores PBR e PBMR.	57
5.3	Especificações das correntes efluentes no reator PBR.	57
5.4	Especificações das correntes efluentes no reator PBMR.	58

5.5	Utilização em outros processo do tolueno, benzeno e etilbenzeno.	60
D.1	Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis codificadas) (PBR)	88
D.2	Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis reais) (PBR)	89
D.3	Coeficientes de Regressão incluindo as variáveis não significativas (PBR) .	90
E.1	Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis codificadas) (PBMR)	92
E.2	Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis reais) (PBMR)	93
E.3	Coeficientes de Regressão incluindo as variáveis não significativas (PBMR)	94

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH - *American Conference of Governamental Industrial Hygienists.*

AP - *Acidification Potential.*

ATP - *Aquatic Toxicity Potential.*

CAPE-OPEN - *Computer Aided Process Engineering.*

COCO - *Cape Open to Cape Open.*

COFE - *CAPE-OPEN Flowsheet Environment.*

CORN - *CAPE-OPEN Reaction Numerics .*

COUSCOUS - *CAPE-OPEN Unit-operations Simple .*

ELV - *Equilíbrio Líquido-Vapor.*

ENPC - *Ecole nationale des Ponts et Chaussée.*

EPA - *Environmental Protection Agency.*

GWP - *Global Warming Potential.*

HTPE - *Human Toxicity Potential by either Inhalation or Dermal Exposure.*

HTPI - *Human Toxicity Potential by Ingestion.*

INRIA - *Institut nationale de Recherche em Informatique et em Automatique.*

MSR - *Metodologia de Superfície de Resposta.*

NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health.*

ODP - *Ozone Depletion Potential.*

OSHA - *Occupational Safety and Health Administration.*

PBMR - *Packed Bed Membrane Reactor.*

PBR - *Packed Bed Reactor.*

PCC - *Planejamento Composto Central.*

PCOP - *Photochemical Oxidation.*

PEI - *Potential Environmental Impact.*

Scilab - *Scientific Laboratory.*

TEA - *Thermodynamics for Engineering Applications.*

TTP - *Terrestrial Toxicity Potential.*

WAR Algorithm - *Waste Reduction Algorithm.*

WARGUI - *Waste Reduction Graphical User Interface.*

SIMBOLOGIA

A - Fator pré-exponencial ou área da seção transversal

C_0 - Concentração molar de H_2 no lado permeado [kmol/m³], Equação (4.4)

C_p - Capacidade calorífica

D_{H_2} - Difusividade de H_2 através da membrana [m²/h], Equação (4.3)

D - Diâmetro do reator [m]

E - Energia de Ativação

F - Vazão molar [kmol/h]

I_{syst} - PEI do sistema incluindo o processo de geração de energia, Equação (2.1)

$\dot{I}_{in}^{(cp)}$ - PEI entrando no processo químico, Equação (2.1)

$\dot{I}_{in}^{(ep)}$ - PEI entrando no processo de geração de energia, Equação (2.1)

$\dot{I}_{out}^{(cp)}$ - PEI deixando o processo químico, Equação (2.1)

$\dot{I}_{out}^{(ep)}$ - PEI deixando o processo de geração de energia, Equação (2.1)

$\dot{I}_{we}^{(cp)}$ - PEI associado ao resíduo energético perdido pelo processo químico, Equação (2.1)

$\dot{I}_{we}^{(ep)}$ - PEI associado ao resíduo energético perdido pelo processo de geração de energia, Equação (2.1)

$\dot{I}_{gen}^{(syst)}$ - PEI gerado dentro do sistema , Equação (2.1)

$\dot{I}_{out}^{(t)}$ - PEI total deixando o sistema por unidade de tempo, Equação (2.9)

$\hat{I}_{out}^{(t)}$ - PEI total deixando o sistema por unidade de massa de produto, Equação (2.10)

$\dot{I}_{gen}^{(t)}$ - PEI total gerado dentro do sistema por unidade de tempo , Equação (2.11)

$\hat{I}_{gen}^{(t)}$ - PEI total gerado dentro do sistema por unidade de massa de produto, Equação (2.12)

K_{EB} - Constante de equilíbrio [bar]

k_i - Constante da taxa de reação i , Equação (3.13)

l - Comprimento do reator [m]

M_j - Fluxo mássico do componente j , Equação (2.3)

N - Número de estágios

P_{est} - Produtividade de estireno [kmol/h]

P - Pressão [bar]

p - Pressão parcial [bar]

Q_{H_2} - Taxa de permeação de H_2 na membrana [kmol/h] , Equação (4.1)

R - Constante dos gases ideais [kJ/kmol], Equação (3.13)

R_D - Razão de Refluxo

r - Taxa de reação [kmol/Kg.h]

SOR - Razão vapor/reagente (*Steam Over Reactant*)

T - Temperatura [K]

U - Coeficiente global de troca térmica [kJ/m².K]

x - Fração de conversão , Equação (3.14) e (3.15)

α_l - Fator de peso relativo da categoria de impacto l , Equação (2.13)

α_{H_2} - Constante de permeação de H_2 na membrana [m²/h.bar] , Equação (4.2)

ΔH_i - Calor da reação i [kJ/kmol], Equação (3.18)

ψ_{kl}^s - PEI do componente k na categoria de impacto l , Equação (2.13)

Ψ_k - PEI global para o componente k , Equação (2.3)

ρ_b - Densidade do catalisador [Kg/m³]

Subescritos:

in - entrando

out - saindo

gen - gerado

syst - sistema

$i = j = k$ - contador

we - resíduo energético

l - categoria de impacto *l*

EB - etilbenzeno

est - estireno

Sobrescritos:

cp - processo químico

ep - processo de geração de energia

ep – g - corrente de gases

ep – s - corrente de sólidos

SUMÁRIO

Resumo	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas	xxi
Simbologia	xxiii
1 Introdução	1
2 Aspectos Fundamentais	3
2.1 Simulação	3
2.2 Otimização	6
2.2.1 Vantagens da Otimização	7
2.2.2 Classificação dos Algoritmos de Otimização	8
2.2.3 Procedimento geral para a solução de Problemas de Otimização	9
2.2.4 Obstáculos à Otimização	10
2.2.5 Formulação Geral do Problema de Otimização	11

2.3	Sustentabilidade e Avaliação de Impacto Ambiental	12
2.3.1	O que é Sustentabilidade?	12
2.3.2	Avaliação de Impacto Ambiental	12
2.3.3	Apresentação do algoritmo WAR	13
2.3.4	A Teoria do Potencial de Impacto Ambiental (YOUNG; CABEZAS, 1999)	14
2.3.5	Impacto Ambiental das Substâncias Químicas (<i>“Chemical environmental impacts”</i>)	19
3	Simulação e Otimização Produção de Estireno pela Desidrogenação do Etilbenzeno (Reator PBR)	23
3.1	Introdução	23
3.2	Descrição do Processo	24
3.3	Dados Cinéticos	25
3.4	Reator PBR	27
3.5	Modelagem do Reator PBR	27
3.5.1	Balanco Material	27
3.5.2	Balanco de Energia	28
3.6	Validação Termodinâmica	29
3.7	Planejamento Experimental	31
3.8	Otimização	39
3.8.1	Função Objetivo e Variáveis de Decisão	39
4	Simulação e Otimização Produção de Estireno pela Desidrogenação do Etilbenzeno (Reator PBMR)	41
4.1	Introdução	41
4.2	Reator de Membrana	43
4.3	Descrição do Processo	44
4.4	Modelagem do Reator de Membrana	44
4.5	Planejamento Experimental	46
4.6	Otimização	52

4.6.1	Função Objetivo e Variáveis de Decisão	52
4.7	Avaliação da Presença da Membrana no Reator	53
5	Avaliação do Processo de Produção de Estireno nas Condições Ótimas	55
5.1	Critérios de Desempenho	55
5.2	Avaliação do Impacto Ambiental	56
6	Conclusões e Sugestões	61
	Referências Bibliográficas	63
A	Tabelas com os dados das correntes usadas no Fluxograma do COCO.	67
B	Construção do Fluxograma no <i>software</i> COCO	71
C	Código <i>Scilab</i> para o reator PBR e PBMR usado no COCO.	81
D	Reator PBR	87
E	Reator PBMR	91

CAPÍTULO 1

Introdução



Com a evolução da tecnologia e dos poderosos processadores os computadores tornaram-se poderosos aliados, na utilização para cálculos e para simulação de processos. A utilização de simulação de modelos de processos químicos permite, com grau de confiança elevado, a análise de um processo químico desde a sua concepção, passando pela fase de projeto básico até a análise de uma unidade operacional definida. Com a sua utilização pode-se estudar alternativas tecnológicas para produção de substâncias químicas através da comparação de rendimentos, uso de energia, sub-produtos e condições operacionais. Seu uso na fase de projeto básico de uma unidade vai desde a consolidação do balanço material e energético, dimensionamento de equipamentos e estudo de estratégias de controle.

Na fase de operação de uma unidade industrial, a simulação permite a otimização da produção e estudo de alternativas de matérias-primas entre outras análises. Nessa fase, a utilização de *softwares* que apresentam uma interface simples com o usuário para a construção de *fluxogramas* vem sendo cada vez mais utilizados para a representação dos processos, tais como COCO, HYSYS, Aspen, ProSimPlus, entre outros.

Para a parte que envolve a otimização em si, há vários softwares disponíveis, com os mais diversos tipos de algoritmos capazes de buscar o ótimo de um processo com alta eficácia, dentre os quais pode-se citar, Matlab, Scilab e Maple.

Além de todas as possibilidades de uso dos simuladores e otimizadores citadas anteriormente, insere-se nesse contexto, a utilização de um algoritmo capaz de mensurar o quão um processo é prejudicial ao meio ambiente, ou ainda, serve como uma ferramenta que permite a escolha de um ou de outro processo, com rotas e/ou matérias-primas diferentes, que provocam o menor impacto ambiental.

A utilização de todas essas possibilidades (simulação, otimização e avaliação ambiental) é bastante complicada quando feita individualmente, ou seja, para a otimização seria necessário a inserção de todos os modelos utilizados no *fluxograma* do processo, para a avaliação ambiental seria necessário a inserção da vazão molar ou mássica de cada corrente e de cada componente, portanto uma tarefa bastante dispendiosa. A fim de integrar diversos *softwares* que são capazes de realizar funções específicas, mas que originalmente não são integráveis entre si, é que se desenvolveu o protocolo CAPE-OPEN (*Computer Aided Process Engineering*). O protocolo CAPE-OPEN é um padrão para escrever interfaces de software, ou seja, este foi criado para que haja uma padronização entre alguns softwares e simuladores de processo para que estes possam se comunicar.

Isto posto, o objetivo geral dessa dissertação de mestrado é utilizar o simulador de processos COCO comunicando-se com o software livre *Scilab*, através do protocolo CAPE-OPEN, a fim de estender as capacidades do COCO de modo a incluir novas operações unitárias.

Os objetivos específicos dessa dissertação são a obtenção e otimização de meta-modelos obtidos através do *software* STATISTIC 7.1 e a avaliação de impacto ambiental de diferentes processos utilizando o algoritmo WAR (*Waste Reduction Algorithm*). Como caso-estudo, será utilizado o processo de produção de estireno via desidrogenação do etilbenzeno através de duas alternativas, uma utilizando reator PBR e outra reator PBMR.

A estrutura básica desta dissertação possui a seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta os aspectos fundamentais para otimização e avaliação de impacto ambiental. O Capítulo 3 apresenta o primeiro estudo de caso, a simulação da planta de estireno utilizando um reator PBR (*Packed Bed Reactor*). No Capítulo 4 é apresentada uma forma alternativa de produção de estireno, substituindo o reator PBR pelo reator PBMR (*Packed Bed Membrane Reactor*). O Capítulo 5 apresenta a Avaliação de Impacto Ambiental para as duas plantas supracitadas. O Capítulo 6 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Aspectos Fundamentais

2.1 Simulação



Nos últimos anos, o desenvolvimento dos mais diversos simuladores de processos e aplicativos que permitem a construção de *fluxograma* e sua posterior simulação, destacam-se pela simplicidade na interface programa-usuário e pela possibilidade de promoverem mudanças consideráveis em procedimentos e técnicas de otimização e na definição de políticas operacionais (STINGHEN, 1998).

As diversas técnicas empregadas para elaboração de *fluxograma* de processo têm permitido encontrar soluções dos mais variados tipos, associando a modelagem, a simulação e a otimização de plantas químicas complexas, levando à operação ótima e controlada (RAMAN, 1985).

Hoje, a simulação é considerada extremamente importante na fase de projeto e análise de processos químicos. Os mais diversos *softwares* são utilizados para as mais distintas aplicações na engenharia química, cujos benefícios são extremamente eficazes como os relacionados a seguir (STINGHEN, 1992):

- Estágio inicial do processo: o simulador é usado para o cálculo dos balanços de massa e energia, como alternativa da elaboração do *fluxograma* do processo;

- No estágio final do projeto: o simulador gera especificações para todas as correntes e unidades do processo;
- A aplicação da simulação em plantas químicas: permite ajudar na evolução da performance, e de posse das especificações de projeto identificar pontos que necessitam ser melhorados;
- Mudanças nas condições de operação podem ser simuladas, e pontos de estrangulamento na planta podem ser detectados, tornando possível a melhora da eficiência do processo;
- Possibilidade de otimizar energeticamente o processo.

Os resultados obtidos através da utilização de simuladores são citados a seguir (STINGHEN, 1992):

- Melhorias no projeto dos equipamentos e da planta;
- Melhor produtividade e eficiência;
- Redução significativa no tempo de execução e cálculos rotineiros;
- Maior intercâmbio entre o operador do processo e o projetista, de forma a levantar maior número de informações operacionais e construtivas, possibilitando a união dos conhecimentos empíricos na análise da simulação de plantas químicas.

Portanto, devido à todas as vantagens citadas e outras mais, o uso de um *software* de simulação é mais do que comprovadamente útil na obtenção de *fluxogramas* dos mais diversos processos industriais. Nesse contexto utilizou-se o *software* COCO para o desenvolvimento dos estudos de caso apresentados nessa dissertação.

O *software* COCO (*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN*) é um ambiente gratuito de simulação no estado estacionário que suporta o protocolo CAPE-OPEN, consistindo nos seguintes componentes:

- **COFE**- o Ambiente de Fluxograma (*Flowsheet Environment*) CAPE-OPEN é uma interface intuitiva à fluxogramas de plantas químicas com o usuário. COFE possui algoritmos de solução sequenciais que usam abertura automática de correntes. COFE mostra as propriedades das correntes, lida com conversão de unidades e provê funcionalidades de realizar gráficos. Fluxogramas COFE podem ser usados como uma operação unitária CAPE-OPEN; portanto, pode-se utilizar Fluxogramas COFE como uma operação unitária dentro de outro Fluxograma COFE (fluxograma dentro de um fluxograma) ou dentro de outros simuladores.

- **TEA-** Termodinâmica disponível no COCO para Aplicações em Engenharia, é baseado no código da biblioteca termodinâmica do ChemSep e inclui um banco de dados de mais de 190 compostos químicos comumente usados. O pacote exibe mais de 100 métodos de cálculos de propriedades com suas derivadas analíticas ou numéricas.
- **COUSCOUS-** Pacote de Operações Unitárias Simples CAPE-OPEN que acompanha o COCO. Contém um divisor de correntes (*splitter*), um misturador de correntes (*mixer*), trocadores de calor (*heat-exchangers*), bombas (*pumps*) e reatores (*reactors*), dentre outras operações unitárias. ChemSep-LITE, uma versão limitada do ChemSep suportando um máximo de 10 componentes e 150 estágios, serve como uma operação unitária de destilação em equilíbrio no COCO. O ChemSep-LITE está incluído na instalação do COCO.
- **CORN-** Pacote Numérico de Reações CAPE-OPEN que acompanha o COCO e que facilita a especificação de qualquer tipo de cinética ou de reação no equilíbrio. Unidades simples de reação, como reatores de equilíbrio, CSTR e reatores de escoamento empistonado (PFR) que podem usar o pacote CORN acompanha o pacote COUSCOUS.

Como o COCO não é capaz de simular todos os processos utilizados na indústria química faz-se necessário a utilização de um programa onde é possível inserir todas as peculiaridades de determinado processo ou operação unitária, com esse intuito utilizou-se o Scilab.

O Scilab (*Scientific Laboratory*) é um ambiente gráfico para cálculo científico disponível gratuitamente desde 1994 e desenvolvido desde 1990 por pesquisadores do INRIA (*Institut Nationale de Recherche em Informatique et em Automatique*) e ENPC (*Ecole Nationale des Ponts et Chaussée*) na França. O Scilab foi desenvolvido para ser um sistema aberto onde o usuário pode definir novos tipos de dados e operações; possui centenas de funções matemáticas com a possibilidade de interação com programas em várias linguagens como o C e Fortran; tem uma sofisticada estrutura de dados que inclui objetos como funções racionais, polinômios, listas, sistemas lineares, etc., possui um interpretador e uma linguagem de programação (estruturada) própria (LOPES, 2004). A utilização do Scilab dá-se internacionalmente nos ambientes acadêmicos e industriais, assim o Scilab é uma plataforma em constante atualização e aperfeiçoamento. Ele possui várias bibliotecas de funções, destacando-se:

- Biblioteca Gráfica 2-D e 3-D e Animação
- Álgebra Linear

- Polinômios e Funções Racionais
- Integração: Equações Diferenciais Ordinárias (ODEPACK) e Equações Algébrico-Diferenciais (DASSL)
- Modelagem e Simulação (Scicos)
- Controle Clássico e Robusto
- Otimização (Inequações Matriciais Lineares-LMI, Otimização Diferenciável e Não Diferenciáveis)
- Processamento de Sinais
- Processamento de Imagens
- Grafos e Redes (Metanet)
- Scilab para Arquitetura Paralela
- Estatística
- Rede Neuronal
- Lógica Nebulosa (Fuzzy Logic)
- Controle Ótimo Discreto
- Interfaces com Softwares de Computação Simbólica
- Interface com Tck/Tk
- E muitas outras contribuições

Existem distribuições Scilab com código fonte disponível para a maioria das plataformas computacionais. O Scilab possui recursos similares àqueles existentes no MATLAB e outros ambientes para cálculo científico (LOPES, 2004).

2.2 Otimização

Otimizar é aprimorar o que já existe, tornar mais eficaz e com menor custo. A otimização busca a melhor configuração de projeto sem ter que testar as demais possibilidades (SARAMAGO, 1999).

Matematicamente, otimizar significa extremar uma função que está sujeita a restrições de igualdade e desigualdade.

2.2.1 Vantagens da Otimização

A otimização tem como vantagens: diminuir o tempo dedicado ao projeto, possibilitar o tratamento simultâneo de uma grande quantidade de variáveis e restrições de difícil visualização gráfica, possibilitar a obtenção de “algo melhor” com menor custo. Como limitações, tem-se o aumento do tempo computacional quando o número de variáveis de projeto cresce, o surgimento de funções descontínuas que apresentam lenta convergência, ou de funções com vários mínimos locais onde o mínimo global raramente é obtido (SARAGAMO, 1999).

A otimização de processos químicos promove diversas melhorias, que podem ser econômicas e/ou operacionais. Dentre os maiores benefícios propiciados pela otimização, pode-se citar (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988):

- minimizar o investimento para uma determinada capacidade operacional a ser instalada;
- maximizar o lucro total;
- maximizar o lucro por unidade de produção;
- minimizar os custos operacionais;
- minimizar os custos de manutenção;
- maximizar a produção para uma determinada capacidade operacional instalada;
- minimizar o consumo de matéria-prima e/ou energia;
- minimizar a produção de insumos indesejáveis;
- minimizar o tempo de batelada;
- minimizar a diferença entre o valor desejado e o valor alcançado.

Alguns dos itens apresentados são conflitantes, portanto é de extrema importância que se tenha cuidado na definição do objetivo a ser alcançado (KALID, 2000).

Dentre as mais distintas e eficazes aplicações da otimização se enquadram as seguintes (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988):

- determinação do melhor local para construção de uma planta;
- dimensionamento de tanques para armazenagem de matéria-prima e de produtos;

- dimensionamento e *layout* de pipelines;
- projeto de plantas e/ou de equipamentos;
- operação de equipamentos e/ou plantas;
- ajuste de modelos a dados experimentais de uma planta;
- minimização de inventário;
- alocação de recursos ou serviços entre diferentes processos;
- planejamento de instalação de plantas.

2.2.2 Classificação dos Algoritmos de Otimização

Os algoritmos de otimização são classificados de acordo com a Figura 2.1, cuja principais características são descritas a seguir (HAUPT R. L.; HAUPT, 1998) (LOBATO, 2008).

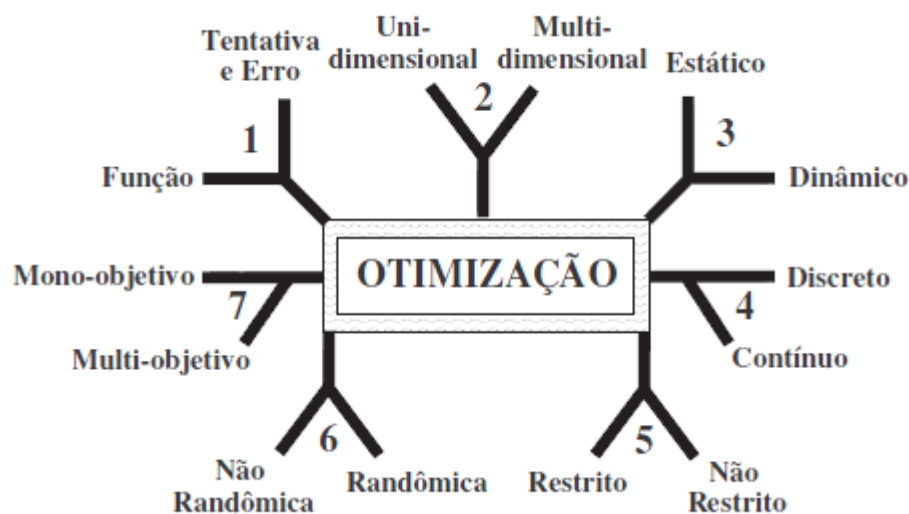


Figura 2.1: Categorias dos Algoritmos de otimização (Reproduzido de Haupt e Haupt (1998)).

1. A Otimização por Tentativa e Erro refere-se ao ajuste de um processo onde não se conhece *a priori* sua formulação. Por outro lado, quando se conhece o processo através de sua formulação matemática, esta é definida como Otimização por Função.
2. Processos com apenas uma variável são denominados uni-dimensional, processos com diversas variáveis são multi-dimensional.
3. A otimização de um processo onde há a dependência da saída com o tempo é definida como Otimização Dinâmica, caso contrário, será Otimização Estática.

4. A Otimização Discreta refere-se ao tratamento de problemas com um número finito de possíveis valores para as variáveis, enquanto que, a Otimização Contínua trabalha com infinitas possibilidades.
5. Os problemas de otimização podem ser divididos em restritos (que apresentam restrições) e não restritos (que não apresentam nenhum tipo de restrição).
6. Os algoritmos clássicos tentam minimizar uma função partindo de uma configuração inicial de projeto, movendo-se em direção ao ponto ótimo através de uma sequência de passos. Os métodos randômicos, que são baseados no cálculo de probabilidades, fazem uso de um conjunto de configurações iniciais de projeto para a obtenção do ótimo.
7. Processos com apenas um objetivo são definidos como mono-objetivos, caso contrário, são multi-objetivos para mais de uma resposta a ser otimizada.

2.2.3 Procedimento geral para a solução de Problemas de Otimização

Não existe um único método ou algoritmo de otimização que pode ser aplicado com eficiência a todos os problemas. O método escolhido para qualquer caso em particular vai depender essencialmente (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988):

- da característica da função objetivo;
- da natureza das restrições;
- do número de variáveis independentes e dependentes.

A seguir são apresentados seis passos que geralmente são usados para análise e solução de problemas de otimização (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988):

1. Análise do processo, identificando as variáveis e características específicas de interesse;
2. Especificação do critério a ser alcançado através da(s) função(ões) objetivo(s) em termos das variáveis definidas anteriormente;
3. Uso de expressões matemáticas que validam o processo e relacionam variáveis de entrada e parâmetros. Inclusão das restrições de igualdade, desigualdade e laterais;
4. Se o problema é complexo, dividi-lo em partes e/ou simplificar a função objetivo facilitará a busca da solução ótima;

5. Aplicação de uma técnica de otimização conveniente;
6. Verificação das respostas, exame da sensibilidade dos resultados a mudanças nos parâmetros do problema e nas suposições assumidas.

Os passos 1, 2 e 3 correspondem a definição matemática do problema, ou seja, identificação das variáveis, especificação da função objetivo e das restrições. O passo 4 sugere que a formulação matemática do problema pode ser simplificada o quanto for possível sem perda da essência do problema. Primeiro, decide-se quais variáveis serão omitidas devido ao seu efeito insignificante na função objetivo, baseando-se no julgamento do engenheiro ou na análise de sensibilidade da variável, e em seguida, a eliminação de uma variável através da utilização de restrições de igualdade. O quinto passo busca o ponto ótimo. Geralmente a solução de problemas de otimização envolvem o uso de computadores, através de um processo iterativo. A eficiência da técnica dependerá de sua metodologia e da estimativa inicial utilizada. O sexto e último passo envolve a avaliação da solução ótima obtida. Em alguns problemas é possível a avaliação através da verificação do atendimento as condições necessárias para o ótimo. Em seguida é feita uma análise de sensibilidade, ou seja, a verificação de quanto sensível o ótimo é em relação a mudanças nos mais diversos parâmetros (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988).

2.2.4 Obstáculos à Otimização

Para uma função objetivo e restrições “bem comportadas” ou lineares, o problema de otimização não gera grandes dificuldades. Contudo, grande parte dos problemas de otimização são não lineares.

Problemas de otimização baseados em sistemas físicos geralmente apresentam uma complicada função objetivo e/ou restrições. Para esses problemas alguns métodos de otimização podem ser inapropriados. A seguir, são listados algumas características indesejáveis que podem causar dificuldade ou até mesmo o fracasso da busca da solução ótima (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988) (LOBATO, 2008):

- A função objetivo ou as restrições podem ser descontínuas;
- A função objetivo ou as restrições podem ser funções não lineares. Em problemas reais, a existência de comportamento linear nas restrições é praticamente nula. Isto não exclui o uso de aproximações lineares, mas os resultados dessas aproximações devem ser interpretados com cuidado;

- A função objetivo ou as restrições podem ser definidas por interações complexas das variáveis. Um caso desta interação é, por exemplo, a dependência entre a temperatura e a pressão no projeto de vasos de pressão. Se essa função objetivo é dada pela relação $f = 15,5x_1x_2^{1/2}$, a interação entre x_1 e x_2 evita a determinação de uma única solução para essas variáveis;
- A função objetivo ou as restrições podem não ser “bem comportadas” para algumas faixas de valores das variáveis ou ter comportamento exponencial para outras faixas. Isto significa que o valor da função objetivo ou das restrições pode ser insensível ou muito sensível à mudança dos valores dessas variáveis;
- A função objetivo pode exibir ótimos locais. Isto aumenta consideravelmente a dificuldade durante a resolução do problema. Não existe uma abordagem que garanta fielmente que o ótimo global foi alcançado (LOBATO, 2008) (EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, 1988).

2.2.5 Formulação Geral do Problema de Otimização

De forma conceitual, o problema de otimização apresenta as seguintes características (VANDERPLAATS, 1999) (LOBATO, 2008):

- **FUNÇÃO OBJETIVO:** define a característica do sistema que se deseja melhorar. Matematicamente, esta característica é representada por uma equação matemática dependente (explicitamente ou não) das variáveis de projeto;
- **VARIÁVEIS DE PROJETO:** conjunto de parâmetros que podem influenciar os valores da função objetivo. Devidamente manipuladas, promovem modificações no sentido de aumentar ou diminuir os valores da função objetivo. São também denominadas variáveis de decisão ou de busca;
- **RESTRIÇÕES:** são características que dependem matematicamente das variáveis de projeto e limitam os valores da função objetivo a certas regiões do espaço de projeto. Estas podem ser classificadas em:
 - Restrições de Desigualdade: estabelecem uma região do espaço de projeto dentro da qual o seu valor deve ser maior ou igual/menor ou igual a um valor pré-estabelecido;
 - Restrições de Igualdade: definem uma região onde as variáveis de projeto conferem à restrição um valor pré-determinado;

- Restrições Laterais: delimitam uma faixa de variação para cada variável de projeto, ou seja, definem os valores máximos e mínimos que podem ser adotados pra tais variáveis.

2.3 Sustentabilidade e Avaliação de Impacto Ambiental

2.3.1 O que é Sustentabilidade?

Sustentabilidade é uma das questões sociais, políticas e científicas mais importantes desse século. Diversas companhias estão envolvidas em várias atividades para o desenvolvimento sustentável. Desenvolvimento sustentável é definido como a aplicação de boas práticas em processos e serviços que são não poluentes, como (LONGO G.; TOMA, 2008):

- economia no consumo de água e energia;
- minimização de resíduos;
- racionalização do uso de matéria-prima;
- redução de emissão de poluentes;
- adoção de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente;
- utilização de produtos de baixa toxicidade.

Em termos práticos, sustentabilidade industrial significa o emprego de tecnológicas e conhecimento para diminuição do uso de material e energia, maximizando as entradas dos processos com recursos renováveis, minimizando a geração de poluentes ou resíduos tóxicos durante a fabricação e uso de um produto, e produzindo produtos recicláveis ou biodegradáveis (JENCK J. F.; AGTERBERG, 2004).

2.3.2 Avaliação de Impacto Ambiental

Nos últimos anos as mais diversas técnicas de prevenção de poluição em processos químicos têm recebido considerável atenção. Essas técnicas levam em consideração aspectos ambientais e as exigências cada vez mais rigorosas da legislação ambiental, para o projeto de processos químicos. Historicamente, os processos eram projetados em função apenas dos

custos operacionais e de capital, sendo de ínfima importância as considerações de agregação ambiental (DOUGLAS, 1988) (BIEGLER L. T.; GROSSMAN, 1997) (TURTON R.; BAILE, 1998).

Diversas pesquisas foram desenvolvidas com diferentes metodologias para a incorporação de considerações ambientais no projeto de processos químicos. Todas essas metodologias foram extensivamente revisadas por Cano-Ruiz e McRae (CANO-RUIZ J.A.; MCRAE, 1998).

Frequentemente, considerações ambientais são tratadas como restrições para a otimização econômica em problemas que essas restrições são designadas por regulações ambientais. A diminuição da quantidade de resíduos de poluentes gerados no processo químico é um outro método para incorporar considerações ambientais no projeto desses processos (YOUNG; SCHARP; CABEZAS, 2000).

Numerosos índices nos mais diversos métodos foram implementados para a avaliação do impacto ambiental das emissões dos processos químicos (YOUNG; SCHARP; CABEZAS, 2000):

- Houghton et al. (HOUGHTON J. T.; FILHO, 1996) propuseram um índice para o aquecimento global definido como o produto das taxas de emissões pelo potencial de aquecimento global da substância química em relação ao CO_2 ;
- Grossman et al. (GROSSMAN I. E.; DRABBANT, 1982) propuseram um índice de toxicidade multiplicando as taxas de efluentes de cada substância química pelo inverso do seu respectivo valor de LD_{50} ;
- Fathi-Afshar e Yang (FATHI-AFSHAR S.; YANG, 1985) propuseram um índice para a emissão de gás dividindo as taxas de efluentes de cada substância química pelo seu valor limiar ("*threshold limit value*") como definido por ACGIH e depois multiplicando pela sua respectiva pressão de vapor.
- Pistikopoulos et al. (PISTIKOPOULOS E. N.; STEFANIS, 1994) propuseram índices de impacto ambiental para múltiplas categorias, como, poluição de ar, poluição de água, aquecimento global, depleção da camada de ozônio e resíduos sólidos e então otimizaram o processo para cada uma dessas categorias;

A análise de impacto ambiental efetuada nessa dissertação ficou a cargo do algoritmo WAR (*Waste Reduction*), que será apresentado em detalhes no item seguinte.

2.3.3 Apresentação do algoritmo WAR

O algoritmo WAR é uma metodologia usada para a avaliação de impacto ambiental de processos químicos. Não é uma ferramenta para análise de ciclo de vida. Ele somente

considera aspectos de produção do ciclo de vida (Figura 2.2) dos produtos, portanto, não leva em consideração outros estágios do ciclo de vida, como:

- aquisição da matéria prima;
- distribuição dos produtos;
- uso dos produtos;
- eliminação do produto;
- reciclo do produto.

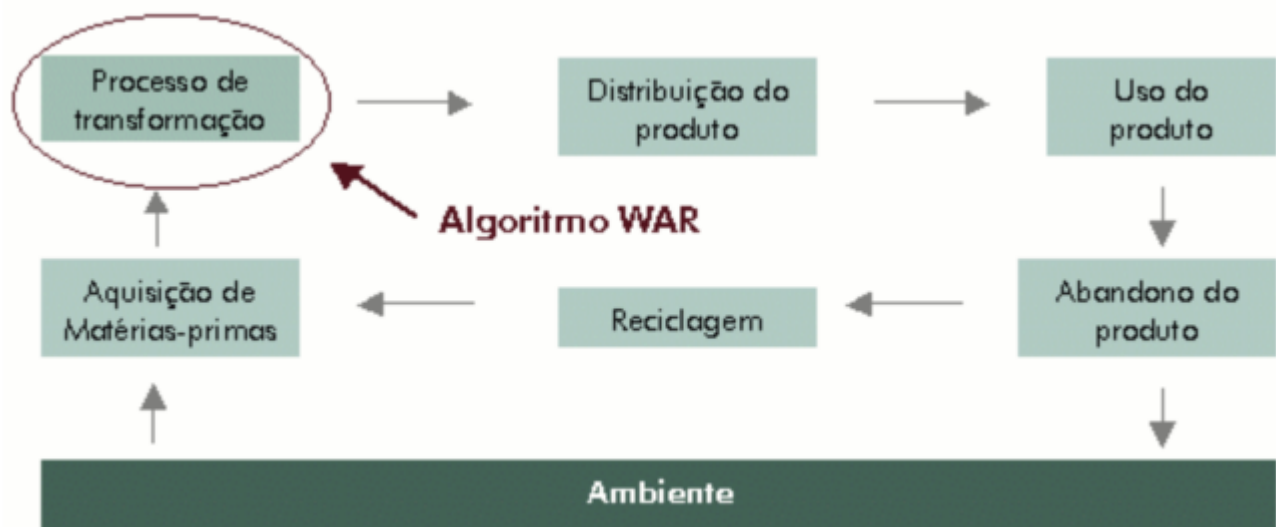


Figura 2.2: Atuação do algoritmo WAR no ciclo de vida completo de um produto

Essa metodologia pode ser usada em qualquer estágio para o projeto de processos ou para a melhoria de um já existente.

2.3.4 A Teoria do Potencial de Impacto Ambiental (YOUNG; CABEZAS, 1999)

O Potencial de Impacto Ambiental (*“Potential Environmental Impact”*) para uma dada quantidade de material e energia pode ser definido com o efeito que esse material e energia teriam no meio ambiente se eles fossem emitidos para o meio ambiente. Portanto, essa definição implica que o impacto é algo ainda não ocorrido, ou que está para acontecer, portanto tem natureza probabilística. Isto posto, o potencial de impacto ambiental é uma quantidade conceitual que não pode ser diretamente medida. Apesar disso, uma teoria foi construída para relatar o potencial de impacto ambiental em termos quantitativos, como será discutido nos tópicos que se seguem.

Balanco do Impacto (“*Impact Balance*”): produtos, não produtos e energia

O balanço do PEI (*Potential Environmental Impact*) representa simplesmente o Potencial de Impacto Ambiental que entra no sistema, que sai do sistema, o que é gerado pelo sistema e o que é acumulado no sistema, como ilustrado na Figura 2.3. Esse balanço, que doravante será chamado de PEI, é representado pela Equação (2.1):

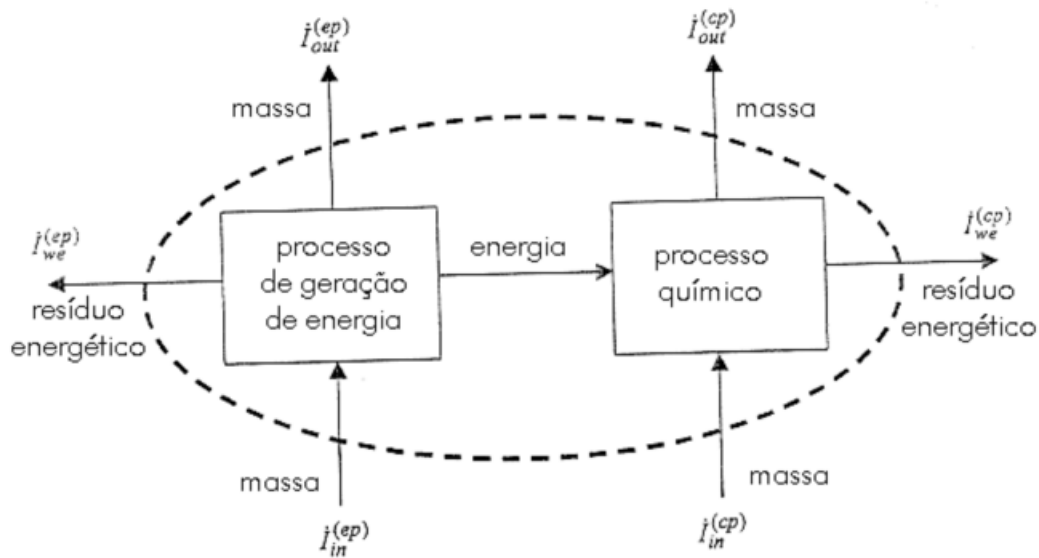


Figura 2.3: Balanço de massa e energia do processo químico. A linha pontilhada designa a fronteira do sistema.

$$\frac{\partial I_{syst}}{\partial t} = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(syst)} \quad (2.1)$$

onde I_{syst} corresponde ao PEI dentro do sistema (processo químico mais processo de geração de energia), $\dot{I}_{in}^{(cp)}$ e $\dot{I}_{out}^{(cp)}$ são as taxas do PEI de entrada e saída do processo químico, respectivamente; $\dot{I}_{in}^{(ep)}$ e $\dot{I}_{out}^{(ep)}$ são as taxas do PEI de entrada e saída do processo de geração de energia, respectivamente; $\dot{I}_{we}^{(cp)}$ e $\dot{I}_{we}^{(ep)}$ são as saídas do PEI associadas aos resíduos energéticos que se perdem no processo químico e no processo de geração de energia, e finalmente, o $\dot{I}_{gen}^{(syst)}$ que corresponde a taxa de geração do PEI dentro do sistema. Para processos químicos, \dot{I}_{gen} representa a produção e consumo do PEI por reações químicas dentro do processo.

Para o estado estacionário, a expressão do PEI é reduzida à:

$$0 = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(syst)} \quad (2.2)$$

Processos Químicos: produtos, não produtos e energia

Para fazer uso da Equação (2.2) em processos químicos, é necessário relatar o conceito de PEI em termos de quantidades mensuráveis. Um método foi desenvolvido (MALLICK S.K., 1996) para relacionar o PEI à quantidades mensuráveis, como, fluxos mássicos, composições e o PEI total de determinado componente químico (Ψ_k). Essa método foi estendido para incluir a geração de energia do processo. As expressões para os componentes químicos são:

$$\dot{I}_{in}^{(cp)} = \sum_j^{cp} \dot{I}_j^{(in)} = \sum_j^{cp} M_j^{(in)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \dots \quad (2.3)$$

$$\dot{I}_{out}^{(cp)} = \sum_j^{cp} \dot{I}_j^{(out)} = \sum_j^{cp} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \dots \quad (2.4)$$

$$\dot{I}_{we}^{(cp)} = \sum_j^{cp} \dot{E}_j^{(cp)} \Psi_{we} x_{kj} \approx 0 \quad (2.5)$$

onde $\dot{I}_i^{(cp)}$ é a taxa do PEI entrando ($i = in$) ou saindo ($i = out$) do processo químico; $\dot{I}_j^{(i)}$ é a taxa de PEI da corrente j que pode ser de entrada ou saída; $M_j^{(i)}$ é a taxa mássica da corrente j que pode ser de entrada ou saída; x_{kj} é a fração mássica do componente k da corrente j ; Ψ_k é o PEI da substância química k ; $\dot{I}_{we}^{(cp)}$ é a taxa do PEI associado ao resíduo energético que se perde no processo químico; $\dot{E}_j^{(cp)}$ é a taxa do resíduo energético perdido pelo processo químico; e Ψ_{we} é o PEI para o resíduo energético.

O resíduo energético perdido no processo químico para o meio ambiente gera certo impacto, porém, para as pretensões dessa dissertação esse impacto pode ser negligenciado, portanto, Ψ_{we} é assumido como sendo zero. Isto é consistente devido à:

- Plantas de processos químicos não emitem uma grande quantidade de resíduos energéticos para o meio ambiente;
- Para plantas de processos químicos, o PEI associado com a emissão de massa é muito maior do que ao associado a emissão de energia.

As expressões para a geração de energia do processo são:

$$\dot{I}_{in}^{(ep)} = \sum_j^{ep} \dot{I}_j^{(in)} = \sum_j^{ep} M_j^{(in)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \dots \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned}
\dot{I}_{out}^{(ep)} &= \sum_j^{ep} \dot{I}_j^{(out)} = \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-s} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \dots \approx \\
&\approx \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \dots \quad (2.7)
\end{aligned}$$

$$\dot{I}_{we}^{(ep)} = \sum_j^{ep} \dot{E}_j^{(ep)} \Psi_{we} \approx 0 \quad (2.8)$$

onde $\dot{I}_i^{(ep)}$ é a taxa do PEI entrando ou saindo do processo de geração de energia; $\dot{I}_{we}^{(ep)}$ é a taxa do PEI associado ao resíduo energético que se perde no processo de geração de energia; $\dot{E}_j^{(ep)}$ é a taxa do resíduo energético perdido pelo processo de geração de energia; e Ψ_{we} é o PEI para o resíduo energético.

Similarmente a análise efetuada para o processo químico, o potencial de impacto ambiental associado a emissão de massa é muito maior quando comparado ao associado a emissão do resíduo energético, portando, Ψ_{we} é aproximadamente zero.

Índices de Impacto Ambiental (“*Environmental Impact Indexes*”): produtos, não produtos e energia

As Equações (2.2)-(2.8) podem ser usadas para gerar os índices que caracterizam a eficiência ambiental de um processo. Existem duas diferentes classes de índices:

- associada com o potencial de impacto ambiental de saída;
- associada com o potencial de impacto ambiental de geração.

Dos índices de saída, os dois mais importantes são a taxa total de impacto de saída, $\dot{I}_{out}^{(t)}$, e a taxa total de impacto de saída por massa de produtos, $\hat{I}_{out}^{(t)}$:

$$\dot{I}_{out}^{(t)} = \dot{I}_{out}^{(cp)} + \dot{I}_{out}^{(ep)} + \dot{I}_{we}^{(cp)} + \dot{I}_{we}^{(ep)} = \sum_j^{cp} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_k x_{kj} \Psi_k \quad (2.9)$$

$$\hat{I}_{out}^{(t)} = \frac{\dot{I}_{out}^{(cp)} + \dot{I}_{out}^{(ep)} + \dot{I}_{we}^{(cp)} + \dot{I}_{we}^{(ep)}}{\sum_P \dot{P}_p} = \frac{\sum_j^{cp} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k}{\sum_P \dot{P}_p} \quad (2.10)$$

onde \dot{P}_p é a taxa mássica de produto p e o somatório corresponde a soma de todas as correntes do produto p . Dos índices de geração, os dois mais importantes, similarmente, são, a taxa total do impacto de geração, $\dot{I}_{gen}^{(t)}$, e a taxa total do impacto de geração por massa de produto, $\hat{I}_{gen}^{(t)}$, definidos por:

$$\dot{I}_{gen}^{(t)} = \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{in}^{(ep)} + \dot{I}_{we}^{(cp)} + \dot{I}_{we}^{(ep)} = \sum_j^{cp} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k - \sum_j^{cp} M_j^{(in)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k \quad (2.11)$$

$$\hat{I}_{gen}^{(t)} = \frac{\dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{in}^{(ep)} + \dot{I}_{we}^{(cp)} + \dot{I}_{we}^{(ep)}}{\sum_P \dot{P}_p} = \frac{\sum_j^{cp} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k - \sum_j^{cp} M_j^{(in)} \sum_k x_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} M_j^{(out)} \sum_j x_{kj} \Psi_k}{\sum_P \dot{P}_p} \quad (2.12)$$

Quanto mais baixo for o valor desses índices maior será a eficiência ambiental do processo, ou seja, menor será o impacto do processo ao meio ambiente. Contudo, deve-se ater ao fato de que, esforços para projetar e/ou otimizar processos com baixo impacto ambiental tem como restrições considerações de engenharia econômica e necessidades sociais.

Balanco do Impacto e Índices (“*Impact Balance and Indexes*”): não-produtos e energia

Existem casos em que a inclusão dos produtos nos balanços de PEI e índices das Equações (2.3)-(2.12) pode ser considerado inadequado. Por exemplo:

- quando o produto é um intermediário que é diretamente alimentado em outro processo de produção;
- quando as necessidades sociais para o produto é alta, o PEI se torna desprezível.

A exclusão dos produtos pode ser feita simplesmente não incluindo os produtos na soma dos componentes k , ou assumindo que os índices de potencial de impacto ambiental dos produtos são iguais a zero ($\Psi_k \approx 0$). Excluindo-se os produtos têm-se a vantagem de focar apenas na análise da redução dos resíduos e de seus PEIs, porém, perde-se a oportunidade de se considerar o valor real do PEI total, que necessita da inclusão dos produtos.

2.3.5 Impacto Ambiental das Substâncias Químicas (“*Chemical environmental impacts*”)

A implementação do algoritmo WAR requer a definição de categorias de impacto ambiental para o qual impactos ambientais específicos das substâncias químicas possam ser quantificados. Esses impactos ambientais específicos de cada substância são usados para determinar os índices de PEI do processo.

Expressão do Impacto para o Componente k (“*Chemical Impact Indexes*”)

O potencial de impacto ambiental total do componente k , Ψ_k , pode ser determinado somando-se os potenciais de impactos ambientais específicos do componente k , ψ_{kl}^s , para todas as possíveis categorias de impacto.

$$\Psi_k = \sum_l \alpha_l \psi_{kl}^s \quad (2.13)$$

onde α_l representa o fator de peso relativo (“*weighting factor*”) da categoria l . A unidade de ambos, total e específico potencial de impacto ambiental, deve ser potencial de impacto ambiental individual da substância k /massa da substância k . O fator de peso é adimensional.

Os fatores de peso relativo, α_l , são usados para expressar a importância relativa das categorias de impacto. O usuário deve escolher α_l de acordo com as condições específicas do processo em estudo. O α_l deverá dar ênfase na relevância ou irrelevância de determinada categoria de impacto ambiental específica para as condições do processo e de sua localidade.

Classificação dos Impactos

A classificação das categorias de impacto foi inicialmente baseada em um estudo de Heijungs et al (1992). Essas categorias foram então refinadas para promover seu uso em processos químicos. O resultado foi uma lista de oito categorias de impacto ambiental, divididas em duas áreas, cada qual com quatro categorias:

- **Atmosférica:**

- GWP - Potencial de Aquecimento Global (*“Global Warming Potential”*)
- ODP - Potencial de Depleção da Camada de Ozônio (*“Ozone Depletion Potential”*)
- AP - Potencial de Acidificação ou de Chuva Ácida (*“Acidification or Acid-Rain Potential”*)
- PCOP - Potencial de Oxidação Fotoquímica (*“Photochemical Oxidation”*)

- **Toxicológica:**

- HTPI - Potencial de Toxicidade Humana por Ingestão (*“Human Toxicity Potential by Ingestion”*)
- HTPE - Potencial de Toxicidade Humana por Inalação ou Exposição à Pele (*“Human Toxicity Potential by either Inhalation or Dermal Exposure”*)
- ATP - Potencial de Toxicidade Aquática (*“Aquatic Toxicity Potential”*)
- TTP - Potencial de Toxicidade Terrestre (*“Terrestrial Toxicity Potential”*)

Os fatores de peso na Equação (2.13) devem ser usados para enfatizar categorias de impacto para determinado processo. Por exemplo, se uma planta de um processo químico fosse construída em uma área rural úmida, o engenheiro deverá enfatizar o ATP para o processo.

Dados de Impacto das Substâncias Químicas (*“Chemical Impact Database”*)

Para implementar o algoritmo WAR recorre-se ao banco de dados do ChemCad 4.0 que contém cerca de 1600 substâncias químicas. Os valores do ψ_{kl}^s são normalizados dentro de cada categoria de impacto. Existem duas razões para essa normalização. Primeira, a normalização vai assegurar que valores de diferentes categorias tenham a mesma unidade; Segundo, uma normalização adequada irá assegurar que os valores das diferentes categorias terão, em média, scores equivalentes.

Os scores usados no algoritmo WAR são calculados usando o esquema de normalização abaixo:

$$\psi_{kl}^s = \frac{(Score)_{kl}}{\langle (Score)_k \rangle_l} \quad (2.14)$$

onde $(Score)_{kl}$ representa o valor da substância química k em uma escala arbitrária para a categoria l e $\langle (Score)_k \rangle_l$ o valor médio de todas as substâncias químicas na categoria l .

Valores das Categorias de Impacto Ambiental

Dados para as quatro categorias do impacto ambiental atmosférico foram obtidos de publicações provenientes de Heijungs et al. (1992).

A seguir é apresentado um sumário da metodologia utilizada para a determinação desses parâmetros.

O GWP é determinado comparando a extensão na qual uma unidade de massa de uma substância química absorve radiação infravermelho sobre seu tempo de vida na atmosfera, com a extensão que o CO₂ absorve radiação infravermelho sobre seu tempo de vida na atmosfera.

O ODP é determinado comparando a taxa na qual uma unidade de massa de uma substância química reage como ozônio para forma oxigênio molecular com a taxa na qual uma unidade de massa de CFC-11 (triclorofluormetano) reage com ozônio para formar oxigênio molecular.

O PCOP é determinado comparando a taxa na qual uma unidade de massa de uma substância química reage com o radical hidroxila (OH·) com a taxa na qual uma unidade de massa de etileno reage com (OH·).

O AP ou potencial de chuva ácida é determinado comparando a taxa de liberação de H⁺ na atmosfera promovida por uma substância química com a taxa de liberação de H⁺ na atmosfera promovida pelo SO₂.

Duas categorias foram utilizadas para estimar o potencial de toxicidade para o homem: ingestão e inalação/exposição à pele. Essas duas categorias foram usadas para estimar o potencial de toxicidade porque eles consideram todas as vias primárias de exposição à substância química. Como regra geral, HTPI foi calculado pra uma substância química se a mesma existe como líquido ou sólido a temperatura de 0°C e pressão atmosférica,

e o potencial por exposição, HTPE, foi determinado para uma substância química se a mesma existe como gás nessas condições anteriormente citadas.

Como uma primeira aproximação, a dose letal que produz morte de 50% de ratos por ingestão, LD₅₀, foi usada para uma estimativa do HTPI. O valor foi escolhido devido à sua disponibilidade na literatura e a sua aceitação como um indicador padrão de toxicidade. Para todas as substâncias químicas na qual não está disponível o valor do LD₅₀, ele foi estimado utilizando-se métodos moleculares. O TTP também foi estimado usando-se dados de LD₅₀.

Para estimar o HTPE, tempos médios dos valores limites foram usados. Esses valores foram obtidos de OSHA (*“Occupational Safety and Health Administration”*), ACGIH (*“American Conference of Governmental Industrial Hygienists”*), NIOSH (*“National Institute for Occupational Safety and Health”*) e representam limites de segurança à exposição. Eles foram considerados parâmetros adequados para a comparação de substâncias químicas que podem ser ameaças à saúde humana através da inalação ou exposição à pele.

O ATP foi estimado usando dados toxicológicos para uma única e representativa espécie de peixe, *Pimephales promelas*. Essa espécie foi escolhida devido à sua aceitação como um indicador de toxicidade aquático. Os dados são representados como LC₅₀, a concentração letal que causa morte de 50% das espécies do teste.

CAPÍTULO 3

Simulação e Otimização Produção de Estireno pela Desihidrogenação do Etilbenzeno (Reator PBR)

3.1 Introdução



Estireno é um hidrocarboneto aromático não saturado, que a temperatura ambiente é um líquido oleoso incolor, que se polimeriza facilmente na temperatura ambiente na presença de oxigênio. A sua fórmula química é $C_6H_5CHCH_2$. O estireno é a matéria prima principal para a produção de poliestireno, que é um importante material sintético, muito usado comercialmente.

Em 1996, Mac Dougall (DOUGALL, 1996) indicou que o consumo crescia de 5 a 6% anualmente, projetando assim, uma demanda de 20 milhões de toneladas/ano em 2000. Este cenário ascendente é resultado da característica reciclável do poliestireno comparado a outros termoplásticos, sendo então, por questões ambientais, uma tendência natural o aumento na demanda do mesmo (ARAUJO, 2007).

O processo de produção do estireno foi desenvolvido em 1930 pela BASF (Alemanha) e Dow Química (USA). Cerca de 25×10^6 ton/ano são produzidos em torno do mundo. A

desidrogenação do etilbenzeno é o processo comercial responsável por 85% da produção de estireno (LEE, 2005).

A capacidade de produção das plantas de desidrogenação do etilbenzeno é em torno de 100.000 ton/ano, porém plantas com capacidades em torno de 400.000 ton/ano não são incomuns (LEE, 2005).

No Brasil, o estireno é produzido pela Cia. Brasileira de Estireno (CBE), INNOVA e Estireno do Nordeste S/A (EDN), sendo que todos utilizam o processo de desidrogenação do etilbenzeno, obtendo uma capacidade instalada de produção em torno de 440.000 ton/ano (ARAUJO, 2007). O processo de produção pode ser efetuado através de duas técnicas diferentes: procedimento adiabático e isotérmico.

O procedimento mais usado é o processo adiabático, onde a alimentação de etilbenzeno é pré-aquecida a cerca de 925 K, diretamente com vapor, sob vácuo. Já no processo isotérmico o etilbenzeno é pré-aquecido a 1023 K sendo então introduzido em um reator multitubular. Em ambos os processos o efluente sai do reator passando para as fases de separação e purificação (ARAUJO, 2007).

Como o estireno e etilbenzeno apresentam pontos de ebulição semelhantes, 418,15 e 409,15 K respectivamente, colunas que possuem vários pratos são requeridas para a separação, portanto no processo como um todo uma importância maior deve ser destinada ao reator, pois quanto maior for a pureza obtida nos produtos do reator menores serão os custos de separação e purificação.

Até onde pudemos constatar, através da literatura científica consultada, não há nenhum trabalho publicado que simule e otimize todo o processo de produção de estireno, desde a sua concepção no reator até sua purificação na coluna de destilação. Portanto, é com o intuito de simular, otimizar a produtividade de estireno (P_{est}) e avaliar ambientalmente (promovendo a intercomunicação dos *softwares* utilizados através do protocolo CAPE-OPEN) a planta de produção de estireno que esse estudo foi desenvolvido.

3.2 Descrição do Processo

O PFD do processo de produção do estireno é mostrado na Figura 3.1 (A Figura A.1 apresenta o fluxograma com dados de todas as correntes). Etilbenzeno e água são alimentados à um misturador que são pré-aquecidos e alimentados a um reator PBR. A pressão do reator varia de 1 a 3 bar. A temperatura decresce ao longo do reator, resultado das reações serem endotérmicas. Usualmente a razão molar de água e etilbenzeno é em torno de 15:1. A reação principal é a de formação de estireno através da desidrogenação do

etilbenzeno, que é uma reação endotérmica e reversível. De acordo com o princípio de Le Chatelier, uma reação endotérmica e reversível, onde um mol produz dois mols, é favorecida por baixas pressões e altas temperaturas. A corrente de produtos do reator é alimentada à um primeiro flash onde praticamente toda água do processo é retirada na base, os demais produtos que saem no topo são alimentados à um segundo flash onde os gases mais leves saem no topo e os mais pesados na base, que por sua vez são alimentados em uma coluna de destilação para obtenção de estireno com pureza em torno de 92%. O processo não possui reciclo, pois praticamente todo etilbenzeno alimentado ao processo reage. A Tabela 3.1 apresenta todas as especificações das operações unitárias usadas no processo.

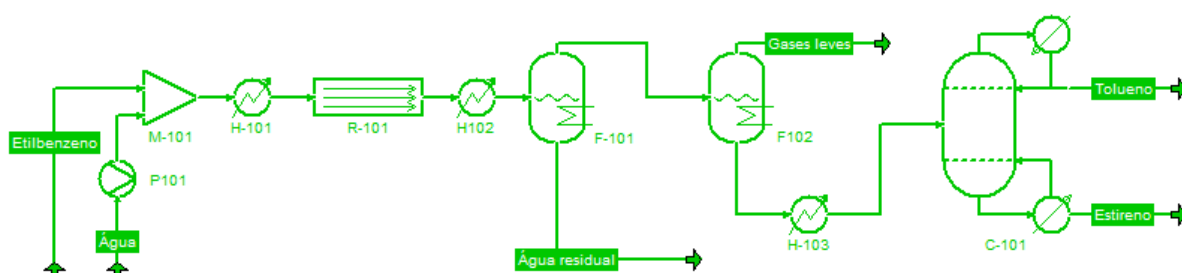


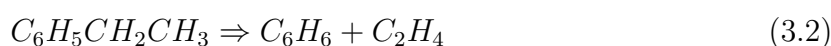
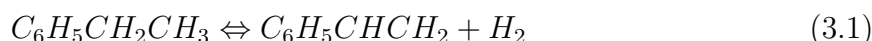
Figura 3.1: Fluxograma do processo de produção de Estireno simulado no COCO.

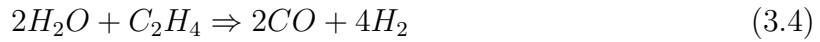
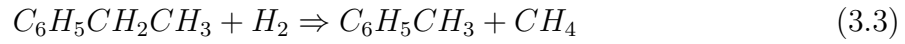
Tabela 3.1: Especificações das operações unitárias usadas no processo de produção de estireno

Equipamento	Variável especificada	Valor especificado
P-101	Pressão de saída	1-3 bar
H-101	Temperatura	700-1100 K
R-101	Modo de operação	adiabático
H-102	Temperatura	300 K
F-101	Modo de operação	adiabático
F-102	Modo de operação	adiabático
H-103	Temperatura	600 K
C-101	Pressão de operação	0,6 bar

3.3 Dados Cinéticos

Um sistema de seis reações foi utilizado para representar o processo industrial de desidrogenação do etilbenzeno como se segue (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994):





As taxas de reações utilizadas são fornecidas a seguir (BABU B.V.; CHAKOLE, 2005):

$$r_1 = k_1(p_{EB} - \frac{p_{ST}p_{H_2}}{K_{EB}}) \quad (3.7)$$

$$r_2 = k_2(p_{EB}) \quad (3.8)$$

$$r_3 = k_3(p_{EB}p_{H_2}) \quad (3.9)$$

$$r_4 = k_4(p_{H_2O}p_{ETH}^{0,5}) \quad (3.10)$$

$$r_5 = k_5(p_{H_2O}p_{MET}) \quad (3.11)$$

$$r_6 = k_6(p_{H_2O}p_{CO})(\frac{P_T}{T^3}) \quad (3.12)$$

A constante K_{EB} na Equação (3.7) é dada por: $K_{EB} = \exp(-\Delta F_0/RT)$; $\Delta F_0 = a + bT + c + T^2$ (kJ/kmol); $a = 122725$ kJ/kmol; $b = -126,3$ kJ/kmol K; e $c = -0,002194$ kJ/kmol K^2 .

As constantes das taxas de reações k_i são expressas por:

$$k_i = \exp[A_i - (E_i/RT)] \quad (3.13)$$

onde A_i e E_i são respectivamente o fator de frequência e a energia de ativação da reação i , seus valores são dados na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Fator de frequência e energia de ativação para as seis reações (SHEEL J.G.P., 1969)

Reação	Fator de Frequência (adimensional)	Energia de Ativação (kJ/mol)
3.7	-0,0854	90981,40
3.8	13,2392	207989,23
3.9	0,2961	91515,26
3.10	-0,0724	103996,71
3.11	-2,9344	65723,34
3.12	21,2402	73628,40

3.4 Reator PBR

As condições de operação e de projeto do reator foram reproduzidas de acordo com os valores praticados na indústria de modo a representar com fidedignidade os resultados obtidos. Esses valores são apresentados na Tabela 3.3 (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994).

Tabela 3.3: Condições de operação e de projeto do reator industrial (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994)

Parâmetro	Valor numérico
<i>Diâmetro do reator</i>	1,95 m
<i>Comprimento do reator</i>	1,7 m
<i>Densidade do catalisador</i>	2146 kg/m ³
<i>Diâmetro da partícula do catalisador</i>	0,0047 m
<i>Fração de vazios</i>	0,445

3.5 Modelagem do Reator PBR

Um reator PBR foi modelado no *software* Scilab ¹ com o intuito de representar o comportamento das variáveis que posteriormente serão analisadas. Segue-se nos tópicos seguintes a descrição do balanço de massa e energia. A queda de pressão ao longo do reator já foi comprovadamente determinada por trabalhos anteriores (GUJARATHI; BABU, 2010) como sendo irrelevante nesse processo, portanto não será utilizada na simulação do mesmo.

3.5.1 Balanço Material

O balanço material para as seis equações são dados por:

$$\frac{dx_i}{dl} = \frac{\rho_b A_t r_i}{F_{EB}^0} \quad \text{sendo } i \text{ para as reações (3.1), (3.2) e (3.3)} \quad (3.14)$$

x_i representa a fração de conversão do etilbenzeno em cada uma das três primeiras reações.

$$\frac{dx_i}{dl} = \frac{\rho_b A_t r_i}{F_{H_2O}^0} \quad \text{sendo } i \text{ para as reações (3.4), (3.5) e (3.6)} \quad (3.15)$$

¹O *software* Scilab fará uso do protocolo CAPE-OPEN para se comunicar com o COCO.

x_i representa a fração de conversão do vapor de água das três reações remanescentes.

3.5.2 Balanço de Energia

O balanço de energia pode ser derivado da seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^{10} F_i C_{p_i} dT + \sum_{j=i}^6 \Delta H_j A_t \rho_b r_j dl = U A_H dl (T - T_e) \quad (3.16)$$

Como o reator do processo opera em modo adiabático ($U A_H dl (T - T_e) = 0$) a equação diferencial para o balanço de energia é dado por:

$$\frac{dT}{dl} = \frac{\sum_{j=i}^6 \Delta H_j A_t \rho_b r_j}{\sum_{i=1}^{10} F_i C_{p_i}} \quad (3.17)$$

Os dados de calores de reação foram computados como sendo funções da temperatura de operação (GUJARATHI; BABU, 2010) de acordo com a equação (3.18):

$$\Delta H_i = a_i + b_i T \quad (3.18)$$

Os valores de a_i e b_i para a equação (3.18) são dados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores das constantes a e b da entalpia de reação $\Delta H_i = a_i + b_i T$ (GUJARATHI; BABU, 2010)

Reação	a_i (kJ/kmol)	b_i (kJ/kmol)
(3.1)	120649,6337	4,56
(3.2)	108723,9635	-7,9476
(3.3)	-53132,186	-13,176
(3.4)	81994,734	8,826
(3.5)	211073,068	16,5645
(3.6)	-45184,528	10,4574

Os valores para o C_p são apresentado nas tabelas a seguir. A Tabela 3.5 fornece o C_p para os compostos orgânicos, enquanto a Tabela 3.6 fornece para os compostos inorgânicos (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994).

Tabela 3.5: C_p para os compostos orgânicos. $C_{p_i} = a_i + b_iT + c_iT^2$

Componente	a_i (kJ/kmolK)	b_i (kJ/kmolK ²)	$-c \times 10^5$ (kJ/kmolK ³)
<i>Etilbenzeno</i>	9,3458	0,4604	15,361
<i>Estireno</i>	17,0437	0,417	13,852
<i>Benzeno</i>	-1,7126	0,325	11,10
<i>Tolueno</i>	2,41	0,392	13,10
<i>Etileno</i>	11,85	0,120	3,65
<i>Metano</i>	14,16	0,076	1,80

Tabela 3.6: C_p para os compostos inorgânicos. $C_{p_i} = a_i + b_iT + c_iT^{-2}$

Componente	a_i (kJ/kmolK)	b_i (kJ/kmolK ²)	$-c \times 10^{-5}$ (kJ/kmolK ⁻¹)
<i>Vapor de água</i>	28,849	0,012	1
<i>Hidrogênio</i>	27,012	$3,508 \times 10^{-3}$	0,690062
<i>Monóxido de Carbono</i>	$4,63 \times 10^{-3}$	0,325	-0,257734
<i>Dióxido de Carbono</i>	$8,688 \times 10^{-3}$	0,392	-9,619

3.6 Validação Termodinâmica

Os cálculos para as operações que requerem dados de ELV foram efetuados usando como equação de estado a equação de Peng-Robinson. Essa escolha é justificada quando comparado os resultados obtidos com dados da literatura (LIDE, 2006-2007) para alguns componentes, como ilustrado nas Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5. Pode-se observar que tanto a equação de Peng-Robinson e de Redlich-Kwong ajustaram bem aos dados.

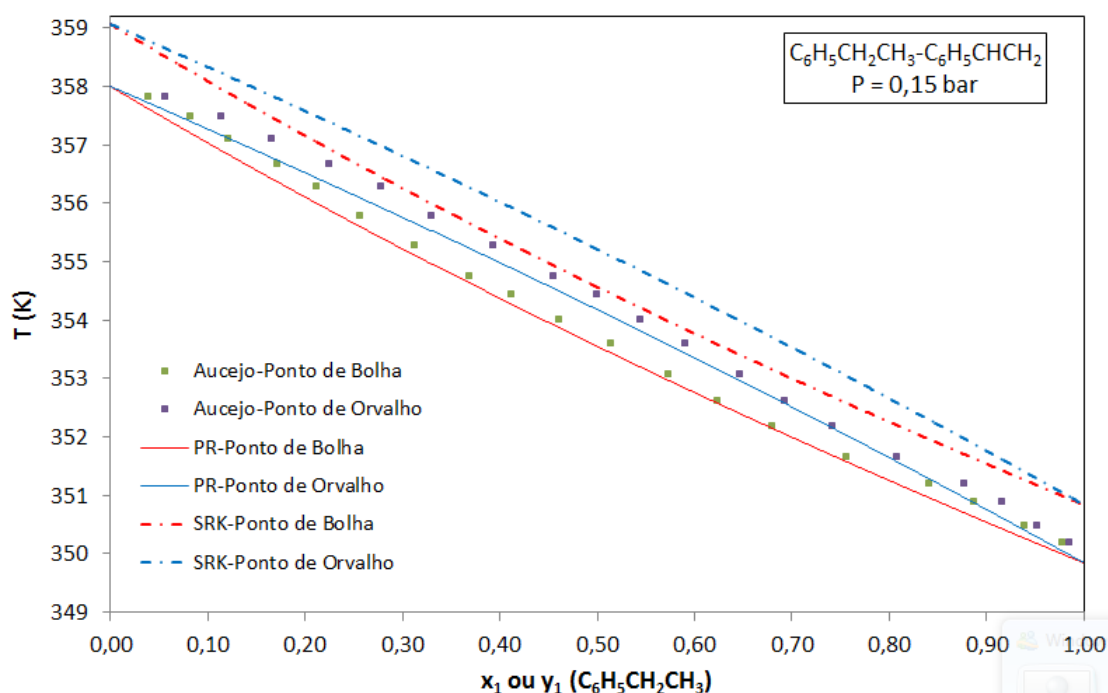


Figura 3.2: Validação Termodinâmica do par estireno/etilbenzeno.

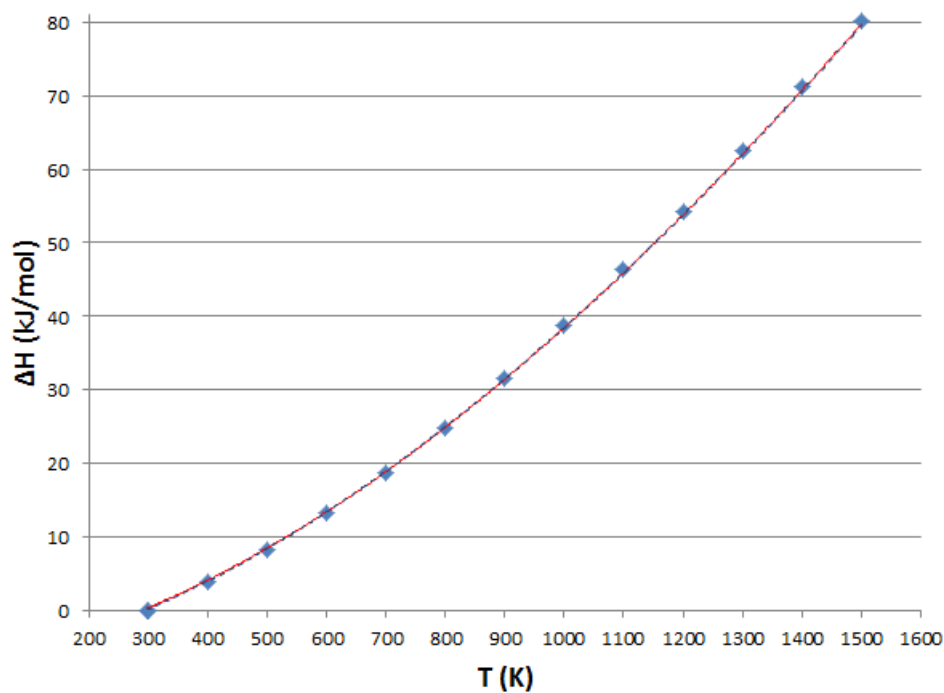


Figura 3.3: Validação termodinâmica para o metano.

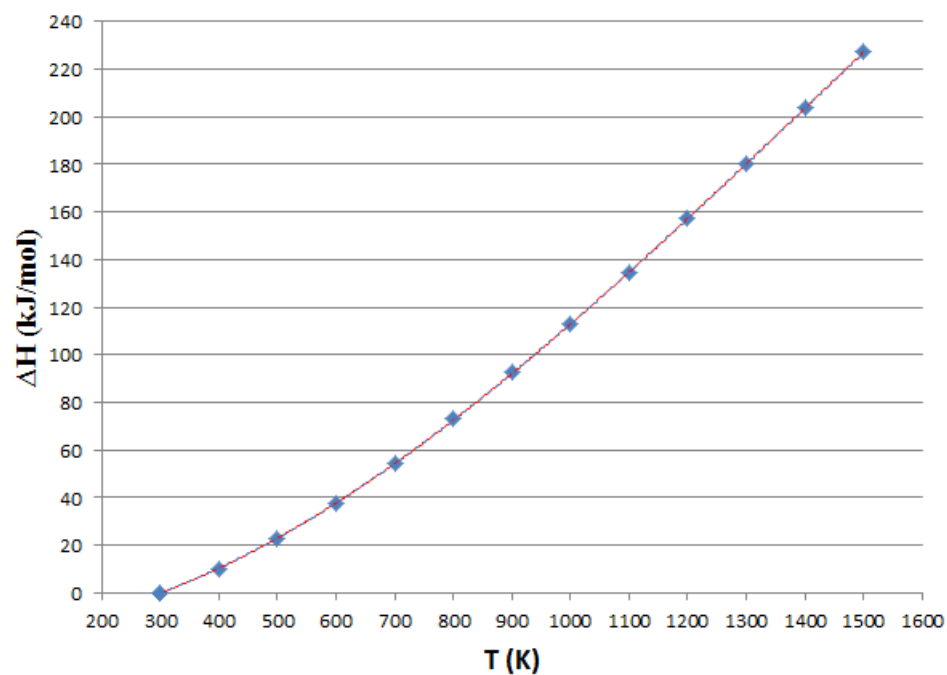


Figura 3.4: Validação termodinâmica para o benzeno.

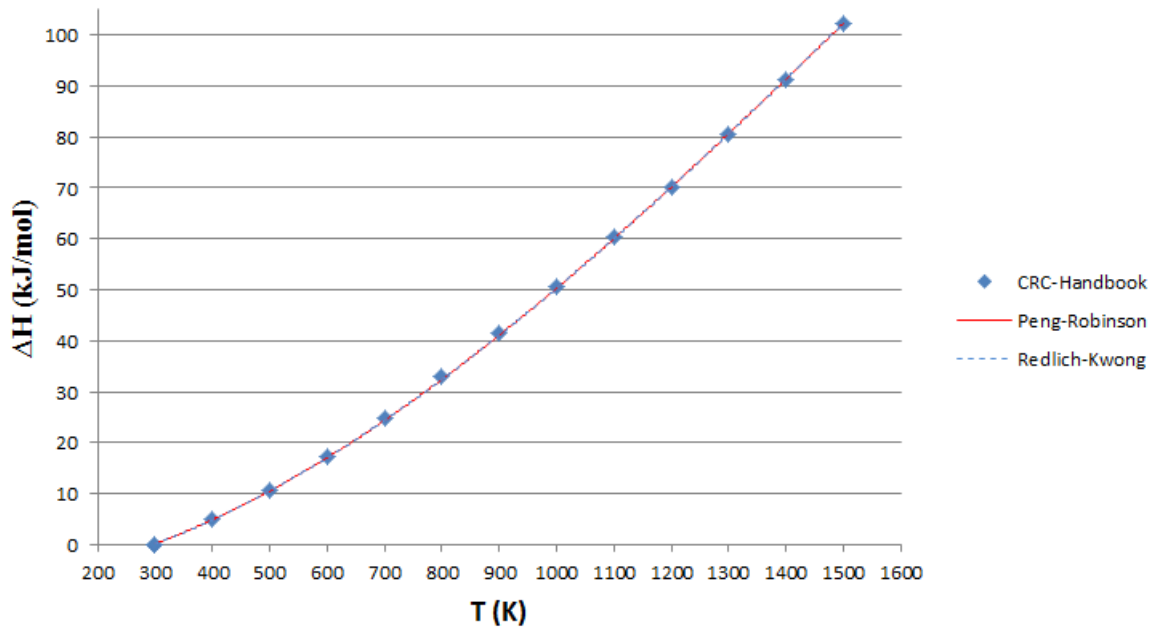


Figura 3.5: Validação termodinâmica para o etileno.

3.7 Planejamento Experimental

A metodologia do planejamento de experimentos, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro. Dentre várias aplicações da metodologia, pode-se citar o desenvolvimento de novos produtos, otimização de rendimento de processos, aprimoramento de metodologias analíticas dentre outros. As principais vantagens do método são: redução do número de experiências, os fatores são analisados simultaneamente, possibilidade de otimização de mais de uma variável ao mesmo tempo, cálculo do erro experimental, e outras (LIMA, 2010).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para modelar e analisar problemas no qual a forma de relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes, é desconhecida. Essa relação é representada por um modelo, como a equação 3.19:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.19)$$

A estimativa dos parâmetros da equação anterior foi feita usando-se o STATISTICA 7.1.

Com o objetivo de otimizar a produção de estireno, utilizou-se a planta simulada para gerar dados “experimentais” a partir dos quais fez-se um Planejamento de Experimentos. O Planejamento de Experimentos foi utilizado para o levantamento dos dados de produtividade de estireno e da otimização dos parâmetros que influenciam na produção do mesmo. Um planejamento composto central (PCC) foi efetuado para analisar os efeitos das seguintes variáveis:

- N - número de estágios da coluna de destilação.
- R_D - razão de refluxo na coluna de destilação.
- P - pressão na alimentação do reator.
- SOR - razão água/etilbenzeno na alimentação do processo.
- F_{EB_0} - vazão molar de etilbenzeno na alimentação do reator.
- T_{EB} - temperatura de alimentação do etilbenzeno no reator.

As variáveis foram codificadas de acordo com a equação (3.20), onde V é a variável codificada, δ é a variável, $\bar{\delta}$ é o ponto central e Λ é o ponto aleatório compreendido na faixa de trabalho.

$$V = \frac{\delta - \bar{\delta}}{\Lambda} \quad (3.20)$$

A Tabela 3.7 mostra os valores utilizados para o PCC para a produção de estireno. As Tabelas D.2 ou D.1 mostram o PCC completo utilizado no planejamento de experimentos (incluindo a resposta da produtividade de estireno).

Tabela 3.7: Valores usados no PCC para a produção de estireno (ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, 1994)

Variáveis	-1,78	-1	0	+1	+1,78
N	20	34	45	55	70
R_D	5	7,90	10	12,10	15
P	1	1,44	2	2,56	3
SOR	7	10,77	13,50	16,23	20
F_{EB_0}	25	29,64	33	36,36	41
T_{EB}	700	787	850	913	1000

O limite inferior para a razão de alimentação água/etilbenzeno (SOR) foi escolhido como 7 para prevenir a formação de coque na superfície do catalisador. O limite superior para SOR foi definido como 20 devido às razões econômicas, pois valores maiores

consomem uma quantidade maior de energia para aquecer o excesso de água até a temperatura requerida na entrada no reator, tornando o processo economicamente inviável (GUJARATHI; BABU, 2010). O limite inferior para a temperatura do etilbenzeno T_{EB} foi fixado em 700 para garantir que a reação de formação do estireno ocorra (CLOUGH D.E.; RAMIREZ, 1976). Para F_{EB0} , que se refere a quantidade de etilbenzeno puro alimentada ao reator foram definidos valores de -25% e +10% do valor industrial, 36,87 kmol/h (CLOUGH D.E.; RAMIREZ, 1976).

Para a coluna de destilação duas variáveis de decisão foram selecionadas, o número de estágios N e a razão de refluxo R_D , sendo uma variável de projeto e outra de operação, respectivamente. Os seus limites, também definidos de acordo com a prática industrial.

Os resultados obtidos para a produtividade de estireno em cada corrida são mostrados na Figura 3.6. Observa-se que o valor máximo obtido para a P_{est} no PCC foi de 22,30 kmol/h, correspondente a corrida 26. O valor médio para a P_{est} foi de 15,55 kmol/h.

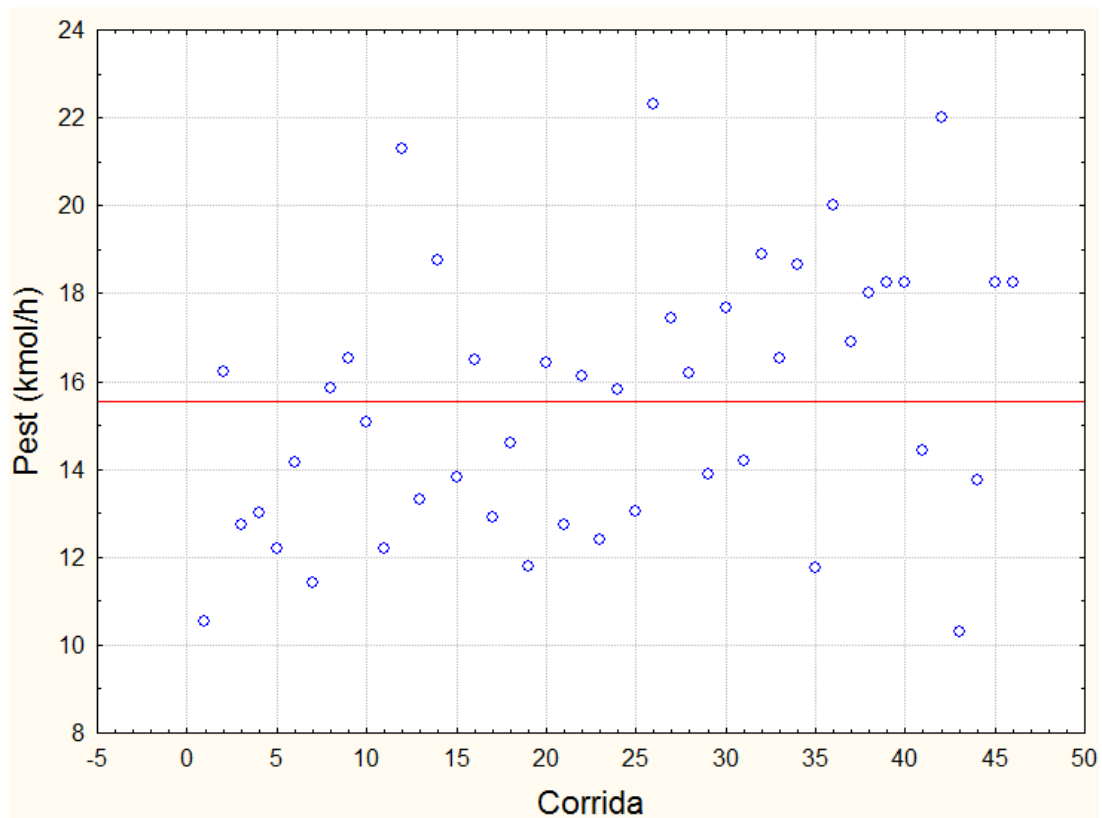


Figura 3.6: Resultados Experimentais do PCC para a produtividade de estireno (PBR)

O gráfico de pareto, Figura 3.7, com nível de significância p estipulado para o PCC como 5%, mostra quais variáveis *a priori* são significativas; os termos associados à letra Q são os termos quadráticos, os demais correspondem aos lineares e as interações entre eles. O coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,97.

As variáveis com valor de p observado maior que o p estipulado ($p = 5\%$) foram

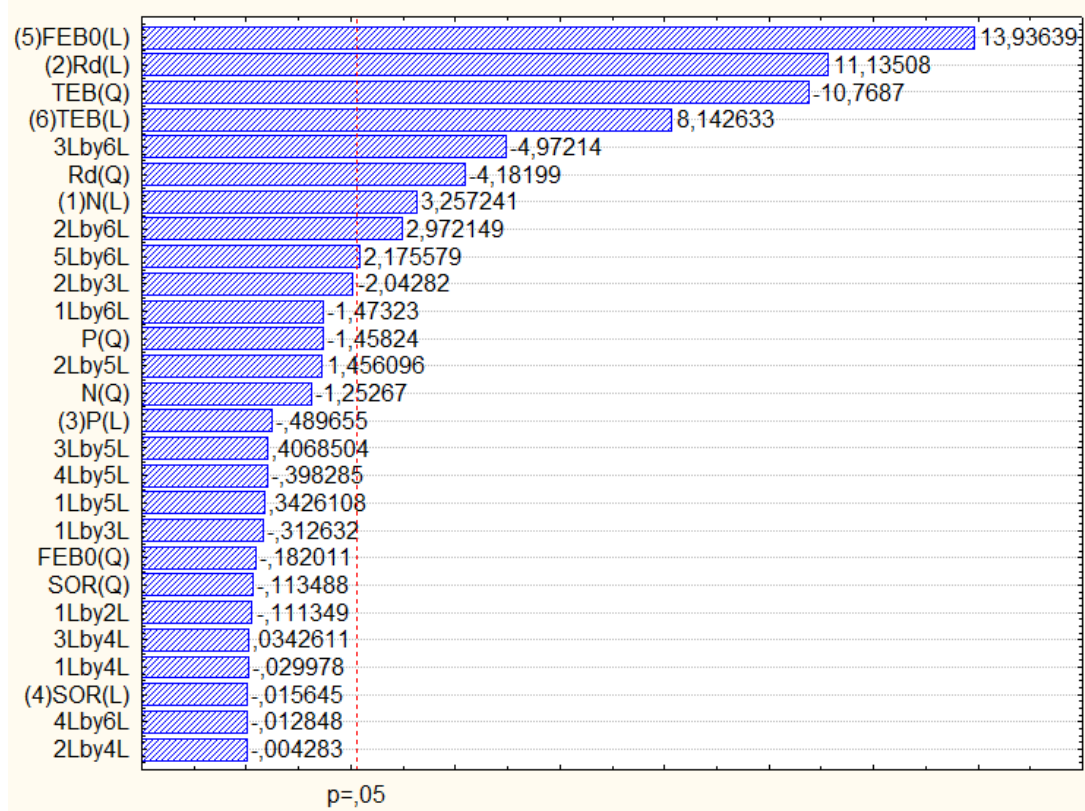


Figura 3.7: Gráfico de Pareto com todas variáveis (PBR)

excluídas uma a uma, observando-se que para a resposta P_{est} , foram significativas as seguintes variáveis:

- F_{EB_0} linear
- R_D linear
- T_{EB} quadrática
- T_{EB} linear
- P e T_{EB} associadas
- N linear
- R_D e T_{EB} associadas
- F_{EB_0} e T_{EB} associadas
- R_D e SOR associadas

O Gráfico de Pareto a seguir (Figura 3.8) ilustra estas observações. O coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,96.

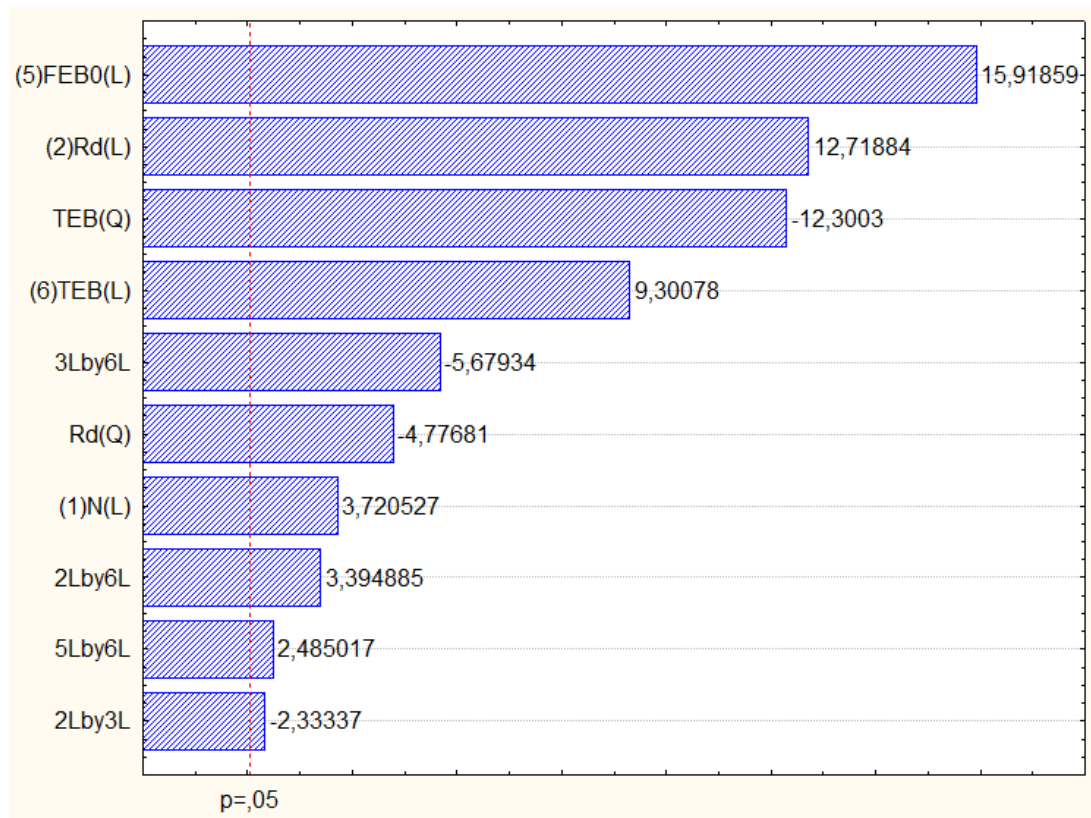


Figura 3.8: Gráfico de Pareto com apenas as variáveis significativas (PBR)

Esse resultado indica que todas as variáveis analisadas são significativas e que há quatro pares de variáveis que possuem interação entre si, não sendo conveniente analisá-las separadamente na faixa experimental estudada.

Através do planejamento de experimentos foram obtidos os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis significativas, apresentados na Tabela 3.8 (os coeficientes de regressão com as variáveis não significativas são apresentados na Tabela D.3).

Tabela 3.8: Coeficientes de Regressão para a P_{est} (PBR)

Fatores	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	17,84	0,22
T_{EB} (Q)	-3,95	0,32
F_{EB_0} (L)	3,71	0,23
R_D (L)	2,97	0,23
T_{EB} (L)	2,17	0,23
R_D (Q)	-1,53	0,32
$P \times T_{EB}$	-1,45	0,26
N (L)	0,87	0,23
$R_D \times T_{EB}$	0,87	0,26
$F_{EB_0} \times T_{EB}$	0,63	0,26
$R_D \times P$	-0,60	0,26

A análise de resíduos foi efetuada para avaliar se o modelo obtido é uma representação adequada dos dados, como ilustrado pela Figura 3.9.

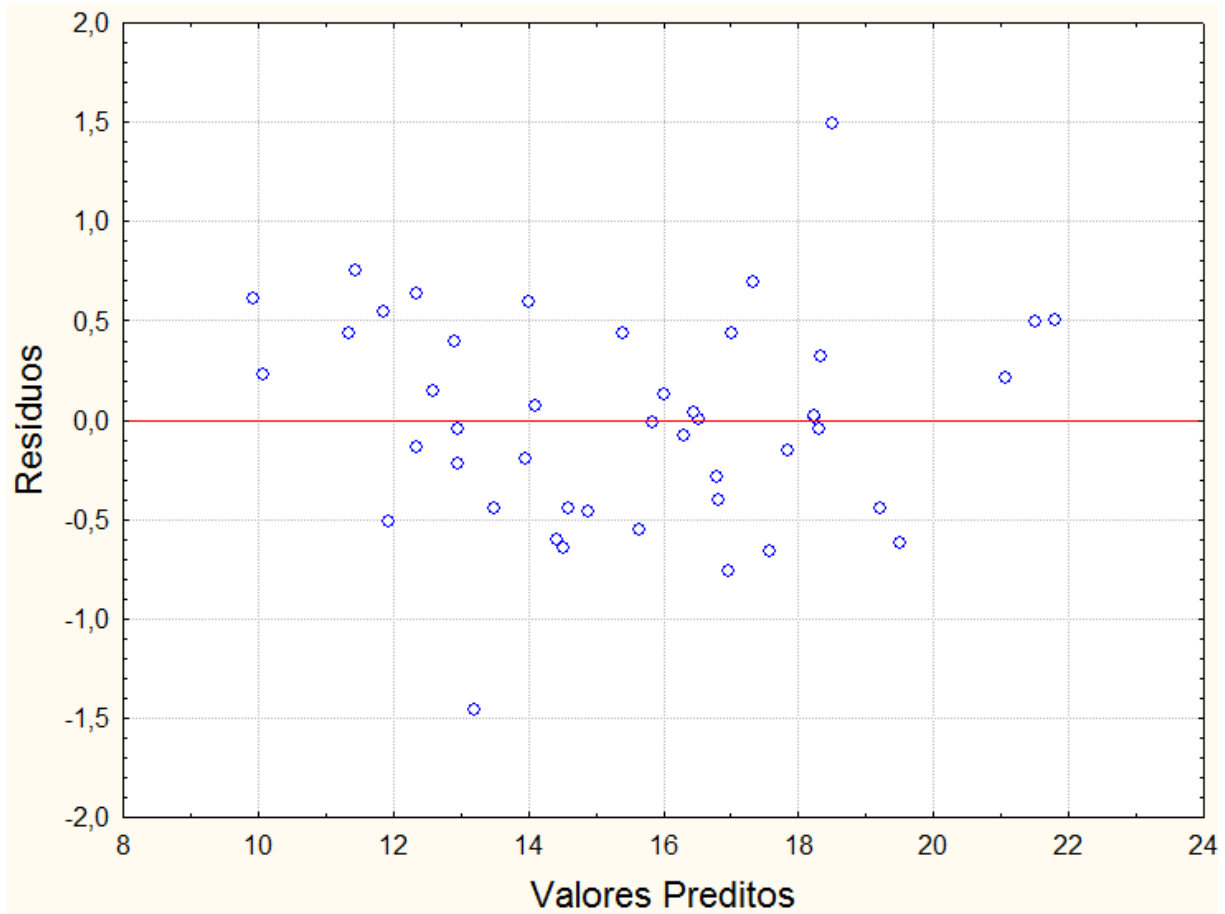


Figura 3.9: Análise dos Resíduos (PBR)

A análise da Figura 3.9 mostra que houve uma distribuição uniforme em torno do ponto de resíduo zero, portanto, indicando ausência de um comportamento tendencioso no ajuste do modelo.

Através do ajuste dos valores preditos em função dos valores observados, como apresentado na Figura 3.10, pode se observar que os erros dos ajustes se mostram independentes e normalmente distribuídos em torno da reta, o que corrobora normalidade para a resposta P_{est} .

Isto posto, os dados para os coeficientes de regressão apresentados da Tabela 3.8 fornecem o ajuste aos pontos experimentais para a P_{est} em função das variáveis significativas.

O ajuste com as variáveis codificadas é representado pela Equação (3.21), cujo coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,96.

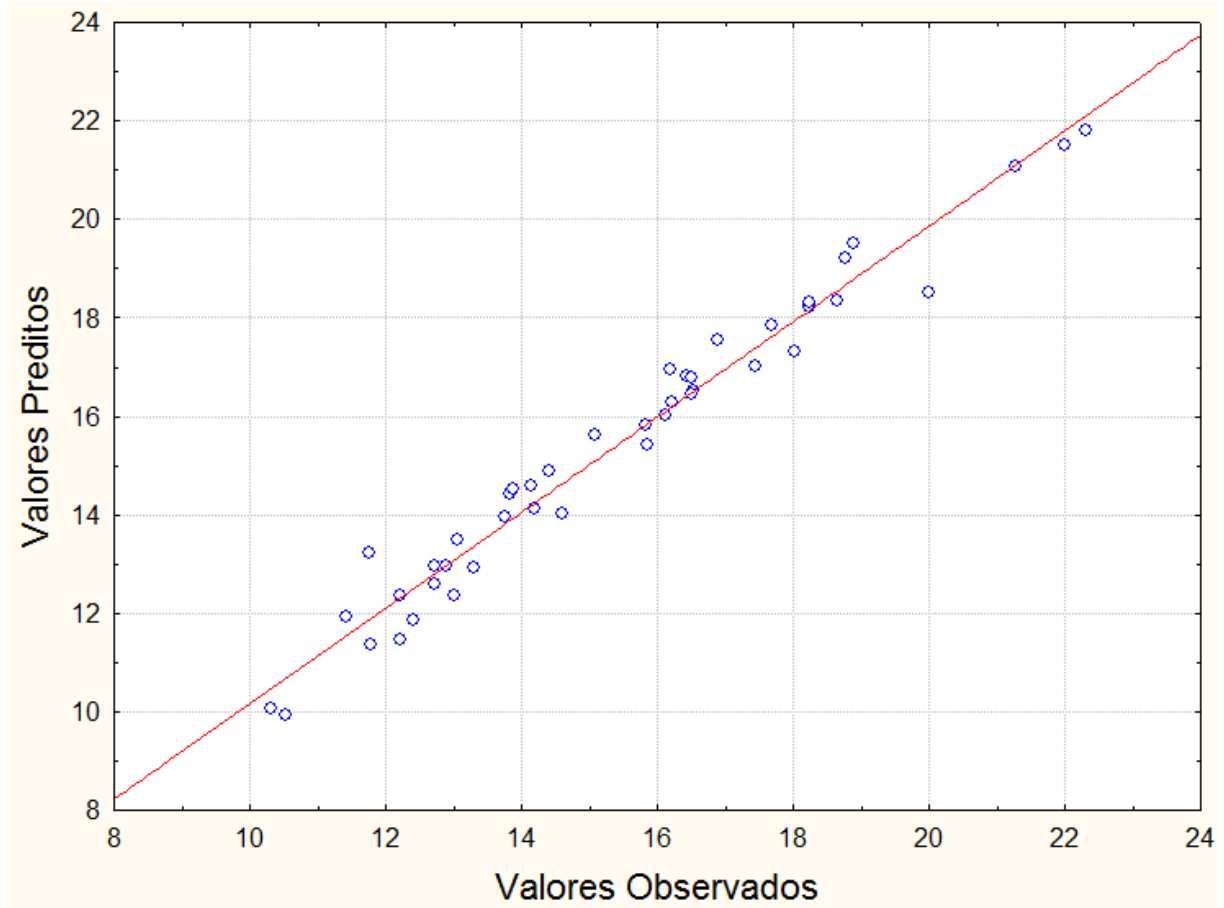


Figura 3.10: Valores Observados versus Valores Preditos (PBR)

$$\begin{aligned}
 P_{est} = & 17,84 - 3,95(T_{EB}^2) + 3,71(F_{EB0}) + 2,97(R_D) + 2,17(T_{EB}) - 1,53(R_D^2) \\
 & - 1,45(P)(T_{EB}) + 0,87(N) + 0,87(R_D)(T_{EB}) + 0,63(F_{EB0})(T_{EB}) \\
 & - 0,60(R_D)(P)
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

O ajuste apresentou uma grande influência e um comportamento diretamente proporcional das variáveis F_{EB0} , R_D e T_{EB} na resposta P_{est} .

As análises dos efeitos das variáveis utilizando as superfícies de resposta foi efetuado apenas para as que apresentaram os maiores efeitos na resposta P_{est} .

O efeito das variáveis T_{EB} e R_D na resposta P_{est} é ilustrado na Figura 3.11.

Pela Figura 3.11 pode se observar que a resposta P_{est} é favorecida por temperaturas intermediárias à altas e altas razões de refluxo. O aumento da P_{est} é mais pronunciado quando o aumento da T_{EB} é efetuado em altos valores da variável R_D , esse comportamento se deve ao caráter endotérmico da reação principal (a reação de desidrogenação do

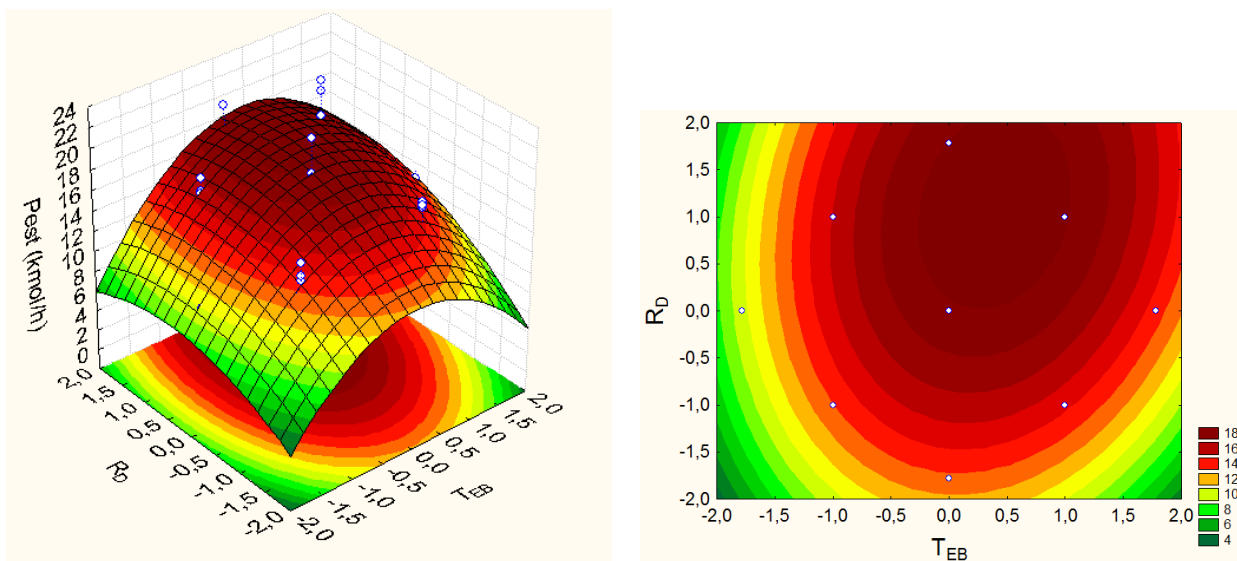


Figura 3.11: Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e R_D (PBR).

etilbenzeno) e à eficácia na separação do estireno na coluna de destilação devido à alta razão de refluxo, produzindo assim um produto com maior pureza.

Em seguida foi efetuado a análise da resposta P_{est} em relação às variáveis T_{EB} e F_{EB0} , como ilustrado pela Figura 3.12.

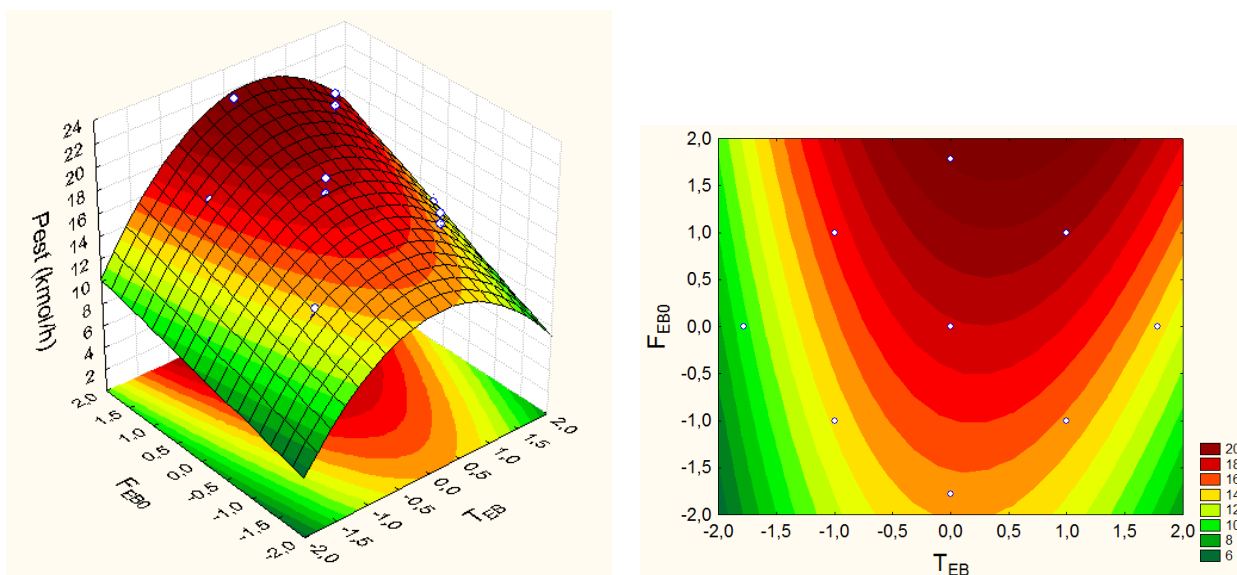


Figura 3.12: Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e F_{EB0} (PBR).

Pela Figura 3.12 pode-se observar altos valores da resposta P_{est} para valores intermediários à altos da variável T_{EB} e altos valores da variável F_{EB0} . O aumento da P_{est} é mais pronunciado quando o aumento da T_{EB} é efetuado em altos valores da variável F_{EB0} . Esse comportamento se deve ao caráter, já supracitado, endotérmico da reação principal.

Quanto a variável F_{EB_0} , é intuitivo que quanto maior o valor da concentração de reagente maior será a produtividade.

3.8 Otimização

3.8.1 Função Objetivo e Variáveis de Decisão

A otimização da produção de estireno poderia ser feita utilizando as equações de balanço utilizadas para simular a planta no COCO. Entretanto, como são muitas as operações unitárias e com presença de não linearidades, além das equações não estarem disponíveis de forma transparente ao usuário, adotou-se aqui uma metodologia alternativa que é a otimização usando-se meta-modelos (ASSIS A.J.; SILVA, 2010). As superfícies de respostas obtidas através do planejamento de experimentos será a representação matemática da planta simulada para fins de otimização. A função objetivo é dada pela Equação (3.22).

Maximizar:

$$J_1 = P_{est} \quad (3.22)$$

A equação da produtividade de estireno (P_{est}) corresponde ao modelo obtido no PCC.

Para a otimização do processo, as variáveis de decisão foram escolhidas de acordo com as variáveis de operação e variáveis de projeto (vide Tabela 3.7) anteriormente apresentadas, definidos de acordo com valores praticados na indústria química.

De posse do modelo obtido no PCC para a produção de estireno (P_{est}), Equação (3.21), o problema de otimização é definido como se segue:

$$\begin{aligned}
\text{Maximizar } P_{est} = & 17,84 - 3,95(T_{EB}^2) + 3,71(F_{EB_0}) + 2,97(R_D) + 2,17(T_{EB}) \\
& -1,53(R_D^2) - 1,45(P)(T_{EB}) + 0,87(N) + 0,87(R_D)(T_{EB}) \\
& +0,63(F_{EB_0})(T_{EB}) - 0,60(R_D)(P) \\
s.a \quad : & -1,78 \leq N \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq R_D \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq P \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq SOR \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq F_{EB_0} \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq T_{EB} \leq +1,78;
\end{aligned}$$

A otimização foi feita utilizando-se o *software* Scilab 5.3.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.9:

Tabela 3.9: Resultados da Otimização do modelo estatístico para a P_{est} (PBR)

P_{est} ótimo = 33,94 kmol/h	
Variável Real	Valor Ótimo
N	41
R_D	15
P	1 bar
F_{EB_0}	41 kmol/h
T_{EB}	928,37 K

CAPÍTULO 4

Simulação e Otimização Produção de Estireno pela Desihidrogenação do Etilbenzeno (Reator PBMR)

4.1 Introdução



grande interesse da indústria química, hoje, gira em torno da integração entre o processo de reação e o de separação das substâncias químicas, devido à economia que essa integração pode trazer ao processo em si, portanto, a procura por altas conversões, melhores seletividade e produtividades, despertam o interesse no desenvolvimento de novas configurações de reatores (ARAUJO, 2007).

É neste contexto que os reatores catalíticos envoltos por membranas se inserem. Eles são utilizados diante da necessidade de remoção de produtos indesejados, diminuindo a presença de reações secundárias e reversas (ARMOR, 1992). Portanto é com esse objetivo que irá se analisar a influência da membrana na produtividade de estireno, ou seja, uma membrana que seja permeável ao hidrogênio deslocando a reação principal no sentido de formação do estireno, aumentando assim sua produtividade. Em seguida, será efetuada a Avaliação de Impacto Ambiental para escolha do melhor processo, ou seja, escolha entre o processo convencional, com reator PBR, anteriormente analisado, e o processo com o

reator PBMR (*Packed Bed Membrane Reactor*).

As principais características das membranas são a seletividade e permeabilidade, funções dos mais diversos fatores, como:

- a configuração das camadas da membrana,
- a estrutura dos poros,
- a temperatura do processo,
- o peso molecular dos componentes,
- os diferentes mecanismos de transporte através da membrana.

Existem três tipos membranas disponíveis, de acordo com as citações literárias (HERMANN; QUICKER; DITTMAYER, 1997):

- membranas de material denso (ex. Paládio),
- membranas porosas (ex. Alumina, zirconia),
- membranas compostas (ex. metal/aço inoxidável, metal/alumina).

As membranas porosas são bastante permeáveis, mas o tamanho dos seus poros não garante um peneiramento molecular adequado para a separação dos componentes. Já as membranas densas têm a grande vantagem de serem seletivas, como as membranas de paládio que oferecem permeabilidade somente a hidrogênio, contudo, sua aplicação comercial é limitada pelo seu alto custo e baixa permeabilidade.

A Figura 4.1 apresenta uma configuração de membrana composta (HERMANN; QUICKER; DITTMAYER, 1997), onde há duas camadas porosas, uma macroporosa proporcionando suporte e permeabilidade e outra microporosa, responsável pelo peneiramento molecular. Observa-se também, ao final da membrana composta, uma fina camada de metal denso, responsável pela seletividade à um determinado componente.

Na simulação do processo de deshidrogenação do etilbenzeno em reatores utilizando membrana, Hermann et al. (1997) obtiveram a 893,15 K sobre condições isotérmicas, um incremento de conversão de etilbenzeno em torno de 30%, através do aumento da pressão do lado da reação de 100 para 250 kPa. Kumar et al. (2006), simulando na mesma configuração a 120 kPa no lado da reação, também em condição isotérmica (913 K), obteve uma conversão de etilbenzeno de 89,16% a estireno.



Figura 4.1: Membrana composta permeável

4.2 Reator de Membrana

Com o objetivo de maximizar a remoção do hidrogênio do meio reacional e minimizar a perda de reagente, diversos autores (Quicker et al. (2000) e Hermann et al. (1997)) propuseram uma nova configuração de reator, associando leito fixo catalítico e uma membrana, como ilustrado na Figura 4.2.

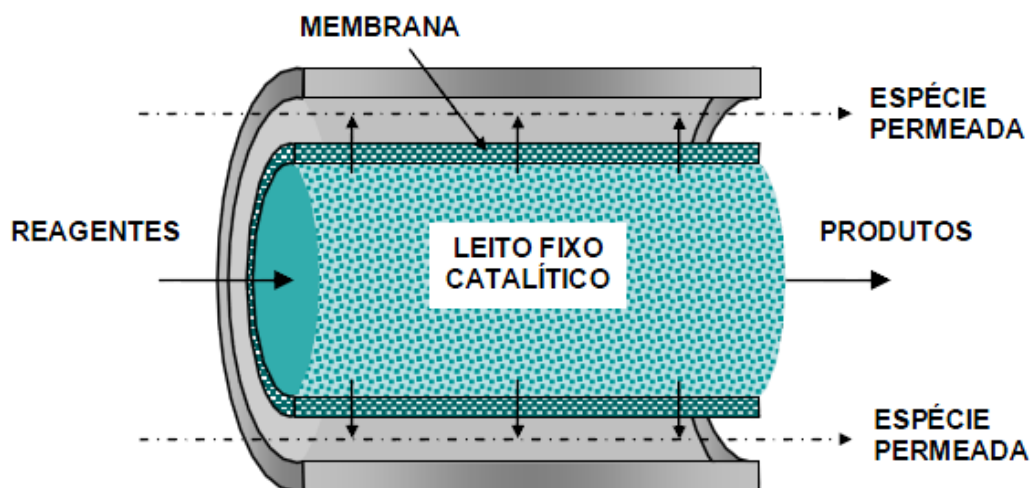


Figura 4.2: Reator de leito fixo catalítico envolto em membrana (ARAÚJO, 2007)

Neste reator tem-se a reação no leito fixo catalítico, garantindo com que o etilbenzeno seja suficientemente convertido em estireno. A membrana tem como função alterar o equilíbrio termodinâmico, através da retirada de hidrogênio produzido, suprimindo assim a ocorrência da reversibilidade da reação de desidrogenação do etilbenzeno e de reações secundárias ao processo (ARAÚJO, 2007).

Essa proposta de reator, apresentou um incremento de mais de 15% na conversão de

etilbenzeno, quando comparada ao reator de leito fixo convencional ($\approx 50\%$), nas mesmas condições operacionais.

A maioria dos trabalhos disponíveis utilizaram a membrana de paládio na desidrogenação do etilbenzeno, devido a sua permeabilidade e seletividade ao hidrogênio. Abdalla e Elnashaie (1994) (ABDALLA; ELNASHAIE., 1994) foram os primeiros a reportar resultados de simulação para a desidrogenação do etilbenzeno em reatores com membrana de paládio, seguido por Gobina et al. em 1995 (GOBINA; HUGHES., 1995). Portanto para o propósito anteriormente apresentado (remoção de hidrogênio) uma membrana de paládio será utilizada, com espessura de $20 \mu\text{m}$.

4.3 Descrição do Processo

O processo de produção do estireno via desidrogenação do etilbenzeno com reator PBMR é idêntico ao processo anteriormente apresentado com reator PBR, com exceção à substituição do reator PBR pelo reator PBMR, ilustrado pela Figura 4.3 (A Figura A.1 apresenta o fluxograma com dados de todas as correntes). As variáveis operacionais apresentadas pela Tabela 3.1 continuam as mesmas.

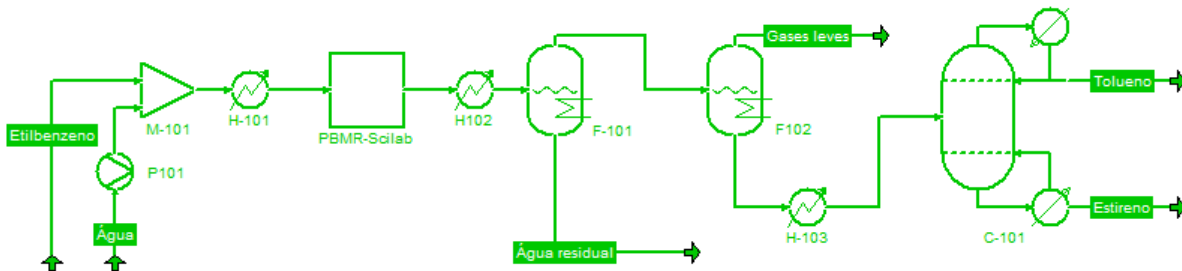


Figura 4.3: Fluxograma do processo de produção de Estireno com reator PBMR simulado no COCO.

4.4 Modelagem do Reator de Membrana

A modelagem do reator PBMR, também efetuada em *Scilab*, faz uso das equações anteriormente apresentadas (3.14), (3.15) e (3.17).

A taxa de permeação de hidrogênio através da membrana de paládio Q_{H_2} é assumida como obedecendo a equação (4.1):

$$\frac{dQ_{H_2}}{dl} = \alpha_{H_2} \left(\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_0}} - \sqrt{\frac{p'_{H_2}}{p_0}} \right) \quad (4.1)$$

onde α_{H_2} é a constante da taxa de permeação de hidrogênio dada por:

$$\alpha_{H_2} = \frac{2\pi D_{H_2} C_0}{\ln(\Gamma_o/\Gamma_i)} \quad (4.2)$$

com

$$D_{H_2} = 2,30 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-21700}{RT}\right) \quad (4.3)$$

$$C_0 = 303 \times T^{(-1,0358)} \quad (4.4)$$

onde D_{H_2} é o coeficiente de difusão de Fick do hidrogênio dissolvido no paládio. A equação (4.1) é integrada simultaneamente com as equações balanço de massa e energia, obtendo-se o fluxo de hidrogênio através da membrana, que por sua vez é subtraído da vazão molar de hidrogênio em cada ponto do reator. Para reatores sem membrana, o mesmo modelo e equações pode ser utilizado com $\alpha_{H_2} = 0$.

A Figura 4.4 ilustra o processo de permeação de hidrogênio para o processo em estudo.

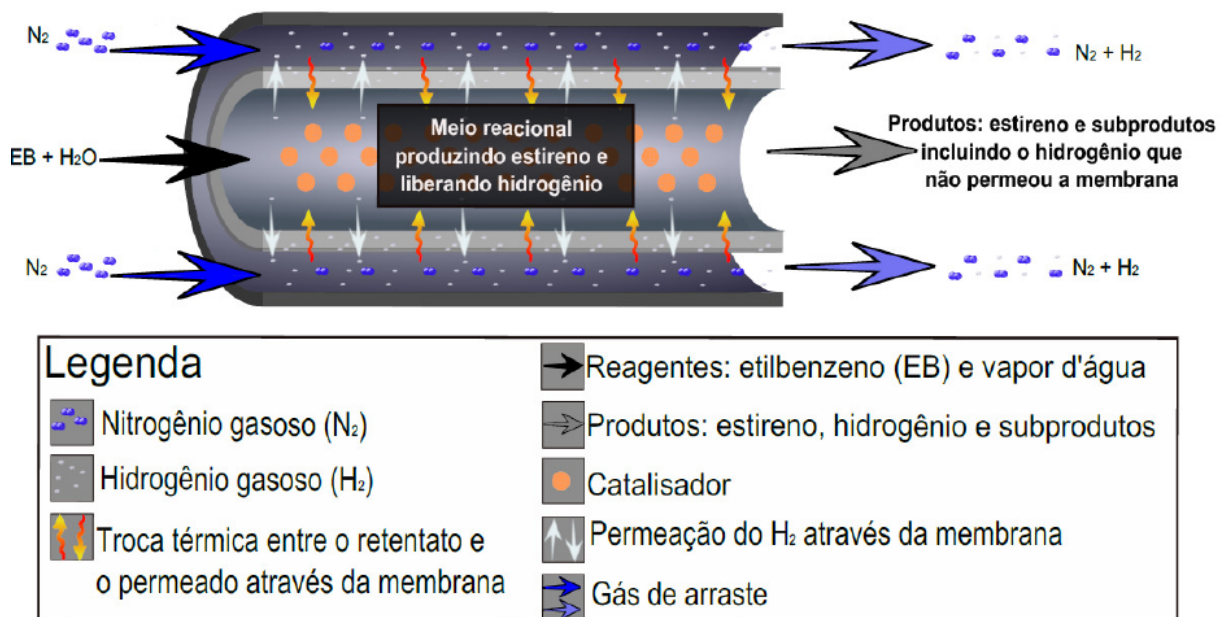


Figura 4.4: Reator de Membrana modelado em Scilab e simulado no COCO.

4.5 Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos foi novamente utilizado para o levantamento dos dados de produtividade de estireno com o PBMR e da otimização dos parâmetros que influenciaram na produção do mesmo. Um PCC foi desenvolvido de maneira similar ao efetuado para o processo com o PBR para analisar os efeitos das mesmas variáveis:

- N - número de estágios da coluna de destilação.
- R_D - razão de refluxo na coluna de destilação.
- P - pressão na alimentação do reator.
- SOR - razão água/etilbenzeno na alimentação do processo.
- F_{EB_0} - vazão molar de etilbenzeno na alimentação do reator.
- T_{EB} - temperatura de alimentação do etilbenzeno no reator.

Os valores utilizados no PCC para a produção de estireno com PBMR são os mesmos que foram utilizados no processo com PBR (vide Tabela 3.7). As Tabelas E.2 ou E.1 mostram o PCC completo utilizado nesse planejamento de experimentos (incluindo a resposta da produtividade de estireno).

Os resultados obtidos para a produtividade de estireno em cada corrida são mostrados na Figura 4.5. Observa-se que o valor máximo obtido para a P_{est} no PCC foi de 23,30 kmol/h, correspondente a corrida 32. O valor médio para a P_{est} foi de 16,64 kmol/h (cerca de 7% maior que o processo com PBR).

O gráfico de pareto, Figura 4.6, com nível de significância p estipulado para o PCC como 5%, mostra quais variáveis *a priori* são significativas. O coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,98.

As variáveis com valor de p *observado* maior que o p *estipulado* ($p = 5\%$) foram novamente excluídas uma a uma, observando-se que para a resposta P_{est} , foram significativas as seguintes variáveis:

- T_{EB} linear
- R_D linear
- F_{EB_0} linear

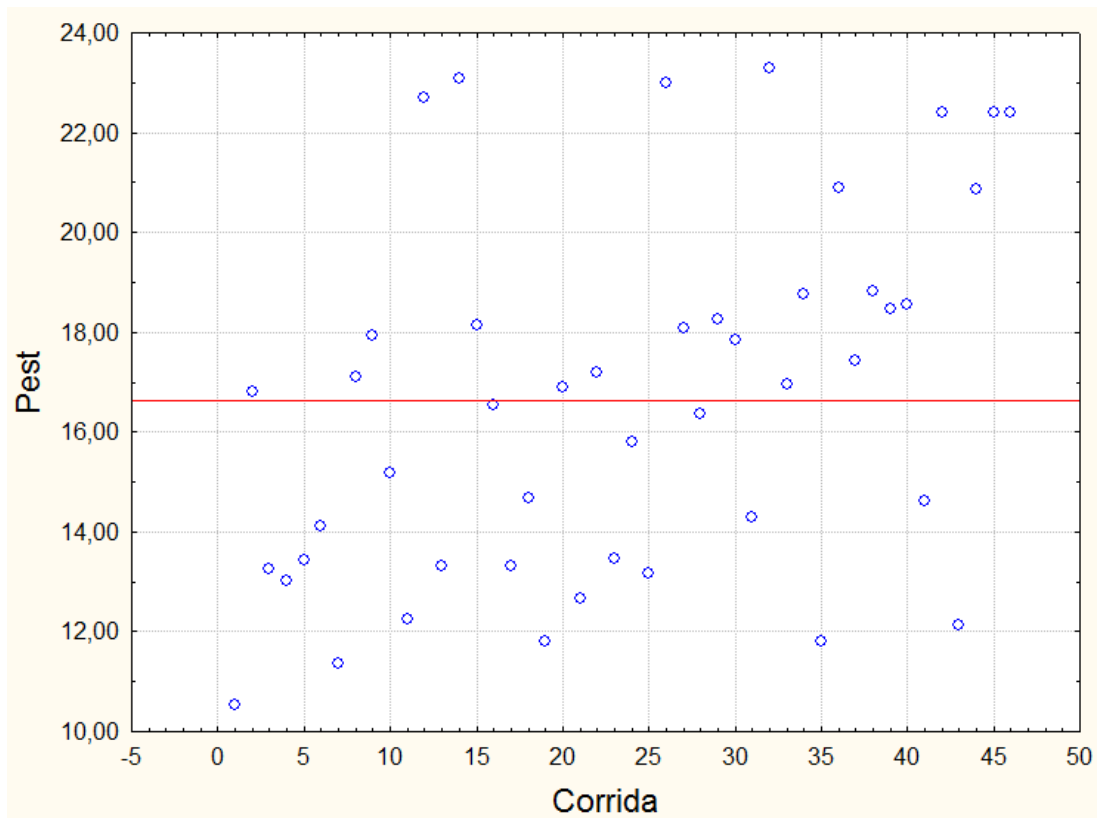


Figura 4.5: Resultados Experimentais do PCC para a produtividade de estireno (PBMR).

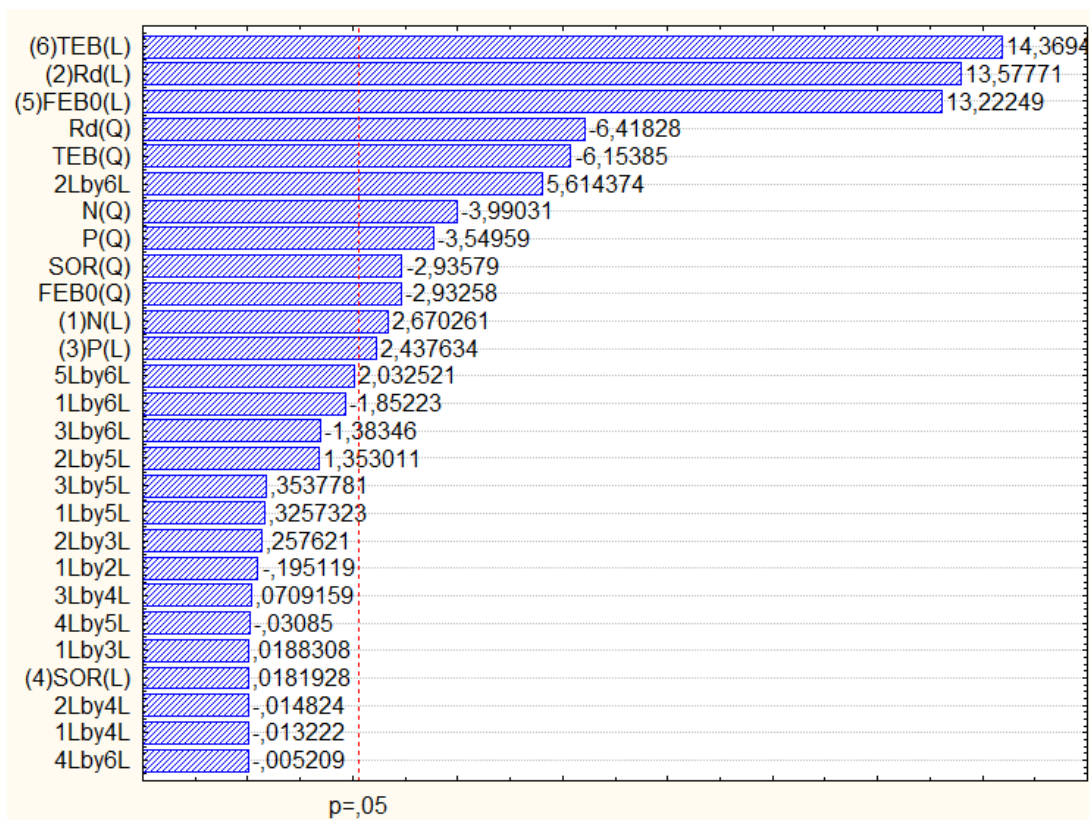


Figura 4.6: Gráfico de Pareto com todas variáveis (PBMR).

- R_D quadrático
- T_{EB} quadrático
- R_D e T_{EB} associadas
- N quadrático
- P quadrático
- SOR quadrático
- F_{EB_0} quadrático
- N linear
- P linear
- F_{EB_0} e T_{EB} associadas

O Gráfico de Pareto a seguir (Figura 4.7) ilustra estas observações. O coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,97.

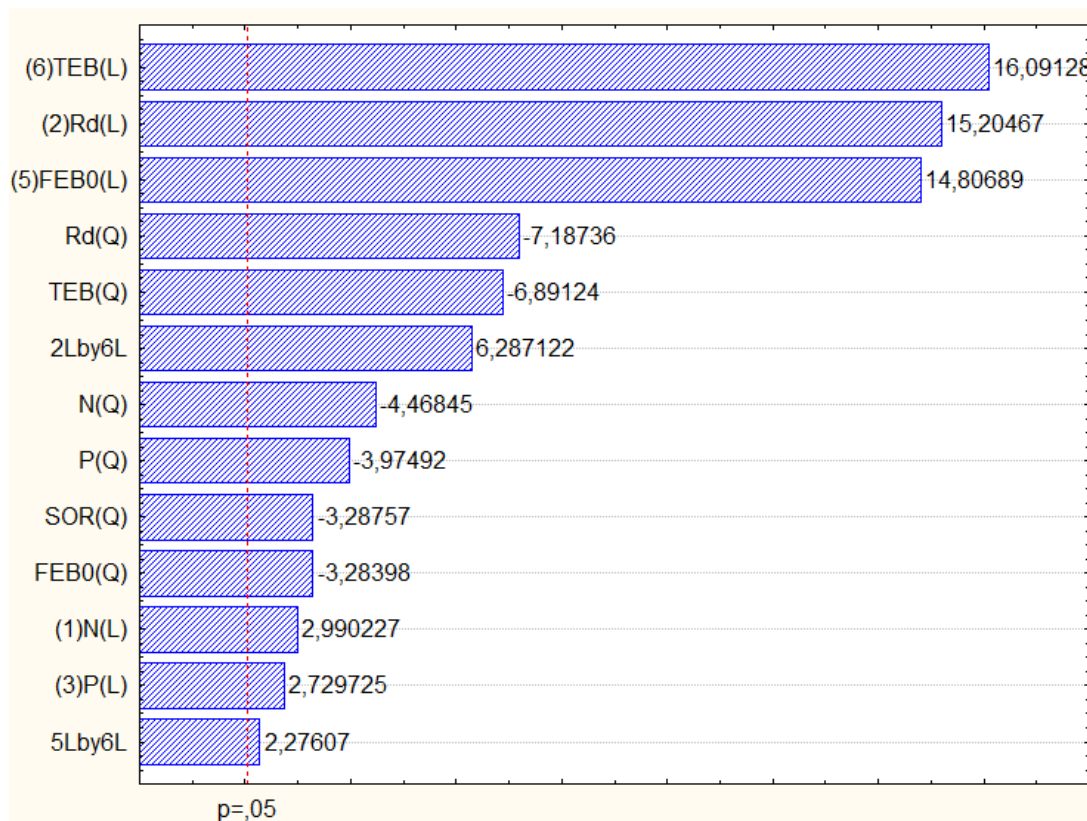


Figura 4.7: Gráfico de Pareto com apenas as variáveis significativas (PBMR).

Os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis significativas são apresentados a seguir na Tabela 4.1 (os coeficientes de regressão com as variáveis não significativas são apresentados na Tabela E.3).

Tabela 4.1: Coeficientes de Regressão para a P_{est} (PBMR).

Fatores	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	20,89	0,38
T_{EB} (L)	2,05	0,13
R_D (L)	1,93	0,13
F_{EB_0} (L)	1,88	0,13
R_D (Q)	-1,26	0,18
T_{EB} (Q)	-1,21	0,18
$R_D \times T_{EB}$	0,88	0,14
N (Q)	-0,78	0,18
P (Q)	-0,70	0,18
SOR (Q)	-0,58	0,18
F_{EB_0} (Q)	-0,58	0,18
N (L)	0,38	0,13
P (L)	0,35	0,13
$F_{EB_0} \times T_{EB}$	0,32	0,14

A análise de resíduos foi efetuada para avaliar se o modelo obtido é uma representação adequada dos dados, como ilustrado pela Figura 4.8.

A análise da Figura 4.8 mostra que houve uma distribuição uniforme em torno do ponto de resíduo zero, portanto, indicando ausência de um comportamento tendencioso no ajuste do modelo.

Através do ajuste dos valores preditos em função dos valores observados, como apresentado na Figura 4.9, pode se observar que os erros dos ajustes se mostram independentes e normalmente distribuídos em torno da reta, o que corrobora normalidade para a resposta P_{est} .

Isto posto, os dados para os coeficientes de regressão apresentados da Tabela 4.1 fornecem o ajuste aos pontos experimentais para a P_{est} em função das variáveis significativas.

O ajuste com as variáveis codificadas é representado pela Equação (4.5), cujo coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,96.

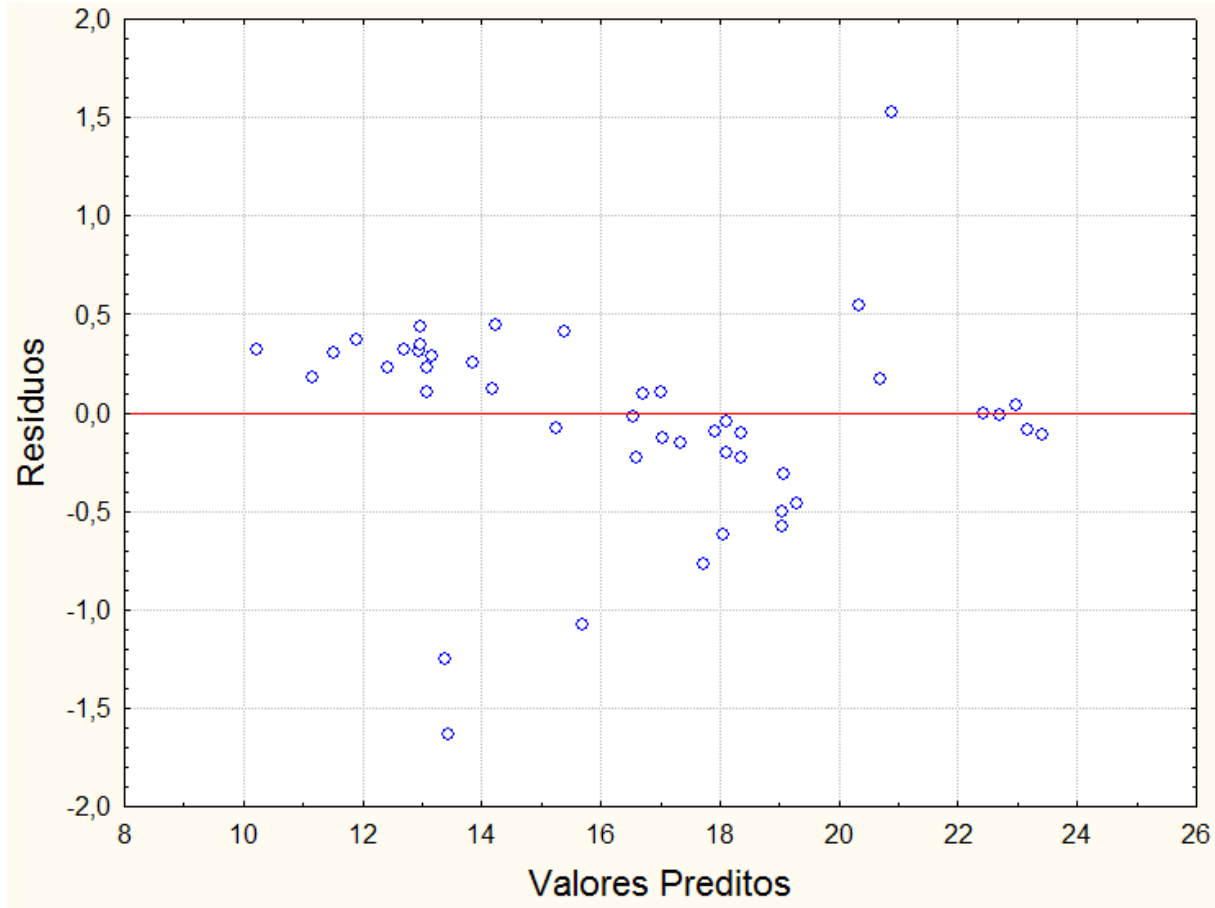


Figura 4.8: Análise dos Resíduos (PBMR)

$$\begin{aligned}
 P_{est} = & 20,89 + 2,05(T_{EB}) + 1,93(R_D) + 1,88(F_{EB_0}) - 1,26(R_D^2) - 1,21(T_{EB}^2) \\
 & + 0,88(R_D)(T_{EB}) - 0,78(N^2) - 0,70(P^2) - 0,58(SOR^2) - 0,58(F_{EB_0}^2) \\
 & + 0,38(N) + 0,35(P) + 0,32(F_{EB_0})(T_{EB})
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

O ajuste apresentou uma grande influência e um comportamento diretamente proporcional das variáveis F_{EB_0} , R_D e T_{EB} na resposta P_{est} .

As análises dos efeitos das variáveis utilizando as superfícies de resposta foi efetuado apenas para as que apresentaram os maiores efeitos na resposta P_{est} .

O efeito das variáveis T_{EB} e R_D na resposta P_{est} é ilustrado na Figura 4.10.

Pela Figura 4.10 pode se observar que a resposta P_{est} é favorecida por altas temperaturas e altas razões de refluxo. O aumento da P_{est} ocorre de forma acentuada quando o aumento da T_{EB} é efetuado em altos valores da variável R_D . Para baixos valores de R_D a P_{est} é baixa, não porque foi produzido pouco estireno no reator, mas sim devido a

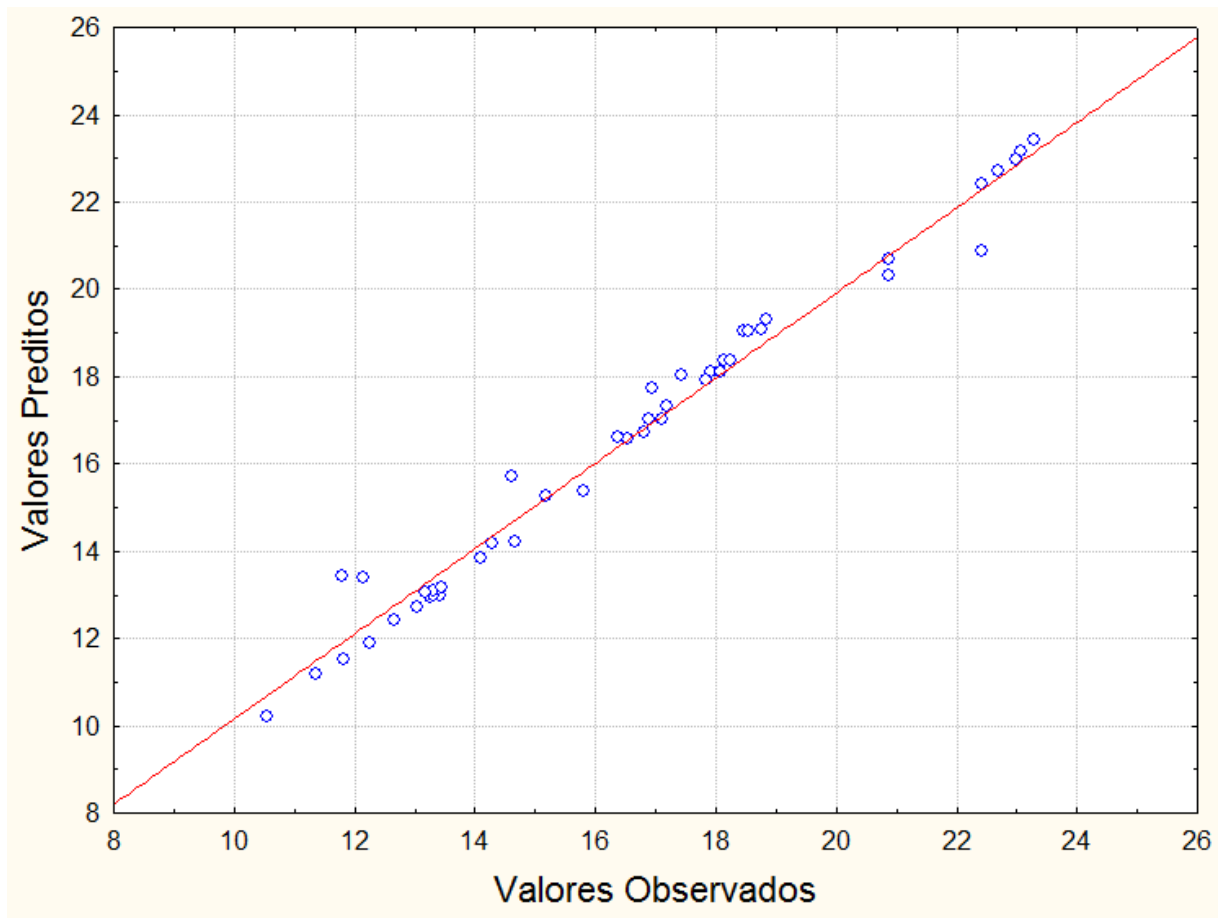


Figura 4.9: Valores Observados versus Valores Preditos (PBMR)

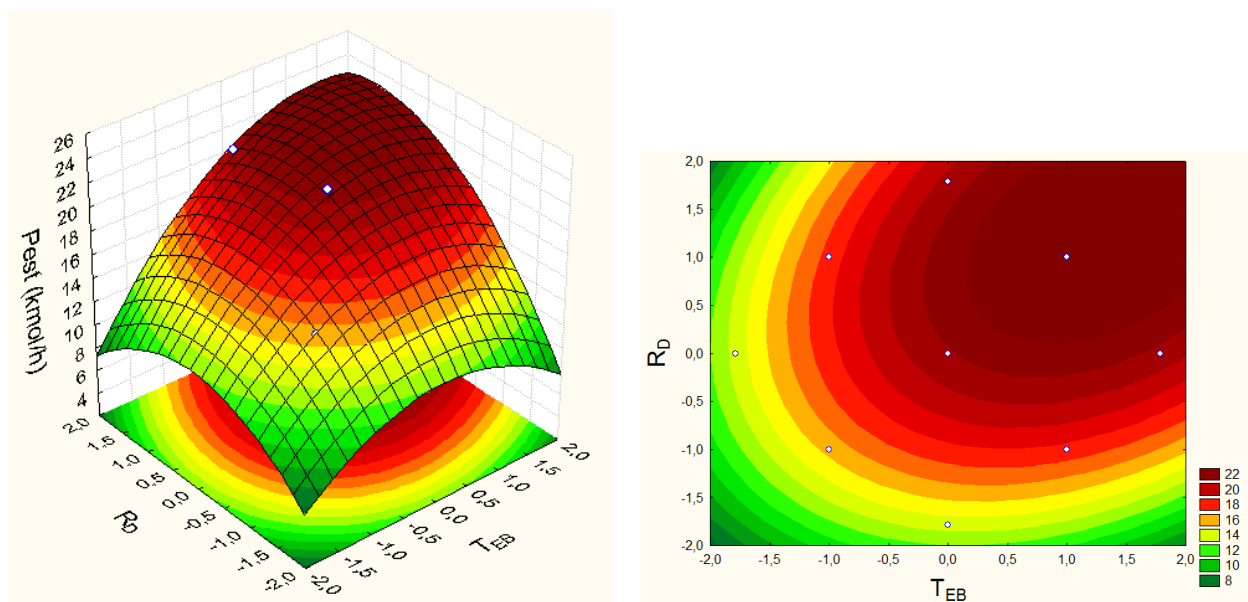


Figura 4.10: Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e R_D (PBR)

ineficiência na operação de destilação.

Em seguida foi efetuado a análise da resposta P_{est} em relação às variáveis T_{EB} e F_{EB0} , como ilustrado pela Figura 4.11.

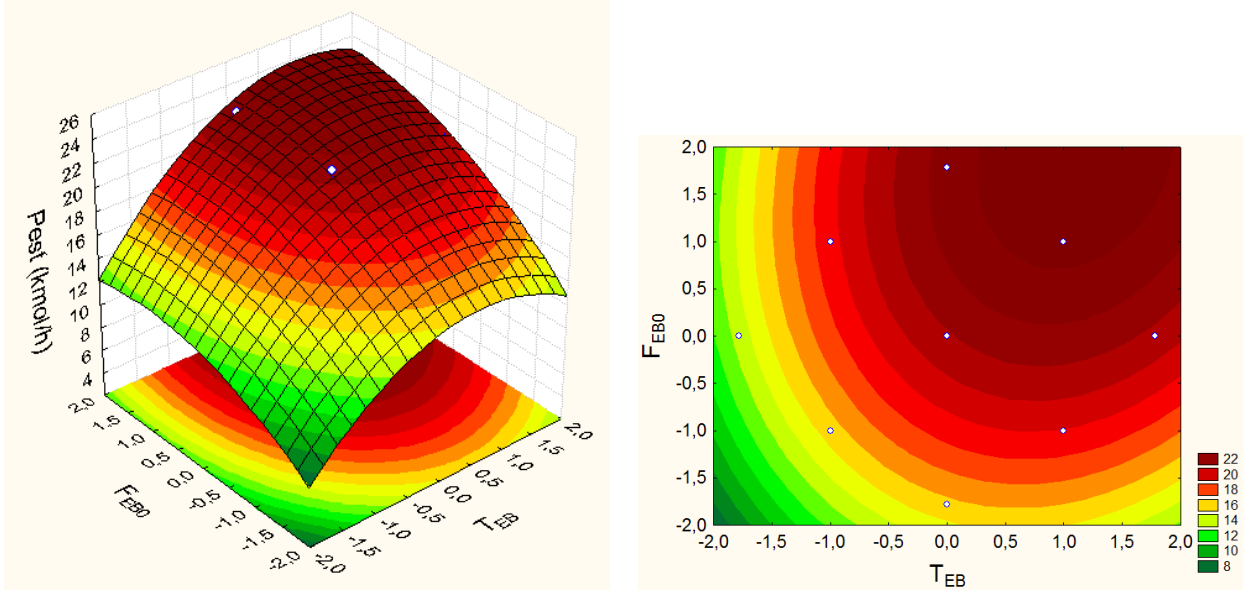


Figura 4.11: Superfície de resposta e curva de contorno em função das variáveis T_{EB} e F_{EB0} (PBR)

Pela Figura 4.11 pode-se observar altos valores da resposta P_{est} para altos valores da variável T_{EB} e altos valores da variável F_{EB0} . O aumento da P_{est} é mais pronunciado quando o aumento da T_{EB} é efetuado em altos valores da variável F_{EB0} . Para baixos valores de T_{EB} a P_{est} é baixa, mesmo com altas vazões de etilbenzeno, isto porque não há energia suficiente para que a reação ocorra de forma satisfatória. A Figura 3.12, anteriormente analisada, mostrou alta P_{est} para T_{EB} intermediárias, já pela figura em análise, os maiores valores de P_{est} são obtidos para altos valores T_{EB} , devido ao aumento do coeficiente de difusividade do H_2 , função da temperatura do reator, dado pela Equação (4.3).

4.6 Otimização

4.6.1 Função Objetivo e Variáveis de Decisão

Novamente como o processo global visou a produtividade de estireno na saída da coluna de destilação, a função objetivo é, simplesmente a otimização dessa variável.

De posse do modelo obtido no PCC para a produção de estireno (P_{est}), Equação (4.5), o problema de otimização é definido como se segue:

$$\begin{aligned}
\text{Maximizar } P_{est} = & 20,89 + 2,05(T_{EB}) + 1,93(R_D) + 1,88(F_{EB_0}) - 1,26(R_D^2) \\
& - 1,21(T_{EB}^2) + 0,88(R_D)(T_{EB}) - 0,78(N^2) - 0,70(P^2) \\
& - 0,58(SOR^2) - 0,58(F_{EB_0}^2) + 0,38(N) + 0,35(P) \\
& + 0,32(F_{EB_0})(T_{EB}) \\
s.a \quad : & -1,78 \leq N \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq R_D \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq P \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq SOR \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq F_{EB_0} \leq +1,78; \\
& -1,78 \leq T_{EB} \leq +1,78;
\end{aligned}$$

O modelo apresentado possui, como já citado anteriormente um coeficiente de correlação $R^2 = 0,96$.

A otimização foi feita novamente utilizando-se o *software* Scilab 5.3.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Resultados da Otimização do modelo estatístico para a P_{est} (PBMR).

P_{est} ótimo = 30,81 kmol/h	
Variável Real	Valor Ótimo
N	49
R_D	15
P	2,14 bar
SOR	7
F_{EB_0}	41 kmol/h
T_{EB}	1000 K

4.7 Avaliação da Presença da Membrana no Reator

Os valores obtidos para as condições otimizadas não foram utilizados diretamente no COCO, porém serviram de guia para a localização do “experimento ótimo”. Os valores das variáveis para esse “experimento ótimo” foram utilizados para a avaliação da influência da presença da membrana na efetiva remoção de H_2 no processo. Como pode ser observado na Figura 4.12 na entrada do reator não há hidrogênio, mas a medida que a reação se

processa, há produção de hidrogênio, aumentando assim sua vazão molar. Na posição 0,09 m o fluxo de hidrogênio que permeia a membrana torna-se maior que a capacidade de produção do mesmo pela reação de desidrogenação do etilbenzeno devido à presença do gradiente de pressão entre o meio reacional e o meio permeado, gerando assim um perfil molar de hidrogênio decrescente ao longo do reator, portanto, atingindo o propósito de remoção de hidrogênio.

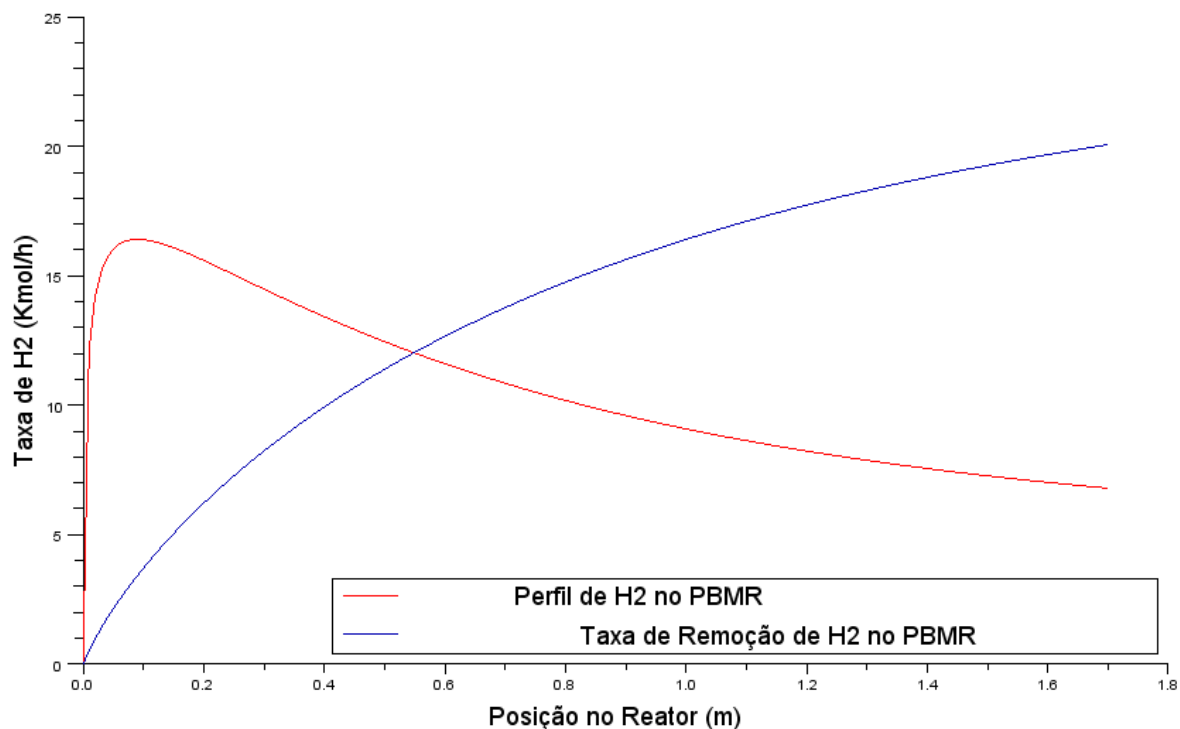


Figura 4.12: Perfil molar e taxa de remoção de H_2 ao longo do reator PBMR.

CAPÍTULO 5

Avaliação do Processo de Produção de Estireno nas Condições Ótimas

5.1 Critérios de Desempenho

De posse das condições operacionais ótimas encontradas através do meta-modelo (superfície de respostas), diversos outros critérios de desempenho foram calculados para posterior comparação com dados disponíveis na literatura, são eles:

- Produtividade de estireno no reator (kmol/h): F_{ST}
- Seletividade do estireno no reator (%): $S_{ST} = \frac{(F_{ST} - F_{ST}^0)}{(F_{EB}^0 - F_{EB})} \times 100$
- Conversão de etilbenzeno no reator (%): $C_{EB} = \frac{(F_{EB}^0 - F_{EB})}{F_{EB}^0} \times 100$
- Rendimento (%): $Y_{ST} = \frac{(F_{ST} - F_{ST}^0)}{F_{EB}^0} \times 100$

Pela Tabela 5.1 pode-se constatar que houve um aumento com o acréscimo da membrana no reator de cerca de 12% na variável F_{ST} , com a S_{ST} praticamente constante, logo esse incremento deve-se ao aumento da conversão do etilbenzeno no reator, C_{EB} , que foi de 14,5% maior do que no reator PBR. É interessante notar que o aumento da pressão para o reator PBMR favorece o incremento da F_{ST} , pois pressões maiores no lado da reação aumenta o gradiente de pressão em relação ao lado permeado aumentando assim a

Tabela 5.1: Comparação entre os valores obtidos e os da literatura.

Variável	Este trabalho		Elnashaie et al.		Gujarathi et al.
	PBR	PBMR	PBR	PBMR	Industrial (PBR)
P (bar)	2	2,5	2,4	2,4	2,4
T (K)	870	900	922,6	922,6	800
F_{EB}^0 (kmol/h)	41	41	36,87	36,87	36,87
SOR	7	14	12,29	12,29	12,29
F_{ST} (kmol/h)	27,32	30,56	16,99	22,98	14,9
S_{ST} (%)	90,5	88,6	86,34	93,35	85,15
C_{EB} (%)	73,6	84,2	51,27	64,84	47,46
Y_{ST} (%)	66,62	74,54	44,28	60,51	40,30

taxa de permeação de H_2 , dada pela Equação (4.1), raciocínio contrário ao reator PBR, pois a reação de desidrogenação do etilbenzeno, onde 1 mol de reagente formam 2 mols de produto, é favorecida por menores valores de P , de acordo com o princípio de L'Chatelier.

Para uma análise mais conclusiva da variável SOR é necessário uma maior investigação, que não será efetuada neste trabalho, pois como foi dito anteriormente os limites inferior e superior foram escolhidos para prevenir a formação de coque e evitar o alto gasto energético, respectivamente. Trabalhos futuros devem ser efetuados para avaliar a integração energética e o gasto com utilidades da planta.

5.2 Avaliação do Impacto Ambiental

Como foi dito no Capítulo 2, para a Avaliação do Impacto Ambiental será usado o Algoritmo WAR. O Algoritmo WAR é uma ferramenta para avaliar o PEI de um processo utilizando as correntes que entram e que deixam o mesmo. O Algoritmo WAR está implementado no *software* livre WARGUI (*W*aste *R*eduction *G*raphical *U*ser *I*nterface) produzido pela EPA (*E*nvironmental *P*rotection *A*gency). Tal *software* pode ser acessado diretamente de dentro do COCO, na forma de um “plugin” ou ser instalado de modo independente.

A Avaliação do Impacto Ambiental foi efetuada para os dois processos de produção de estireno analisados nos capítulos precedentes, o primeiro usando o reator PBR, e o segundo usando o PBMR.

A Tabela 5.2 mostra as correntes de alimentação usadas em ambos processos.

Os fatores de peso relativo, α_l , foram considerados iguais à unidade. Usando $\alpha_l = 1$ para todas as l categorias, o PEI para cada componente químico presente no processo foi calculado e está representado na Figura 5.1.

Tabela 5.2: Especificações das correntes de alimentação nos reatores PBR e PBMR.

Variável	PBR		PBMR	
Corrente	Etilbenzeno	Água	Etilbenzeno	Água
P (bar)	2	1	2	1
T (K)	870	900	922,6	922,6
Vazão (kmol/h)	41	287	41	600
PEI (Impacto/h)	-5181	0	-5181	0

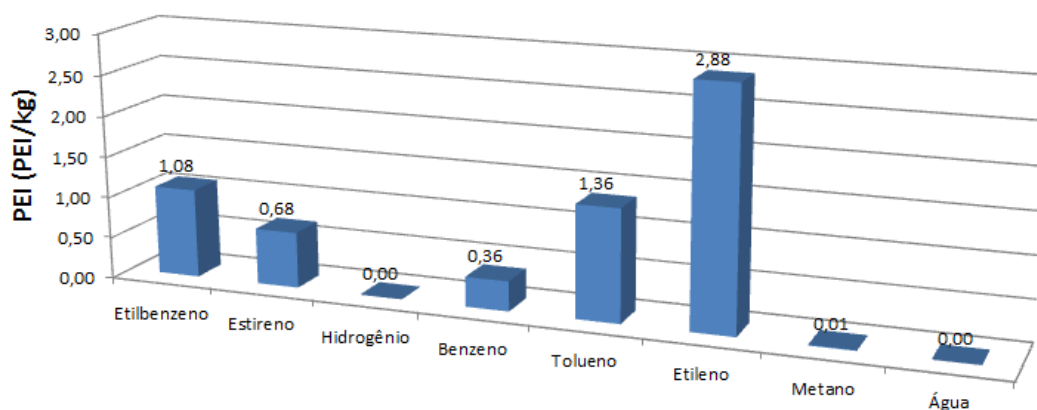


Figura 5.1: PEI de cada componente químico presente no processo.

Como pode ser observado na Figura 5.1 os componentes que apresentaram os maiores PEI foram o etileno, tolueno, estireno e o etilbenzeno. A maior contribuição para o PEI desses componentes é proveniente do PCOP, como pode ser observado pela Figura 5.2.

As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram o PEI e outras especificações das correntes efluentes do processo. A corrente estireno é considerada a única corrente de produto, as demais são classificadas como não-produto.

Tabela 5.3: Especificações das correntes efluentes no reator PBR.

Variável	PBR			
Corrente	Água Residual	Gases	Tolueno	Estireno
Tipo de corrente	não-produto	não-produto	não-produto	produto
P (bar)	2	2	0,6	0,6
T (K)	394	350	381	400
Vazão (kmol/h)	285,87	30,89	15,67	26,48
PEI (Impacto/h)	0	4577	1316	2260

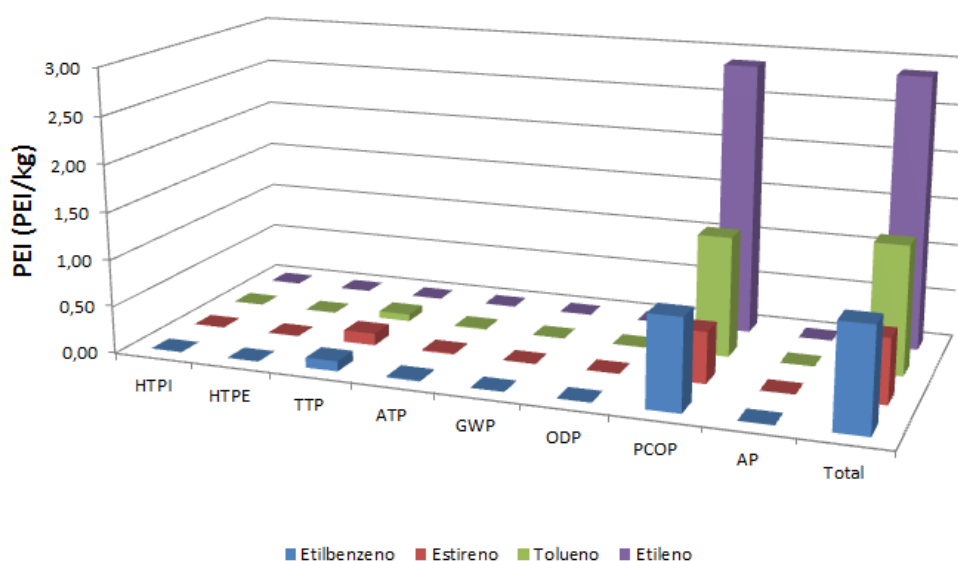


Figura 5.2: Componentes químicos com maiores PEI.

Tabela 5.4: Especificações das correntes efluentes no reator PBMR.

Variável	PMBR			
Corrente	Água Residual	Gases	Tolueno	Estireno
<i>Tipo de corrente</i>	não-produto	não-produto	não-produto	produto
<i>P (bar)</i>	2,5	2,5	0,6	0,6
<i>T (K)</i>	401	350	380	400,7
<i>Vazão (kmol/h)</i>	599,30	11,67	16,08	27,35
<i>PEI (Impacto/h)</i>	0	3521	1964	2288

A Figura 5.3 mostra a taxa total de PEI deixando o processo, $\dot{I}_{out}^{(t)}$, incluindo a corrente de produto. O $\dot{I}_{out}^{(t)}$ permite comparar processos alternativos em termos do potencial efeito nocivo ao meio ambiente pelo processo.

Como pode ser observado na Figura 5.3 o PEI/h para o processo com reator PBMR é cerca de 19% maior que o reator PBR, ou seja, a priori o processo com reator PBMR seria mais nocivo ao meio ambiente do que o processo com reator PBR.

Pode-se observar também que pela Figura 5.3 que a categoria de PEI que teve o maior valor corresponde à PCOP. Isto é consistente devido à grande produção de estireno e à grande quantidade de tolueno deixando ambos os processos, componentes que como já citado anteriormente apresentam valores elevados nessa categoria (vide Figura 5.2).

A análise excluindo a corrente de produto é mostrada na Figura 5.4. Esta figura mostra um decréscimo considerável no PEI, pois como pode ser constatado pelas Tabelas

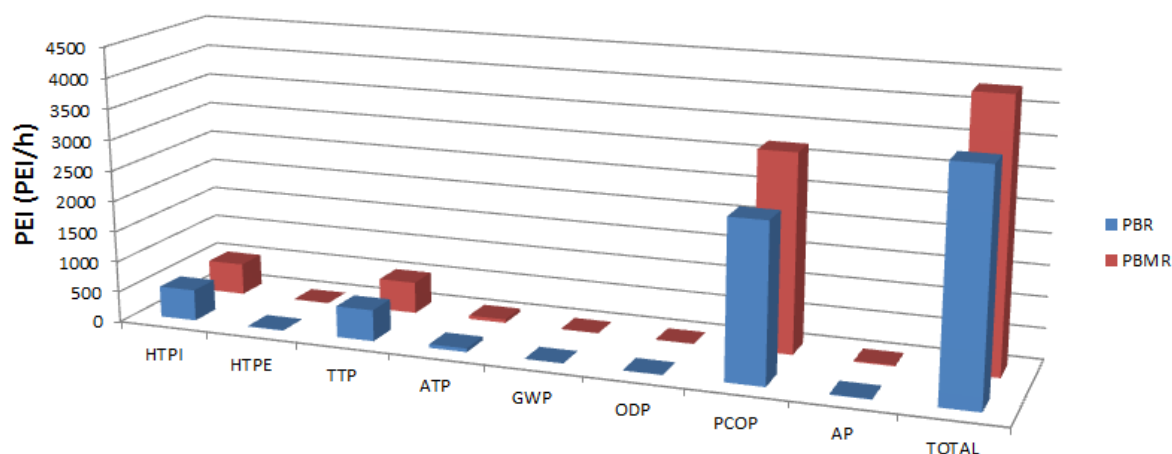


Figura 5.3: PEI total deixando os processos com a corrente de produto.

5.3 e 5.4 a corrente denominada de Estireno apresenta uma grande vazão e uma pureza de mais de 90% de estireno, componente este que de acordo com a Figura 5.2 e já analisado anteriormente, apresenta um dos maiores impactos individuais.

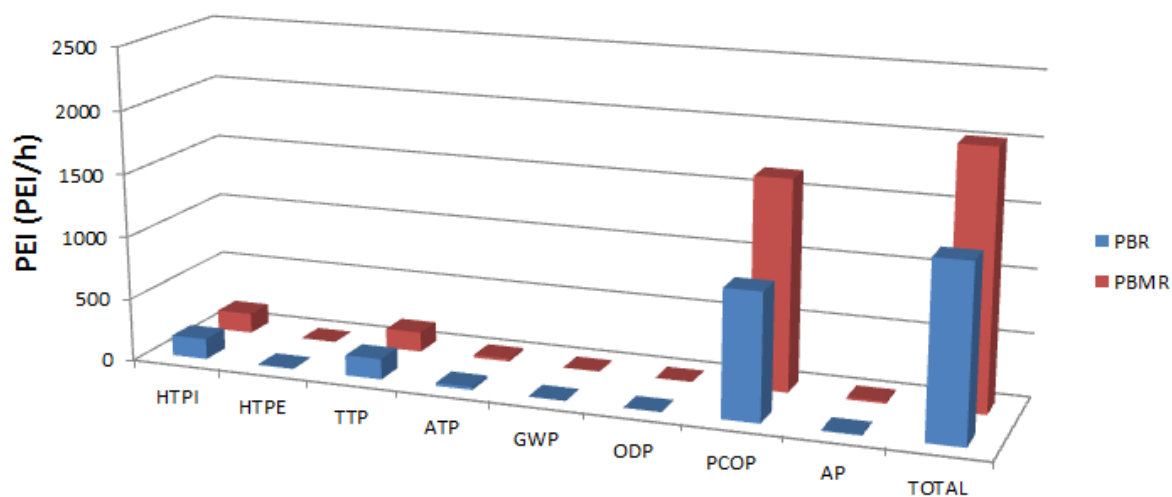


Figura 5.4: PEI total deixando os processos excluindo a corrente de produto.

Pelo que foi apresentado, observa-se que o processo que utiliza o reator PBR é menos nocivo para o meio ambiente.

Em uma abordagem alternativa, sabendo-se que a corrente denominada de Tolueno

contém prioritariamente tolueno, benzeno e etilbenzeno, todos esses produtos destinados à outros processos (como citado na Tabela 5.5), pode-se considerar esta corrente como uma corrente de produto intermediário e não mais como resíduo, portanto como citado no Capítulo 2 não entra nos cálculos para a obtenção do PEI.

Tabela 5.5: Utilização em outros processo do tolueno, benzeno e etilbenzeno.

Componente	Matéria prima para a produção de
<i>Tolueno</i>	benzeno, sacarina, medicamentos, corantes, perfumes, detergente e etc.
<i>Benzeno</i>	estireno, fenol, cicloexano e etc.
<i>Etilbenzeno</i>	estireno

A Figura 5.5 ilustra essa modificação.

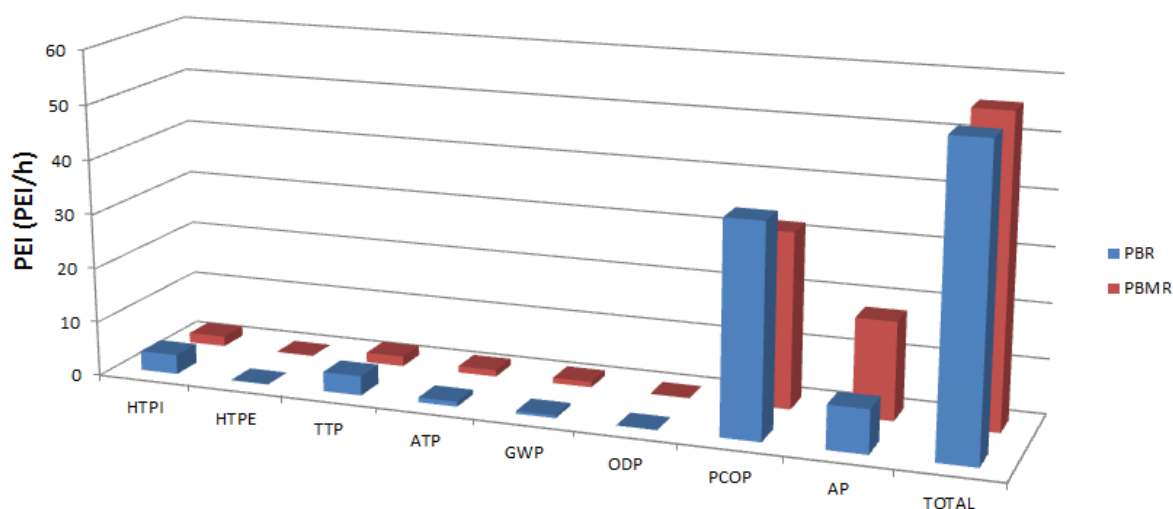


Figura 5.5: PEI considerando a corrente Tolueno como intermediário.

Observa-se pela Figura 5.5 que o PEI diminuiu consideravelmente, cerca de 98%, para ambos os processos, apresentando 54,90 e 55,70 PEI/h para o processo com reator PBR e com PBMR, respectivamente. Pode-se concluir através dessa análise que ambos processos apresentam o mesmo PEI, ou seja, a escolha de qual processo fica sujeita apenas às questões de aumento de produtividade de estireno, como analisado nos capítulos precedentes.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Sugestões

O COCO se mostrou bastante eficaz na simulação da planta de produção de estireno, portanto sua utilização pode ser aplicada à diversos outros processos industriais.

O uso do protocolo CAPE-OPEN se mostrou eficaz, pois permitiu a comunicação entre os *softwares* COCO e o Scilab.

O *add-in* WAR foi de extrema funcionalidade, pois através da interface CAPE-OPEN acessou diretamente as correntes do processo, possibilitando assim a Avaliação do Impacto Ambiental com precisão e rapidez.

A utilização da membrana no reator atingiu seu objetivo, que foi o de remoção de hidrogênio do meio reacional.

Os modelos obtidos no *software* STATISTIC 7.1 apresentaram coeficientes de correlação quadrático de 0,96 e 0,97 para os reatores PBR e PBMR, respectivamente, portanto ajustando de maneira satisfatória os dados.

O valor médio para a resposta P_{est} no reator PBMR foi cerca de 7% maior que o valor médio para o reator PBR.

O valor máximo obtido para a resposta P_{est} no COCO para o reator PBMR foi de 30,56 kmol/h, enquanto que para o reator PBR foi de 27,32 kmol/h, portanto um aumento de aproximadamente 12%.

A Avaliação do Impacto Ambiental mostrou que, considerando que a corrente Tolueno

contém apenas produtos considerados como intermediários, ou seja, matéria-prima para outros processos, o PEI para o processos com reator PBR e PBMR foram de 54,90 e 55,70 PEI/h, aproximadamente iguais.

Isto posto, o processo com reator PBMR se mostrou mais eficaz em relação a P_{est} e com mesmo valor de PEI, portanto sendo preferível em relação ao processo com reator PBR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, B.; ELNASHAIE, S. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in membrane reactors. *AIChE*, v. 40, p. 2055, 1994.
- ARAÚJO, P. J. P. *Modelagem e Simulação da Operação de um Reator de Leito Fixo Catalítico Envolto em Membrana Permselectiva*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- ARMOR, J. Challenges in membrane catalysis. *CHEMTECH*, p. 557, 1992.
- ASSIS A.J.; SILVA, L. M. V. H. C. Hydrogen production from methane steam reforming: parametric and gradient based optimization of a pd-based membrane reactor. *Optim Eng*, v. 11, p. 441–458, 2010.
- BABU B.V.; CHAKOLE, P. M. J. Multi-objective differential evolution (mode) for optimization of adiabatic styrene reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 4822–4837, 2005.
- BIEGLER L. T.; GROSSMAN, I. E. W. A. *Systematic methods of chemical process design*. Pittsburgh: Prentice Hall, 1997.
- CANO-RUIZ J.A.; MCRAE, G. Environmentally conscious chemical process design. *Annu Rev Energy Environ*, v. 23, p. 499–536, 1998.
- CLOUGH D.E.; RAMIREZ, W. Mathematical modeling and optimization of the dehydrogenation of ethyl benzene to form styrene. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, v. 22, p. 1097–1105, 1976.
- DOUGALL, T. M. Hydrocarbon processing. *HP Impact*, p. 33, 1996.
- DOUGLAS, J. M. *Conceptual design of chemical process*. New York: McGraw Hill, 1988.

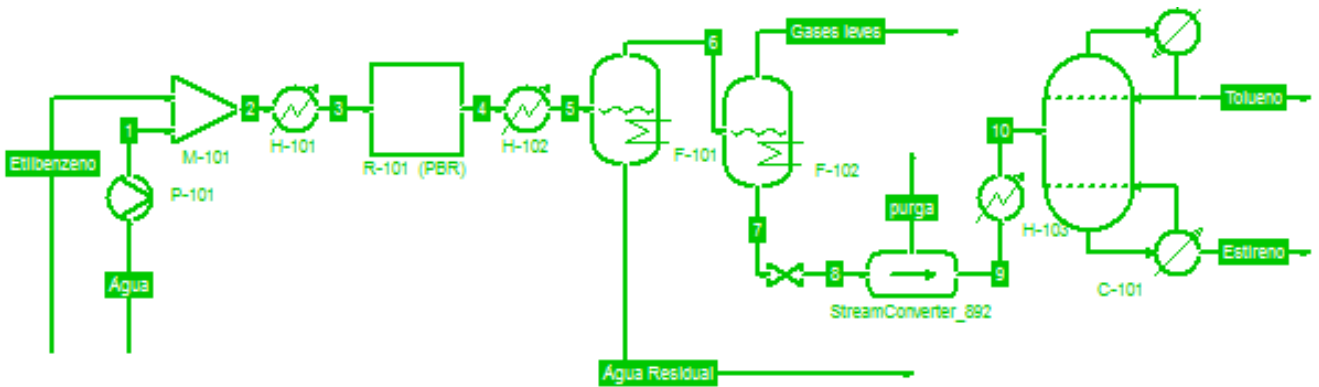
- EDGAR T. F.; HIMMELBLAU, D. M. *Optimization of Chemical Process*. University of Texas: McGraw-Hill, Inc, 1988.
- ELNASHAIE S.S.E.H.; ELSHISHINI, S. Modeling, simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. *Cordon and Breach Science Publisher, London*, 1994.
- FATHI-AFSHAR S.; YANG, J. C. Designing the optimal structure of the petrochemical industry for minimum cost and least gross toxicity of chemical production. *Chemical Engineering Science*, v. 40, p. 781–197, 1985.
- GOBINA, K. H. E.; HUGHES., R. Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: Comparasion of microporous and dense membrane systems. *J. Membr. Sci.*, v. 105, p. 163, 1995.
- GROSSMAN I. E.; DRABBANT, R. J. R. Incorporating toxicology in the synthesis of industrial chemical complexes. *Chem Eng Comun*, v. 17:151-70, 1982.
- GUJARATHI, A. M.; BABU, B. Multi-objective optimization of industrial styrene reactor: Adiabatic and pseudo-isothermal operation. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 6, p. 2009 – 2026, 2010.
- HAUPT R. L.; HAUPT, S. E. Practical genetic algorithms. *John Wiley Sons*, 1998.
- HERMANN, C.; QUICKER, P.; DITTMAYER, R. Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, v. 136, n. 1-2, p. 161 – 172, 1997.
- HOUGHTON J. T.; FILHO, L. G. M. C. B. A. H. N. K. A. M. K. Climate change 1995: the science of climate change. *Cambridge University Press*, 1996.
- JENCK J. F.; AGTERBERG, F. D. M. Products and processes for a sustainable chemical industry: A review of achievements and prospects. *Green Chemistry*, v. 6, p. 544–556, 2004.
- KALID, R. de A. *Otimização de Processos*. [S.l.], 2000.
- LEE, W. J. *Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modelling and Reactor Simulation*. Dissertação (Mestrado) — Texas A & M University, 2005.
- LIDE, D. R. *CRC, Handbook of Chemistry and Physics 87TH*. Internet Version 2007: <http://www.hbcpnetbase.com/>, 2006–2007.
- LIMA, A. M. de. *Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

-
- LOBATO, F. S. *Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2008.
- LONGO G.; TOMA, L. F. M. Cowar: A cape open software module for the evaluation of process sustainability. *AIChE*, v. 27, 2008.
- LOPES, L. C. O. Utilizando o scilab na resolução de problemas da engenharia química. *COBEQ*, 2004.
- MALLICK S.K., C. H. B. J. C. S. S. K. A pollution reduction methodology for chemical process simulators. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v. 35, p. 4128, 1996.
- PISTIKOPOULOS E. N.; STEFANIS, S. K. L. A. G. A methodology for minimum environmental impact analysis. *AIChE Symposium Series*, v. 90:139-50, 1994.
- RAMAN, R. Chemical process computation. *Elsevier Applied Science*, 1985.
- SARAMAGO, S. Métodos de otimização randômica: Algoritmos genéticos e simulated annealing. *Notas em Matemática Aplicada, SBMAC, São Carlos*, v. 6, 1999.
- SHEEL J.G.P., C. C. Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, p. 183–187, 1969.
- STINGHEN, A. O. *Análise de Flexibilidade e Operação de Processos Químicos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- STINGHEN, A. O. *Estratégias de Otimização de Processos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- TURTON R.; BAILE, R. W. W. S. J. *Analysis syntesis, and design of chemical process*. [S.l.]: NJ: Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, 1998.
- VANDERPLAATS, G. N. Numerical optimization techniques for engineering design. 1999.
- YOUNG, D.; SCHARP, R.; CABEZAS, H. The waste reduction (war) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics. *Waste Management*, v. 20, n. 8, p. 605 – 615, 2000.
- YOUNG, D. M.; CABEZAS, H. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (war) algorithm. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 10, p. 1477 – 1491, 1999.

APÊNDICE A

Tabelas com os dados das correntes usadas
no Fluxograma do COCO.

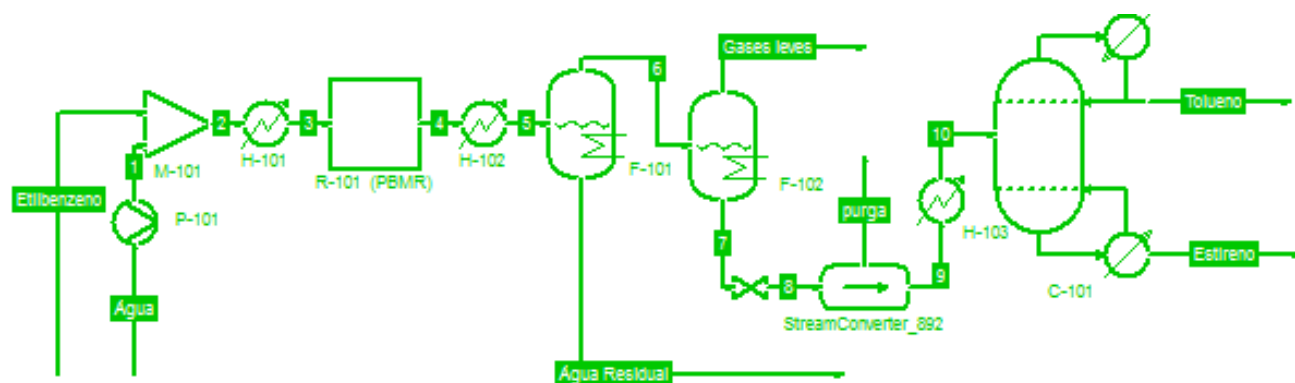
A avaliação dos fluxogramas a seguir foram efetuadas utilizando-se os pontos centrais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos, tanto para o reator PBR quanto o para o PBMR.



Stream	Etilbenzeno	Água	1	2	3	4	5	6	Unit
Pressure	3	3	3	3	1.815	1.815	1.815	1.815	bar
Temperature	409.1	445.5	445.5	406	850	612.8	300	417.3	K
Flow rate	38.36	600	600	638.4	638.4	660.4	660.4	61.37	kmol / h
Mole frac Ethylbenzene	0.8603	0	0	0.0517	0.0517	0.01437	0.01437	0.1546	
Mole frac Styrene	0	0	0	0	0	0.03307	0.03307	0.3558	
Mole frac Hydrogen	0	0	0	0	0	0.03077	0.03077	0.3311	
Mole frac Toluene	0.09634	0	0	0.005789	0.005789	0.00789	0.00789	0.08489	
Mole frac Methane	0	0	0	0	0	0.002293	0.002293	0.02468	
Mole frac Water	0	1	1	0.9399	0.9399	0.9086	0.9086	0.01659	
Mole frac Ethylene	0	0	0	0	0	0.0002426	0.0002426	0.00261	
Mole frac Benzene	0.04336	0	0	0.002605	0.002605	0.002761	0.002761	0.0297	
Mole frac Carbon monoxide	0	0	0	0	0	0	0	0	
Mole frac Dricold	0	0	0	0	0	0	0	0	

Stream	7	8	9	10	Água Residual	Gases leves	purga	Tolueno	Estireno	Unit
Pressure	1.815	0.6	0.6	0.6	1.815	1.815	0.6	0.6	0.6	bar
Temperature	350	349.9	341.4	600	390.9	350	349.9	384.2	400.4	K
Flow rate	36.37	36.37	34.54	34.54	599	25	1.83	16.48	18.06	kmol / h
Mole frac Ethylbenzene	0.2468	0.2468	0.2598	0.2598	4.398e-009	0.02065	0	0.5213	0.02132	
Mole frac Styrene	0.5763	0.5763	0.6069	0.6069	8.873e-008	0.03504	0	0.1993	0.9787	
Mole frac Hydrogen	0.001078	0.001078			1.924e-007	0.8111	0.02142			
Mole frac Toluene	0.1266	0.1266	0.1333	0.1333	6.732e-008	0.02424	0	0.2794	3.988e-014	
Mole frac Methane	0.0002926	0.0002926			4.359e-008	0.06014	0.005815			
Mole frac Water	0.01162	0.01162			1	0.02381	0.2308			
Mole frac Ethylene	0.0001014	0.0001014			7.598e-009	0.006259	0.002014			
Mole frac Benzene	0.03724	0.03724			6.867e-007	0.01874	0.7399			
Mole frac Carbon monoxide	0	0			0	0	0			
Mole frac Dricold	0	0			0	0	0			

Figura A.1: Dados das correntes utilizadas no processo com reator PBR.



Stream	Etilbenzeno	Água	1	2	3	4	5	6	Unit
Pressure	3	3	3	3	1.815	1.815	1.815	1.815	bar
Temperature	409.1	445.5	445.5	406	850	592.6	300	428	K
Flow rate	38.36	600	600	638.4	638.4	646.9	646.9	47.72	kmol / h
Mole frac Ethylbenzene	0.8603	0	0	0.0517	0.0517	0.01405	0.01405	0.1905	
Mole frac Styrene	0	0	0	0	0	0.03498	0.03498	0.4743	
Mole frac Hydrogen	0	0	0	0	0	0.01126	0.01126	0.1527	
Mole frac Toluene	0.09634	0	0	0.005789	0.005789	0.007444	0.007444	0.1009	
Mole frac Methane	0	0	0	0	0	0.001732	0.001732	0.02348	
Mole frac Water	0	1	1	0.9399	0.9399	0.9275	0.9275	0.01659	
Mole frac Ethylene	0	0	0	0	0	0.0002458	0.0002458	0.003333	
Mole frac Benzene	0.04336	0	0	0.002605	0.002605	0.002816	0.002816	0.03818	
Mole frac Carbon monoxide	0	0	0	0	0	0	0	0	
Mole frac Dricold	0	0	0	0	0	0	0	0	

Stream	7	8	9	10	Água Residual	Gases leves	purga	Tolueno	Estireno	Unit
Pressure	1.815	0.6	0.6	0.6	1.815	1.815	0.6	0.6	0.6	bar
Temperature	350	349.9	340.1	600	391.2	350	349.9	384.6	400.5	K
Flow rate	37.97	37.97	35.77	35.77	599.2	9.743	2.2	17.05	18.72	kmol / h
Mole frac Ethylbenzene	0.2344	0.2344	0.2488	0.2488	5.418e-009	0.01962	0	0.5067	0.01392	
Mole frac Styrene	0.5868	0.5868	0.6229	0.6229	1.183e-007	0.03567	0	0.2241	0.9861	
Mole frac Hydrogen	0.0009825	0.0009825			8.876e-008	0.744	0.01696			
Mole frac Toluene	0.1209	0.1209	0.1283	0.1283	8.003e-008	0.02315	0	0.2692	2.663e-014	
Mole frac Methane	0.0005479	0.0005479			4.147e-008	0.1128	0.009457			
Mole frac Water	0.01367	0.01367			1	0.02794	0.236			
Mole frac Ethylene	0.000248	0.000248			9.702e-009	0.01535	0.004281			
Mole frac Benzene	0.04249	0.04249			8.826e-007	0.02138	0.7333			
Mole frac Carbon monoxide	0	0			0	0	0			
Mole frac Dricold	0	0			0	0	0			

Figura A.2: Dados das correntes utilizadas no processo com reator PBMR.

APÊNDICE B

Construção do Fluxograma no *software* COCO

O processo de construção do fluxograma de produção de estireno é apresentado a seguir com os principais passos para a construção do mesmo.

- Página inicial do software COCO: ambiente do COFE.

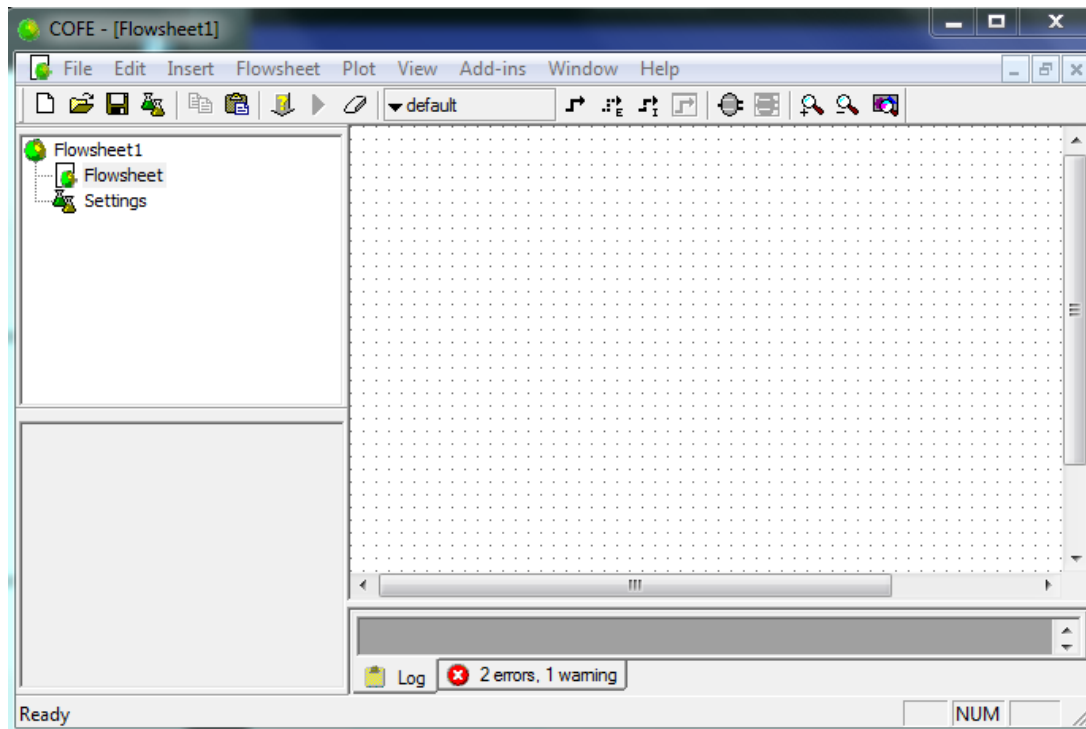


Figura B.1: Página inicial do COFE.

- Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.

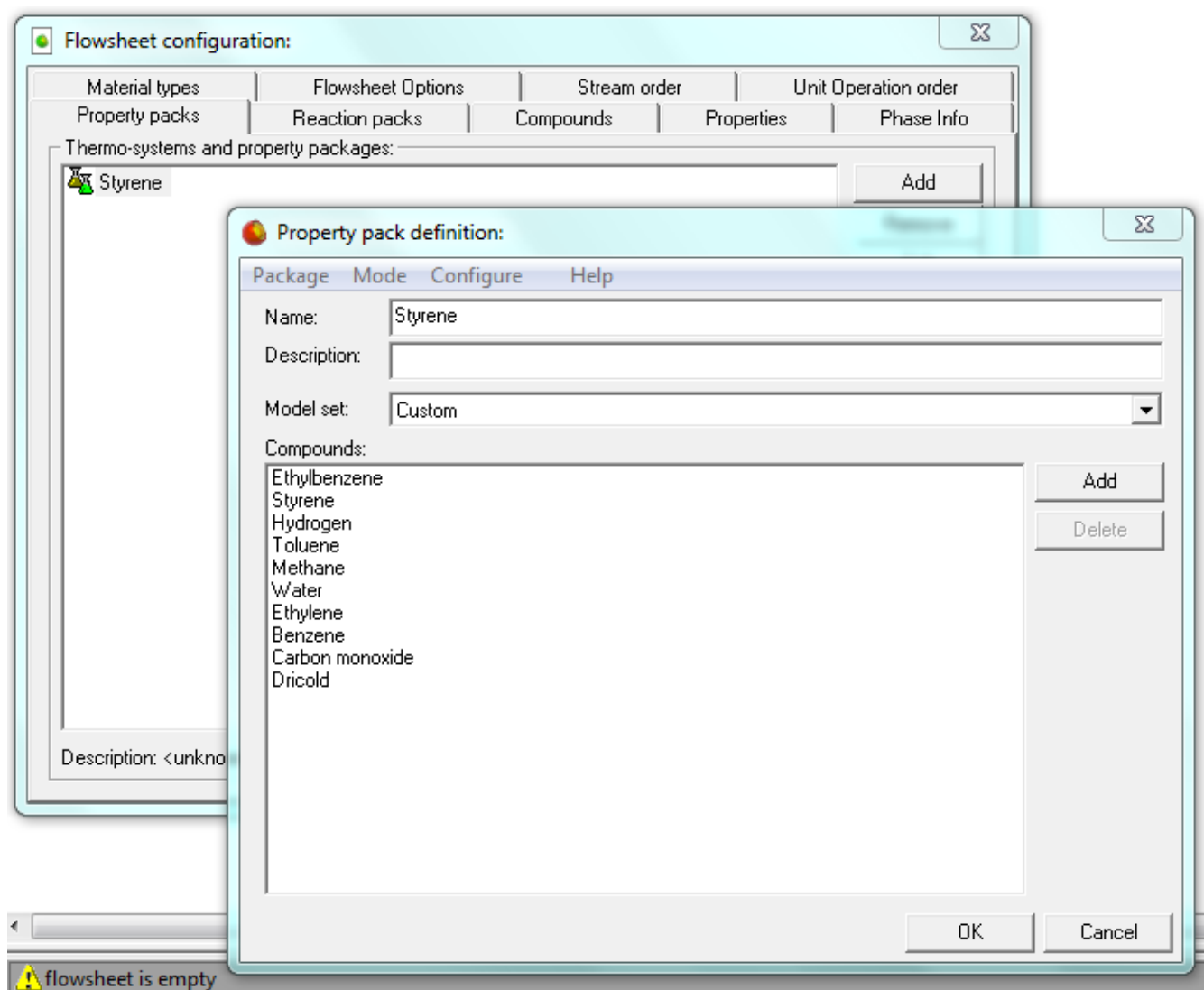


Figura B.2: Pacote de propriedades: Escolhendo os componentes.

- Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.

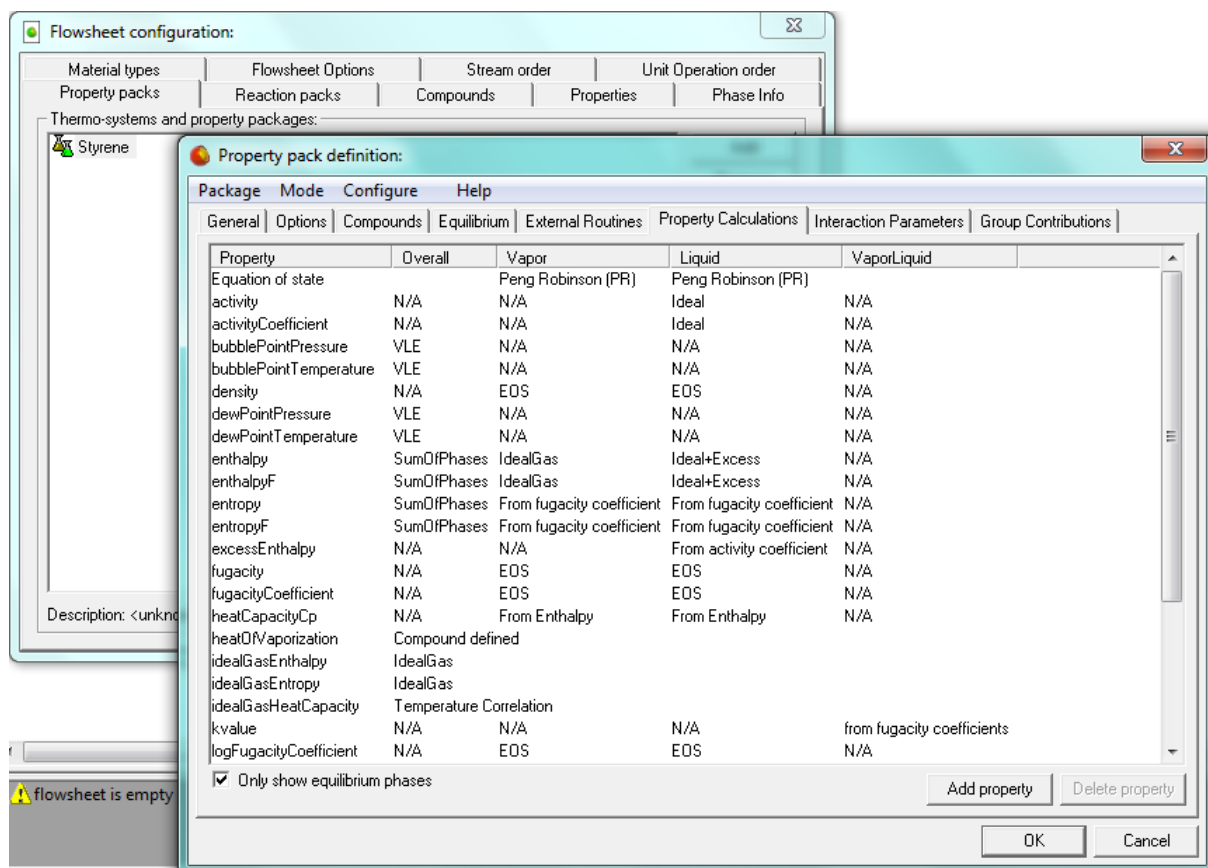


Figura B.3: Pacote de propriedades: Definindo as propriedades termodinâmicas.

- Operações Unitárias disponíveis.

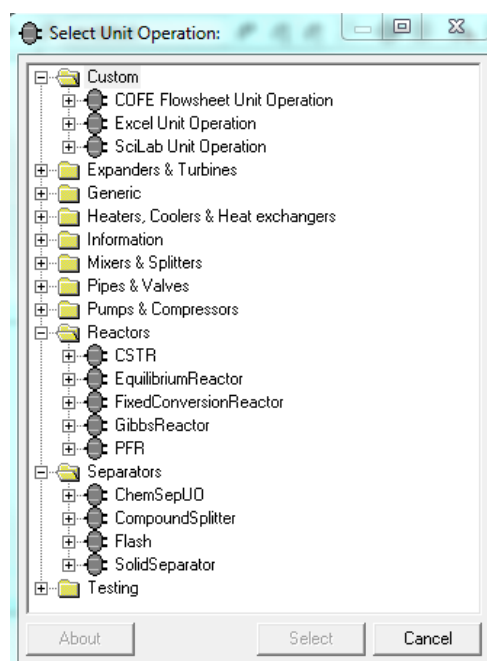


Figura B.4: Operações Unitárias disponíveis.

- Definindo as correntes de alimentação.

name	Etilbenzeno	unit
▶ Stream		
▶ Connections		
▼ Overall		
pressure	1.815	bar
temperature	409.15	K
mole fraction [Ethylbenzene]	0.8603002	
mole fraction [Styrene]	0	
mole fraction [Hydrogen]	0	
mole fraction [Toluene]	0.096344691	
mole fraction [Methane]	0	
mole fraction [Water]	0	
mole fraction [Ethylene]	0	
mole fraction [Benzene]	0.043355111	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Dricold]	0	
flow	38.358703	kmol / h
MW	0.10359943	kg / mol
▶ Compound flows		
▼ Phase Fractions		
molar phaseFraction [Liquid]	1	
▶ Liquid composition		
▶ Overall properties		
▶ Liquid properties		

Figura B.5: Definindo as correntes de alimentação.

- Inserindo um aquecedor.

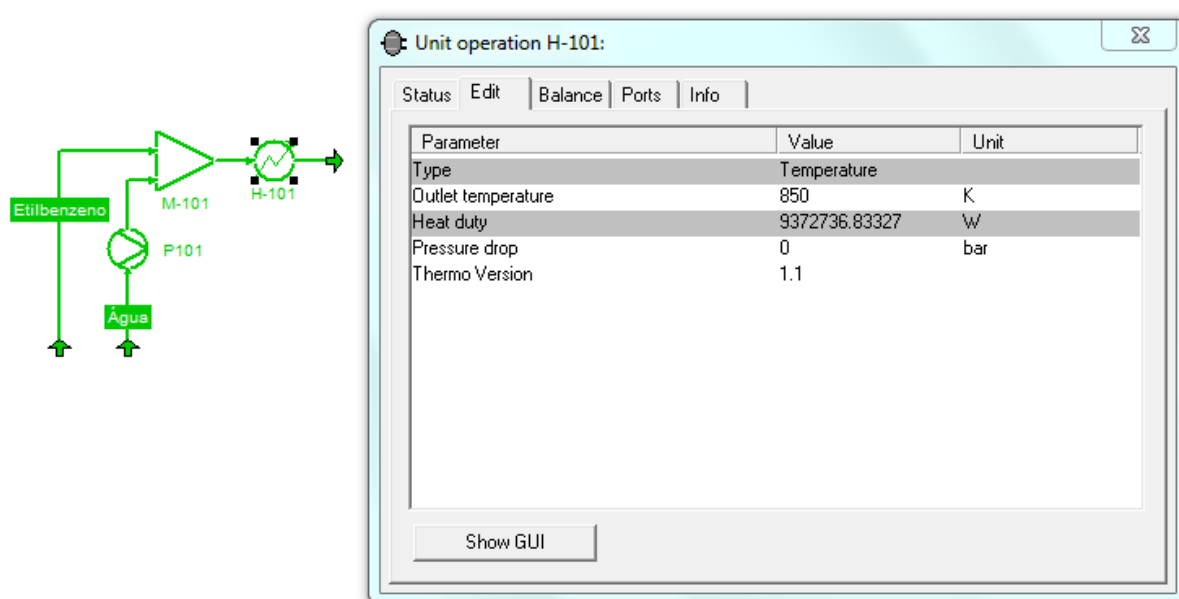


Figura B.6: Inserindo um aquecedor.

- Inserindo o reator PBR.

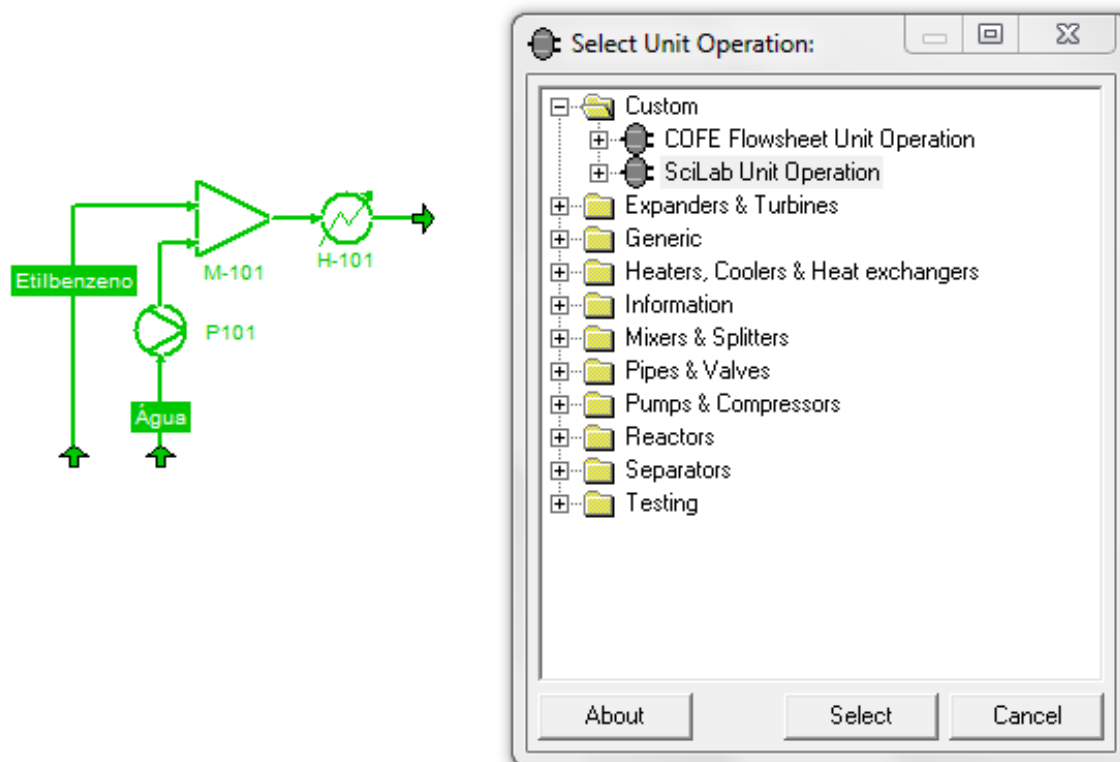


Figura B.7: Inserindo o reator PBR.

- Configurando o reator PBR.

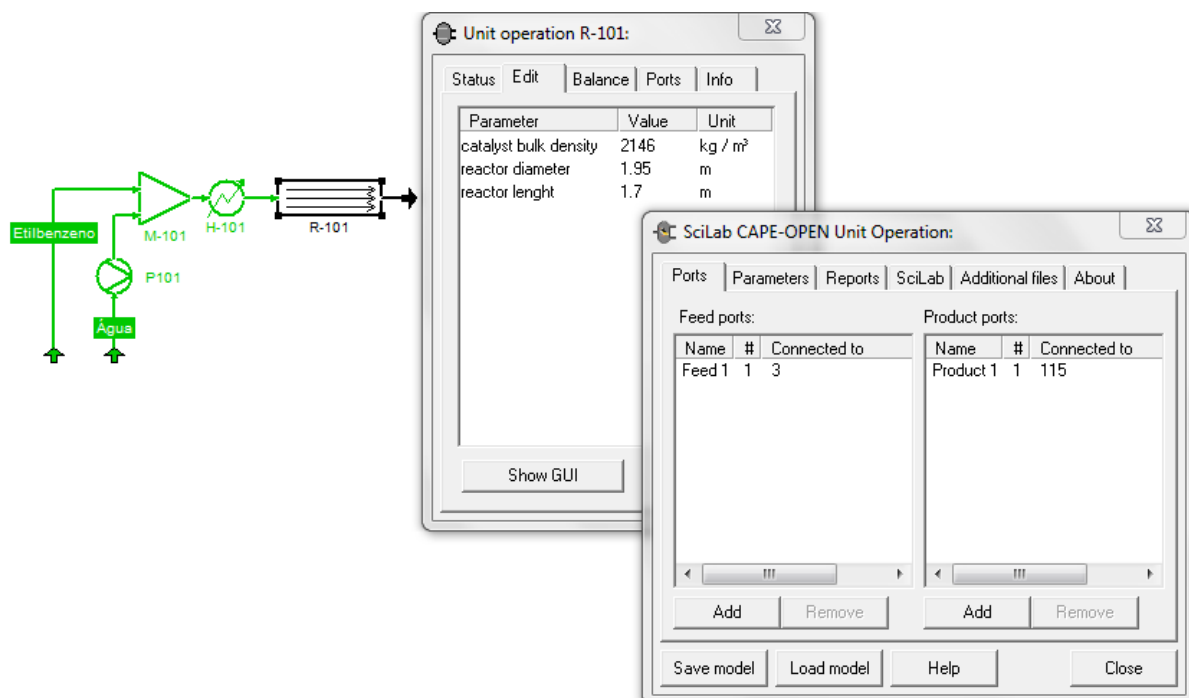


Figura B.8: Configurando o reator PBR.

- Inserindo o código em Scilab do reator PBR.

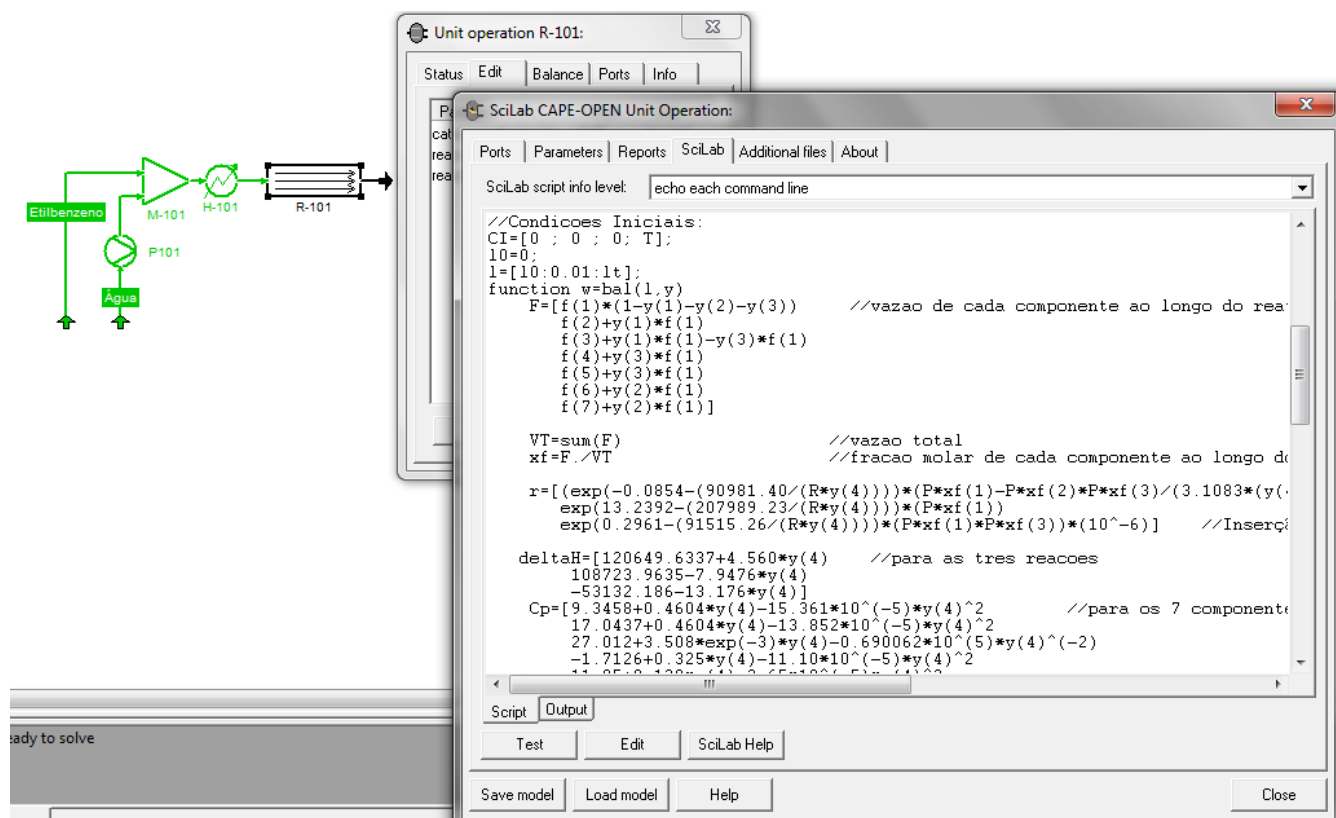


Figura B.9: Inserindo o código em Scilab do reator PBR.

- Configurando o separador FLASH.

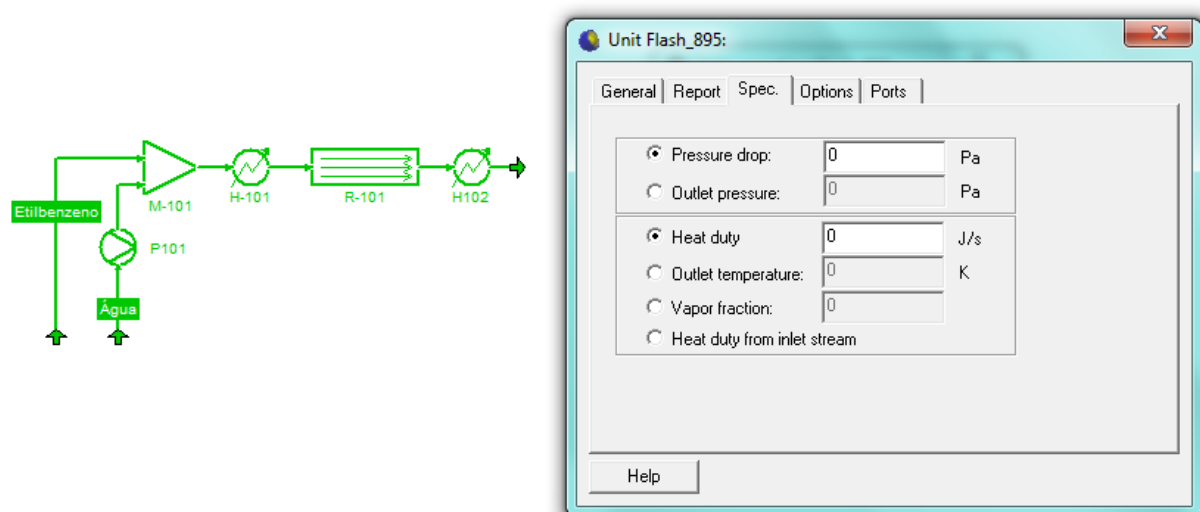


Figura B.10: Configurando o separador FLASH.

- Configurando a coluna de destilação.

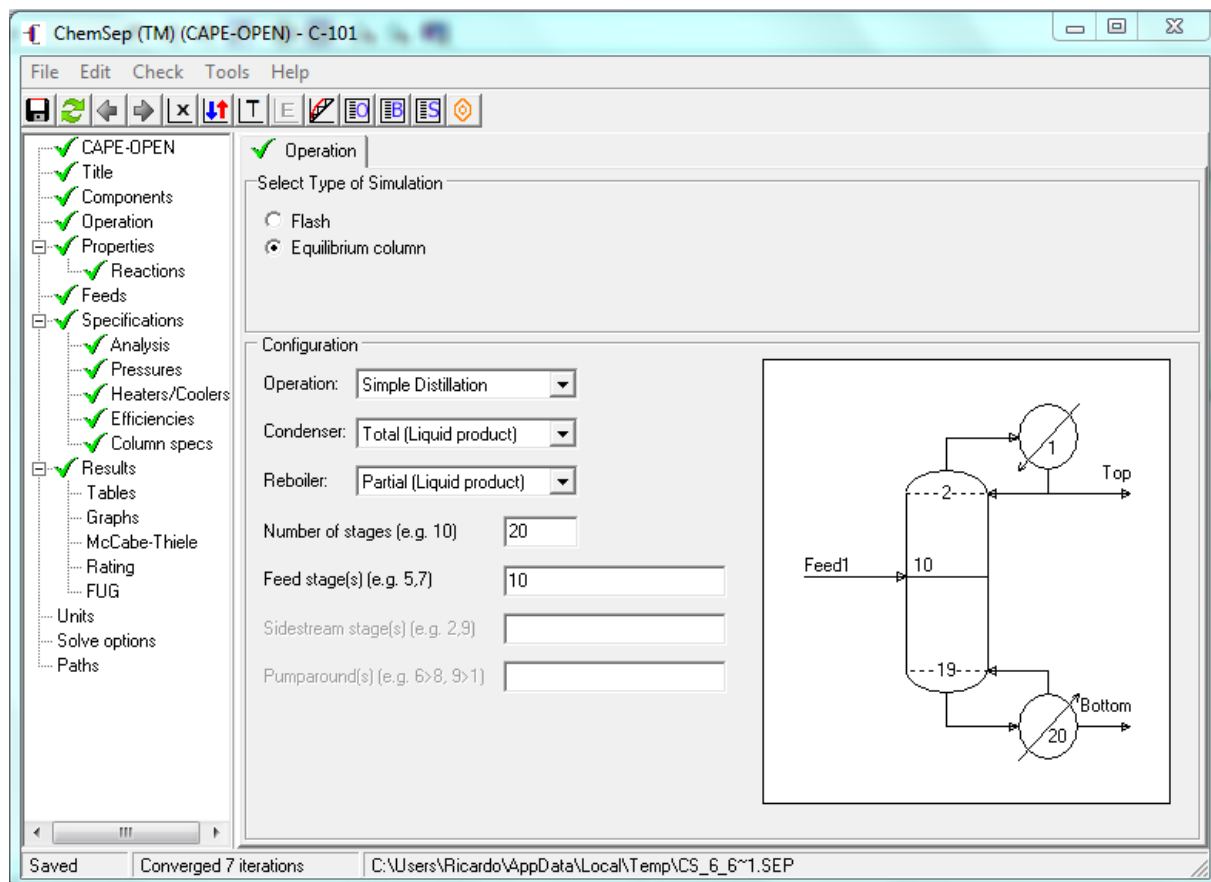


Figura B.11: Configurando a coluna de destilação.

- Especificações da coluna de destilação.

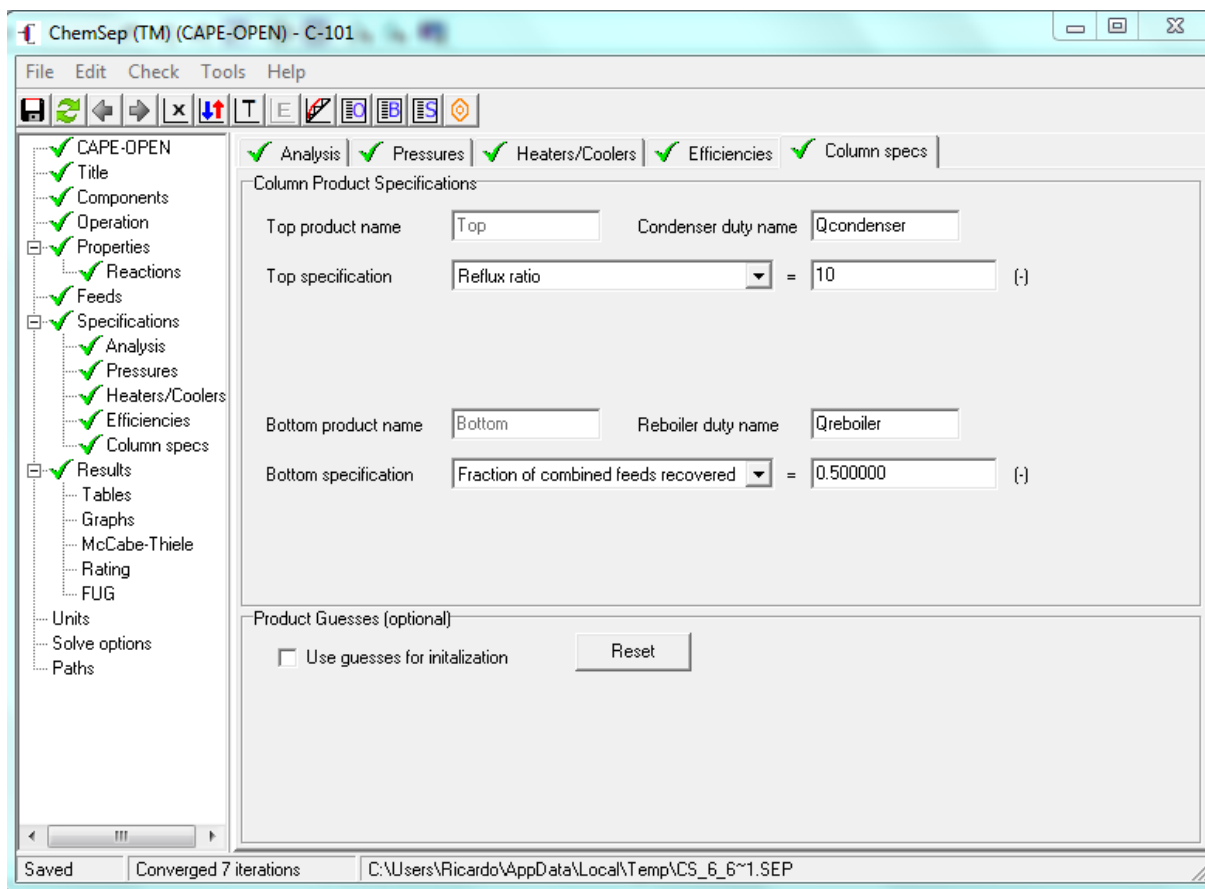


Figura B.12: Especificações da coluna de destilação.

- Fluxograma final.

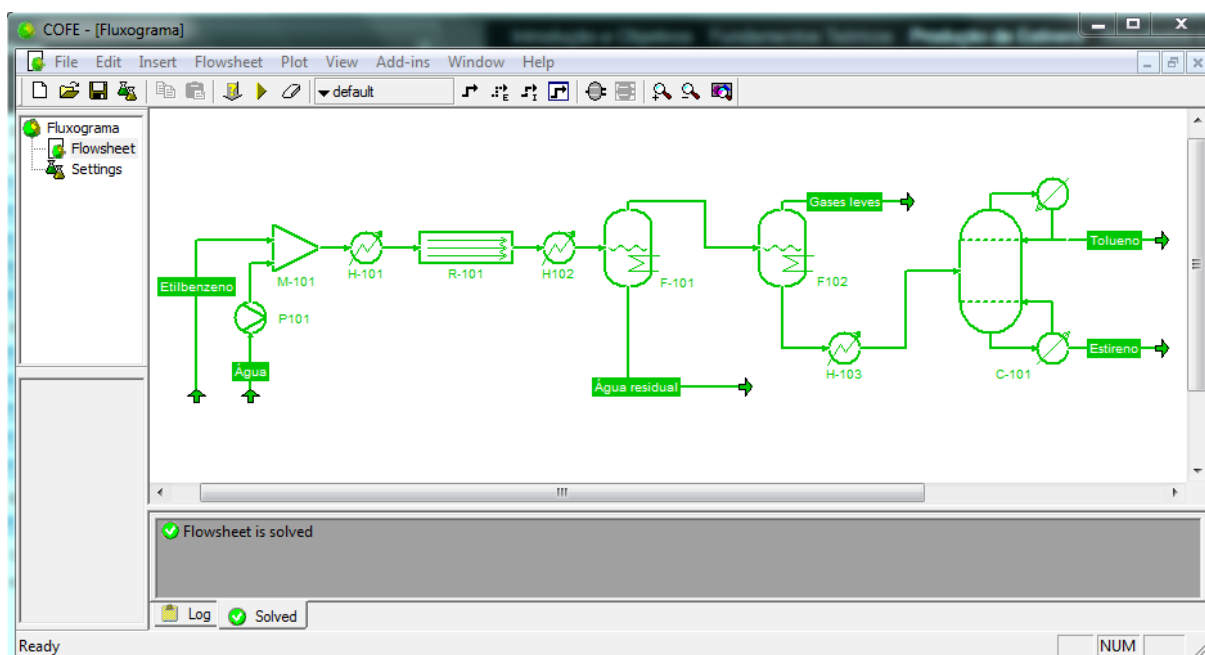


Figura B.13: Fluxograma final.

APÊNDICE C

Código *Scilab* para o reator PBR e PBMR
usado no COCO.

Reator PBR:

```
x = getFeedProp(1,"fraction")
P = getFeedProp(1,"pressure")
T = getFeedProp(1,"temperature")
f = getFeedProp(1,"flow")
rhob = getParameter('catalystbulkdensity')
D = getParameter('reactordiameter')
lt = getParameter('reactorlenght')
CI = [0; 0; 0; T];
l0 = 0;
l = [l0 : 0.01 : lt];
functionw = bal(l,y)
F = [f(1) * (1 - y(1) - y(2) - y(3))
f(2) + y(1) * f(1)
f(3) + y(1) * f(1) - y(3) * f(1)
f(4) + y(3) * f(1)
f(5) + y(3) * f(1)
f(6) + y(2) * f(1)
f(7) + y(2) * f(1)]
```

```
VT = sum(F)
xf = F./VT
r = [(exp(-0.0854 - (90981.40/(R * y(4)))) * (P * xf(1) - P * xf(2) * P * xf(3)/(3.1083 *
(y(4)^2) - 4801.6 * y(4) + 2000000)))
exp(13.2392 - (207989.23/(R * y(4)))) * (P * xf(1))
exp(0.2961 - (91515.26/(R * y(4)))) * (P * xf(1) * P * xf(3)) * (10^-6)]
deltaH = [120649.6337 + 4.560 * y(4)
108723.9635 - 7.9476 * y(4)
- 53132.186 - 13.176 * y(4)]
Cp = [9.3458 + 0.4604 * y(4) - 15.361 * 10^(-5) * y(4)^2
17.0437 + 0.4604 * y(4) - 13.852 * 10^(-5) * y(4)^2
27.012 + 3.508 * exp(-3) * y(4) - 0.690062 * 10^5 * y(4)^(-2)
- 1.7126 + 0.325 * y(4) - 11.10 * 10^(-5) * y(4)^2
11.85 + 0.120 * y(4) - 3.65 * 10^(-5) * y(4)^2
2.41 + 0.392 * y(4) - 13.10 * 10^(-5) * y(4)^2
14.16 + 0.076 * y(4) - 1.80 * 10^(-5) * y(4)^2]
w(1) = (rhob * At/f(1)) * r(1)
w(2) = (rhob * At/f(1)) * r(2)
w(3) = (rhob * At/f(1)) * r(3)
w(4) = [(At * rhob * (sum((-deltaH) .* r)))/(sum(F * Cp))]
h = ode(CI, l0, l, bal)
g1 = h(1, :)
g2 = h(2, :)
g3 = h(3, :)
g4 = h(4, :)
Prod = [f(1) * (1 - g1 - g2 - g3)
f(2) + g1 * f(1)
f(3) + g1 * f(1) - g3 * f(1)
f(4) + g3 * f(1)
f(5) + g3 * f(1)
f(6) + g2 * f(1)
f(7) + g2 * f(1)]
Prod = Prod(:, 171)
v = finicial
Prod = [Prod(1)
Prod(2)
Prod(3)
Prod(4)
Prod(5)]
```

```

v(6)
Prod(6)
Prod(7)
v(9)
v(10)]
Fst = Prod(2)
Sst = (Prod(2) - v(2))/(v(1) - Prod(1))
Yst = (Prod(2) - v(2))/v(1)
Ceb = (v(1) - Prod(1))/v(1)
Prod = Prod/3.6
f2 = sum(Prod)
x2 = Prod/f2
Tempout = g4(171)
Pressureout = P
setProduct(1, f2, x2, 'temperature', Tempout, 'pressure', Pressureout)

```

Reator PBMR:

```

x = getFeedProp(1, "fraction")
P = getFeedProp(1, "pressure")
T = getFeedProp(1, "temperature")
f = getFeedProp(1, "flow")
rhob = getParameter('catalystbulkdensity')
D = getParameter('reactordiameter')
lt = getParameter('reactorlenght')
delta = getParameter('thicknessofmembrane')
Po = getParameter('pressureofpermeationside')
Inertflow = getParameter('Inertflow')
CI = [0; 0; 0; T];
l0 = 0;
l = [l0 : 0.01 : lt];
functionw = bal(l, y)
F = [f(1) * (1 - y(1) - y(2) - y(3))
f(2) + y(1) * f(1)
f(3) + y(1) * f(1) - y(3) * f(1)
f(4) + y(3) * f(1)
f(5) + y(3) * f(1)
f(6) + y(2) * f(1)
f(7) + y(2) * f(1)]

```

```
VT = sum(F)
xf = F./VT
r = [(exp(-0.0854 - (90981.40/(R * y(4)))) * (P * xf(1) - P * xf(2) * P * xf(3)/(3.1083 *
(y(4)^2) - 4801.6 * y(4) + 2000000)))
exp(13.2392 - (207989.23/(R * y(4)))) * (P * xf(1))
exp(0.2961 - (91515.26/(R * y(4)))) * (P * xf(1) * P * xf(3)) * (10^-6)]
deltaH = [120649.6337 + 4.560 * y(4)
108723.9635 - 7.9476 * y(4)
- 53132.186 - 13.176 * y(4)]
Cp = [9.3458 + 0.4604 * y(4) - 15.361 * 10^(-5) * y(4)^2
17.0437 + 0.4604 * y(4) - 13.852 * 10^(-5) * y(4)^2
27.012 + 3.508 * exp(-3) * y(4) - 0.690062 * 10^5 * y(4)^(-2)
- 1.7126 + 0.325 * y(4) - 11.10 * 10^(-5) * y(4)^2
11.85 + 0.120 * y(4) - 3.65 * 10^(-5) * y(4)^2
2.41 + 0.392 * y(4) - 13.10 * 10^(-5) * y(4)^2
14.16 + 0.076 * y(4) - 1.80 * 10^(-5) * y(4)^2]
z = y(5)/(y(5) + Inertflow)
beta = ((2.19 * (10^-5)) * exp(-29730/(R * y(4))))
J = ((beta/delta) * (sqrt(xf(3) * P) - sqrt(z * Po))) * 3.6
Am = 2 * %pi * (D/2) * lt
w(1) = (rhob * At/f(1)) * r(1)
w(2) = (rhob * At/f(1)) * r(2)
w(3) = (rhob * At/f(1)) * r(3)
w(4) = [(At * rhob * (sum((-deltaH). * r)))/(sum(F. * Cp))]
w(5) = ((J * Am)/lt)
h = ode(CI, l0, l, bal)
g1 = h(1, :)
g2 = h(2, :)
g3 = h(3, :)
g4 = h(4, :)
g5 = h(5, :)
Prod = [f(1) * (1 - g1 - g2 - g3)
f(2) + g1 * f(1)
f(3) + g1 * f(1) - g3 * f(1) - g5
f(4) + g3 * f(1)
f(5) + g3 * f(1)
f(6) + g2 * f(1)
f(7) + g2 * f(1)];
Prod = Prod(:, 171)
```

```

v = finicial
Prod = [Prod(1)
Prod(2)
Prod(3)
Prod(4)
Prod(5)
v(6)
Prod(6)
Prod(7)
v(9)
v(10)]
Fst = Prod(2)
Sst = (Prod(2) - v(2))/(v(1) - Prod(1))
Yst = (Prod(2) - v(2))/v(1)
Ceb = (v(1) - Prod(1))/v(1)
Prod = Prod/3.6
f2 = sum(Prod)
x2 = Prod/f2
Tempout = g4(171)
Pressureout = P
setProduct(1, f2, x2, 'temperature', Tempout, 'pressure', Pressureout)

```

APÊNDICE D

Reator PBR

Tabela D.1: Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis codificadas) (PBR)

Corrida	N	R _D	P	SOR	F _{EB0}	T _{EB}	P _{est}
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10,54
2	-1	-1	-1	-1	1	1	16,22
3	-1	-1	-1	1	-1	1	12,73
4	-1	-1	-1	1	1	-1	13,00
5	-1	-1	1	-1	-1	1	12,21
6	-1	-1	1	-1	1	-1	14,15
7	-1	-1	1	1	-1	-1	11,43
8	-1	-1	1	1	1	1	15,85
9	-1	1	-1	-1	-1	1	16,52
10	-1	1	-1	-1	1	-1	15,08
11	-1	1	-1	1	-1	-1	12,21
12	-1	1	-1	1	1	1	21,28
13	-1	1	1	-1	-1	-1	13,31
14	-1	1	1	-1	1	1	18,77
15	-1	1	1	1	-1	1	13,83
16	-1	1	1	1	1	-1	16,50
17	1	-1	-1	-1	-1	1	12,90
18	1	-1	-1	-1	1	-1	14,60
19	1	-1	-1	1	-1	-1	11,79
20	1	-1	-1	1	1	1	16,43
21	1	-1	1	-1	-1	-1	12,73
22	1	-1	1	-1	1	1	16,13
23	1	-1	1	1	-1	1	12,40
24	1	-1	1	1	1	-1	15,82
25	1	1	-1	-1	-1	-1	13,05
26	1	1	-1	-1	1	1	22,30
27	1	1	-1	1	-1	1	17,45
28	1	1	-1	1	1	-1	16,20
29	1	1	1	-1	-1	1	13,88
30	1	1	1	-1	1	-1	17,69
31	1	1	1	1	-1	-1	14,19
32	1	1	1	1	1	1	18,89
33	-1,78	0	0	0	0	0	16,51
34	1,78	0	0	0	0	0	18,66
35	0	-1,78	0	0	0	0	11,75
36	0	1,78	0	0	0	0	20,00
37	0	0	-1,78	0	0	0	16,90
38	0	0	1,78	0	0	0	18,03
39	0	0	0	-1,78	0	0	18,25
40	0	0	0	1,78	0	0	18,25
41	0	0	0	0	-1,78	0	14,42
42	0	0	0	0	1,78	0	22,00
43	0	0	0	0	0	-1,78	10,31
44	0	0	0	0	0	1,78	13,75
45	0	0	0	0	0	0	18,25
46	0	0	0	0	0	0	18,25

Tabela D.2: Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis reais) (PBR)

Corrida	N	R_D	P	SOR	F_{EB_0}	T_{EB}	P_{est}
1	31	7,2	1,44	9,86	28,52	765,9	10,54
2	31	7,2	1,44	9,86	37,48	934,1	16,22
3	31	7,2	1,44	17,14	28,52	934,1	12,73
4	31	7,2	1,44	17,14	37,48	765,9	13,00
5	31	7,2	2,56	9,86	28,52	934,1	12,21
6	31	7,2	2,56	9,86	37,48	765,9	14,15
7	31	7,2	2,56	17,14	28,52	765,9	11,43
8	31	7,2	2,56	17,14	37,48	934,1	15,85
9	31	12,8	1,44	9,86	28,52	934,1	16,52
10	31	12,8	1,44	9,86	37,48	765,9	15,08
11	31	12,8	1,44	17,14	28,52	765,9	12,21
12	31	12,8	1,44	17,14	37,48	934,1	21,28
13	31	12,8	2,56	9,86	28,52	765,9	13,31
14	31	12,8	2,56	9,86	37,48	934,1	18,77
15	31	12,8	2,56	17,14	28,52	934,1	13,83
16	31	12,8	2,56	17,14	37,48	765,9	16,50
17	59	7,2	1,44	9,86	28,52	934,1	12,90
18	59	7,2	1,44	9,86	37,48	765,9	14,60
19	59	7,2	1,44	17,14	28,52	765,9	11,79
20	59	7,2	1,44	17,14	37,48	934,1	16,43
21	59	7,2	2,56	9,86	28,52	765,9	12,73
22	59	7,2	2,56	9,86	37,48	934,1	16,13
23	59	7,2	2,56	17,14	28,52	934,1	12,40
24	59	7,2	2,56	17,14	37,48	765,9	15,82
25	59	12,8	1,44	9,86	28,52	765,9	13,05
26	59	12,8	1,44	9,86	37,48	934,1	22,30
27	59	12,8	1,44	17,14	28,52	934,1	17,45
28	59	12,8	1,44	17,14	37,48	765,9	16,20
29	59	12,8	2,56	9,86	28,52	934,1	13,88
30	59	12,8	2,56	9,86	37,48	765,9	17,69
31	59	12,8	2,56	17,14	28,52	765,9	14,19
32	59	12,8	2,56	17,14	37,48	934,1	18,89
33	20,02	10	2,00	13,5	33	850	16,51
34	69,98	10	2,00	13,5	33	850	18,66
35	45	5	2,00	13,5	33	850	11,75
36	45	15	2,00	13,5	33	850	20,00
37	45	10	1,00	13,5	33	850	16,90
38	45	10	3,00	13,5	33	850	18,03
39	45	10	2,00	7,01	33	850	18,25
40	45	10	2,00	19,99	33	850	18,25
41	45	10	2,00	13,5	25,01	850	14,42
42	45	10	2,00	13,5	40,99	850	22,00
43	45	10	2,00	13,5	33	700	10,31
44	45	10	2,00	13,5	33	1000	13,75
45	45	10	2,00	13,5	33	850	18,25
46	45	10	2,00	13,5	33	850	18,25

Tabela D.3: Coeficientes de Regressão incluindo as variáveis não significativas (PBR)

Fatores	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	18,30	0,39
<i>TEB(Q)</i>	-1,97	0,18
(5) <i>FEB0(L)</i>	1,86	0,13
(2) <i>Rd(L)</i>	1,48	0,13
(6) <i>TEB(L)</i>	1,09	0,13
<i>Rd(Q)</i>	-0,77	0,18
<i>3Lby6L</i>	-0,73	0,15
(1) <i>N(L)</i>	0,43	0,13
<i>2Lby6L</i>	0,43	0,15
<i>5Lby6L</i>	0,32	0,15
<i>2Lby3L</i>	-0,30	0,15
<i>P(Q)</i>	-0,27	0,18
<i>N(Q)</i>	-0,23	0,18
<i>1Lby6L</i>	-0,22	0,15
<i>2Lby5L</i>	0,21	0,15
(3) <i>P(L)</i>	-0,07	0,13
<i>3Lby5L</i>	0,06	0,15
<i>4Lby5L</i>	-0,06	0,15
<i>1Lby5L</i>	0,05	0,15
<i>1Lby3L</i>	-0,05	0,15
<i>FEB0(Q)</i>	-0,03	0,18
<i>SOR(Q)</i>	-0,02	0,18
<i>1Lby2L</i>	-0,02	0,15
<i>3Lby4L</i>	0,01	0,15
<i>1Lby4L</i>	0,00	0,15
(4) <i>SOR(L)</i>	0,00	0,13
<i>4Lby6L</i>	0,00	0,15
<i>2Lby4L</i>	0,00	0,15

APÊNDICE E

Reator PBMR

Tabela E.1: Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis codificadas) (PBMR)

Corrida	N	R _D	P	SOR	F _{EB0}	T _{EB}	P _{est}
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10,54
2	-1	-1	-1	-1	1	1	16,81
3	-1	-1	-1	1	-1	1	13,25
4	-1	-1	-1	1	1	-1	13,03
5	-1	-1	1	-1	-1	1	13,42
6	-1	-1	1	-1	1	-1	14,11
7	-1	-1	1	1	-1	-1	11,35
8	-1	-1	1	1	1	1	17,11
9	-1	1	-1	-1	-1	1	17,92
10	-1	1	-1	-1	1	-1	15,17
11	-1	1	-1	1	-1	-1	12,26
12	-1	1	-1	1	1	1	22,70
13	-1	1	1	-1	-1	-1	13,31
14	-1	1	1	-1	1	1	23,08
15	-1	1	1	1	-1	1	18,13
16	-1	1	1	1	1	-1	16,54
17	1	-1	-1	-1	-1	1	13,31
18	1	-1	-1	-1	1	-1	14,67
19	1	-1	-1	1	-1	-1	11,81
20	1	-1	-1	1	1	1	16,90
21	1	-1	1	-1	-1	-1	12,66
22	1	-1	1	-1	1	1	17,18
23	1	-1	1	1	-1	1	13,46
24	1	-1	1	1	1	-1	15,80
25	1	1	-1	-1	-1	-1	13,18
26	1	1	-1	-1	1	1	23,00
27	1	1	-1	1	-1	1	18,08
28	1	1	-1	1	1	-1	16,37
29	1	1	1	-1	-1	1	18,25
30	1	1	1	-1	1	-1	17,83
31	1	1	1	1	-1	-1	14,30
32	1	1	1	1	1	1	23,30
33	-1,78	0	0	0	0	0	16,95
34	1,78	0	0	0	0	0	18,76
35	0	-1,78	0	0	0	0	11,80
36	0	1,78	0	0	0	0	20,88
37	0	0	-1,78	0	0	0	17,43
38	0	0	1,78	0	0	0	18,83
39	0	0	0	-1,78	0	0	18,47
40	0	0	0	1,78	0	0	18,56
41	0	0	0	0	-1,78	0	14,62
42	0	0	0	0	1,78	0	22,41
43	0	0	0	0	0	-1,78	12,14
44	0	0	0	0	0	1,78	20,87
45	0	0	0	0	0	0	22,41
46	0	0	0	0	0	0	22,41

Tabela E.2: Planejamento Composto Central para a produção de estireno (variáveis reais) (PBMR)

Corrida	N	R_D	P	SOR	F_{EB_0}	T_{EB}	P_{est}
1	31	7,2	1,44	9,86	28,52	765,9	10,54
2	31	7,2	1,44	9,86	37,48	934,1	16,81
3	31	7,2	1,44	17,14	28,52	934,1	13,25
4	31	7,2	1,44	17,14	37,48	765,9	13,03
5	31	7,2	2,56	9,86	28,52	934,1	13,42
6	31	7,2	2,56	9,86	37,48	765,9	14,11
7	31	7,2	2,56	17,14	28,52	765,9	11,35
8	31	7,2	2,56	17,14	37,48	934,1	17,11
9	31	12,8	1,44	9,86	28,52	934,1	17,92
10	31	12,8	1,44	9,86	37,48	765,9	15,17
11	31	12,8	1,44	17,14	28,52	765,9	12,26
12	31	12,8	1,44	17,14	37,48	934,1	22,70
13	31	12,8	2,56	9,86	28,52	765,9	13,31
14	31	12,8	2,56	9,86	37,48	934,1	23,08
15	31	12,8	2,56	17,14	28,52	934,1	18,13
16	31	12,8	2,56	17,14	37,48	765,9	16,54
17	59	7,2	1,44	9,86	28,52	934,1	13,31
18	59	7,2	1,44	9,86	37,48	765,9	14,67
19	59	7,2	1,44	17,14	28,52	765,9	11,81
20	59	7,2	1,44	17,14	37,48	934,1	16,90
21	59	7,2	2,56	9,86	28,52	765,9	12,66
22	59	7,2	2,56	9,86	37,48	934,1	17,18
23	59	7,2	2,56	17,14	28,52	934,1	13,46
24	59	7,2	2,56	17,14	37,48	765,9	15,80
25	59	12,8	1,44	9,86	28,52	765,9	13,18
26	59	12,8	1,44	9,86	37,48	934,1	23,00
27	59	12,8	1,44	17,14	28,52	934,1	18,08
28	59	12,8	1,44	17,14	37,48	765,9	16,37
29	59	12,8	2,56	9,86	28,52	934,1	18,25
30	59	12,8	2,56	9,86	37,48	765,9	17,83
31	59	12,8	2,56	17,14	28,52	765,9	14,30
32	59	12,8	2,56	17,14	37,48	934,1	23,30
33	20,02	10	2	13,5	33	850	16,95
34	69,98	10	2	13,5	33	850	18,76
35	45	5	2	13,5	33	850	11,80
36	45	15	2	13,5	33	850	20,88
37	45	10	1	13,5	33	850	17,43
38	45	10	3	13,5	33	850	18,83
39	45	10	2	7,01	33	850	18,47
40	45	10	2	19,99	33	850	18,56
41	45	10	2	13,5	25,01	850	14,62
42	45	10	2	13,5	40,99	850	22,41
43	45	10	2	13,5	33	700	12,14
44	45	10	2	13,5	33	1000	20,87
45	45	10	2	13,5	33	850	22,41
46	45	10	2	13,5	33	850	22,41

Tabela E.3: Coeficientes de Regressão incluindo as variáveis não significativas (PBMR)

Fatores	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	20,89	0,42
(6) <i>TEB(L)</i>	2,05	0,14
(2) <i>Rd(L)</i>	1,93	0,14
(5) <i>FEB0(L)</i>	1,88	0,14
<i>Rd(Q)</i>	-1,26	0,20
<i>TEB(Q)</i>	-1,21	0,20
<i>2Lby6L</i>	0,88	0,16
<i>N(Q)</i>	-0,78	0,20
<i>P(Q)</i>	-0,70	0,20
<i>SOR(Q)</i>	-0,58	0,20
<i>FEB0(Q)</i>	-0,58	0,20
(1) <i>N(L)</i>	0,38	0,14
(3) <i>P(L)</i>	0,35	0,14
<i>5Lby6L</i>	0,32	0,16
<i>1Lby6L</i>	-0,29	0,16
<i>3Lby6L</i>	-0,22	0,16
<i>2Lby5L</i>	0,21	0,16
<i>3Lby5L</i>	0,06	0,16
<i>1Lby5L</i>	0,05	0,16
<i>2Lby3L</i>	0,04	0,16
<i>1Lby2L</i>	-0,03	0,16
<i>3Lby4L</i>	0,01	0,16
<i>4Lby5L</i>	0,00	0,16
(4) <i>SOR(L)</i>	0,00	0,14
<i>1Lby3L</i>	0,00	0,16
<i>2Lby4L</i>	0,00	0,16
<i>1Lby4L</i>	0,00	0,16
<i>4Lby6L</i>	0,00	0,16