

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de um Analisador Virtual
para uma Planta de Polietileno de Alta
Densidade**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tiago Mohr

Porto Alegre

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de um Analisador Virtual
para uma Planta de Polietileno de Alta
Densidade**

Tiago Mohr

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Porto Alegre

2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Desenvolvimento de um Analisador Virtual para uma Planta de Polietileno de Alta Densidade*, elaborada por Tiago Mohr, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo - DEQUI / UFRGS

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo - UFSC

Prof. Dr. Walter Fetter Lages - DELET / UFRGS

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, pelo apoio e pela importância que sempre deram à minha educação.

Aos meus Orientadores, Jorge e Argimiro, pela ótima orientação, conselhos e paciência.

Aos colegas da Ipiranga Petroquímica, pelo apoio, convivência, e por acreditarem em meu trabalho

À Ana, pela profunda compreensão, amor, e companheirismo.

Resumo

Em plantas de polimerização, uma das principais propriedades relacionadas à qualidade do produto é o índice de fluidez, ou MI. Esta propriedade é geralmente medida em laboratório, em intervalos de algumas horas. Por outro lado, as variáveis de processo estão disponíveis continuamente e são controladas com o objetivo de atingir as propriedades desejadas do produto. O desenvolvimento de um analisador virtual, que permita a estimação do MI de forma contínua, com base nestas variáveis medidas, pode levar a um melhor controle da qualidade do produto final. Este trabalho desenvolve um analisador virtual de MI para uma planta de polietileno de alta densidade (PEAD).

Existem vários tipos de modelos que podem ser utilizados na implementação de um analisador virtual, assim como várias formas de correção *on-line* das suas estimativas. Este trabalho direciona especial atenção aos modelos semi-empíricos, e ao uso de um filtro de Kalman estendido (EKF) na correção das estimativas e dos parâmetros do modelo.

O objeto de estudo desse trabalho foi um conjunto de produtos, cuja produção é realizada em dois reatores em série. Foram usados 21 conjuntos de dados representando diferentes períodos de operação da planta. Estes conjuntos de dados continham as principais variáveis de planta e os resultados de MI medidos em laboratório. A partir destes dados, foram estimados os parâmetros do modelo para cada reator. Também foi proposta e testada uma metodologia para a sintonia dos parâmetros do EKF.

De posse dos modelos, do filtro e de seus respectivos parâmetros, foram gerados os resultados do analisador.

Abstract

In polymerization plants, one of the main properties related to the final product quality is the melt index (MI). This property is generally measured at laboratory, with large sampling times. In the other hand, process variables are usually continuously available, being controlled in order to attain the desired final product properties. The development of a virtual analyzer to continuously estimate de product MI, based on the available process variables, can lead to a better control of the final product quality. In this work a MI virtual analyzer to a high density polyethylene (HDPE) plant is developed.

Many kinds of models may be used to develop a virtual analyzer, and also there are many ways of on-line model correction. This work is focused on semi-empirical models and uses an extended Kalman filter (EKF) for output and parameters correction.

This study was done for a set of products, produced in a plant running two reactors in series. The data was divided in 21 sets, representing different plant operation periods. These sets contain the main process variables and the MI measurements from laboratory. Based on these datasets, the model parameters were estimated for each reactor. A methodology for tuning the EKF parameters was also proposed and tested.

Based on the models, filter, and their parameters, the virtual analyzer results were generated.

Sumário

Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Objetivos e escopo do trabalho	3
1.2 Estrutura da dissertação.....	4
Capítulo 2. Descrição da unidade.....	7
2.1 A unidade de produção de PEAD	7
2.1.1 Fabricação do catalisador.....	7
2.1.2 Reação	8
2.1.3 Separação e secagem.....	11
2.1.4 Silos intermediários, aditivação e homogeneização.....	12
2.1.5 Extrusão	13
2.2 O processo e seus produtos	14
Capítulo 3. Analisadores virtuais e estimação de propriedades	17
3.1 Tipos de modelos	19
3.1.1 PLS.....	19
3.1.2 Redes Neurais	22
3.2 Filtros de Kalman.....	22
3.2.1 Filtro de Kalman com equacionamento discreto-discreto.....	24
3.2.2 Filtro estendido de Kalman com equacionamento contínuo-discreto.....	25
Capítulo 4. Modelagem do processo e implementação do analisador	27
4.1 Modelo Simplificado.....	27
4.1.1 Descrição.....	27
4.1.2 Aquisição dos dados e definição dos conjuntos.....	32
4.1.3 Estimação dos parâmetros e resultados do modelo simplificado.....	36
4.1.4 Equacionamento de um EKF combinado ao modelo simplificado.....	41
4.1.5 Definição dos parâmetros do modelo.....	44
4.1.6 Sintonia do EKF.....	45
4.1.7 Resultados do EKF associado ao modelo simplificado	50
4.2 Modelo com concentrações no líquido	51
4.2.1 Descrição.....	51
4.2.2 Resultados predição	54
4.2.3 Resultados com EKF.....	55
Capítulo 5. Aplicação em uma planta industrial.....	57
5.1 Modelagem do processo em série	58
5.2 Estimação dos parâmetros do modelo para o segundo reator	60
5.3 Equacionamento do EKF para dois reatores em série.....	68
5.4 Parâmetros do EKF	70
5.5 Resultados do modelo com EKF aplicados a dois reatores em série	71
5.6 Análise dos resultados.....	80

Capítulo 6. Conclusão	83
Anexo A1. Dedução da equação para MI	87
Anexo A2. Sistema PI	91
Anexo A3. Variáveis de processo.....	97
Anexo A4. Resultados do modelo simplificado	109
Anexo A5. Resultados do modelo simplificado com EKF.....	115
Anexo A6. Referências Bibliográficas	121

Lista de figuras

Figura 2.1:	Fluxograma da unidade de reação	8
Figura 2.2:	Fluxograma da unidade de pós-reação	10
Figura 2.3:	Fluxograma da unidade de secagem do polímero	12
Figura 4.1:	Curva da viscosidade η_0 versus massa molar média, mostrando a massa molar crítica M_c	28
Figura 4.2:	Dinâmica da concentração de H2 em relação à alimentação de H2 ao reator	32
Figura 4.3:	Dinâmica da concentração de C2 em relação à alimentação de catalisador ao reator.....	33
Figura 4.4:	Dinâmica da temperatura em relação a uma variação no set-point.....	34
Figura 4.5:	Resultados do modelo comparado ao <i>MI</i> de laboratório para o conjunto 1 – parâmetros definidos por otimização.....	39
Figura 4.6:	Resultados do modelo comparado ao <i>MI</i> de laboratório para o conjunto 21– parâmetros definidos por otimização.....	39
Figura 4.7:	Resultados do modelo comparado ao <i>MI</i> de laboratório para o conjunto 1 – parâmetros definidos manualmente.....	40
Figura 4.8:	Parâmetros do modelo em função do tempo de residência no reator.....	41
Figura 4.9:	Resultados do modelo simplificado associado ao EKF.....	51
Figura 4.10:	Reator de polimerização e as fases presentes.....	52
Figura 4.11:	Erros médios para todas as etapas da seção 4.1, usando H2/C2 do gás.	55
Figura 4.12:	Erros médios para todas as etapas da seção 4.2, usando H2/C2 do líquido.....	56
Figura 5.1:	Relações H2/C2 e C4/C2 e resultados do modelo com parâmetros otimizados para o conjunto 1.....	62
Figura 5.2:	Relações H2/C2 e C4/C2 e resultados do modelo com parâmetros otimizados para os conjuntos 8, 11 e 20.....	63
Figura 5.3:	Relações H2/C2 e C4/C2 e resultados do modelo com parâmetros otimizados para o conjunto 21.....	64
Figura 5.4:	Resultados do modelo com um único conjunto de parâmetros otimizado.	66
Figura 5.5:	Resultados para o conjunto 1.....	72
Figura 5.6:	Resultados para o conjunto 2.....	72
Figura 5.7:	Resultados para o conjunto 6.....	73
Figura 5.8:	Resultados para o conjunto 8.....	73
Figura 5.9:	Resultados para o conjunto 9.....	74
Figura 5.10:	Resultados para o conjunto 10.....	74
Figura 5.11:	Resultados para o conjunto 11.....	75
Figura 5.12:	Resultados para o conjunto 12.....	75
Figura 5.13:	Resultados para o conjunto 13.....	76
Figura 5.14:	Resultados para o conjunto 14.....	76
Figura 5.15:	Resultados para o conjunto 15.....	77
Figura 5.16:	Resultados para o conjunto 16.....	77
Figura 5.17:	Resultados para o conjunto 17.....	78

Figura 5.18:	Resultados para o conjunto 18.....	78
Figura 5.19:	Resultados para o conjunto 19.....	79
Figura 5.20:	Resultados para o conjunto 20.....	79
Figura 5.21:	Resultados para o conjunto 21.....	80
Figura 5.22:	Comparativo dos erros médios para o primeiro reator.....	81
Figura 5.23:	Comparativo dos erros médios para o segundo reator.....	82
Figura A2.2:	Ilustração do algoritmo de exceção do PI.....	93
Figura A2.3:	Ilustração do algoritmo de compressão do PI.....	94
Figura A3.1:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para o conjunto 1.....	97
Figura A3.2:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 2 e 3. Ver legendas na figura A3.1.....	98
Figura A3.3:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 4 e 5. Ver legendas na figura A3.1.....	99
Figura A3.4:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 6 e 7. Ver legendas na figura A3.1.....	100
Figura A3.5:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 8 e 9. Ver legendas na figura A3.1.....	101
Figura A3.6:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 10 e 11. Ver legendas na figura A3.1.....	102
Figura A3.7:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 12 e 13. Ver legendas na figura A3.1.....	103
Figura A3.8:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 14 e 15. Ver legendas na figura A3.1.....	104
Figura A3.9:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 16 e 17. Ver legendas na figura A3.1.....	105
Figura A3.10:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 18 e 19. Ver legendas na figura A3.1.....	106
Figura A3.11:	Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 20 e 21. Ver legendas na figura A3.1.....	107
Figura A4.1:	Resultados para os conjuntos 1 a 2.....	109
Figura A4.2:	Resultados para os conjuntos 3 a 6. Ver legenda na figura A4.1.....	110
Figura A4.3:	Resultados para os conjuntos 7 a 10. Ver legenda na figura A4.1.....	111
Figura A4.4:	Resultados para os conjuntos 11 a 14. Ver legenda na figura A4.1.....	112
Figura A4.5:	Resultados para os conjuntos 15 a 18. Ver legenda na figura A4.1.....	113
Figura A4.6:	Resultados para os conjuntos 19 a 21. Ver legenda na figura A4.1.....	114
Figura A5.1:	Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 1 e 2.....	115

Figura A5.2: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 3 a 6. Ver legenda na figura A5.1.	116
Figura A5.3: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 7 a 10. Ver legenda na figura A5.1.	117
Figura A5.4: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 11 a 14. Ver legenda na figura A5.1.	118
Figura A5.5: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 15 a 18. Ver legenda na figura A5.1.	119
Figura A5.6: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 19 a 21. Ver legenda na figura A5.1.	120

Lista de tabelas

Tabela 4.1: Resumo dos conjuntos de dados selecionados.....	36
Tabela 4.2: Lista dos parâmetros obtidos com a aplicação da equação 4.13.....	38
Tabela 4.3: Condições iniciais para integração.....	44
Tabela 4.4: Seleção dos parâmetros para uso no modelo <i>on-line</i>	45
Tabela 4.5: Sintonia empírica do filtro de Kalman estendido.....	47
Tabela 4.6: Critérios de avaliação do desempenho do filtro.....	48
Tabela 4.8: Resultados do modelo simplificado associado ao EKF.....	50
Tabela 4.9: Lista de variáveis do balanço de massa.....	53
Tabela 4.10: Parâmetros do modelo otimizados para cada conjunto.....	54
Tabela 5.1: Resumo dos conjuntos de dados selecionados para o reator 2.....	61
Tabela 5.2: Parâmetros estimados para cada conjunto, erro médio e correlação.....	62
Tabela 5.3: Parâmetros estimados de forma global, erro médio e correlação.....	65
Tabela 5.4: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_2	67
Tabela 5.5: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_3	68
Tabela 5.6: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_4	68
Tabela 5.7: Condições iniciais para integração.....	70
Tabela 5.8: Definição dos parâmetros do EKF para o segundo reator.....	71
Tabela A2.1: Resumo do PI (<i>Plant Information</i>).....	95

Capítulo 1

Introdução

A cada ano que passa, o setor secundário da economia e, em especial as indústrias de processos, são cada vez mais exigidas. As exigências provêm de aumentos de demanda dos mercados, cujo crescimento requer uma resposta do setor produtivo, cujas opções são, de um lado realizar investimentos pesados para construir novas unidades, ou, de outro, investir em tecnologia para atualizar as unidades existentes e com isso aumentar suas capacidades. Não obstante estas exigências, a gradativa globalização dos mercados, com a redução das barreiras internacionais para comércio, força as indústrias a atingir um compromisso ótimo entre qualidade e preço de seus produtos. À medida que novas tecnologias são desenvolvidas, permitindo melhora significativa na qualidade dos produtos, novos padrões de mercado são estabelecidos, e estes passam a ser a referência para todos aqueles que desejarem permanecer e crescer em seus mercados.

Em contraponto a essa realidade, verifica-se um choque no momento em que são analisadas as opções de atualização tecnológica existentes no mercado. Principalmente nas indústrias do terceiro mundo, o que inclui o Brasil, não existem setores fortes para o desenvolvimento de tecnologia. Até pouco tempo atrás, desenvolvimento de tecnologia era sinônimo de grandes grupos multinacionais, com faturamento suficiente para financiar centros de pesquisa e posteriormente, além de aplicar a tecnologia desenvolvida em seus próprios negócios, vendê-la a preços muitas vezes abusivos. Gradativamente, o desenvolvimento de tecnologia própria está passando a ser analisado como uma opção nas grandes indústrias brasileiras. Esta ainda é uma opção bastante restrita no Brasil, em que poucas indústrias já ingressaram, e, em sua maioria, de forma incipiente. Um dos fatores que contribui para o fortalecimento do desenvolvimento de tecnologias próprias é o surgimento de grupos de pesquisa nas universidades, com foco voltado para a solução de problemas reais da indústria. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias se dá através de uma parceria entre empresa e academia, em projetos definidos de forma conjunta, e geralmente motivados por uma demanda da indústria. Este modelo parece ser bastante proveitoso para ambos os lados. A indústria ganha por não necessitar manter um grande corpo técnico especializado de forma permanente, o que significa custos muitas vezes não justificáveis, e a academia ganha por receber financiamentos dos projetos realizados, assim como recebe o substrato que alavanca

novos projetos de pesquisa. Além disso, ocorre uma flexibilização na alocação de recursos humanos, uma vez que os pesquisadores podem dedicar-se seqüencialmente a projetos diversos, de forma a otimizar a sua atuação, enquanto que se estivessem em uma indústria estariam vinculados às demandas desta, que não são constantes.

Este trabalho surge justamente em meio a esta realidade, procurando analisar de forma científica e junto à academia, um problema essencialmente proposto pela indústria, que se depara entre a opção de adquirir tecnologia pronta do exterior, de forma pouco adaptada às suas necessidades, ou desenvolver uma solução própria que as atenda.

Em processos de polimerização, as variáveis controladas mais importantes estão relacionadas à qualidade do produto. Estas propriedades do produto apresentam faixas aceitáveis de variação. À medida que os mercados ficam mais exigentes, como exposto, as faixas aceitáveis de variação vão se tornando mais estreitas, e uma atualização tecnológica torna-se necessária para permitir essa evolução.

A medição destas variáveis normalmente ocorre através de análises de laboratório, realizadas após a coleta manual de uma amostra junto ao sistema reacional ou em uma etapa posterior, como secagem ou na extrusão. Para cada amostra coletada, é necessário um tempo razoável de envolvimento de pessoal especializado até que se obtenha o resultado. Desta forma, quanto maior a frequência das análises, maior é o custo envolvido. Além disso, quando comparado à dinâmica do processo, o tempo necessário para obter o resultado de uma análise pode ser muitas vezes maior que o tempo de resposta a perturbações, o que pode atrasar a tomada de ações sobre o processo quando este desviar do estado desejado.

Por outro lado, as medições on-line disponíveis são geralmente de variáveis de processo, tais como concentrações, temperaturas, vazões, níveis e pressões. Devido a esta disponibilidade, torna-se bastante atrativo buscar relações entre estas variáveis de processo e as propriedades finais do polímero. Esta tarefa, no entanto, não é trivial, pois as relações entre as variáveis de processo e as propriedades nem sempre existem, e quando existem têm geralmente dependências complexas e não-lineares, além de existir uma dinâmica do processo incorporada a elas.

Em função destas limitações, grande parte dos processos dependem exclusivamente das medições de laboratório, o que provoca uma limitação no controle de processo, levando normalmente a oscilações nas propriedades desejadas e um empirismo muito grande nas ações de controle, bastante dependente da experiência prévia dos operadores.

Já os processos que puderem contar com uma ferramenta que possa estimar de forma contínua as principais propriedades do produto sendo formado, e associado a isso uma estrutura de controle adequada, atingirão propriedades mais uniformes nos produtos formados, tornando-os mais competitivos no mercado. Essas ferramentas responsáveis pela estimação de propriedades são comumente chamadas de analisadores virtuais, ou *soft sensors*.

Existem atualmente no mercado internacional algumas empresas que desenvolveram metodologia e *softwares* para a implementação de analisadores virtuais genéricos. A maioria destas empresas tem sua origem nos desenvolvedores de simuladores de processo, que visualizaram este nicho de mercado e buscaram criar soluções para ele. As soluções existentes baseiam-se no uso de redes neuronais, ou no uso de modelos mecânicos de processo. A aplicação dessas soluções a processos específicos, além de necessitar a aquisição desses *softwares*, geralmente envolve a contratação de consultoria a fim de desenvolver os modelos para o processo. Em relação à aplicação destas ferramentas comerciais especificamente no processo de produção em suspensão de polietileno de alta densidade, não há casos conhecidos.

Por outro lado, existem uma série de trabalhos acadêmicos que propõem modelos e técnicas de analisadores virtuais para processos de polimerização. EMBIRUÇU et al. (1996) realiza uma revisão sobre controle avançado de reatores poliméricos, e um dos tópicos abordados é a estimação de propriedades. São listados diversos artigos sobre o assunto, categorizando-os. OHSHIMA e TANIGAKI (1998), fazem outra revisão de publicações na área de estimação de propriedades em processos de polimerização. Verifica-se que existem três principais técnicas utilizadas no desenvolvimento de analisadores virtuais: redes neuronais, filtros de Kalman ou variantes, associados a modelos mecânicos, e técnicas estatísticas de regressão múltipla.

O trabalho de McAULEY e MacGREGOR (1991) aborda a implementação de um analisador virtual de fluidez para a produção de polietileno em um reator em fase gasosa, usando um filtro de Kalman para atualização dos parâmetros, e forneceu muitos subsídios para o desenvolvimento deste trabalho.

Face a esse cenário, surgiu a idéia de desenvolver um analisador virtual de propriedades para uma planta industrial de polietileno de alta densidade, devido à disponibilidade de dados para esse processo e ao envolvimento do autor com essa tecnologia.

1.1 Objetivos e escopo do trabalho

Este trabalho tem por objetivo propor uma forma de prever o índice de fluidez (MI) em uma planta de produção de polietileno de alta densidade, por processo em suspensão. Além disso, está focado especificamente no processo em que dois reatores operam em série, o que torna o problema mais complexo. Também a fim de focar o trabalho, foi escolhido um conjunto de produtos que utilizam o mesmo sistema catalítico, para desenvolvimento do estudo.

Como não há aplicações conhecidas a esse caso específico, o trabalho visa verificar a possibilidade de implementar um analisador para essa propriedade, em função das variáveis medidas disponíveis em uma unidade industrial existente na Ipiranga Petroquímica, e avaliar o grau de precisão alcançado.

Como objetivo secundário, existe a intenção de desenvolver uma metodologia para o desenvolvimento de um analisador de propriedades.

1.2 Estrutura da dissertação

A dissertação está dividida em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta o processo de produção de polietileno de alta densidade, descrevendo todas as fases do processo produtivo de forma sucinta, mas suficiente para o entendimento da inserção do problema no contexto. Também são feitas considerações sobre os produtos derivados do processo, e a influência da propriedade *MI* nesses produtos.

O capítulo 3 apresenta as três técnicas mais utilizadas no desenvolvimento de analisadores virtuais, ou *soft sensors*. São abordadas as técnicas de PCA/PLS, filtros de Kalman (KF) e filtros de Kalman estendido (EKF), e redes neurais. É dada ênfase ao filtro de Kalman estendido (EKF), uma vez que foi a técnica escolhida para aplicação neste trabalho. Também são citadas algumas referências do uso desta técnica no desenvolvimento de analisadores virtuais em processos de polimerização.

No capítulo 4, é proposto um modelo simplificado para predição do *MI* em um reator de produção de polietileno de alta densidade. Apesar do processo em estudo ser composto por dois reatores em série, este capítulo tem seu foco no primeiro reator, a fim simplificar o desenvolvimento da metodologia para implementação do analisador. São apresentados os critérios para escolha dos conjuntos de dados de planta, e em seguida é realizada uma estimação dos parâmetros do modelo de *MI* para cada conjunto de dados. Cada conjunto de dados corresponde a um período contínuo de produção de determinado(s) produto(s). O próximo passo consiste na aplicação de um EKF combinado ao modelo simplificado, a fim de obter um estimador de propriedades com atualização através do EKF. Em seguida, são apresentadas metodologias para definir os parâmetros do modelo e do EKF. Por fim, são apresentados os resultados do modelo simplificado associado ao EKF, para todos os conjuntos de dados definidos anteriormente.

Em uma segunda parte do capítulo 4, é proposto um modelo envolvendo as concentrações na fase líquida. Novamente, é apresentada a estimação dos parâmetros do modelo, e os resultados de sua aplicação com um EKF.

O capítulo 5 utiliza as metodologias e conclusões obtidos no capítulo 4, para aplicar um analisador de propriedades (*MI*) em um processo completo, ou seja, composto de dois reatores de polimerização em série. É utilizado um subconjunto do grupo de conjuntos de dados do capítulo 4, mas incluindo os dados do segundo reator, que ainda não haviam sido utilizados.

Finalmente, são apresentados e discutidos os resultados desta aplicação, que possibilita a implementação de forma *on-line* em uma planta real.

Por fim, o sexto capítulo lista os principais resultados e conclusões obtidos neste trabalho, assim como delinea futuras oportunidades de estudo e desenvolvimentos na área.

Capítulo 2

Descrição da unidade

2.1 A unidade de produção de PEAD

A unidade estudada é uma planta de produção de polietileno de alta densidade (PEAD). A reação ocorre em suspensão – *slurry* – e utiliza catalisador do tipo Ziegler-Natta de quarta geração. São descritas todas as etapas de produção do polímero, desde o preparo de catalisador, passando por polimerização, separação, aditivação e extrusão. Especial atenção é dedicada ao sistema reacional e à descrição dos processos e instrumentação relacionados a ele.

2.1.1 Fabricação do catalisador

O catalisador é fabricado a partir de uma reação de TiCl_4 com um suporte, etilato de magnésio. Esse catalisador é um sólido particulado, e é armazenado em um vaso, na forma de uma suspensão em solvente (hexano).

Em cada etapa do processo de fabricação do catalisador são controladas diversas variáveis como temperatura de reação, velocidade de adição dos reagentes, rotação dos agitadores dos reatores, tempo de reação e decantação, de forma a garantir a morfologia e atividade requeridas para cada tipo de catalisador fabricado. O catalisador passa por um processo de purificação para eliminar subprodutos da reação não desejados, que são formados paralelamente na reação.

São produzidos quatro tipos de catalisador, cada um com características específicas que determinam as propriedades do polímero que originam. O catalisador é determinante para a obtenção de produtos com elevado ou reduzida massa molar, larga ou estreita distribuição de massa molar. Um mesmo catalisador, dependendo do número de sítios catalíticos disponíveis e das condições operacionais impostas pode gerar inúmeros produtos, com diferentes propriedades.

O objetivo é a obtenção de um catalisador que seja o mais flexível possível, pois a logística de fabricação e armazenamento de catalisadores é um dos limitantes de produção. Chama-se de sistema catalítico a combinação de um catalisador com determinado co-catalisador.

2.1.2 Reação

A seção de polimerização é composta por dois reatores do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*), que podem ser configurados em série ou em paralelo. Além dos reatores, existe um vaso de pós-reação e um quarto vaso que serve de pulmão para a etapa de separação. O sistema formado pelos dois reatores e equipamentos auxiliares é mostrado na figura 2.1.

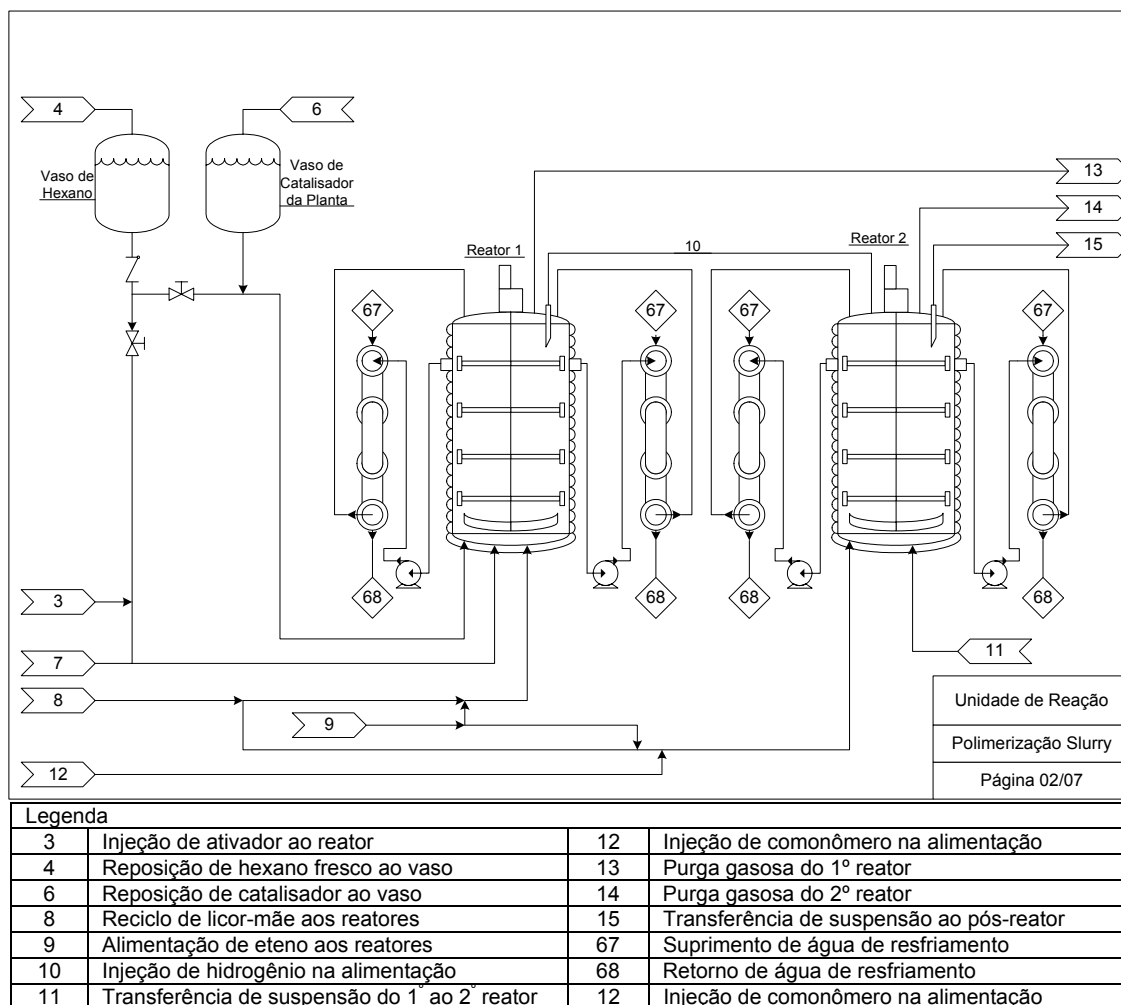


Figura 2.1: Fluxograma da unidade de reação

O primeiro reator é alimentado pelo fundo com um solvente puro, geralmente hexano, que serve como meio de suspensão. Alternativamente a esse solvente, ou paralelamente, pode ser alimentada uma corrente de solvente reciclado do próprio processo, proveniente da etapa de separação, chamado licor-mãe. Além do solvente, o reator recebe o eteno, que é o monômero da reação, alimentado na forma gasosa, também pelo fundo do reator. À medida que mistura-se no interior do reator, o gás distribui-se em pequenas bolhas que solubilizam-se parcialmente na fase líquida, e difundem até o catalisador, onde ocorre a reação de

polimerização. O catalisador é injetado ao reator na forma de um sólido em suspensão de hexano, também pelo fundo do reator. Além destes, é injetado hidrogênio, na forma gasosa, que atua como regulador do tamanho das cadeias poliméricas, e por conseguinte da massa molar do polímero formado. Também se faz necessária a injeção de um alquil-alumínio, também chamado de ativador, cuja função é reagir com eventuais impurezas e manter o catalisador ativo. O reator é agitado continuamente, de forma a tornar o meio reacional o mais homogêneo possível. A reação de polimerização é exotérmica, de forma que o reator possui uma camisa de resfriamento em seu exterior, por onde circula água de resfriamento. No entanto a troca térmica realizada pela camisa não é suficiente, de forma que a suspensão do reator é continuamente bombeada através de um extenso trocador do tipo duplo-tubo, cuja camisa também é resfriada com água. Este processo permite que o reator opere de forma isotérmica. O controle da temperatura se dá através do ajuste da vazão de água para o trocador de calor, enquanto que a camisa do reator permanece com circulação máxima de água.

O reator opera com uma calota gasosa em seu topo, de forma a concentrar os gases não reagidos, e purgá-los através de uma linha de topo. Essa corrente gasosa é denominada *abgas*. A fim de manter essa calota gasosa, o reator opera em controle de nível, transferindo continuamente a suspensão para a etapa subsequente do processo. Os gases presentes na calota gasosa do topo do reator são continuamente analisados em um analisador em linha que fornece as composições dos principais gases do sistema reacional (eteno, hidrogênio e comonômero).

No caso do processo em paralelo, o segundo reator recebe as mesmas alimentações que o primeiro, formando um produto muito semelhante, e posteriormente as correntes provenientes dos dois reatores são misturadas e seguem pelas demais etapas do processo.

Já no processo em série, o segundo reator recebe a suspensão proveniente do primeiro reator, contendo solvente, catalisador, ativador, polímero e algum teor de gases solubilizados. Além dessa suspensão, são alimentados ao segundo reator solvente, eteno e buteno. Solvente adicional é alimentado para evitar que a suspensão fique muito espessa, mantendo uma boa circulação da mesma no interior do reator e pelo trocador de calor, e ainda atue como um dissipador de calor. O catalisador presente na suspensão proveniente do primeiro reator é suficiente para que o eteno injetado no segundo reator reaja, atingindo uma conversão bastante próxima à total. O buteno injetado tem a função de regular a densidade do polímero formado.

Assim como no primeiro reator, o segundo opera com o nível em controle, através da transferência da suspensão para um vaso chamado de pós-reator. Os gases não reagidos também são acumulados no topo, e purgados por uma linha de *abgas*. Da mesma forma como no primeiro reator, os gases presentes na calota gasosa do topo do reator são continuamente analisados em um analisador em linha que fornece as composições dos principais gases do sistema reacional (eteno, hidrogênio e comonômero). O calor gerado também é trocado pela camisa do reator e por um trocador externo do tipo duplo tubo.

Entende-se por carga da unidade, a soma das vazões do principal insumo – o eteno – aos dois reatores. Como a conversão da reação é muito próxima da unidade, e além disso a incorporação de comonômero e outros insumos ao polímero é muito baixa quando comparada à do eteno, é comum assumir-se que a produção da unidade, em t/h de polímero, é aproximadamente a carga da unidade.

A carga da unidade também determina o tempo de residência nos dois reatores. Quanto maior a carga, menor o tempo de residência médio, uma vez que, para um volume constante de reator, ocorre uma vazão maior de alimentação.

A suspensão enviada ao pós-reator provém do segundo reator, no caso do processo em série, ou dos dois reatores simultaneamente, no caso do processo em paralelo. Este vaso é continuamente agitado e mantido na mesma temperatura do segundo reator, e tem a função de promover a reação de monômeros remanescentes na suspensão, aproveitando qualquer atividade residual do catalisador. Este sistema pode ser visualizado na figura 2.2.

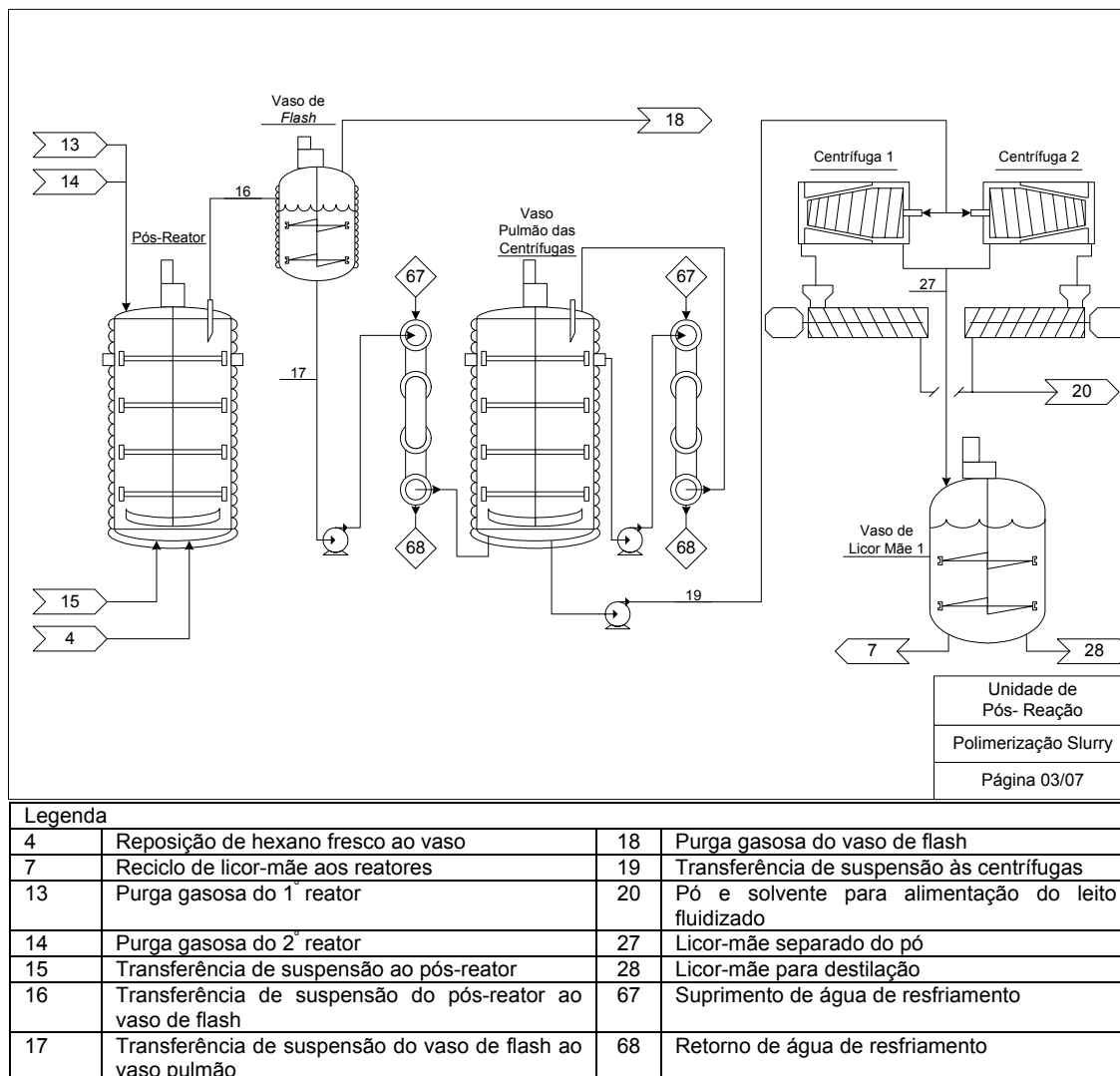


Figura 2.2: Fluxograma da unidade de pós-reação

2.1.3 Separação e secagem

Seguindo pelo fluxograma apresentado na figura 2.2, a suspensão passa por um vaso de flash, onde gases inertes e quaisquer outros gases não reagidos são separados da suspensão. Após esse vaso de flash, a suspensão é direcionada a um vaso pulmão, onde é reduzida a temperatura da suspensão e a mesma é transferida para um sistema de separação. A redução da temperatura tem o objetivo de permitir uma incorporação controlada de oligômeros resultantes da reação no polímero. Estes oligômeros são formados na reação e possuem uma massa molar muito baixa. A quantidade formada depende das condições operacionais e do sistema catalítico utilizado. Para alguns produtos é interessante a incorporação do oligômeros por possuir propriedades lubrificantes, já para outros, a presença de oligômeros ocasiona perda de propriedades mecânicas.

O sistema de separação tem a função de separar o polímero formado – fase sólida – do solvente e oligômeros em solução – fase líquida. É composto por separadores centrífugos, que permitem uma separação inicial, mas ainda deixam um teor razoável de solvente junto ao polímero. A fase líquida é enviada a um vaso acumulador, o vaso de licor-mãe, também mostrado na figura 2.2. Deste vaso acumulador, o licor-mãe pode ser reciclado aos reatores, na forma de solvente, ou enviado a uma etapa de destilação, com o objetivo de remover oligômeros e gases leves e voltar para a tancagem de hexano fresco para uso no processo.

Em seguida, conforme mostrado na figura 2.3, o polímero contendo solvente é transportado através de uma rosca para um secador em leito fluidizado em dois estágios. Neste secador, um gás inerte aquecido é circulado em contra-corrente com o produto alimentado pelo topo, promovendo a vaporização do solvente e arrastando-o por uma corrente gasosa no topo. A descarga pelo fundo é composta finalmente pelo polímero seco, na forma de um pó.

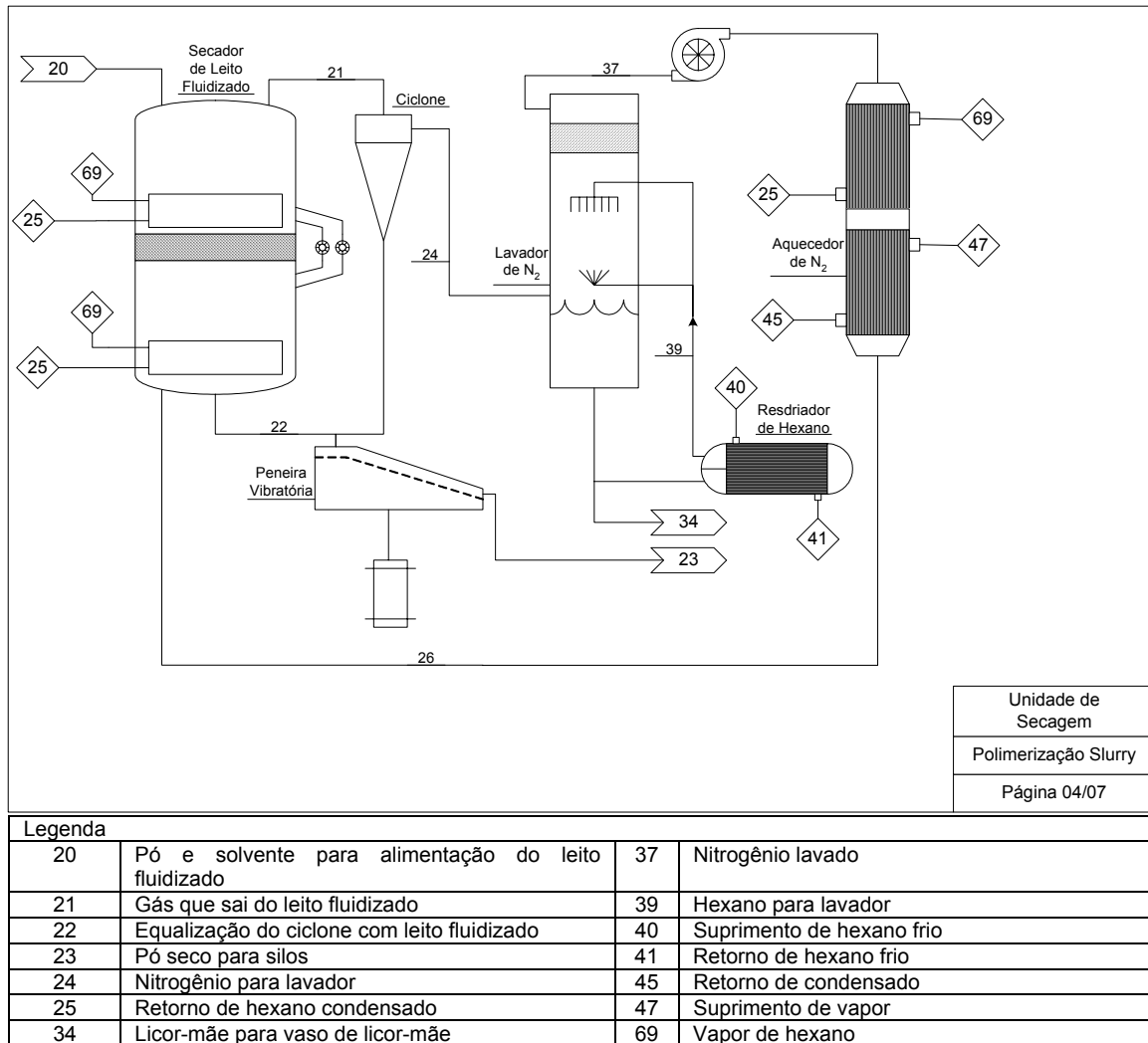


Figura 2.3: Fluxograma da unidade de secagem do polímero

A corrente de gás inerte com o solvente arrastado (corrente 24 da figura 2.3) é recuperada através do resfriamento para condensação do solvente no lavador de nitrogênio e é novamente aquecida para retornar ao secador. O pó de PEAD já seco (corrente 22 da figura 2.3) é enviado por transporte pneumático com gás inerte para silos de armazenamento intermediário.

2.1.4 Silos intermediários, aditivação e homogeneização

Existem diversos silos de armazenamento intermediário, cuja função é possibilitar a aditivação do polímero, assim como tornar os lotes o mais homogêneos possível. Um silo recebe produto até completar a quantidade suficiente para formar um lote de produto. Nesta etapa, o processo perde a sua característica contínua, e passa a ocorrer em bateladas.

O lote então é aditivado conforme uma receita específica para cada grade. Os aditivos são preparados e levados ao silo por transporte pneumático. Para garantir uma perfeita homogeneização no polímero, é realizado um processo de fluidização com gás inerte no interior do silo, durante um período predeterminado. Um programa supervisor altera a vazão e a pressão do gás adicionado no fundo dos silos de forma a promover a homogeneização do

polímero com os aditivos. Após concluído o processo de homogeneização, a mistura está pronta para ser enviada à extrusão.

2.1.5 Extrusão

A extrusão tem por objetivo transformar o pó em grânulos (ou *pellets*) de forma a facilitar o manuseio e transporte do mesmo. Além desta finalidade, a extrusão é fundamental para garantir uma homogeneização em nível molecular das cadeias formadas, promovendo uma mistura adequada entre as cadeias curtas e longas. As cadeias do HDPE formado, principalmente dos grades bimodais com frações de baixo e de altíssima massa molar, precisam ser muito bem homogeneizadas de forma a maximizar as propriedades formadas na polimerização e evitar problemas de processamento nos transformadores. Somente com extrusoras dupla rosca é possível realizar tal interação molecular. As temperaturas e pressões de toda a extrusora são controladas para evitar a degradação da resina e o consumo excessivo de aditivos. Este processo precisa ser realizado pela petroquímica porque as extrusoras utilizadas pelos transformadores são monorosca e têm o objetivo de somente fundir o material para ser utilizado nos processos de terceira geração.

O polímero, na forma de pó já misturado com aditivos é transportado dos silos intermediários para um vaso pulmão na extrusão. O pó é continuamente dosado à extrusora por uma balança com controle de carga. No interior da extrusora, o pó funde. O calor gerado para fusão do pó é em pequena parcela devido a aquecimento elétrico por resistências, e em sua maior parte devido ao cisalhamento provocado pelas roscas. O cisalhamento imposto pelas roscas promove uma homogeneização entre as moléculas de polímero, podendo até quebrá-las dependendo da severidade do cisalhamento.

O material fundido passa por uma placa perfurada no final da rosca. O polímero fundido que abandona os furos da placa é imediatamente cortado por um conjunto de facas rotativas. A câmara onde encontra-se este conjunto de facas e a face da placa perfurada é cheia de água, continuamente circulada e resfriada pelo sistema. Logo após o corte, o contato entre o polímero e a água o solidifica, formando os *pellets*.

A mistura de água com os *pellets* é enviada a um separador centrífugo que remove a água, recirculando-a ao sistema. Os *pellets* secos são enviados a um resfriador em leito fluidizado com ar. Os *pellets* são enviados através de transporte pneumático com ar do resfriador aos silos de ensaque.

Na área de embalagem os *pellets* são armazenados em silos que promovem uma homogeneização final do produto. Por intermédio de máquinas automáticas, o produto é acondicionado, conforme o cliente ao qual se destina, em sacos de 25 kg ou *big-bags* de 700 ou 1200 kg.

2.2 O processo e seus produtos

O processo em paralelo é utilizado quando deseja-se obter produtos de estreita distribuição de massa molar, tipicamente produtos cuja a aplicação é injeção.

Já o processo em série é utilizado quando deseja-se obter um polímero com distribuição mais larga de massa molar, uma vez que pode-se operar em condições diversas nos dois reatores, produzindo uma massa molar mais baixa no primeiro, e agregando uma parcela de polímero de maior massa molar no segundo. Estes tipos de polímeros são denominados de polímeros bimodais, por apresentarem uma curva de distribuição de massa molar (DMM) com dois picos. Estes produtos apresentam como características principais boa processabilidade e excelentes propriedades mecânicas, por possuírem polímeros respectivamente de baixa massa e de elevada massa molecular. A distribuição de massa molar e a distância dos picos na curva de DMM dependem basicamente de dois fatores, do catalisador utilizado e das condições operacionais de cada reator.

Para um mesmo sistema catalítico, alterando-se as condições operacionais dos reatores, diversos produtos são obtidos. Cada produto tem uma especificação – faixa de variação aceitável – para as propriedades finais.

A propriedade final mais relevante, e que é especificada para todos os produtos, é o índice de fluidez – ou *melt index* (MI) – que está relacionado ao tamanho médio das cadeias poliméricas. Todos os lotes de grão, antes de serem liberados para comercialização, são analisados a fim de verificar se o MI está de acordo com a especificação do produto.

Para realizar a medição do MI em laboratório, o polímero é inserido num plastômero e mantido a uma temperatura determinada e constante, conforme definido na norma *ASTM D 1238/00* ou *ISO 113/97 Condição D*. É então submetido ao escoamento por um capilar através da aplicação de uma força padrão. A quantidade de polímero que escoar por este capilar em 10 minutos é o valor do MI. Quanto mais fluido for o material, maior a massa obtida. Para poder medir a fluidez de diversos tipos de polímeros, são utilizados diversos pesos-padrão para conferir a força ao escoamento. Os mais utilizados são 2,16kg, 5kg, 10kg e 21,6kg.

No entanto, para garantir a obtenção de um produto final com MI especificado, é necessário que ocorra um controle do MI nas etapas intermediárias, especificamente no primeiro e segundo reatores. Para cada produto, são definidas faixas de variação desejáveis para o MI em cada reator. Em intervalos regulares, são retiradas amostras de cada reator, e é realizado o ensaio de MI. Conforme o resultado obtido, ações são tomadas de forma a sempre buscar o centro de faixa de operação do MI do reator. Quanto menor for a variação em torno da meta, mais estável é a produção e mais homogêneo é o produto final.

O controle mais complexo ocorre no sistema em série, uma vez que o MI do produto final depende de uma composição entre o MI formado no primeiro reator e o MI formado no segundo reator.

Este trabalho propõe-se a encontrar formas de estimar o MI formado em cada reator, para um determinado tipo de catalisador no processo em série, através das variáveis medidas disponíveis no processo.

Capítulo 3

Analísadores virtuais e estimaco de propriedades

A rea de analisadores virtuais, ou *software sensors* (*soft sensors*), como é conhecida na literatura internacional, é bastante vasta e tem inúmeras aplicaoes na área de processos químicos.

A necessidade de um analisador virtual surge quando há dificuldade em determinar uma variável chave do processo através de métodos convencionais. No caso de análises de laboratrio, quase sempre existe a desvantagem do tempo necessário para conhecer o resultado. Geralmente deseja-se que o tempo de resposta de uma análise seja o menor possível, a fim de possibilitar o controle, se não automático, ao menos da forma mais rápida possível sobre o processo. Nestes casos, o uso de um analisador virtual pode trazer muitas vantagens, pois pode prever com antecedência resultados laboratoriais e permitir uma atuao mais ágil sobre o processo. Além disso, aps implantado, um analisador virtual praticamente não representa custos, enquanto que análises em laboratrio sempre representam custos, tanto de mão-de-obra, quanto de aparatos e infra-estrutura. Outro método convencional é o uso de analisadores em linha no processo, tais como cromatgrafos, infravermelho, remetros entre outros. A grande desvantagem destes métodos é o custo do equipamento, que geralmente torna inviável a sua aplicao, conforme KAMMONA et al., (1999). Além disso, apresentam necessidade de manuteno especializada e cara.

Outra vantagem do uso de analisadores virtuais é a capacidade de prever variáveis que não podem ser analisadas de modo convencional no processo, em funo de limitaoes existentes.

Especificamente na área de polímeros, as propriedades mais importantes, tais como ndice de fluidez (*melt index* ou *MI*) e densidade são medidas em laboratrio e os resultados são conhecidos aps decorrido um bom tempo da amostragem, da ordem de horas. Por outro lado, variáveis como temperatura, pressão, composioes (em alguns casos) estão disponíveis praticamente on-line, a taxas de amostragem da ordem de segundos ou minutos. Neste caso, o

uso de um analisador virtual que possibilite inferir as propriedades baseado nas variáveis medidas on-line mostra-se bastante atrativo, pois possibilita um controle mais eficiente e pode reduzir a frequência de análises (OHSHIMA, 1998).

Com o desenvolvimento da área de analisadores virtuais, foram sendo criados diversas técnicas, cada uma com características peculiares, mas de uma forma geral, o desenvolvimento de um analisador é composto por três etapas: a escolha das variáveis secundárias, o tipo de modelo, e a forma de adaptação de parâmetros e/ou correção das estimativas.

A escolha das variáveis é uma etapa importante, pois verifica quais as variáveis disponíveis, e quais são importantes para o desenvolvimento do analisador. Estas variáveis podem ser as mais diversas, como pressões, temperaturas, concentrações, vazões, entre outras.

O tipo de modelo a ser adotado é outra etapa, e define como serão os modelos que relacionam as variáveis secundárias com as propriedades que se deseja estimar. Entre os tipos de modelo existentes, destacam-se os modelos fenomenológicos, os semi-empíricos, e os modelos “caixa preta”. Exemplos de modelos “caixa preta” são as redes neuronais e algumas técnicas estatísticas de regressão múltipla. A abordagem das redes neuronais tenta criar, através de um processo de “aprendizado”, uma relação entre as entradas e as saídas do sistema. É um método que pode dar bons resultados na região em que há muitos dados para o “aprendizado”, no entanto, quando exigida em uma região em que seja necessário extrapolação, pode levar a resultados imprevisíveis e distantes da realidade. Já dentre as técnicas de regressão, destacam-se a PCA/PCR (*Principal Components Analysis / Principal Components Regression*) e a PLS (*Partial Least Squares* ou *Projection to Latent Structures*). Um detalhamento maior pode ser encontrado em LEVINE (1996) e KAMMONA et al. (1999).

Dependendo do tipo de modelo escolhido, a escolha das variáveis pode estar bastante relacionada a esta etapa. No caso dos modelos fenomenológicos e semi-empíricos, existe uma tendência de que os modelos definem as variáveis que precisam ser utilizadas. Já nos modelos de “caixa preta”, a tendência é que seja necessária uma análise usando todas as variáveis disponíveis, para detectar quais delas têm maior influência sobre as propriedades a ser estimadas.

Por último, é necessário escolher um método de adaptação dos parâmetros e/ou correção das estimativas. Estes métodos podem ser simples correções na saída do modelo, conhecidas como *bias*, ou podem envolver algoritmos mais complexos, como os filtros de Kalman (simples ou estendidos), e mínimos quadrados recursivos.

Este capítulo aborda as possibilidades mais relevantes dentro de cada etapa, tendo em vista aplicações a processos na área de estudo desta dissertação, reportadas na literatura. A etapa de seleção das variáveis não foi desenvolvida, pois é bastante relacionada ao tipo de modelo escolhido. Também para os modelos fenomenológicos e semi-empíricos não foi criada uma seção específica, uma vez que na maioria das aplicações reportadas, estão

associados ao uso de um algoritmo de atualização dos parâmetros e/ou correção das estimativas.

3.1 Tipos de modelos

3.1.1 PLS

As técnicas de PCA/PLS são geralmente utilizadas quando se têm disponíveis grandes conjuntos de dados correlacionados.

A informação contida nos dados disponíveis é resumida através de sua projeção em um espaço de dimensão inferior à dimensão dos dados. O método busca as direções em que ocorrem as maiores variações. Deste modo, é uma boa abordagem quando se dispõe de diversas variáveis, mas muitas delas têm grande correlação entre si.

Para descrever os métodos de estatística multivariável é preciso estabelecer alguns conceitos, conforme BROWN (1998).

Seja um conjunto de dados constituído por variáveis independentes, medidas em p pontos (sensores) $\{x_i, i = 1, 2, 3, \dots, p-1, p\}$ e contendo m amostras (ou pontos ao longo do tempo). Este conjunto forma a matriz X . A variação contida em X pode ser descrita através de uma matriz D ($m \times m$) de co-variância.

$$D = \text{cov}(X) = \frac{1}{(m-1)} XX^T \quad (3.1)$$

A fim de descrever as fontes independentes de variação na matriz de co-variância D , calcula-se um conjunto de componentes ortogonais, a partir de combinações lineares das variáveis em X .

$$X = UQ^T \quad (3.2)$$

Neste caso, a matriz Q (as variáveis latentes de X) contém combinações lineares das variáveis originais de X e define um novo sistema de coordenadas baseado em variações, e a matriz U define as coordenadas. As variáveis latentes são ordenadas de modo que a primeira é a maior fonte de variação, a segunda, a segunda maior origem de variação, e assim por diante.

Através da aplicação do método, é feita a escolha do número de variáveis latentes suficiente para descrever todas as fontes de variação relevantes.

Após o cálculo das variáveis latentes, pode-se remover aquelas que representem fonte muito pequena de variação, e então realizar uma regressão entre as variáveis latentes escolhidas e as variáveis dependentes de interesse.

Esta abordagem, de primeiramente calcular as variáveis latentes apenas em função das variações em X , truncar as de menor importância, e então realizar uma regressão com as variáveis dependentes (Y), é chamada PCR (*Principal Components Regression*).

O problema desta abordagem é que as variáveis latentes são calculadas apenas em função das variações em X , ou seja, caso uma variável apresente uma pequena variação em X , mas apresente grande correlação com uma variável dependente (Y), esta informação não é capturada pelo PCR.

A fim de levar em conta essa possibilidade, pode-se utilizar um outro método, no qual a etapa de regressão é feita em conjunto com a de cálculo das variáveis latentes.

Para tanto, a modelagem das variáveis independentes (bloco X) e a modelagem das variáveis dependentes (bloco y) é realizada de um modo acoplado, garantindo que as variáveis latentes que descrevem os dois blocos serão correlacionadas ao máximo.

A decomposição em variáveis latentes é descrita, para o bloco X , pela equação 3.2 e simultaneamente é realizada a mesma decomposição para o bloco y ,

$$y = T p^T \quad (3.3)$$

O acoplamento entre as duas equações é obtido através de uma regressão linear simultânea, como mostrado na equação 3.4,

$$U = bT + r \quad (3.4)$$

Após a regressão simultânea, podem ser truncados os termos relativos a variações insignificantes. Este método apresentado é chamado de PLS.

Uma descrição mais detalhada do método e do algoritmo para sua aplicação pode ser encontrada em LEVINE (1996).

A vantagem do método consiste em detectar e modelar fontes de variação no sistema, mesmo que não se tenha disponível um modelo do mesmo ou não se conheça as leis que o governam. Outra vantagem é a aplicação em processos que possuem muitas variáveis correlacionadas, como por exemplo as temperaturas dos pratos de uma coluna de destilação. Neste caso, é difícil relacionar cada temperatura a uma composição que se deseje estimar, mas através da geração de variáveis latentes, pode-se chegar a bons resultados.

Por outro lado, o método apresenta diversas limitações. Uma delas é a *localidade* do modelo, ou seja, os parâmetros aplicam-se à região utilizada na identificação, e o modelo pode não ser capaz de extrapolar estimações fora desta região, principalmente se o sistema apresentar comportamento não linear.

Também tem de ser levada em conta a dificuldade de separar a identificação das variações relacionadas ao comportamento do sistema com as variações devidas a ruídos nas medições ou distúrbios no processo.

Na escolha do PLS para aplicação em um analisador virtual a dificuldade em levar em conta as respostas dinâmicas do sistema também deve ser ponderada, pois este não as modela, a não ser que as variáveis do bloco X descrevam a dinâmica de saída com perfeição, o que normalmente não é verdade.

Uma limitação na aplicação do método a analisadores virtuais dinâmicos, é a linearidade do PLS, ou seja, é aplicável com sucesso apenas a sistemas lineares ou quase-lineares nos parâmetros. No entanto, já existem técnicas para a aplicação de PLS a sistemas não lineares, tais como BTPLS ou QPLS como pode ser visto, por exemplo, em FINKLER (2003).

KANO et al. (1998) utilizam uma técnica de PLS dinâmico para desenvolver um sistema de controle inferencial de composições em uma coluna de destilação.

A diferença entre esta técnica de PLS dinâmico e o PLS tradicional é o uso de variáveis atrasadas no tempo em conjunto com variáveis do tempo presente, buscando modelar a dinâmica existente nas respostas do sistema às variáveis de entrada.

No trabalho de KANO et al. (1998), são utilizados diversos subconjuntos de variáveis de modo a escolher a melhor estrutura de estimação através de PLS. É realizada a comparação entre o PLS tradicional (estático) e o PLS dinâmico. É investigada também a influência da taxa de amostragem. Outro fator é o número de variáveis latentes a utilizar. O autor chega à conclusão que há um número ideal a ser utilizado na identificação do sistema, e que no caso da coluna de destilação analisada, é necessário aplicar o PLS dinâmico, pois o estacionário não consegue descrever os efeitos dinâmicos, tais como alteração nas variáveis manipuladas, que apresentam um grande tempo de resposta em relação às composições de saída.

Com relação à aplicação de técnicas de PLS na estimação de propriedades em reatores de polimerização, há poucas referências.

EMBIRUÇU et al. (1996) realizam uma revisão sobre controle avançado de reatores poliméricos, e um dos tópicos abordados é a estimação de propriedades. São listados diversos artigos sobre o assunto, categorizando-os. Não há citação envolvendo a aplicação de PLS na estimação de propriedades em processos de polimerização.

No trabalho de OHSHIMA e TANIGAKI (1998), é apresentada outra revisão de publicações na área de estimação de propriedades em processos de polimerização. Neste artigo, são citadas duas aplicações que utilizam PLS na área. Uma delas, (MacGREGOR et al., 1984), utiliza PLS para prever a massa molar média ponderal (M_w), ramificações nas cadeias (LCB/SCB), e conversão em um reator tubular a alta pressão de polimerização de

etileno por radicais livres. Outra aplicação abordada no artigo de KOURTI et al. (1996), que utiliza PLS com 35 variáveis de processo em um reator semi-batelada.

Apesar de citar estas referências, OHSHIMA e TANIGAKI (1998) não aborda, em sua revisão, a aplicação de PLS na inferência de propriedades em processos de polimerização, provavelmente devido a suas limitações quando comparada a outros métodos, tais como modelos semi-empíricos ou redes neurais.

3.1.2 Redes Neurais

As redes neurais apresentam uma série de aplicações em diferentes áreas.

O primeiro requisito para o uso de redes neurais em determinada aplicação, é a existência de um grande conjunto de dados, contendo as entradas, ou leituras do sistema, e as saídas, que são as variáveis que a rede deve estimar. Estes dados, além de serem confiáveis, devem abranger, na medida do possível, todas as regiões de operação da aplicação.

As redes neurais são compostas por “neurônios”, que são funções de transferência relacionando uma entrada com uma saída.

Após realizado o “treinamento” da rede, através do uso de um conjunto de dados sobre uma estrutura de rede, é criado um modelo do sistema, relacionando entradas e saídas. Este modelo é do tipo “caixa preta”, ou seja, não mostra claramente como cada variável se relaciona com as saídas, e portanto dificulta o entendimento do processo e a validação da solução obtida em uma faixa ampla de variação das variáveis.

Na área de estimação de MI em processos de polimerização de etileno, existem algumas publicações que abordam o tema, assim como aplicações comerciais disponíveis no mercado. Nas revisões de EMBIRUÇU et al. (1996) e de OHSHIMA e TANIGAKI (1998) são citados vários trabalhos que se utilizam a técnica de redes neurais na implementação de analisadores virtuais em processos de polimerização.

No entanto, em função do interesse em desenvolver um entendimento do processo ora estudado, estabelecendo relações de causa e efeito, assim como obter modelos cuja aplicação possa ser estendida para além das faixas de variação utilizadas ou até mesmo em outros tipos de catalisador, o presente trabalho será focado na utilização dos filtros de Kalman associados a modelos semi-empíricos do processo.

3.2 Filtros de Kalman

O filtro de Kalman (KF) e suas diversas variantes são uma técnica de filtragem aplicada à solução de uma série de problemas, tais como estimação ótima, predição, filtragem de ruído e controle ótimo estocástico. O KF nada mais é do que uma solução ótima segundo uma norma quadrática para esses problemas, podendo ou não essa solução variar no tempo. Adicionalmente, o KF pode ser implementado na forma contínua ou discreta, assim como

uma combinação das duas implementações (contínuo-discreto). A sua principal limitação está no fato de ser aplicável a sistemas lineares. Para sistemas não-lineares, existe o filtro de Kalman Estendido (EKF), o qual utiliza metodologia similar ao KF, porém trabalha com modelos não-lineares.

Na área de estimação de propriedades em processos de polimerização, a aplicação de técnicas de filtro de Kalman é bastante difundida. Como a maioria, para não dizer a totalidade, destes processos é modelado por equações não-lineares, os filtros utilizados são geralmente do tipo estendido, ou seja, EKF. OSHIMA (2000) faz uma revisão de publicações sobre o tema, no período de 1994 a 1997. Nesta revisão, dentre 19 diferentes publicações analisadas pelo autor, 11 delas utilizam o EKF individualmente ou combinado a uma segunda técnica para realizar a estimação de propriedades. EMBIRUÇU et al. (1996) também faz uma revisão que inclui estimadores de propriedades em processos de polimerização, analisando publicações anteriores a 1994. Em seu levantamento, dentre 18 publicações, 10 utilizavam EKF, e uma utilizava KF.

A exigência maior para aplicabilidade do KF/EKF a um sistema de inferência de propriedades, está na existência de um modelo matemático que descreva de forma razoável a relação entre as variáveis medidas e as variáveis estimadas. Portanto, é necessário um bom conhecimento do sistema a ser tratado. Outra informação importante é o conhecimento dos ruídos e incertezas presentes nas medições, assim como as incertezas, simplificações e/ou imperfeições do modelo a ser utilizado.

Uma vantagem interessante oferecida pelos filtros de Kalman é a possibilidade de incluir estados estocásticos, relacionados à presença de impurezas que possam alterar o comportamento do sistema. O filtro é capaz de fazer uma estimativa desses estados, sendo corrigido em função das medidas disponíveis.

Especificamente em relação à aplicação de técnicas envolvendo EKF a estimação de *MI* em processos de polimerização de etileno, existem algumas publicações que abordam o tema.

McAULEY e MacGREGOR (1991) estudam o processo de produção de polietileno em um reator de leito fluidizado, e utiliza um EKF para fazer a estimação de *MI* e densidade.

WATANABE et al. (1993) utilizam um filtro EKF para obter estimativa de *MI*, através de medições de temperatura e de razões de concentração de monômeros, para um processo industrial de produção de polietileno em solução, podendo envolver buteno como comonômero. KARJALA et al. (1997) também utilizam um filtro EKF para obter estimativas de *MI* e densidade, também em um processo industrial de produção de polietileno em solução.

O KF é composto de um algoritmo cuja idéia é realizar a estimação das variáveis de estado de um sistema, sujeito a distúrbios estocásticos, com base na medida de variáveis de saída deste sistema, que tipicamente apresentam algum ruído. Sendo assim, o algoritmo do KF reúne informações da dinâmica do sistema, informações estatísticas relativas aos

distúrbios estocásticos que influem as variáveis de estado do sistema, assim como informações sobre o ruído presente nas medições das variáveis de saída.

3.2.1 Filtro de Kalman com equacionamento discreto-discreto

As equações a seguir descrevem na forma discreta uma possível representação do sistema ao qual será aplicado o KF, conforme WELCH (2003):

$$x_k = G x_{k-1} + H u_{k-1} + w \quad (3.5)$$

$$y_k = C x_k + \varepsilon \quad (3.6)$$

onde x representa o vetor de estados do sistema, G representa a relação entre os estados a cada intervalo de tempo e H é a matriz que inclui a influência das entradas do sistema (u) sobre os estados. O vetor y representa as saídas do sistema, e a matriz C relaciona os estados com as saídas. Os vetores w e ε representam o ruído de processo e das medições, respectivamente, que para o desenvolvimento do KF são assumidos como sendo ruídos brancos, independentes entre si, e tendo distribuição normal de probabilidade. Associado ao ruído de processo, w , é definida a matriz Q , como sendo a co-variância de w . Da mesma forma, a ε é associada a matriz de co-variância R . Os índices k e $k-1$ representam as variáveis, no tempo t_k e t_{k-1} , respectivamente, e a notação foi simplificada para tornar a leitura mais clara.

O equacionamento do filtro de Kalman é composto por duas etapas distintas. A primeira é a etapa de predição e a segunda é a correção.

A predição trata de estimar os estados no tempo t_k , quando se dispõe dos estados no tempo t_{k-1} . A correção, por sua vez, trata de corrigir os estados baseada em medições disponíveis do sistema e dados estocásticos do processo, sem progredir no tempo.

Nas equações a seguir, será utilizada a notação $k|k$ para denotar as variáveis no tempo t_k após a aplicação da equação de correção, e a notação $k|k-1$ para denotar as variáveis no tempo t_k antes da aplicação da equação de correção.

Define-se a variável $\hat{x}_{k|k-1}$ como sendo a estimativa de x_k dado que x_{k-1} é conhecido. Além disso, define-se o erro da estimativa da seguinte forma,

$$\hat{e}_k \equiv x_k - \hat{x}_k \quad (3.7)$$

A co-variância do erro de estimativa é então definida como

$$P_k = E[e_k e_k^T] \quad (3.8)$$

As equações de predição são compostas pelo próprio modelo do sistema, conforme equação 3.5, e pela equação de predição da co-variância do erro.

$$\hat{x}_{k|k-1} = G \hat{x}_{k-1|k-1} + H u_{k-1} + w \quad (3.9)$$

$$P_{k|k-1} = G P_{k-1|k-1} G^T + Q \quad (3.10)$$

Já para a correção, temos o filtro de Kalman, que consiste em obter uma matriz K que, sendo aplicada na equação mostrada a seguir, minimize a co-variância dos erros.

$$\hat{x}_{k|k} = \hat{x}_{k|k-1} + K_k \cdot (y_{k|k} - \hat{y}_{k|k-1}) \quad (3.11)$$

Uma das formas de K que minimiza a equação acima, é dada por

$$K_k = P_{k|k-1} C^T [C P_{k|k-1} C^T + R]^{-1} \quad (3.12)$$

Assim como ocorre a correção dos estados, é necessária a correção da matriz de co-variância P .

$$P_{k|k} = (I - K_k C) P_{k|k-1} \quad (3.13)$$

3.2.2 Filtro estendido de Kalman com equacionamento contínuo-discreto

O equacionamento do KF apresentado é útil quando o sistema pode ser representado satisfatoriamente de forma linear, conforme a equação 3.5. Por outro lado, quando o sistema for não-linear, torna-se necessário utilizar um KF não linear, conhecido como filtro de Kalman estendido (EKF).

Neste caso, a representação do sistema é uma função não linear dos estados e das entradas do sistema. Esta função pode ser discreta ou contínua, conforme for mais conveniente para o sistema em questão. Será abordada a representação contínua, cuja escolha será justificada no Capítulo 4.

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u) + w(t) \quad (3.14)$$

$$y = C x + \varepsilon \quad (3.15)$$

A equação de predição da co-variância do erro, conforme SCALI e SEMINO (1998), pode ser escrita conforme a eq. 3.16.

$$\frac{dP}{dt} = P F^T + F P + Q \quad (3.16)$$

sendo P a matriz das co-variâncias dos erros, e F a matriz jacobiana da função f em relação aos estados.

Através das equações 3.14, 3.15 e 3.16 é realizada a etapa de predição do filtro, através da integração do tempo t_{k-1} até o tempo t_k , até que exista uma medição.

Quando houver uma medição disponível, são aplicadas as equações de correção, através da matriz K , conforme a equação 3.12.

Para a correção da matriz das co-variâncias dos erros, a equação usualmente encontrada na literatura é a equação 3.17. No entanto, JOSEPH (1997) sugere o uso da equação 3.18. Apesar da equação 3.18 simplificar-se à equação 3.17, no caso do K_k apresentado na equação 3.12, pequenos erros ao calcular a equação 3.12, devidos a arredondamento, por exemplo, podem levar a grandes erros ao calcular a equação 3.17. A equação 3.17 pode ser numericamente instável, enquanto que a equação 3.18 é sempre estável (JOSEPH, 1997).

$$P_{k|k} = [I - K_k C] P_{k|k-1} \quad (3.17)$$

$$P_{k|k} = [I - K_k C] P_{k|k-1} [I - K_k C]^T + K_k R K_k^T \quad (3.18)$$

$$\hat{x}_{k|k} = \hat{x}_{k|k-1} + K_k (y_k - C \hat{x}_{k|k-1}) \quad (3.19)$$

Os filtros de Kalman, em suas versões lineares ou estendidas, são encontrados em diversas outras formas além das abordadas neste capítulo.

Capítulo 4

Modelagem do processo e implementação do analisador

4.1 Modelo Simplificado

4.1.1 Descrição

Mesmo sem um conhecimento detalhado do processo, basta dedicar um tempo a trocar idéias com as pessoas que operam o processo, para começar a estabelecer algumas relações de causa e efeito entre as variáveis controladas na planta, e seus efeitos nas propriedades do produto. Quando se tem acesso a tais informações, esta deve ser a primeira etapa de qualquer modelagem, pois direciona qualitativamente os esforços de modelagem e apresenta-se como um ponto de partida. Por outro lado, essas informações não devem ser tomadas como completas ou obrigatoriamente válidas. Deve-se deixar em aberto a possibilidade de outras influências não detectadas, ou da presença de não-linearidades que não são observadas comumente.

A principal influência que é detectada no dia-a-dia de operação é a da relação entre a concentração de hidrogênio no domo do reator ($[H_2]$) e a concentração de eteno no domo do reator ($[C_2]$). Essa relação é chamada de relação H_2/C_2 e sabe-se que o MI do produto formado aumenta com o aumento desta relação.

Outra influência tangível é da temperatura de operação do reator. Apesar de que em condições normais o reator opera isotermicamente, sabe-se que um aumento da temperatura leva a um aumento do MI do produto.

Também a concentração de comonômero tem influência sobre o MI , geralmente um aumento na concentração de comonômero – quando utilizado – leva a um aumento no MI .

Além dessas influências detectáveis no dia-a-dia, existem ocasiões em que ocorrem variações no MI e cujas causas não são facilmente atribuíveis às variáveis medidas ou às condições de processo. Em algumas dessas ocasiões, sabe-se que alguma das correntes de

alimentação ao reator encontra-se com algum tipo de contaminante e, em função disso, ocorrem variações no MI . Uma das correntes mais suscetíveis à presença de contaminantes é o solvente, hexano. No entanto, geralmente não se conhece o grau de contaminação da corrente, e nem a direção da influência sobre o MI . O próprio contaminante geralmente não é detectado através de métodos analíticos.

Para polímeros lineares, a viscosidade e o MI podem ser relacionados à massa molar. Para a viscosidade, esta relação é conhecida como Mark-Houwink (BRETAS, 2000).

$$\eta_0 = \bar{K} M_w^a \quad (4.1)$$

onde η_0 é a viscosidade zero, e \bar{K} e a são constantes para um determinado polímero, e M_w é a massa molar ponderal média.

Até um valor crítico de M_w , a constante a é unitária, mas acima desse valor crítico os entrelaçamentos moleculares passam a exercer um efeito significativo sobre a viscosidade, e o parâmetro a fica em torno de 3,5. Esse comportamento é ilustrado na figura 4.1.

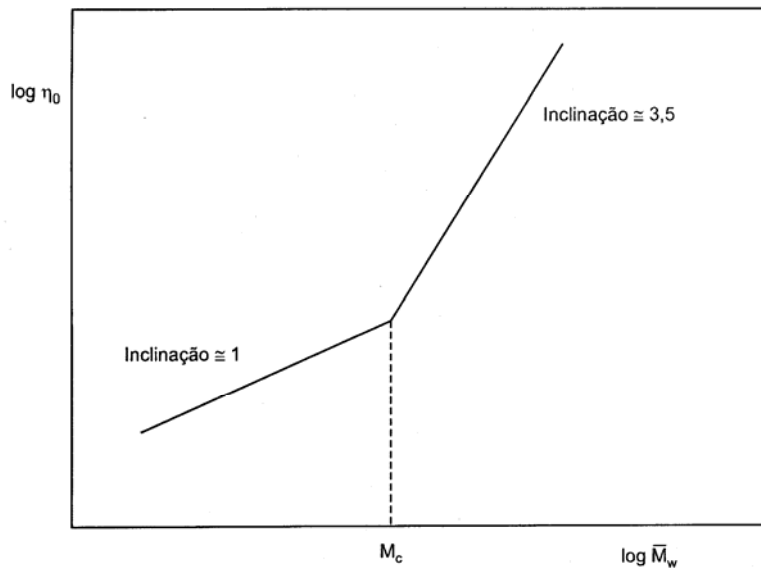


Figura 4.1: Curva da viscosidade η_0 versus massa molar média, mostrando a massa molar crítica M_c .

Como a viscosidade zero é inversamente proporcional ao MI do polímero, pode-se reescrever a equação 4.1 da seguinte forma:

$$MI = K M_w^{-a} \quad (4.2)$$

McAULEY e MacGREGOR (1991) realizam uma modelagem mecanicista que relaciona as concentrações de monômeros, hidrogênio, comonômeros, cocatalisador e impurezas, além da temperatura com o M_w , e por conseguinte pode-se obter a relação entre o MI e estas variáveis.

A modelagem é realizada assumindo um processo de polimerização de eteno, através da utilização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, em fase gás. A principal diferença entre o processo modelado pela autora e o processo objeto de estudo neste trabalho, reside no fato do processo em estudo ocorrer em fase líquida, ou seja, apresentar uma fase a mais e portanto possuir uma etapa adicional de transferência de massa entre fases.

Em processos de polimerização Ziegler-Natta em fase gasosa, geralmente a reação é controlada pela cinética de reação, e não pela transferência de massa, conforme FLOYD et al (1986).

Em função disso, a autora equaciona, a partir da modelagem cinética das reações envolvidas, o grau de polimerização médio das cadeias, o qual é dado pela razão entre a taxa de propagação em cadeias poliméricas em crescimento e a taxa de terminação das cadeias.

A fim de chegar-se a um modelo simplificado, algumas hipóteses são adotadas. Assume-se que a incorporação de comonômeros é baixa, tipicamente inferior a 5% (mol). Também são negligenciadas as reações de transferência espontânea e desativação, por serem de menor magnitude que as demais reações de transferência. Também assume-se que a incorporação de comonômeros nas cadeias é muito menor que a incorporação de eteno.

O efeito da temperatura é modelado através de um equacionamento de Arrhenius, assumindo que todas as reações de transferência têm uma energia de ativação similar.

Como sabe-se, os catalisadores do tipo Ziegler-Natta possuem diversos tipos de sítios ativos. A modelagem é desenvolvida para um determinado tipo de sítio, e a equação que relaciona o MI do polímero formado por aquele sítio com as variáveis do processo é a seguinte:

$$MI(j) = \exp\left\{k_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \left\{k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \frac{[Imp]}{[C_2]} + k_5 \frac{[HAO]}{[C_2]} + k_6 \frac{[R]}{[C_2]} + k_7\right\}^{3,5} \quad (4.3)$$

onde o índice j refere-se a um determinado sítio do catalisador, T refere-se à temperatura, T_0 a uma temperatura de referência, $[H_2]$ à concentração de hidrogênio, $[C_2]$ à concentração de eteno, $[Imp]$ à concentração de impurezas, $[C_4]$ ao comonômero buteno, $[HAO]$ a um comonômero adicional e $[R]$ à concentração de ativador.

O valor do parâmetro a , no modelo de McAULEY e MacGREGOR (1991), é o mesmo valor citado por BRETAS (2000), igual a 3,5.

O equacionamento proposto por McAULEY e MacGREGOR (1991) que leva à equação 4.3, por ser relativamente extenso, é apresentado no anexo 1.

Os parâmetros k_1 a k_7 são característicos de cada tipo de sítio catalítico. No entanto, torna-se muito difícil estimar estes parâmetros de forma independente para cada sítio, uma vez que a polimerização ocorre com o catalisador em que vários tipos de sítios estão presentes simultaneamente. Sendo assim, é proposta a utilização da estrutura do modelo apresentado na equação 4.3 para uma combinação de sítios catalíticos, de forma a representar a condição real. Desta forma, os parâmetros k_1 a k_7 representam o efeito combinado dos diversos sítios catalíticos do catalisador. Caso ocorra uma alteração no tipo de catalisador ou na forma de fabricação de um determinado catalisador, novos parâmetros devem ser estimados.

Escrevendo a equação 4.3 na forma logarítmica, e assumindo que os parâmetros são para o MI combinado das cadeias formadas pelos diferentes sítios presentes no catalisador, a equação do modelo fica conforme a seguir:

$$\ln(MI) = k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 3,5 \cdot \ln \left\{ k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \frac{[Imp]}{[C_2]} + k_5 \frac{[HAO]}{[C_2]} + k_6 \frac{[R]}{[C_2]} + k_7 \right\} \quad (4.4)$$

Quando é avaliada a aplicabilidade teórica da equação 4.4 no processo slurry de produção de PEAD, verifica-se que algumas adaptações devem ser realizadas. O processo utiliza apenas um comonômero, o buteno, de forma que o termo $[HAO]$ passa a ser nulo e não precisa ser incluído no modelo. A concentração de impurezas não é uma variável medida, de forma que sua contribuição deve ser incluída no termo k_7 , na forma de uma constante, ou estimada de uma forma contínua, na forma de um estado estimado. Também a concentração de cocatalisador, $[R]$, não é uma variável medida no processo, no entanto, a dosagem de cocatalisador é aproximadamente constante, de forma que a contribuição deste termo pode ser aproximada por uma constante, que assim como a concentração de impurezas pode ser agregada ao termo k_7 ou então estimada de alguma forma. Sendo assim, os termos em $[Imp]$ e em $[R]$ podem ser agregados a k_7 , na forma de constante, ou em um termo único, variável, passível de ser estimado. Uma ressalva a ser feita, é que as medições de concentrações de hidrogênio, eteno e comonômero são realizadas na fase gasosa, quando na verdade a reação ocorre no catalisador que está em contato com a fase líquida.

Feitas essas ressalvas, pode-se escrever uma proposta de modelo, com todas as simplificações já citadas, na seguinte forma:

$$\ln(MI) = k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 3,5 \cdot \ln \left\{ k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \frac{[Imp]^*}{[C_2]} + k_5 \right\} \quad (4.5)$$

onde os termos em $[Imp]$ e $[R]$ foram substituídos por um termo composto, chamado de $[Imp]^*$, responsável por descrever o efeito dessas variáveis não medidas. Os parâmetros foram reenumerados, para melhor formatação da equação.

A equação 4.5 propõe-se a descrever o MI instantâneo médio das cadeias formadas a cada momento no reator. No entanto, como as condições de operação do reator são dinâmicas, ao longo do tempo ocorrem variações nas variáveis que levam a uma variação no MI instantâneo. O MI final do produto formado depende do somatório das contribuições dos diversos MI instantâneos ao longo do tempo que uma determinada partícula de catalisador e polímero permanecem no interior do reator. A fim de calcular o efeito cumulativo das diversas frações de polímero ao longo do tempo, não é possível escrever o modelo em termos de MI , pois esta é uma propriedade cuja soma não é uma combinação linear das parcelas, e sim em termos de M_w , que apresenta essa propriedade.

Para encontrar o M_w médio resultante da mistura de duas amostras de polímero, cada uma com um M_w médio distinto, é possível escrever a seguinte relação:

$$\bar{M}_w = w_1 M_w(1) + w_2 M_w(2) \quad (4.6)$$

onde w_1 e w_2 representam as frações mássicas de cada amostra, e $M_w(i)$ é a massa molar média ponderal de cada amostra i . Naturalmente, essa relação pode ser estendida para um número n de amostras, através de somatório dos produtos das frações mássicas pela respectiva massa molar média ponderal.

Através da relação estabelecida pela equação 4.2, pode-se reescrever a equação 4.6 da seguinte forma:

$$\bar{MI}^{-1/a} = w_1 MI(1)^{-1/a} + w_2 MI(2)^{-1/a} \quad (4.7)$$

A partir deste conceito, e fazendo um balanço de massa no reator, chega-se à seguinte equação para o cálculo do MI acumulado no reator (McAULEY e MacGREGOR, 1991):

$$\frac{d(MI_c^{-1/a})}{dt} = \frac{1}{\tau} MI_i^{-1/a} - \frac{1}{\tau} MI_c^{-1/a} \quad (4.8)$$

onde MI_c representa o MI acumulado do polímero existente no reator, MI_i representa o MI do polímero sendo formado a cada instante e τ representa o tempo de residência médio no reator.

Outras formas de modelagem são encontradas na literatura. OGAWA et al (1999) apresentam um modelo semelhante ao da equação 4.4, no entanto é um modelo baseado em correlações empíricas obtidas de dados de planta em estado estacionário.

O modelo proposto é da forma:

$$\ln(MI) = k_1 + k_2 \ln(T) + k_3 \ln\left(\frac{[H_2]}{[C_2]}\right) + k_4 \ln\left(\frac{[C_4]}{[C_2]}\right) + k_5 \ln\left(\frac{[R]}{[C_2]}\right) \quad (4.9)$$

Este modelo difere do modelo de McAULEY e MacGREGOR (1991) por ser formado de termos logarítmicos independentes. Segundo OGAWA et al (1999), esse modelo foi preferido por apresentar bons resultados sobre os dados tratados, além de trazer uma maior vantagem computacional, por ser linear nos parâmetros. Contudo, por ter uma base fenomenológica, o modelo de McAULEY e MacGREGOR (1991), adaptado para o processo *slurry*, foi adotado nesse trabalho.

4.1.2 Aquisição dos dados e definição dos conjuntos

Na planta em estudo, os dados de processo são adquiridos e armazenados através do sistema PI, que é um grande banco de dados que centraliza essas informações. Uma descrição de tal sistema pode ser encontrado no anexo 2.

Primeiramente verificou-se a dinâmica das variáveis envolvidas no modelo, essencialmente as concentrações de gases analisados, assim como a temperatura.

A concentração de hidrogênio tem como principal influência a vazão de alimentação de hidrogênio ao reator. A relação entre essas variáveis é ilustrada na figura 4.2. Ambas as variáveis foram escalonadas de forma a manter uma aparência adequada no gráfico, mas a escala de tempo é real e foi mantida. Verifica-se que o tempo de resposta é lento, com um tempo de subida tipicamente superior a uma hora.

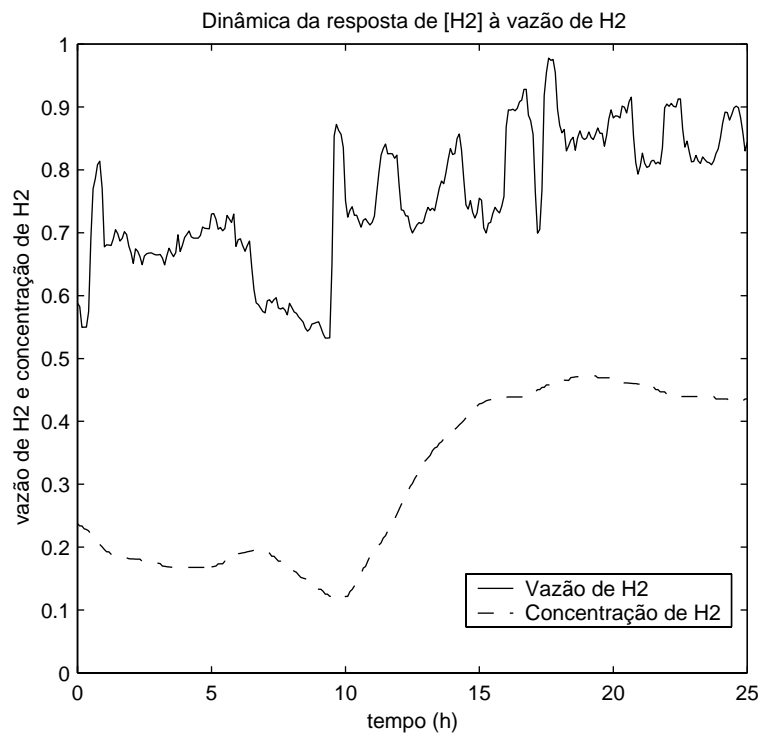


Figura 4.2: Dinâmica da concentração de H2 em relação à alimentação de H2 ao reator

Outra concentração de vital importância para o modelo é a concentração de eteno (C2). As variações nesta concentração podem ocorrer devido à variação na concentração de

hidrogênio – por deslocamento – ou pela variação na alimentação de catalisador ao reator. Esta resposta é mostrada na figura 4.3. Nota-se que a dinâmica tem a mesma ordem de grandeza da dinâmica do hidrogênio, e a concentração de eteno diminui com o aumento da vazão de catalisador. Isso ocorre, porque o aumento na vazão de catalisador eleva a concentração do mesmo no interior do reator, e disponibiliza um maior número de sítios ativos para polimerização. Com isso, existe um maior consumo do monômero (C2), reduzindo sua concentração na fase gasosa.

Por último, a dinâmica da temperatura é um pouco mais rápida, como pode ser visto na figura 4.4, uma vez que a mesma é controlada diretamente através do resfriamento contínuo da suspensão, no trocador de calor externo. Embora em operação normal não ocorram alterações no set-point de temperatura, pois a operação do reator deve ser isotérmica, esse fato pode ocorrer eventualmente durante a produção de um tipo de produto, ou quando ocorrer transição de um tipo de produto para outro.

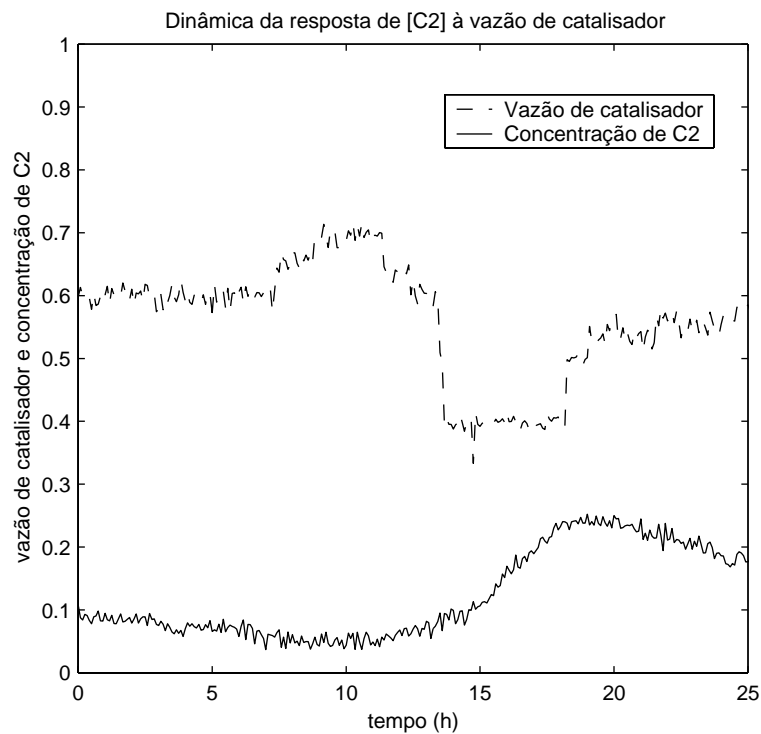


Figura 4.3: Dinâmica da concentração de C2 em relação à alimentação de catalisador ao reator.

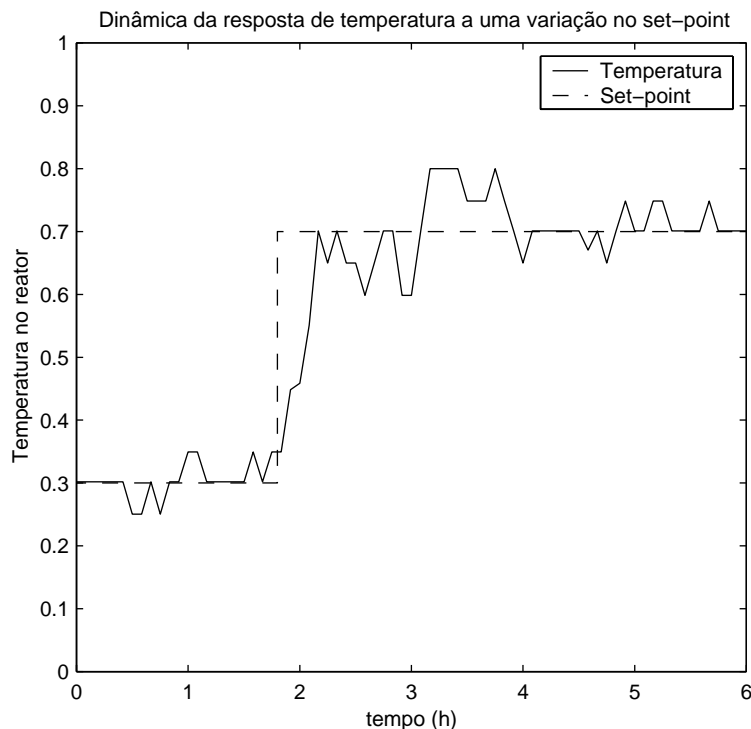


Figura 4.4: Dinâmica da temperatura em relação a uma variação no set-point.

Em função das dinâmicas envolvidas no processo, verificou-se que um intervalo de coleta de dados de 5 minutos seria suficiente, pois os tempos de resposta das variáveis importantes para o modelo são comparativamente superiores, da ordem de mais de uma hora no caso das concentrações, e em torno de 15 a 20 minutos para a temperatura.

Apesar de estarem disponíveis em intervalos menores, os dados foram coletados de 5 em 5 minutos, durante um ano. Foram coletadas um total de 46 variáveis, referentes a medições existentes nos reatores 1 e 2. Com isso foi gerado uma matriz bruta de trabalho, onde a partir de então foram definidas as premissas para definir os conjuntos de dados de trabalho. A extração dos dados do sistema PI foi realizada através do Excel, e a partir deste, os dados foram transferidos para o *Matlab*[®], formando a matriz de trabalho.

A segregação dos conjuntos foi definida em função da carga da planta, ou seja, em função da produção horária. Este critério foi escolhido porque com a alteração da carga é alterado o tempo de residência dos reatores, e com isso pode-se esperar um diferente comportamento dos mesmos, tanto em termos de dinâmicas, quanto em termos de resposta do sistema catalítico.

Além disso, foi definido o estudo apenas dos tipos de produtos produzidos com um sistema catalítico, no caso o mais utilizado na planta analisada. O sistema catalítico escolhido apresenta uma utilização nesta planta superior a 80% do tempo de operação. Além disso, foram selecionados os tipos de produtos cuja análise de MI utilizasse o mesmo método (mesmo peso padrão, conforme descrito no capítulo 3), a fim de possibilitar a utilização de um mesmo modelo em todos os conjuntos. Ao todo, foram envolvidos cinco tipos de produtos diferentes, doravante denominados pelas letras de A a E. Para a produção com o sistema

catalítico escolhido é utilizado o processo em série, ou seja, após passar pelo primeiro reator, a suspensão é alimentada ao segundo reator, onde a reação tem continuidade, mas em condições distintas.

Foram definidos sete patamares de carga, e definidas algumas premissas para validar os conjuntos:

- Tempo de operação contínua superior a 48 horas
- Amplitude mínima dos resultados de laboratórios igual ou superior a 20% do valor especificado
- Não ocorrência de situações anormais na planta, que pudessem influir significativamente na modelagem
- Não ocorrência de calibração nos analisadores de gases, pois essa calibração gera valores de teste, e não valores de planta quando ocorre

Aplicadas essas premissas, foram obtidos 21 conjuntos de dados, totalizando 2.224 horas, de um total de aproximadamente 6.500 horas existentes na matriz bruta original.

Além das premissas adotadas, foi necessário analisar individualmente algumas variáveis, fazendo correções quando necessário. A concentração de buteno (C4) medida na calota gasosa do reator foi uma delas. Como esse analisador não opera continuamente, e sim quando são produzidos tipos de produtos que recebem dosagem de comonômero, ele apresenta tipicamente picos quando é colocado em operação, devido ao teste do mesmo. Além disso, eventuais picos muito desproporcionais à concentração típica existentes ao longo da campanha devem ser removidos, pois representam intervenções externas no analisador. Também houve períodos em que o analisador perdia indicação. Nestes casos, analisou-se a vazão de comonômero ao reator e verificou-se que não houve alterações, dessa forma, como a concentração antes e depois das falhas de indicação eram bastante próximas, realizou-se uma interpolação para obter as concentrações no período problemático.

Os dados de análise de MI realizados em laboratório foram coletados de um sistema específico do laboratório, chamado LIMS (*Laboratory Information Management System*). Estes dados foram extraídos para uma planilha *Excel*[®], através de uma interface existente com o sistema LIMS. Finalmente, a partir do *Excel*[®], os dados foram transferidos para o *Matlab*[®], para trabalho dos mesmos.

A tabela abaixo lista os conjuntos utilizados, assim como algumas características básicas.

Tabela 4.1: Resumo dos conjuntos de dados selecionados

<i>Número</i>	<i>Data inicial</i>	<i>Data final</i>	<i>Horas</i>	<i>Carga média escalonada</i>	<i>Códigos dos tipos de produtos</i>
1	23/10/02 02:15	30/10/02 09:30	175	0,8	C A
2	26/03/03 06:25	29/03/03 18:10	84	0,8	B
3	16/04/03 05:15	22/04/03 01:55	141	0,9	B D
4	14/02/03 00:40	17/02/03 13:30	85	1,0	B D
5	18/09/02 09:05	21/09/02 18:05	81	1,4	A D
6	01/10/02 06:10	03/10/02 23:05	65	1,4	B
7	10/12/02 20:30	13/12/02 00:40	52	1,4	E B
8	04/03/03 04:00	10/03/03 21:40	162	1,4	A B
9	02/05/03 15:00	10/05/03 08:00	185	1,5	A
10	20/03/03 20:15	25/03/03 20:35	120	1,7	B
11	31/03/03 16:35	07/04/03 08:10	160	1,7	A B
12	18/11/02 20:05	21/11/02 07:20	59	1,8	B
13	14/12/02 13:25	20/12/02 19:10	150	1,9	B
14	22/12/02 13:30	24/12/02 22:00	57	1,9	A
15	28/12/02 05:00	30/12/02 13:50	57	1,9	A
16	09/02/03 19:30	13/02/03 15:20	92	1,8	B
17	23/02/03 09:25	27/02/03 00:30	87	1,8	A
18	11/03/03 06:15	17/03/03 02:05	140	1,9	A
19	28/09/02 15:15	30/09/02 23:00	56	2,0	B
20	16/10/02 01:05	19/10/02 13:40	85	2,0	A B
21	17/01/03 16:30	23/01/03 06:20	134	2,0	B A

Os produtos A e D são copolímeros, ou seja, recebem a adição de comonômero. Já os produtos B, C e E são homopolímeros, e portanto não recebem comonômero.

4.1.3 Estimação dos parâmetros e resultados do modelo simplificado

Uma vez definidos os conjuntos de dados, passou-se a testar a adequação dos modelos apresentados na seção 4.1.1 na predição dos resultados de MI.

Apesar de estarem disponíveis os dados para os dois reatores, e dado que as condições do primeiro reator afetam diretamente as condições do segundo, em função do processo operar em série, foi definido que este trabalho de verificação dos modelos seria aplicado somente ao primeiro reator, uma vez que esse não sofre influências externas.

Antes de iniciar a estimação dos parâmetros, utilizou-se uma análise da equação 4.5, verificando quais parâmetros poderiam ser estimados a partir dos dados existentes.

Inicialmente, verificou-se que o impacto da temperatura dificilmente poderia ser estimado através dos dados existentes, porque a operação do reator se dá de forma isotérmica,

e além disso a temperatura de operação para todos os produtos analisados é a mesma. A fim de não ignorar o efeito da temperatura, utilizou-se um valor para o parâmetro k_1 da equação 4.5 que estivesse de acordo com dados empíricos disponíveis na empresa. Verificou-se também que a faixa de variação da temperatura, devido a oscilações do próprio controle, tem influência muito pequena sobre o modelo. A influência seria maior caso fossem produzidos produtos em outras faixas de temperatura. A fim de manter o modelo da forma mais robusta possível, o termo de influência de temperatura foi mantido, mas o parâmetro k_1 foi mantido constante durante as estimações de parâmetros e demais etapas.

Também verificou-se que, com os dados disponíveis, não seria possível estimar os parâmetros k_4 e k_5 independentemente, pois a concentração de impurezas não é uma variável medida, além do que podem existir diferentes impurezas no processo, com efeitos diferentes dependendo de sua concentração. Assim sendo, optou-se por estimar os termos envolvendo k_4 e k_5 de uma forma única, na forma de um parâmetro único, k_4 . A equação simplificada, utilizada na estimação dos parâmetros, é mostrada a seguir:

$$\ln(MI) = k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 3,5 \cdot \ln \left\{ k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right\} \quad (4.10)$$

A fim de realizar a estimação dos parâmetros foi definida uma função objetivo de erro quadrático a ser minimizada. A função objetivo J foi definida como segue:

$$J = \sum_i (MI_{lab,i} - MI_{modelo,i})^2 \quad (4.11)$$

onde MI_{lab} são os resultados de MI realizados em laboratório, e MI_{modelo} são os resultados de MI obtidos do modelo, interpolados para os mesmos tempos das análises de MI em laboratório.

Os resultados do modelo foram obtidos através da integração da equação 4.8, e utilizando o modelo para MI instantâneo da equação 4.10.

A equação 4.8 foi transformada para sua forma discreta, de forma a otimizar o trabalho computacional envolvido. Desta forma, a equação utilizada para a integração dos dados tem a seguinte forma:

$$MI_{c,t+\Delta t} = \left\{ \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right) MI_{c,t}^{-1/a} + \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right) MI_i^{-1/a} \right] \right\}^{-a} \quad (4.12)$$

Desta forma, o problema de otimização resumiu-se a obter:

$$(k_2, k_3, k_4) = \arg \min J \quad (4.13)$$

Foi efetuada uma otimização para cada um dos conjuntos, obtendo-se os parâmetros listados na tabela 4.2. Para os conjuntos que não recebem a adição de comonômero, o parâmetro k_3 não foi considerado na otimização, pois o valor de C_4/C_2 é zero. Adicionalmente, para os conjuntos em que a concentração de comonômero era aproximadamente constante ao longo de todo o conjunto, o parâmetro k_3 também não foi estimado pela otimização, pois a variável C_4/C_2 não apresentava variações suficientemente significativas para possibilitar a estimação do parâmetro. Para esses conjuntos, foi utilizada uma média do parâmetro k_3 estimado para os conjuntos em que isso foi possível.

Ao avaliar os resultados obtidos, verificou-se que para alguns conjuntos os parâmetros estimados levaram a bons resultados do modelo, quando comparado aos dados de laboratório. Em outros conjuntos o resultado da otimização não foi satisfatório, pois levou a modelos claramente distorcidos quando comparados aos dados de *MI*. Os gráficos que mostram o *MI* de laboratório e o *MI* do modelo para cada conjunto encontram-se no anexo 4.

Tabela 4.2: Lista dos parâmetros obtidos com a aplicação da equação 4.13.

Conjunto	k_2	k_3	k_4	Conjunto	k_2	k_3	k_4
1	0,08	1,5	1,57	12	0,20	-	1,02
2	0,32	-	0,88	13	0,10	-	1,39
3	0,14	11,8	1,50	14	0,20	5,5	1,06
4	0,96	1,7	-1,17	15	0,29	5,5	0,81
5	0,26	5,5	0,93	16	0,42	-	0,43
6	0,00	-	1,84	17	0,40	5,5	0,49
7	0,22	-	1,07	18	0,37	5,5	0,69
8	0,17	5,6	1,31	19	0,14	-	1,25
9	0,18	5,5	1,23	20	0,29	8,1	0,77
10	0,18	-	1,22	21	0,27	4,5	0,86
11	0,22	5,4	1,15				

A fim de compreender essas duas situações, são mostrados nas figuras 4.5 e 4.6 um caso onde os parâmetros otimizados não representam a melhor escolha, e outro caso, em que os parâmetros levam a um bom modelo, respectivamente.

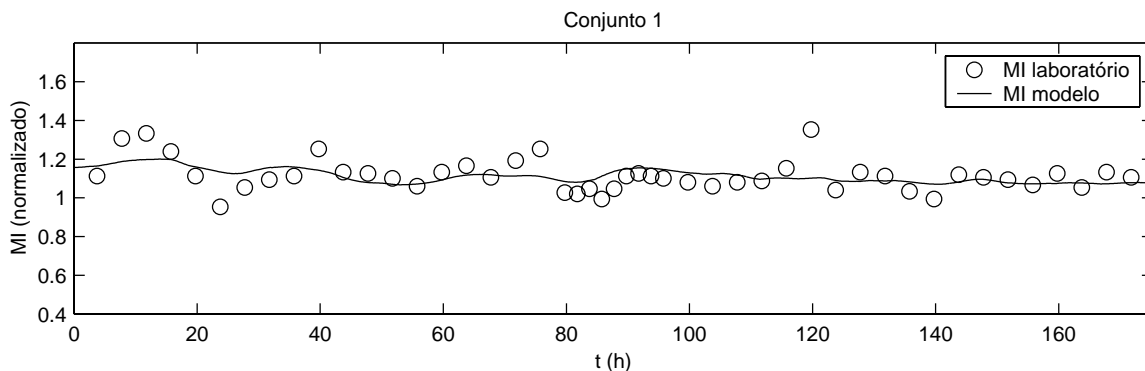


Figura 4.5: Resultados do modelo comparado ao *MI* de laboratório para o conjunto 1 – parâmetros definidos por otimização.

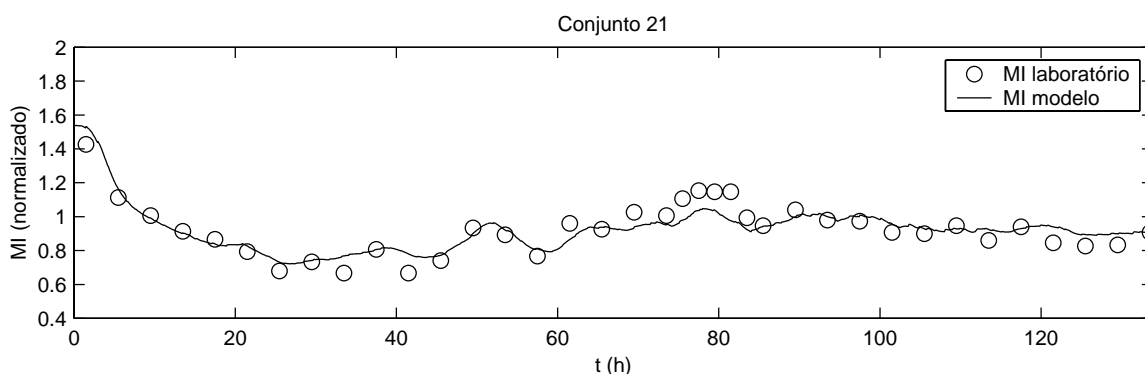


Figura 4.6: Resultados do modelo comparado ao *MI* de laboratório para o conjunto 21 – parâmetros definidos por otimização.

Verifica-se que no conjunto 1 a otimização levou a um modelo com menor variação em relação aos dados de laboratório, reduzindo o efeito das variáveis de entrada e aproximando o resultado à média dos pontos de laboratório. Isso ocorre pois existem algumas defasagens entre os picos, o que faz com que a função objetivo não detecte a real relação de causa e efeito, e as variações esperadas do modelo com as entradas. O conjunto 1 é composto por dois tipos de produtos, o primeiro é um homopolímero (C) e o segundo (A) recebe comonômero. Assim, aproximadamente a partir da metade do período a influência do comonômero passa a existir. Nota-se que o MI é mantido, de C para A, e que existe redução do $H2/C2$ e aumento no $C4/C2$, o que pode ser visto no anexo 3. A otimização, no entanto, não detecta corretamente isso, minimizando o efeito do $C4/C2$ e mantendo um efeito baixo para o $H2/C2$, sendo que o parâmetro k_4 é elevado para manter o resultado do modelo aproximadamente constante.

Foram testadas alterações nos parâmetros, de forma a aproximar visualmente as duas curvas. Foram buscados parâmetros de forma que as variações fossem o mais fiéis possíveis, independente de algum off-set entre os dados, ou atrasos no tempo. O resultado do conjunto de parâmetros encontrado é mostrado na figura 4.7. Mesmo com essa segunda aproximação, não chega-se a um bom modelo. Um dos fatores, atribuível ao modelo e não aos parâmetros, é que a concentração de C_4 é medida no segundo reator, ou seja, até que a influência ocorra no primeiro reator, o comonômero precisa passar por todo o sistema de reciclo de solvente,

concentrando-se gradualmente no mesmo, até que sua influência ocorra no primeiro reator. Desta forma, o ideal seria imputar um atraso e um atenuante na concentração inicial do mesmo. Essa tese é corroborada quando verificamos um pico exagerado no modelo, no momento em que o C4 é medido no segundo reator.

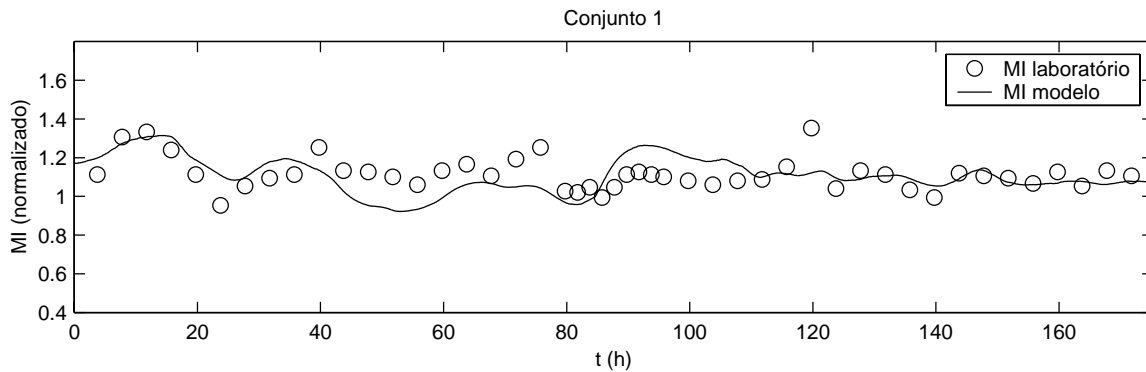


Figura 4.7: Resultados do modelo comparado ao *MI* de laboratório para o conjunto 1 – parâmetros definidos manualmente.

O conjunto de parâmetros utilizados para geração da figura 4.7 foi o seguinte:

$$k_2 = 0,25 \quad k_3 = 8 \quad k_4 = 0,93$$

Nota-se que o valor de k_2 é maior, refletindo uma maior influência do H2/C2, assim como o k_3 é maior, refletindo a maior influência do C4/C2. O parâmetro k_4 é menor, uma vez que a parte constante do modelo é substituída pelas influências variáveis. Nota-se também que ocorre um pico no modelo, no tempo entre 95 e 110, resultante da variável C4/C2, que muda a partir de 85h, conforme pode ser verificado no anexo 3. Como explicado, o MI deveria ser atenuada no início, ou assumido um tempo morto até o início da influência efetiva do C4/C2.

Já na figura 4.6, apesar do modelo representar razoavelmente bem o comportamento do sistema, pode-se verificar que ocorre um atraso na resposta, através da comparação do tempo em que ocorrem os picos.

No conjunto 4, apesar da otimização ter levado a bons resultados, conforme pode ser visto no anexo 4, os parâmetros resultantes ficaram distantes dos demais. O parâmetro k_2 , referente à influência da relação H2/C2 ficou bastante elevado, enquanto que o parâmetro k_3 , referente à influência do C4/C2 bastante baixo. A elevação no MI, que ocorre a partir de $t=20$, aproximadamente, foi representada quase que puramente pela influência do H2/C2, apesar de ter iniciado a dosagem de C4 a partir deste tempo. Com isso, o parâmetro k_4 foi inclusive negativo, para compensar o efeito exagerado do parâmetro k_2 sobre o modelo.

No conjunto 6, as variações existentes no MI, e nas variáveis de entrada, não foram suficientes para permitir uma boa otimização, levando k_2 a zero e o resultado do modelo muito próximo ao de uma reta.

Nos demais conjuntos, os efeitos discutidos também ocorreram, mas em menor grau, levando, na maioria dos casos, uma otimização satisfatória.

Também é importante ressaltar que os resultados de laboratório têm inerentes a si um erro de medição. A ordem de grandeza desse erro é de até 0,07, em unidades escalonadas, para a faixa de variação do MI para o primeiro reator.

Outra fonte de erros para os modelos é a presença de contaminantes, tanto no solvente quanto no monômero e comonômero. O solvente, por ser recuperado continuamente e ser utilizado em outras operações na planta, está sujeito com frequência a contaminações de diferentes tipos. Essas contaminações podem atuar tanto no aumento quanto na redução da atividade do sistema catalítico. Além disso, podem modificar o comportamento de um ou mais tipos de sítios do sistema catalítico. Com isso, existem várias influências sobre o MI cujo efeito não está considerado no modelo, e não são facilmente quantificáveis. A estas contaminações, é atribuído a maior fonte de erros do modelo apresentado.

Uma das hipóteses testadas foi a possibilidade de existir uma relação entre a carga da planta, diretamente relacionada ao tempo de residência, aos parâmetros do modelo. Na figura 4.8 são mostrados os gráficos de cada parâmetro em função do tempo de residência escalonado da planta. Como pode ser visto, não foi verificada uma relação clara entre cada um dos parâmetros e o tempo de residência no reator.

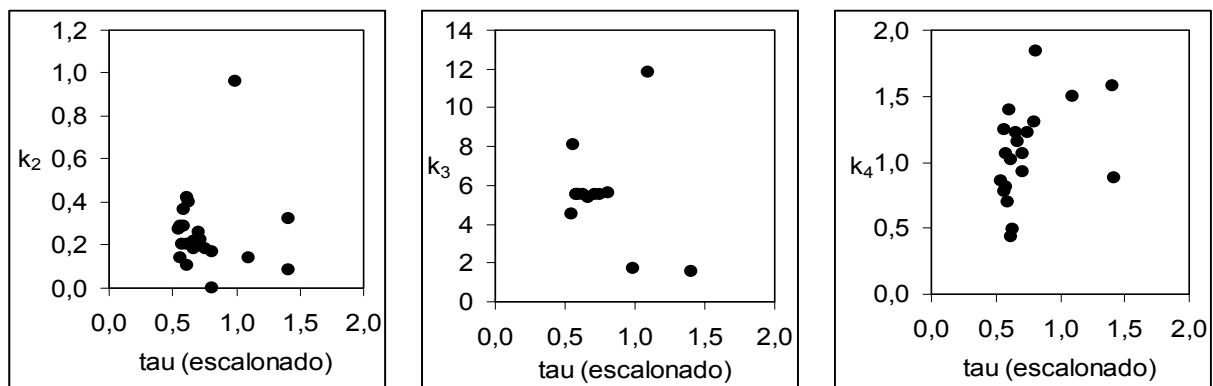


Figura 4.8: Parâmetros do modelo em função do tempo de residência no reator.

4.1.4 Equacionamento de um EKF combinado ao modelo simplificado

Conforme foi verificado na seção anterior, não há um conjunto único de parâmetros que gere resultados ótimos para qualquer período de dados de planta. Desta forma, não é possível, através de um modelo simplesmente, implementar uma ferramenta de predição *on-line* de MI. Essa é a principal motivação para o uso de um mecanismo de atualização dinâmica do modelo. Como foi visto no capítulo 3, uma forma bastante interessante de realizar essa atualização dinâmica é através do uso de um filtro de Kalman estendido (EKF).

A presença de contaminantes tem influência sobre o MI, e provoca deslocamentos em relação ao modelo utilizado. Uma possibilidade de reduzir o erro resultante da existência de contaminantes ou impurezas, é a atualização do parâmetro k_4 da equação 4.10. Este parâmetro atua como uma correção da equação de predição de MI, e estima o efeito combinado das impurezas existentes no sistema sobre o MI, assim como de outras perturbações existentes.

Apresentadas essas premissas, foi implementado um analisador virtual através da combinação do modelo da equação 4.10 e de um filtro de Kalman estendido (EKF), na forma contínua-discreta.

A forma contínua-discreta é bastante indicada neste caso, pois as medições da saída do sistema – análises de MI em laboratório – ocorrem em tempos espaçados. As medições on-line de processo, por outro lado, estão disponíveis com uma taxa de amostragem bastante elevada. Com isso, é possível integrar o modelo de forma contínua durante todo o intervalo entre duas análises de laboratório, correspondendo à etapa de predição do filtro, e realizar a etapa de correção, na forma discreta, sempre que estiverem disponíveis os resultados de análise. Outra grande vantagem desta abordagem, é que não exige intervalo fixo entre as medições, ou seja, as equações de correção do filtro podem ser aplicadas a qualquer tempo, sempre que houver uma medição disponível. Outras implementações, que efetuam a predição de forma discreta, exigem que a correção ocorra a intervalos regulares, o que geralmente não acontece na prática. Na verdade, na planta de polimerização, as amostras são programadas para serem coletadas a intervalos regulares, mas os horários exatos de coleta resultam em intervalos com uma pequena variação de tempo. Além disso, existem casos especiais, tais como transições entre produtos, em que é aumentada a frequência de análises, ou períodos em que a frequência é reduzida por algum motivo.

O filtro foi implementado como apresentado no capítulo 3:

Equações de Predição (contínuo)

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u) \quad (4.14)$$

$$y = Cx \quad (4.15)$$

$$\frac{dP}{dt} = PF^T + FP + Q \quad (4.16)$$

A equação de modelagem do sistema, representada na equação 4.14, é dada pela combinação da equação 4.8 com a equação 4.10, ou seja:

$$f \begin{cases} \frac{d(MI_c^{-1/a})}{dt} = \frac{1}{\tau} \left\{ \exp \left[k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a \cdot \ln \left(k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right) \right] \right\}^{-1/a} - \frac{1}{\tau} MI_c^{-1/a} \\ \frac{dk_4}{dt} = 0 \end{cases} \quad (4.17)$$

de forma que o estado do sistema é o MI_c elevado à potência $(-1/a)$, a estimação do parâmetro k_4 pelo filtro é realizada agregando-o ao modelo como um estado constante na etapa de predição, e sujeito apenas a alteração pela etapa de correção do filtro.

Os estados x da equação 4.14 são $MI_c^{-1/a}$ e k_4 , e as entradas u são T , H_2/C_2 , C_4/C_2 e τ .

A saída do modelo, representada por y na equação 4.15, é apenas o próprio estado referente ao MI_c , ou seja o $MI_c^{-1/a}$. Desta forma, a matriz C passa a ser

$$C = [1 \quad 0] \quad (4.18)$$

A equação de medição, referenciada na equação 4.15, é dada pelo estado elevado à $(-a)$, de forma a retornar o valor de MI_c .

Já o jacobiano, F , é calculado sobre a equação 4.17, e sua expressão fica conforme mostrado a seguir

$$F = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\tau} & f_{1,2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

onde $f_{1,2}$ é dado por

$$f_{1,2} = \frac{1}{\tau} \left\{ \exp \left[k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a \cdot \ln \left(k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right) \right] \right\}^{-1/a} \cdot \frac{-1}{k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4} \quad (4.20)$$

As condições iniciais para integração do sistema são as apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Condições iniciais para integração

Variável	Condição inicial
MI_c	Valor da primeira medição de laboratório. É uma restrição do início da integração, pois tem que coincidir com uma análise de laboratório.
k_4	É calculado de forma a fazer com que o valor de MI_i seja igual ao valor de MI_c .
P	Conforme seção 4.1.6, em que é discutida a sintonia do filtro.

Equações de Correção (discreto, a cada resultado de laboratório)

$$K_k = P_{k|k-1} C^T [C P_{k|k-1} C^T + R]^{-1} \quad (4.21)$$

$$P_{k|k} = [I - K_k C] P_{k|k-1} [I - K_k C]^T + K_k R K_k^T \quad (4.22)$$

$$\hat{x}_{k|k} = \hat{x}_{k|k-1} + K_k (y_k - C \hat{x}_{k|k-1}) \quad (4.23)$$

No caso da equação 4.23, a variável y deve ser utilizada com o valor de laboratório elevado à potência $(-1/a)$, para manter a mesma base do estado MI_c .

4.1.5 Definição dos parâmetros do modelo

Para simular a execução de forma *on-line* do modelo combinado ao EKF, é necessária a definição do conjunto de parâmetros do modelo a ser utilizado. Como não foi encontrada uma forma de relacionar os conjuntos de parâmetros obtidos com cada conjunto de dados, torna-se necessário definir um conjunto único a ser utilizado pelo modelo. Esta definição é necessária porque, pressupondo que o analisador será aplicado de forma *on-line*, não há como realizar uma estimação prévia dos parâmetros, ou saber qual o melhor conjunto daqueles já estimados.

Para definir o conjunto de parâmetros a ser utilizado, foram analisados os 21 conjuntos listados na tabela 4.2. Como vários conjuntos de parâmetros levaram a resultados não satisfatórios, definiu-se pela exclusão dos conjuntos cujo coeficiente de correlação (R^2) entre os dados de laboratório e resultados do modelo foi inferior a 0,5. A partir disso, foi realizada a média de cada parâmetro, a partir dos conjuntos selecionados. A tabela abaixo mostra os coeficientes de correlação obtidos em cada conjunto, e a média dos parâmetros a partir dos conjuntos selecionados.

Tabela 4.4: Seleção dos parâmetros para uso no modelo *on-line*

Conjunto	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2	Usado na média
1	-3000	0,08	1,5	1,57	0,17	Não
2	-3000	0,32	-	0,88	0,15	Não
3	-3000	0,14	11,8	1,50	0,58	Sim
4	-3000	0,96	1,7	-1,17	0,73	Sim
5	-3000	0,26	5,5	0,93	0,70	Sim
6	-3000	0,00	-	1,84	0,19	Não
7	-3000	0,22	-	1,07	0,18	Não
8	-3000	0,17	5,6	1,31	0,59	Sim
9	-3000	0,18	5,5	1,23	0,30	Não
10	-3000	0,18	-	1,22	0,09	Não
11	-3000	0,22	5,4	1,15	0,54	Sim
12	-3000	0,20	-	1,02	0,48	Não
13	-3000	0,10	-	1,39	0,18	Não
14	-3000	0,20	5,5	1,06	0,31	Não
15	-3000	0,29	5,5	0,81	0,60	Sim
16	-3000	0,42	-	0,43	0,49	Não
17	-3000	0,40	5,5	0,49	0,30	Não
18	-3000	0,37	5,5	0,69	0,51	Sim
19	-3000	0,14	-	1,25	0,57	Sim
20	-3000	0,29	8,1	0,77	0,25	Não
21	-3000	0,27	4,5	0,86	0,76	Sim
Média	-3000	0,31	5,70	0,81	-	-

O anexo 4 apresenta os resultados para os 21 conjuntos de dados, usando os parâmetros otimizados e comparando com o uso de um único conjunto de parâmetros para todos os casos.

4.1.6 Sintonia do EKF

Como discutido no capítulo 3, existem várias referências que tratam da aplicação de filtros de Kalman. Em contrapartida, a maioria destas referências reserva pouca ou nenhuma atenção aos parâmetros de sintonia do filtro. Existem poucas referências que discutem os parâmetros do filtro e, ainda assim, sem uma abordagem sistemática ou através de uma metodologia clara e definida.

Em uma das poucas referências que dedica uma seção à sintonia do filtro, WILSON (1998) apresenta uma abordagem essencialmente empírica.

Os parâmetros a serem sintonizados do EKF são as matrizes Q , R_{med} e P_0 . A matriz Q está relacionada às incertezas presentes no modelo do processo, já a matriz R_{med} está

relacionada à incerteza presente nas medições. Sendo assim, estas duas matrizes funcionam como parâmetros de ajuste do filtro, ou seja, definem o nível de importância das medições sobre a etapa de correção do filtro, assim como distribuem o peso entre os estados corrigidos pelo filtro.

WILSON (1998) chega a desenvolver uma equação de otimização da matriz Q , através da otimização de um parâmetro q que multiplica a matriz identidade. No entanto, não chega a boas conclusões sobre a sintonia, principalmente em função das características específicas do processo estudado, que não apresenta boa qualidade nas medições e, portanto, a aplicação do filtro não se mostra de grande utilidade. O principal estado estimado por esse autor, a taxa de calor gerada pela reação em estudo, não é uma grandeza física com variação determinada ou esperada. O autor coloca que, caso os estados do modelo sejam grandezas físicas de variabilidade facilmente determináveis, então a definição de Q se torna mais fácil de forma empírica.

De acordo com MacGREGOR et al (1984), a matriz Q é usualmente diagonal, tanto por conveniência, quanto pela falta de informações relativas às covariâncias. Os elementos da diagonal (varianças) são definidos de forma a representar o máximo erro possível em cada estado do modelo. Como forma alternativa, MacGregor também cita a possibilidade de definir Q através da minimização do erro de predição, ao aplicar o filtro sobre um conjunto de dados de planta. Em relação à matriz R_{med} , MacGregor coloca que sua definição é mais simples, bastando conhecer os erros inerentes à medição, ou calculá-los a partir de um conjunto de medições redundantes.

SCALI (1997) coloca que o conhecimento dos ruídos nas medições e nas condições iniciais permitem a seleção adequada das matrizes R_{med} e P_0 . Já a matriz Q tem um sentido físico associado a um erro gaussiano randômico presente nas equações do modelo, e pode ser usada como um parâmetro de ajuste do filtro a fim de atingir robustez.

No trabalho de APPELHAUS (1996), a abordagem na seleção das matrizes P_0 , Q e R_{med} é essencialmente empírica. Os autores utilizaram diferentes conjuntos de parâmetros, aplicando o filtro a conjuntos de dados, até chegarem a um conjunto adequado.

No trabalho de HITZMANN (2000), as matrizes P_0 e Q também são diagonais, e seus elementos são definidos de forma empírica, baseando-se nas grandezas físicas de cada estado.

Em função da ausência de uma metodologia clara a ser seguida, foram definidas duas etapas para escolha dos parâmetros. Em uma etapa são levados em consideração dados empíricos para estabelecimento de um conjunto de parâmetros de referência. Em uma segunda etapa é realizada uma análise de sensibilidade com os diversos parâmetros a fim de verificar a influência relativa de cada um no desempenho do filtro.

Primeira etapa

A tabela 4.5 apresenta os parâmetros obtidos na primeira etapa de sintonia do filtro de Kalman estendido.

Tabela 4.5: Sintonia empírica do filtro de Kalman estendido

Elemento	Valor
$Q_{1,1}$	<p>Este parâmetro está relacionado à incerteza, ou erro, do modelo em relação ao estado $MI_C^{-1/a}$. Foi realizada a média das variâncias dos erros do estado em relação ao estado obtido do laboratório ($MI_C^{-1/a}$) do modelo, obtidas em cada conjunto.</p> <p>$Q_{1,1} = 1,1 \cdot 10^{-5}$</p>
$Q_{2,2}$	<p>Como o parâmetro k_4 não é uma variável do processo, e sim um parâmetro de ajuste do modelo, não é possível calcular uma variância do mesmo a fim de estabelecer o termo $Q_{2,2}$ da matriz Q. Uma vez que k_4 é utilizado para ajustar o modelo, o termo $Q_{2,2}$ deve ser utilizado como um parâmetro de sintonia do filtro. Como valor inicial utilizado, foi calculada a variação máxima esperada no parâmetro k_4 para corrigir o erro máximo apresentado pelo modelo quando aplicado aos 21 conjuntos de dados, a fim de obter uma ordem de grandeza para o parâmetro. O erro máximo ocorreu no conjunto 3, e a variação necessária em k_4 para corrigi-lo foi de 0,41.</p> <p>$Q_{2,2} = 0,41$</p>
R_{med}	<p>A matriz R_{med} está relacionada à variância do erro das medidas de MI em laboratório. A ordem de grandeza desta variância foi obtida junto ao laboratório que realiza essas análises sistematicamente e possui essa informação.</p> <p>$R_{med0} = 0,07$</p>

Segunda etapa

Foi realizada uma análise de sensibilidade com os parâmetros do filtro, variando individualmente cada elemento das matrizes em diversos níveis, e os erros médios do modelo foram tabelados.

A análise de sensibilidade foi realizada multiplicando os termos individuais dos parâmetros base do filtro por potências de dez, em função da baixa sensibilidade verificada com alterações menores.

O valor de P_0 foi assumido como igual a Q_0 para manter a proporção entre as ordens de grandeza dos estados.

Os parâmetros base utilizados foram os seguintes,

$$P_0 = \begin{bmatrix} 1,1 \cdot 10^{-5} & 0 \\ 0 & 0,41 \end{bmatrix} \quad Q_0 = \begin{bmatrix} 1,1 \cdot 10^{-5} & 0 \\ 0 & 0,41 \end{bmatrix} \quad R_{med0} = 0,07 \quad (4.24)$$

Foi usado o conjunto de dados número 8 para a realização da análise de sensibilidade, e os parâmetros do modelo definidos na seção 4.1.5.

A fim de verificar o desempenho do filtro, foram definidos os critérios descritos na tabela abaixo.

Tabela 4.6: Critérios de avaliação do desempenho do filtro

Critério	Descrição
R^2 antes de filtrar	Coefficiente de correlação entre os resultados de laboratório e os resultados do modelo, antes da aplicação do filtro EKF. Seguindo a notação utilizada no capítulo 3, o resultado do modelo corresponde a $MI_{k k-1}$.
R^2 após filtrar	Coefficiente de correlação entre os resultados de laboratório e os resultados do modelo após aplicação do EKF ($MI_{k k}$).
Erro médio antes de filtrar	Média dos erros absolutos do modelo, antes da aplicação do filtro ($MI_{k k-1} - MI_{lab}$).
Erro médio após filtrar	Média dos erros absolutos do modelo, após a aplicação do filtro ($MI_{k k} - MI_{lab}$).
% Médio de correção	É o percentual médio calculado de correção do filtro, sobre a diferença entre o resultado do modelo antes do filtro e o resultado de laboratório. $1 - (MI_{k k} - MI_{lab}) / (MI_{k k-1} - MI_{lab})$
Alteração média em k_A	é a média das correções em valor absoluto sobre o parâmetro k_A , a cada correção do filtro.

Tabela 4.7: Parâmetros utilizados no EKF versus resultados do modelo

$P_0 \times$	$Q_0 \times$	$R_{medo} \times$	R^2 antes filtrar	R^2 após filtrar	Erro médio sem filtro	Erro médio antes de filtrar	Erro médio após filtrar	% Médio correção	Alteração média em k_t
1	1	1	0,51	0,68	0,070	0,053	0,041	24%	0,0071
10	1	1	0,51	0,68	0,070	0,053	0,040	24%	0,0073
100	1	1	0,49	0,68	0,070	0,054	0,039	26%	0,0079
1000	1	1	0,49	0,68	0,070	0,054	0,039	27%	0,0081
1000	100	1	0,35	0,93	0,070	0,066	0,011	84%	0,0411
10	100	1	0,35	0,93	0,070	0,067	0,011	84%	0,0411
10	$\begin{bmatrix} 100 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	1	0,51	0,68	0,070	0,053	0,039	25%	0,0073
10	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 100 \end{bmatrix}$	1	0,35	0,93	0,070	0,067	0,011	83%	0,0412
10	1	0,01	0,35	0,93	0,070	0,066	0,011	84%	0,0411
10	1	0,0001	0,26	0,96	0,070	0,081	0,000	100%	0,0686
10	1	0,1	0,46	0,83	0,070	0,055	0,025	54%	0,0185
10	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0,0001 \end{bmatrix}$	0,01	0,44	0,52	0,070	0,067	0,060	11%	0,0032
10	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0,0001 \end{bmatrix}$	0,0001	0,47	0,92	0,070	0,055	0,015	73%	0,0069

Discussão da sintonia dos parâmetros.

A tabela 4.7 mostra os resultados do modelo, quando avaliado pelos critérios apresentados na tabela 4.6, para os diversos níveis de alteração em cada um dos termos relevantes dos parâmetros base.

O critério de R^2 antes da atualização do filtro mostra o desempenho do modelo e da capacidade do filtro em atualizar o parâmetro do modelo de forma a tornar a predição melhor, enquanto que o critério R^2 após a atualização do filtro mostra a capacidade de correção do filtro em função da medição. O melhor desempenho é aquele em que o R^2 antes de filtrar for máximo, e o R^2 após filtrar tenha um compromisso (valor intermediário entre o R^2 antes de filtrar e a unidade). Caso o R^2 após filtrar aproxime-se da unidade, isso quer dizer um filtro que faça uma correção do modelo para o valor medido em laboratório. O valor de R^2 muito próximo da unidade após filtrar somente seria desejável caso a precisão das medidas de laboratório fosse muito boa.

Analisando a tabela 4.7, verifica-se que os resultados obtidos com as diversas variações nos parâmetros do EKF levaram a um desempenho similar ou pior que o desempenho do filtro com os parâmetros base estabelecidos, o que indica que os critérios usados para sua escolha, embora empíricos, foram adequados.

4.1.7 Resultados do EKF associado ao modelo simplificado

Uma vez definidos os parâmetros do modelo, conforme descrito na seção 4.1.5, e os parâmetros do filtro, conforme descrito na seção 4.1.6, foi possível rodar todos os conjuntos de dados de planta, utilizando uma metodologia única e um conjunto único de parâmetros.

A tabela abaixo resume os indicadores de desempenho desta metodologia para os 21 conjuntos de dados analisados.

Tabela 4.8: Resultados do modelo simplificado associado ao EKF

Conjunto	R^2 antes filtrar	R^2 após filtrar	Erro médio sem filtro	Erro médio antes de filtrar	Erro médio após filtrar	% Médio correção	Alteração média em k_4
1	0,38	0,56	0,151	0,072	0,057	22%	0,0086
2	0,77	0,77	0,205	0,111	0,111	1%	0,0123
3	0,76	0,84	0,255	0,111	0,090	20%	0,0080
4	0,83	0,83	0,231	0,099	0,099	0%	0,0073
5	0,84	0,85	0,139	0,121	0,121	0%	0,0088
6	0,54	0,55	0,193	0,073	0,073	0%	0,0086
7	0,71	0,80	0,250	0,120	0,096	19%	0,0108
8	0,72	0,82	0,070	0,053	0,041	24%	0,0071
9	0,58	0,79	0,096	0,084	0,062	26%	0,0114
10	0,52	0,73	0,071	0,043	0,033	23%	0,0059
11	0,78	0,79	0,059	0,053	0,052	0%	0,0064
12	0,65	0,65	0,068	0,048	0,049	0%	0,0059
13	0,59	0,59	0,091	0,056	0,056	1%	0,0087
14	0,76	0,85	0,079	0,042	0,029	33%	0,0050
15	0,70	0,82	0,074	0,085	0,061	25%	0,0118
16	0,75	0,85	0,089	0,063	0,048	25%	0,0087
17	0,75	0,75	0,251	0,080	0,079	2%	0,0110
18	0,77	0,90	0,086	0,065	0,049	23%	0,0079
19	0,72	0,80	0,171	0,085	0,063	22%	0,0141
20	0,72	0,73	0,115	0,051	0,050	1%	0,0076
21	0,88	0,92	0,126	0,057	0,042	27%	0,0082

Os resultados dos erros médios são também apresentados na figura 4.9 para uma melhor visualização.

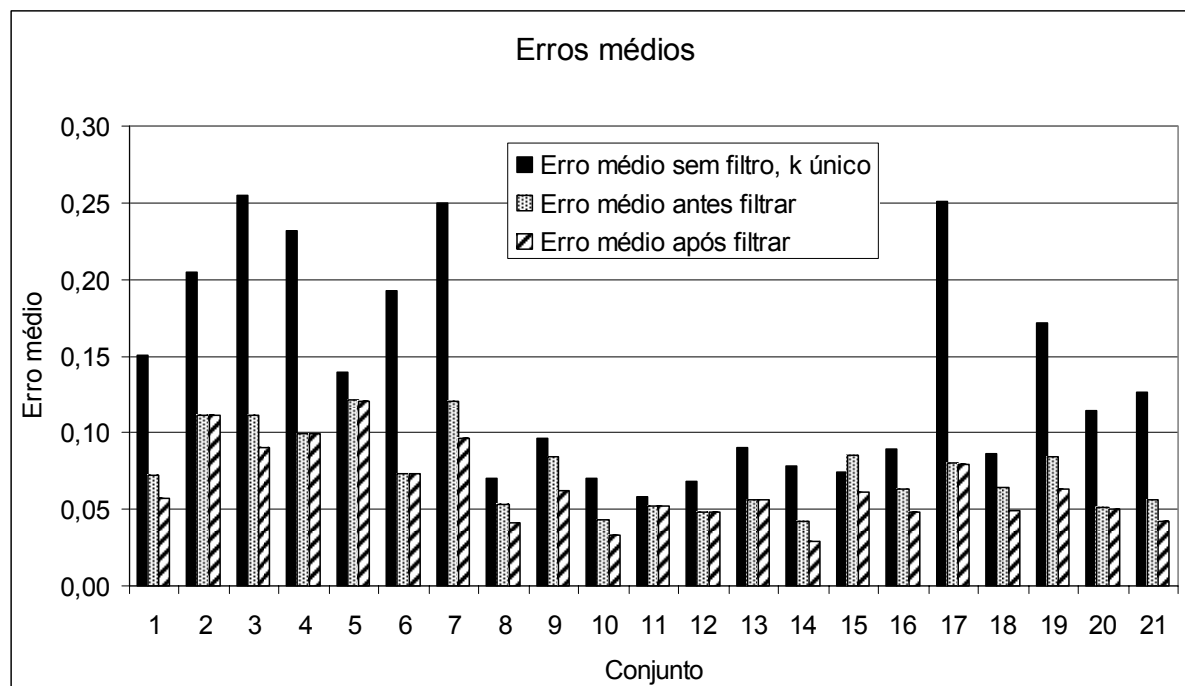


Figura 4.9: Resultados do modelo simplificado associado ao EKF.

No anexo 5 são apresentados os resultados para todos os 21 conjuntos, mostrando a variação do parâmetro k_d .

4.2 Modelo com concentrações no líquido

Como o modelo simplificado, descrito na seção 4.1.1, parte de uma modelagem desenvolvida para polimerização em fase gasosa, foi considerada a alternativa de melhorar a qualidade do modelo, considerando de alguma forma a existência da fase líquida.

Um dos fatores que também motivou a realização deste estudo foi a constatação de que em alguns conjuntos, existe um atraso na previsão do modelo simplificado em relação aos dados de laboratório. Esse atraso poderia ser explicado pela dinâmica associada à transferência de massa entre as fases líquida e gasosa do domo do reator, onde são analisados os gases. Desta forma, optou-se por desenvolver um modelo para as concentrações na fase líquida, e com isso tentar melhorar a qualidade do modelo usado na seção anterior.

4.2.1 Descrição

O reator de polimerização é constantemente agitado, sendo que é possível modelá-lo como um CSTR. Como as concentrações de monômero, hidrogênio e comonômero são medidas na fase gasosa do reator, e a reação ocorre na fase líquida, torna-se interessante aprimorar o modelo de modo a obter da melhor forma possível uma estimativa das concentrações na fase líquida.

O mecanismo envolvido é bastante complexo, pois envolve três fases no interior do reator, uma fase gasosa, presente em duas regiões, sendo uma no domo do reator e outra na

forma de bolhas que entram no reator, pois este é alimentado com monômeros, comonômeros e hidrogênio em fase gasosa no fundo do reator, uma fase líquida, composta pelo solvente inerte e os gases dissolvidos e uma fase sólida, composta pelo catalisador e pelo polímero em formação, como pode ser visto na figura 4.10.

Uma possibilidade de descrever esse sistema é realizar uma modelagem rigorosa do mesmo, considerando os mecanismos de transferência de massa entre cada fase, assim como os mecanismos cinéticos de todas as reações envolvidas. Tal abordagem é apresentada por HA et al. (2001), e envolve um bom conhecimento da cinética do processo. Esta abordagem não se mostra efetiva para o propósito do presente trabalho, uma vez que o número de parâmetros a serem estimados torna-se bastante grande, e a complexidade do modelo pode tornar os resultados pouco confiáveis.

Por outro lado, como a relação H_2/C_2 é a variável mais importante nos resultados do modelo, optou-se por buscar um modelo simples que pudesse representar essa variável na fase líquida.

Para tanto foi realizado um balanço de massa global no sistema, partindo de algumas premissas que simplificam o problema.

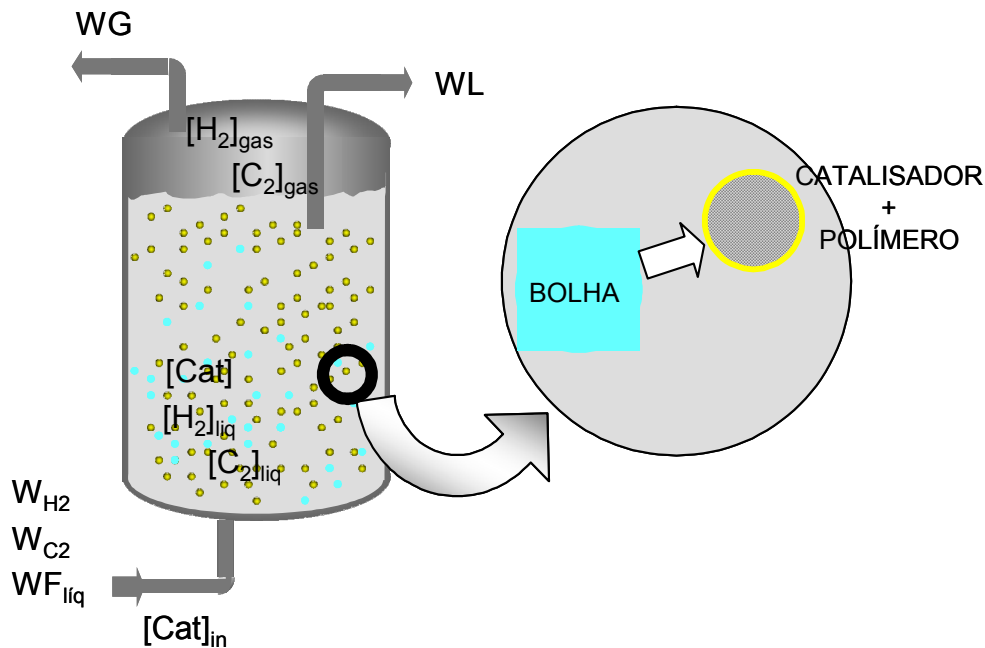


Figura 4.10: Reator de polimerização e as fases presentes.

Premissas adotadas

- Não há variação significativa no volume da fase gasosa no interior do líquido (bolhas)
- A reação de polimerização é modelada de forma simplificada, através de uma constante de polimerização e considerando reação de primeira ordem em relação aos reagentes e aos sítios catalíticos.

- A variação dos componentes na fase gasosa foi calculada através dos dados de planta, uma vez que existe medição em linha das composições dos gases nesta fase.

Neste caso, os únicos parâmetros a serem utilizados são as constantes de reação de cada monômero e do hidrogênio. A cinética também é dependente da quantidade de sítios catalíticos disponíveis, de modo que também é necessário incluir o balanço de catalisador na fase líquida. Um equacionamento similar ao proposto é desenvolvido por SATO (2000).

$$V_{liq} \cdot \frac{d[H_2]_{liq}}{dt} = W_{H_2} - \left(\frac{dnH_{2gas}}{dt} \right) - WG \cdot [H_2]_{gas} - WL \cdot [H_2]_{liq} - k_{H_2}(T) \cdot [H_2]_{liq} \cdot [Cat] \quad (4.25)$$

$$V_{liq} \cdot \frac{d[C_2]_{liq}}{dt} = W_{C_2} - \left(\frac{dnC_{2gas}}{dt} \right) - WG \cdot [C_2]_{gas} - WL \cdot [C_2]_{liq} - k_{C_2}(T) \cdot [C_2]_{liq} \cdot [Cat] \quad (4.26)$$

$$\frac{d[Cat]}{dt} = \frac{WF_{liq}}{V_{liq}} \cdot ([Cat]_{in} - [Cat]) \quad (4.27)$$

As variáveis envolvidas no equacionamento são descritas na tabela abaixo

Tabela 4.9: Lista de variáveis do balanço de massa

Variável	Unidade	Descrição
$[H_2]_{liq}$	mol/m ³	concentração de H ₂ na fase líquida
$[C_2]_{liq}$	mol/m ³	concentração de C ₂ na fase líquida
W_{H_2}	mol/h	vazão de H ₂ alimentada ao reator
W_{C_2}	mol/h	vazão de C ₂ alimentada ao reator
$[H_2]_{gas}$	mol/m ³	concentração de H ₂ na calota gasosa do reator
$[C_2]_{gas}$	mol/m ³	concentração de C ₂ na calota gasosa do reator
WG	m ³ /h	vazão de gás purgado da fase gasosa
WL	m ³ /h	vazão de líquido que sai do reator
$k_{C_2}(T)$	m ⁶ /(mol.h)	constante de reação do C ₂
$k_{H_2}(T)$	m ⁶ /(mol.h)	constante de reação do H ₂
$[Cat]$	mol/m ³	concentração de catalisador
$[Cat]_{in}$	mol/m ³	concentração de catalisador alimentado ao reator
V_{liq}	m ³	volume de líquido no interior do reator
WF_{liq}	mol/s	vazão de líquidos na alimentação do reator
$\frac{dnH_{2gas}}{dt}$	mol/h	variação da quantidade de H ₂ na fase gasosa, calculado a partir de medições on-line de planta
$\frac{dnC_{2gas}}{dt}$	mol/h	variação da quantidade de C ₂ na fase gasosa, calculado a partir de medições on-line de planta

A vantagem desta modelagem é que leva em conta a dinâmica relacionada à alimentação de monômero e de hidrogênio, assim como a influência do aumento ou redução

dos sítios ativos de catalisador presentes no sistema. No caso da modelagem simplificada, utilizada na seção anterior, são usadas as dinâmicas relacionadas à fase gasosa. No entanto, sabe-se que a dinâmica verificada na fase gasosa é atrasada em relação ao que ocorre na fase líquida.

4.2.2 Resultados predição

A partir da modelagem apresentada, e dos dados de planta dos 21 conjuntos, foram calculadas as concentrações de hidrogênio, eteno e catalisador na fase líquida, para cada conjunto.

Seguindo a mesma metodologia desenvolvida na seção 4.1, a primeira etapa consistiu de estimar os parâmetros do modelo para cada conjunto de dados. O método utilizado foi idêntico ao já descrito na seção 4.1.3, e os resultados da otimização dos parâmetros são mostrados abaixo.

Tabela 4.10: Parâmetros do modelo otimizados para cada conjunto

Conjunto	k_1	k_2	k_3	k_4	R^2	Usado na média
1	-3000	0,18	3,31	1,14	0,23	Não
2	-3000	0,30	-	0,71	0,71	Sim
3	-3000	0,11	0,00	1,39	0,51	Sim
4	-3000	0,19	0,00	0,77	0,73	Sim
5	-3000	0,00	5,52	2,00	0,21	Não
6	-3000	0,10	-	1,46	0,28	Não
7	-3000	0,08	-	1,51	0,13	Não
8	-3000	0,08	3,07	1,50	0,32	Não
9	-3000	0,04	5,52	1,63	0,14	Não
10	-3000	0,00	-	1,80	0,00	Não
11	-3000	0,00	0,00	1,85	0,02	Não
12	-3000	0,00	-	1,85	0,06	Não
13	-3000	0,00	-	1,79	0,13	Não
14	-3000	0,08	5,52	1,39	0,12	Não
15	-3000	0,12	5,52	1,24	0,59	Sim
16	-3000	0,14	-	1,08	0,17	Não
17	-3000	0,19	5,52	1,06	0,24	Não
18	-3000	0,00	5,52	1,78	0,05	Não
19	-3000	0,00	-	1,77	0,04	Não
20	-3000	0,00	3,99	1,73	0,22	Não
21	-3000	0,02	0,00	1,70	0,00	Não
Média	-3000	0,18	1,38	1,03	-	-

Ao contrário do esperado, nota-se que vários conjuntos tiveram baixa ou nenhuma sensibilidade ao H₂/C₂ do líquido, demonstrado através do baixo valor do parâmetro k_2 . Enquanto que na otimização dos conjuntos usando o H₂/C₂ do gás houve nove conjuntos com correlação superior a 0,5, ao usar o H₂/C₂ do líquido, apenas quatro conjuntos satisfizeram a esse critério.

Como realizado na seção 4.1.5, esse mesmo critério de correlação superior a 0,5 foi usado para seleção dos parâmetros a serem utilizados para definir o conjunto único de parâmetros a ser utilizado na modelagem com filtro (EKF), o qual é mostrado na última linha da tabela 4.10.

4.2.3 Resultados com EKF

A partir do parâmetro médio determinado na seção 4.2.2, o mesmo foi utilizado para simular o modelo utilizando o H₂/C₂ do líquido, associado ao EKF. As premissas para definição dos parâmetros do filtro não mudam em relação ao desenvolvido na seção 4.1.6, de forma que os parâmetros do filtro foram mantidos.

Através dos resultados apresentados nas figuras 4.11 e 4.12 verifica-se que o desempenho do modelo usando o H₂/C₂ do líquido com EKF foi em média inferior ao desempenho do modelo que utiliza o H₂/C₂ do gás. Nas figuras a seguir é possível visualizar a comparação entre os erros médios, calculados conforme tabela 4.6, em todas as etapas do desenvolvimento do modelo, tanto para o caso em que foi usado o H₂/C₂ do gás (seção 4.1), quanto para o caso em que foi usado o H₂/C₂ do líquido (seção).

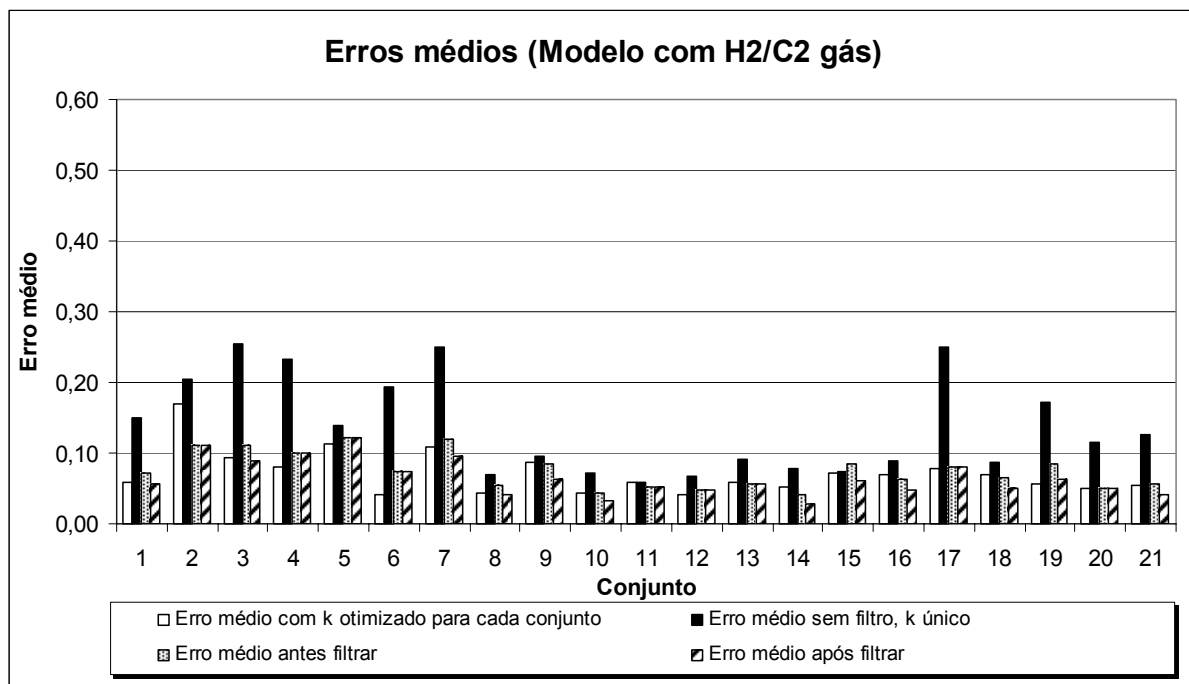


Figura 4.11: Erros médios para todas as etapas da seção 4.1, usando H₂/C₂ do gás.

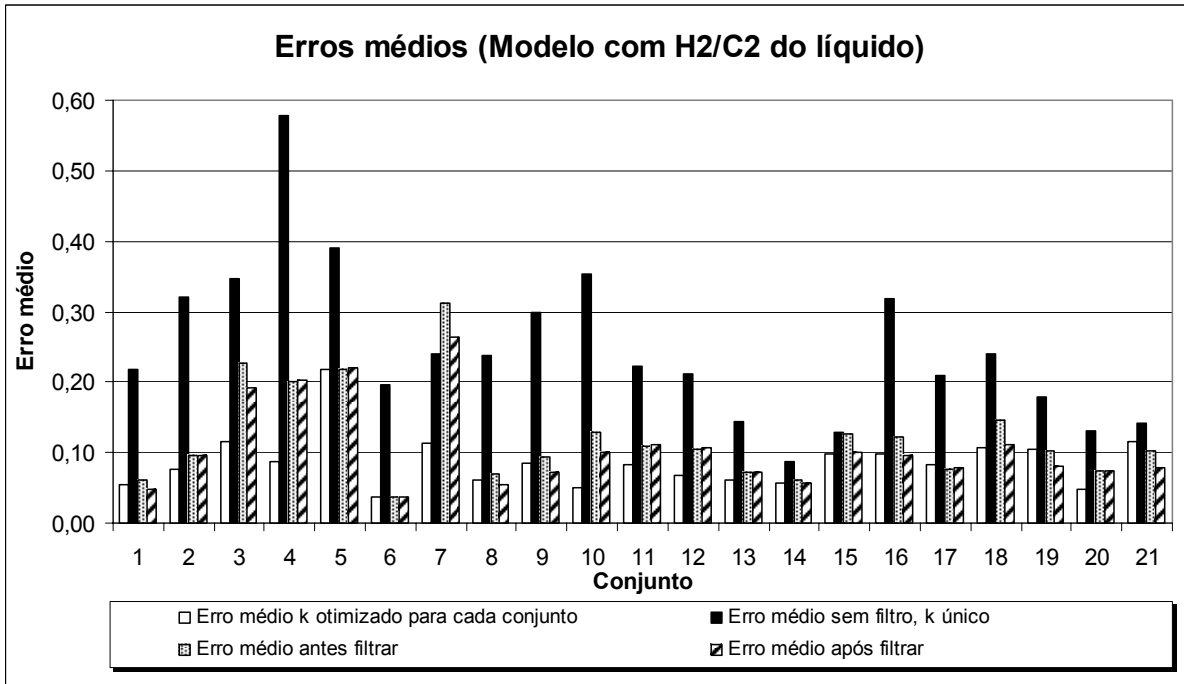


Figura 4.12: Erros médios para todas as etapas da seção 4.2, usando H₂/C₂ do líquido

Além de inferir que o equacionamento que usa o H₂/C₂ do líquido tem um desempenho inferior, é possível verificar que o desempenho do modelo com o EKF, nos dois casos, é sempre próximo ao erro médio do modelo com k otimizado para cada conjunto. Isso é um indicativo de que o EKF consegue otimizar o modelo de forma *on-line*, a um desempenho semelhante ao de uma otimização *off-line* dos dados.

Não foi possível verificar uma melhora nas dinâmicas do H₂/C₂ do líquido em relação ao H₂/C₂ do gás, que levasse a uma melhora na qualidade do modelo, conforme era esperado.

Capítulo 5

Aplicação em uma planta industrial

No capítulo 2 foi apresentado o processo em suspensão de polimerização de eteno para a produção de polietileno de alta densidade. Verificou-se que existem dois arranjos de processo que levam a diferentes tipos de produtos. O processo em paralelo é mais simples, uma vez que os dois reatores operam de forma independente, em paralelo. Neste processo, as propriedades do produto final são definidas fundamentalmente em um único reator. Evidentemente, como o processo opera em paralelo, e o produto oriundo dos dois reatores segue como uma corrente única pelas etapas subseqüentes do processo, o produto final será uma mistura, mas o processo é operado de forma a produzir nos dois reatores em condições bastante semelhantes. O processo em série, por outro lado, é mais complexo, já que o produto formado no primeiro reator é alimentado ao segundo reator, onde o produto gerado tem características diferentes. O produto final, portanto, tem características resultantes da combinação das frações de polímero produzidas em cada reator.

Este estudo direcionou os esforços ao processo em série, uma vez que é o processo mais utilizado, e também o processo em que a inferência de propriedades agrega maior valor. Isso porque o controle do processo em paralelo é mais simples, e portanto tem uma demanda menor por um sistema sofisticado de controle.

No capítulo 4, o foco foi desenvolver o modelo para um reator e a metodologia necessária para estimação dos parâmetros do modelo, seguindo com a implementação de um filtro que possibilitasse uma correção *on-line* do modelo. Este trabalho teria sido bem mais complexo caso desde o início fosse considerado o sistema reacional em série, e por isso optou-se para fazer esse desenvolvimento apenas para o primeiro reator do processo em série, naquela fase inicial.

Neste capítulo, será concluída a modelagem do processo em série, de forma a capacitar o presente trabalho à aplicação em uma planta industrial utilizando esse processo.

5.1 Modelagem do processo em série

O principal objetivo do processo em série é gerar um produto com uma curva mais larga de distribuição de massa molar, o que é atingido através da produção de frações de polímero com diferentes características em cada reator.

Como já descrito no capítulo 2, no processo em série o primeiro reator é alimentado com catalisador, eteno, solvente e co-catalisador, e a reação de polimerização ocorre formando um polímero com características definidas fundamentalmente pelo seu índice de fluidez (MI). A suspensão contendo solvente, catalisador e o polímero já formado é alimentada ao segundo reator, onde é injetado mais eteno, solvente e alternativamente comonômero. Em ambos os reatores a conversão de monômero é bastante elevada, de forma que considera-se para fins práticos que a produtividade da planta, também chamada de carga, é a soma das vazões de monômero alimentadas aos dois reatores.

Para cada produto, existe uma proporção fixa entre as cargas do primeiro e segundo reatores. Esta proporção é chamada *relação de cargas*, e é calculada através da razão entre a carga ao primeiro reator e a carga total. Geralmente o primeiro reator é responsável pela formação das cadeias de baixa massa molar, e o segundo complementa com as cadeias de elevada massa. Desta forma, além das condições de processo de cada reator, também a relação de cargas terá forte influência no MI do produto final formado.

Os modelos apresentados no capítulo 4 utilizam o conceito de índice de fluidez (MI) instantâneo e MI acumulado. Também na modelagem dos dois reatores em série, esse conceito é fundamental para descrever o comportamento do MI . Se em um determinado instante for retirada uma amostra dos reatores, o MI medido será o MI acumulado de cada reator, ou seja, resultado da soma das contribuições do MI instantâneo ao longo do tempo em cada reator. No caso do segundo reator, o MI acumulado depende não só do MI instantâneo ao longo do tempo nesse reator, mas também do MI acumulado do produto que vem do primeiro reator.

Como foi visto no capítulo 4, para encontrar o M_w médio resultante da mistura de duas amostras de polímero, cada uma com um M_w médio distinto, é possível escrever a seguinte relação:

$$\bar{M}_w = w_1 M_w(1) + w_2 M_w(2) \quad (5.1)$$

onde w_1 e w_2 representam as frações mássicas de cada amostra, e $M_w(i)$ é a massa molar média ponderal de cada amostra i . Naturalmente, essa relação pode ser estendida para um número n de amostras, através do somatório dos produtos das frações mássicas pela respectiva massa molar média.

A partir deste conceito, e fazendo um balanço de massa no reator, chegaremos a uma equação para o cálculo do M_w – e então do MI – acumulado no segundo reator. Abaixo é apresentada a definição das variáveis utilizadas no balanço.

Mw_{C1}	Mw acumulado do produto proveniente do reator 1
Mw_{C2}	Mw acumulado do produto existente do reator 2
Mw_{I2}	Mw instantâneo do produto formado no reator 2
w_1	fração da produção total que é produzida no reator 1 (relação de carga)
P_T	produção total (t/h)
P_1	produção instantânea do reator 1 (t/h)
P_2	produção instantânea do reator 2 (t/h)
M_2	massa de polímero existente no reator 2
τ_2	tempo de residência do polímero no reator 2

Com os termos definidos, e baseando-se na equação 5.1, pode-se escrever os balanços, considerando que em um intervalo de tempo Δt , é agregada uma parcela de massa proveniente do reator 1, equivalente a $P_1 \cdot \Delta t$, e uma parcela é formada no próprio reator 2, equivalente a $P_2 \cdot \Delta t$. Para fazer esse balanço, é considerado um estado estacionário de produção nos dois reatores. Desta forma, a massa M_2 do reator 2 permanece constante, através da contínua transferência de polímero para o pós-reator de uma quantidade equivalente à soma das parcelas de polímero recebida do primeiro reator, e formada no segundo reator.

$$Mw_{C2}(t + \Delta t) = \frac{P_2 \cdot \Delta t}{M_2} \cdot Mw_{I2}(t) + \frac{P_1 \cdot \Delta t}{M_2} \cdot Mw_{C1}(t) + \left(1 - \frac{P_2 \cdot \Delta t}{M_2} - \frac{P_1 \cdot \Delta t}{M_2}\right) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.2)$$

rearranjando os termos, chega-se a

$$\frac{Mw_{C2}(t + \Delta t) - Mw_{C2}(t)}{\Delta t} = \frac{P_2}{M_2} \cdot Mw_{I2}(t) + \frac{P_1}{M_2} \cdot Mw_{C1}(t) + \left(-\frac{P_2}{M_2} - \frac{P_1}{M_2}\right) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.3)$$

fazendo o limite $\Delta t \rightarrow 0$, chega-se à seguinte equação diferencial

$$\frac{dMw_{C2}(t)}{dt} = \frac{P_2}{M_2} \cdot Mw_{I2}(t) + \frac{P_1}{M_2} \cdot Mw_{C1}(t) + \left(-\frac{P_2}{M_2} - \frac{P_1}{M_2}\right) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.4)$$

$$M_2 \cdot \frac{dMw_{C2}(t)}{dt} = P_2 \cdot Mw_{I2}(t) + P_1 \cdot Mw_{C1}(t) + (-P_2 - P_1) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.5)$$

$$\frac{M_2}{P_T} \cdot \frac{dMw_{C2}(t)}{dt} = \frac{P_2}{P_T} \cdot Mw_{I2}(t) + \frac{P_1}{P_T} \cdot Mw_{C1}(t) + \left(-\frac{P_2}{P_T} - \frac{P_1}{P_T}\right) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.6)$$

mas como $P_1/P_T = w_1$, e $P_2/P_T = w_2 = (1 - w_1)$, e $M_2/P_T = \tau_2$ então

$$\tau_2 \cdot \frac{dMw_{C2}(t)}{dt} = (1 - w_1) \cdot Mw_{I2}(t) + w_1 \cdot Mw_{C1}(t) + (-1 + w_1 - w_1) \cdot Mw_{C2}(t) \quad (5.7)$$

$$\tau_2 \cdot \frac{dMw_{C2}(t)}{dt} = (1 - w_1) \cdot Mw_{I2}(t) + w_1 \cdot Mw_{C1}(t) - Mw_{C2}(t) \quad (5.8)$$

simplificando a notação e a representação de função do tempo, temos

$$\frac{dMw_{C2}}{dt} = \frac{1}{\tau_2} [w_1 \cdot Mw_{C1} + (1 - w_1) \cdot Mw_{I2}] - \frac{1}{\tau_2} Mw_{C2} \quad (5.9)$$

da relação entre Mw e MI, discutida no capítulo 4, pode-se reescrever a equação 5.9 da seguinte forma

$$\frac{d(MI_{C2}^{-1/a})}{dt} = \frac{1}{\tau_2} \cdot (w_1 \cdot MI_{C1}^{-1/a} + (1 - w_1) \cdot MI_{I2}^{-1/a}) - \frac{1}{\tau_2} \cdot MI_{C2}^{-1/a} \quad (5.10)$$

Como o modelo simplificado analisado no capítulo 4 apresentou os melhores resultados, será utilizado também como modelo de MI instantâneo para o segundo reator, mostrado na equação 5.11, ressalvando que neste caso são usadas as variáveis T, H2/C2 e C4/C2 medidas no segundo reator.

$$\ln(MI_{I2}) = k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 3,5 \cdot \ln \left\{ k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right\} \quad (5.11)$$

Quanto aos parâmetros, não é possível utilizar os mesmos já estimados para o primeiro reator, pois o catalisador chega ao segundo reator após uma primeira etapa de polimerização, e tem um comportamento distinto durante a segunda etapa de polimerização. Em função disso, é necessário fazer uma nova estimativa dos parâmetros do modelo.

5.2 Estimativa dos parâmetros do modelo para o segundo reator

A metodologia para estimativa dos parâmetros do modelo do segundo reator foi análoga à adotada na seção 4.1.3 do Capítulo 4. A principal diferença é a necessidade de incluir a influência do primeiro reator, conforme a equação 5.10. No entanto, sabe-se que os dados de MI do primeiro reator existem em intervalos de tempo maiores que a taxa de amostragem das variáveis utilizadas como entradas para a otimização. A fim de dispor de dados na mesma frequência de amostragem, os dados de MI do reator 1 foram interpolados.

O método de análise de MI para todos os produtos utilizados nesse trabalho, no primeiro reator, utiliza peso de 2,16 kg. Já no segundo reator, para alguns produtos, o método padrão utiliza um peso diferente, devido ao fato de que esses produtos, por terem cadeias poliméricas muito longas em sua estrutura, apresentariam um valor de MI (a 2,16 kg) muito baixo, e portanto com baixa precisão. Para esses produtos, é usado um peso maior. Como a relação entre os valores de MI analisados com pesos diferentes não é direta, optou-se por desenvolver o modelo e estimar os parâmetros apenas para os conjuntos que contivessem MI

analisado com 2,16 kg também no segundo reator. Com isso, os 21 conjuntos utilizados no capítulo 4 foram reduzidos a 17, conforme mostrado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resumo dos conjuntos de dados selecionados para o reator 2

Número	Data inicial	Data final	Horas	Carga média escalonada	Códigos dos produtos
1	23/10/02 02:15	30/10/02 09:30	175	0,8	C A
2	26/03/03 06:25	29/03/03 18:10	84	0,8	B
6	01/10/02 06:10	03/10/02 23:05	65	1,4	B
8	04/03/03 04:00	10/03/03 21:40	162	1,4	A B
9	02/05/03 15:00	10/05/03 08:00	185	1,5	A
10	20/03/03 20:15	25/03/03 20:35	120	1,7	B
11	31/03/03 16:35	07/04/03 08:10	160	1,7	A B
12	18/11/02 20:05	21/11/02 07:20	59	1,8	B
13	14/12/02 13:25	20/12/02 19:10	150	1,9	B
14	22/12/02 13:30	24/12/02 22:00	57	1,9	A
15	28/12/02 05:00	30/12/02 13:50	57	1,9	A
16	09/02/03 19:30	13/02/03 15:20	92	1,8	B
17	23/02/03 09:25	27/02/03 00:30	87	1,8	A
18	11/03/03 06:15	17/03/03 02:05	140	1,9	A
19	28/09/02 15:15	30/09/02 23:00	56	2,0	B
20	16/10/02 01:05	19/10/02 13:40	85	2,0	A B
21	17/01/03 16:30	23/01/03 06:20	134	2,0	B A

A partir disso, utilizando a mesma metodologia do capítulo 4, foi realizada uma otimização para cada conjunto em busca dos parâmetros do modelo, o que é mostrado na tabela 5.2. O erro médio é a média dos erros absolutos da diferença entre o MI do modelo e o MI do laboratório, escalonados.

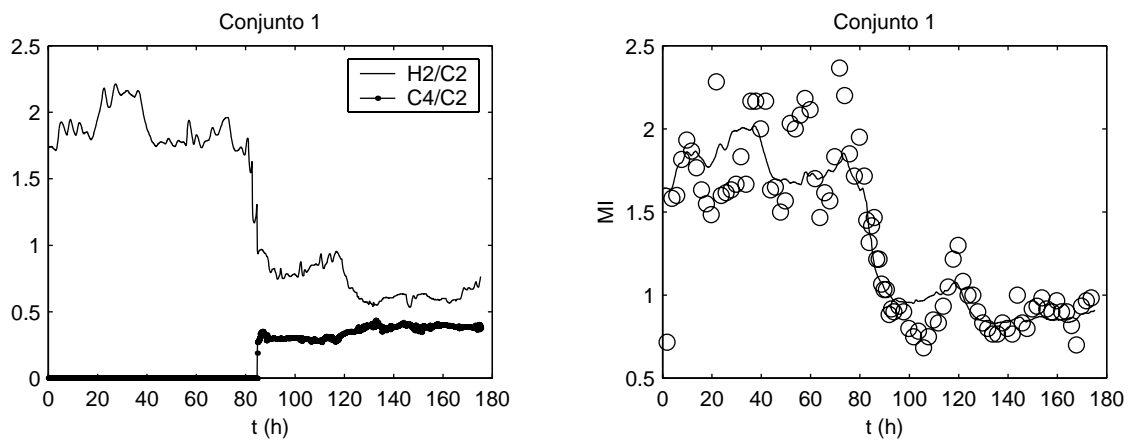
Dos 17 conjuntos otimizados, cinco tinham informações suficientes para a otimização do parâmetro k_3 , relativo à influência da relação comonômero/monômero. Isso porque os dados desses conjuntos continham períodos com e sem a presença de comonômero, conforme pode ser visto nas figuras 5.1 a 5.3. Esses conjuntos foram indicados na tabela 5.2 através do parâmetro k_3 em negrito. No entanto, como pode ser verificado na tabela 5.2, a otimização da forma como foi realizada não foi capaz de capturar a sensibilidade à relação comonômero/monômero, visto que dos cinco conjuntos, apenas um apresentou valor de k_3 diferente de zero.

Além disso, notou-se que a maioria das correlações estava bastante baixa, indicando que a otimização dos modelos havia sido relativamente pobre, não conseguindo extrair todas as informações do sistema.

Deste modo, optou-se por fazer uma análise mais detalhada em alguns conjuntos, com o objetivo de melhorar de alguma forma os parâmetros obtidos do modelo.

Tabela 5.2: Parâmetros estimados para cada conjunto, erro médio e correlação

Conjunto	k_2	k_3	k_4	Erro médio	R^2
1	0,25	0,00	0,35	0,09	0,79
2	0,29	-	0,36	0,12	0,75
6	0,40	-	0,24	0,03	0,05
8	0,08	0,00	0,40	0,06	0,02
9	0,37	5,30	0,26	0,04	0,43
10	0,18	-	0,34	0,03	0,19
11	0,08	0,00	0,40	0,04	0,11
12	0,05	-	0,38	0,04	0,16
13	0,28	-	0,28	0,03	0,44
14	0,52	5,30	0,20	0,03	0,51
15	0,68	5,30	0,16	0,05	0,48
16	0,18	-	0,33	0,05	0,29
17	0,58	7,08	0,14	0,03	0,41
18	0,31	5,30	0,25	0,03	0,13
19	0,15	-	0,35	0,04	0,22
20	0,00	0,00	0,42	0,03	0,20
21	0,47	5,30	0,19	0,06	0,11
Média				0,047	0,31

**Figura 5.1:** Relações H2/C2 e C4/C2 e resultados do modelo com parâmetros otimizados para o conjunto 1.

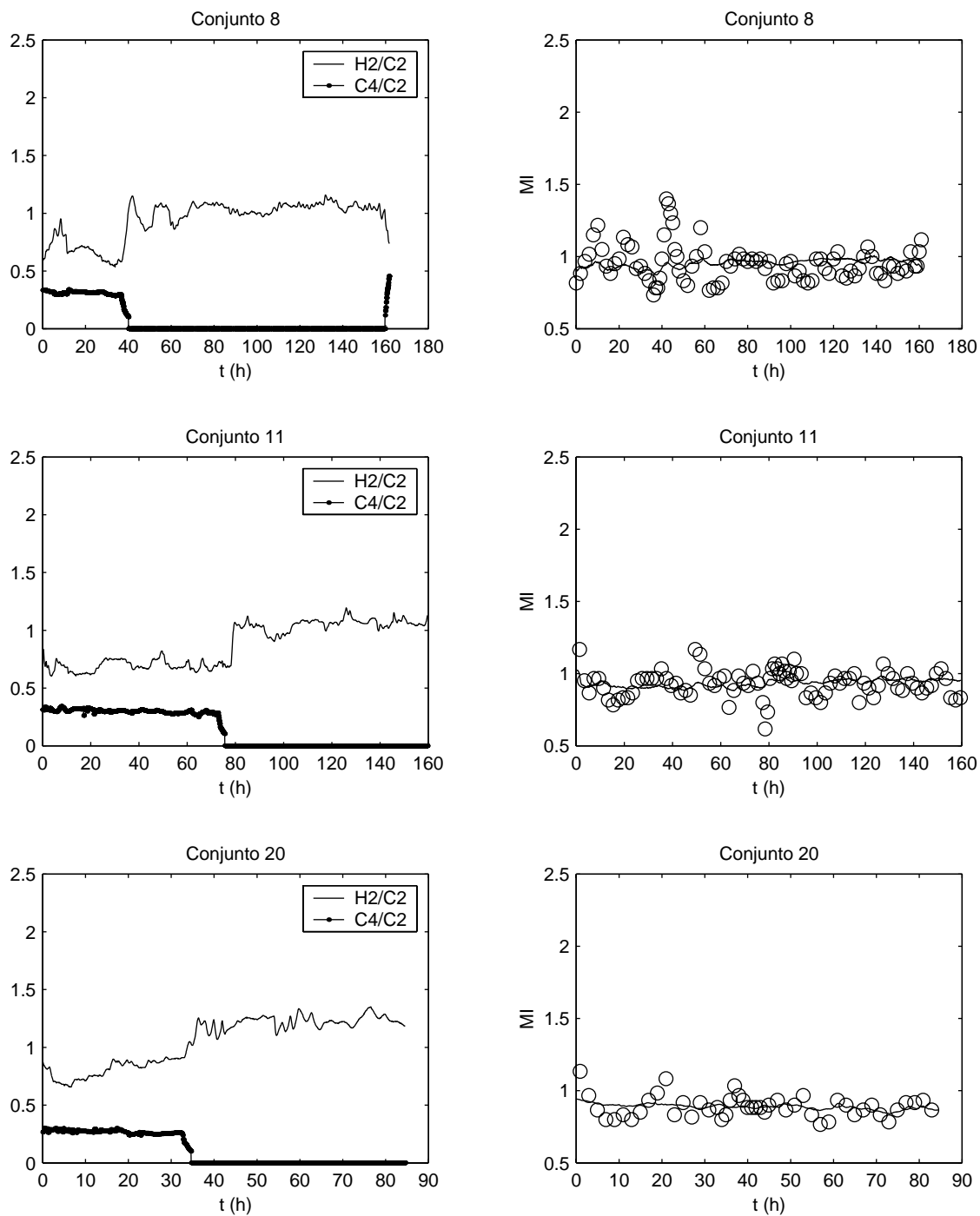


Figura 5.2: Relações $H2/C2$ e $C4/C2$ e resultados do modelo com parâmetros otimizados para os conjuntos 8, 11 e 20.

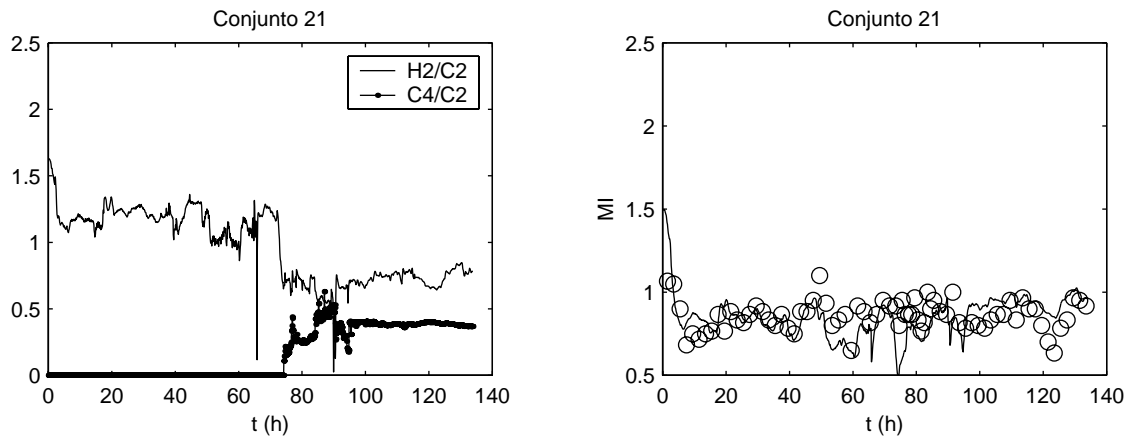


Figura 5.3: Relações H2/C2 e C4/C2 e resultados do modelo com parâmetros otimizados para o conjunto 21.

Verifica-se, nos conjuntos das figuras 5.1 a 5.3, que quando a relação C4/C2 aumenta, ocorre uma redução na relação H2/C2. Por outro lado, ao verificar o comportamento do MI nestas figuras, apenas o conjunto 1 tem uma redução no MI quando ocorre a mudança. Nos demais conjuntos, o MI médio não sofre alteração significativa. Desta forma, conclui-se que existe praticamente uma “substituição” do efeito do H2/C2 sobre o MI pelo efeito do C4/C2. Por outro lado, ao analisar os parâmetros otimizados mostrados na tabela 5.2, nota-se que a não ser para o conjunto 21, todas as outras otimizações nos conjuntos em que havia variação significativa no C4/C2 levaram a uma influência nula do comonômero, e a uma influência muito baixa do hidrogênio. Isso ocorreu porque os dados de MI não apresentavam uma variação grande o suficiente para levar a uma identificação adequada dos parâmetros.

Frente a essa dificuldade, optou-se por tentar otimizar todos os conjuntos de forma simultânea, obtendo um único conjunto de parâmetros, conforme a equação 5.12.

$$(k_2, k_3, k_4) = \arg \min \sum J_i \quad (5.12)$$

Com isso, foram obtidos parâmetros mais realistas, uma vez que ao longo dos conjuntos havia mais níveis de variação entre as variáveis de entrada, gerando uma quantidade de informações maior para a otimização.

Tabela 5.3: Parâmetros estimados de forma global, erro médio e correlação

Conjunto	k_2	k_3	k_4	Erro médio	R^2			
1	0,38	3,94	0,26	0,17	0,77			
2				0,39	0,63			
6				0,07	0,04			
8				0,10	0,21			
9				0,13	0,41			
10				0,06	0,17			
11				0,07	0,33			
12				0,24	0,10			
13				0,14	0,43			
14				0,03	0,52			
15				0,07	0,46			
16				0,10	0,24			
17				0,07	0,39			
18				0,05	0,16			
19				0,13	0,28			
20				0,09	0,24			
21				0,13	0,13			
Média							0,12	0,32

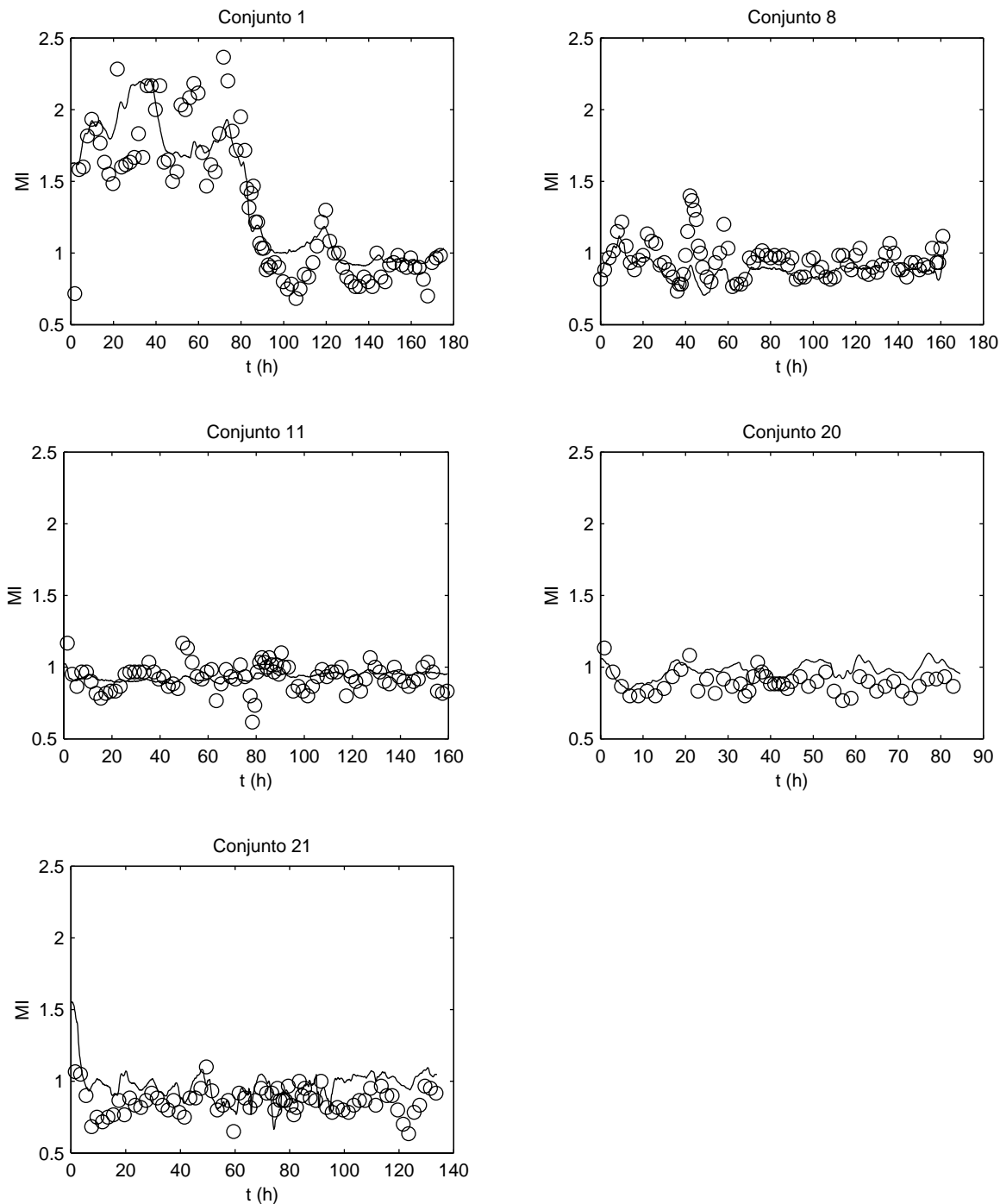


Figura 5.4: Resultados do modelo com um único conjunto de parâmetros otimizado.

Verifica-se que o erro médio da tabela 5.3 é superior ao erro médio da tabela 5.2, o que já era esperado, em função de incluir todos os conjuntos com um único conjunto de parâmetros. Por outro lado, a correlação, apesar de não ser significativamente superior, no mínimo mantém-se. A figura 5.4 apresenta os resultados para os mesmos conjuntos de dados das figuras 5.1 a 5.3, usando esses parâmetros.

Ao comparar os parâmetros obtidos para o reator 2 com os parâmetros obtidos para o primeiro reator, verifica-se que o segundo reator apresenta uma sensibilidade maior ao H_2/C_2

e menor ao C4/C2 que o reator 1. Para verificar se a diferença entre os parâmetros encontrados era significativa, foi realizada uma análise de sensibilidade bastante simples. Usando valores médios das variáveis de entrada, verificou-se a sensibilidade a cada um dos parâmetros relevantes sobre a saída do modelo, em cada reator.

Foi considerada uma condição hipotética, baseada nas médias das variáveis do conjunto 9, pois é um conjunto que contém comonômero em todo o período e não apresenta troca de produto. Desta forma, foi considerada uma condição de operação dos dois reatores em estado estacionário. Com base nestas variáveis e nas saídas dos modelos, utilizando os conjuntos únicos de parâmetros para cada reator, foram obtidos valores base para o MI instantâneo, tanto do primeiro reator quanto do segundo reator.

A seguir, foram feitas análises de sensibilidade entre os parâmetros k_2 , k_3 e k_4 dos modelos, separadamente, e as saídas dos modelos do reator 1 e reator 2. Os limites de variação do parâmetro k_2 foram o valor de k_2 obtido para o reator 1 e o valor de k_2 obtido para o reator 2, sendo o mesmo feito para os parâmetros k_3 e k_4 . Foram incluídos níveis intermediários nos valores dos parâmetros, entre os parâmetros do primeiro e segundo reatores, a fim verificar a variação da saída também para esses valores. Os valores de %MI apresentados foram calculados conforme a equação 5.13.

$$\%MI_{Ri,kj} = \frac{(MI_{Ri}(k_j) - MI_{Ri}(k_{j,base}))}{MI_{Ri}(k_{j,base})} \quad (5.13)$$

onde $MI_{Ri,kj}$ representa o MI instantâneo obtido para o reator i , considerando uma variação no parâmetro k_j , mantendo os demais parâmetros constantes.

Foram tabeladas as variações percentuais obtidas na saída (MI instantâneo) dos modelos em relação ao MI na condição base, conforme é mostrado nas tabelas 5.4 a 5.6.

Tabela 5.4: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_2

Parâmetro k_2	$\%MI_{R1,k2}$	$\%MI_{R2,k2}$
0,31 (parâmetro do reator 1)	0%	-20%
0,32	6%	-17%
0,33	13%	-15%
0,34	19%	-12%
0,35	27%	-9%
0,36	34%	-6%
0,37	41%	-3%
0,38 (parâmetro do reator 2)	49%	0%

Tabela 5.5: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_3

Parâmetro k_3	$\%MI_{R1,k3}$	$\%MI_{R2,k3}$
5,1 (parâmetro do reator 1)	0,0%	8%
4,9	-0,3%	6%
4,7	-0,6%	5%
4,5	-0,9%	4%
4,3	-1,2%	2%
4,1	-1,5%	1%
3,9 (parâmetro do reator 2)	-1,8%	0%

Tabela 5.6: Análise de sensibilidade dos modelos em relação ao parâmetro k_4

Parâmetro k_4	$\%MI_{R1,k4}$	$\%MI_{R2,k4}$
0,81 (parâmetro do reator 1)	0%	1655%
0,73	-14%	1212%
0,65	-27%	855%
0,57	-38%	573%
0,49	-48%	356%
0,42	-57%	195%
0,34	-65%	79%
0,26 (parâmetro do reator 2)	-71%	0%

Verifica-se, analisando os resultados das tabelas, que os parâmetros k_2 e k_4 são significativamente diferentes para os dois reatores. Por outro lado, a diferença encontrada no parâmetro k_3 pode não ser significativa, uma vez que a diferença obtida nas saídas dos modelos está na mesma ordem de grandeza que os erros das medições de laboratório.

De posse dos parâmetros do modelo, o próximo passo a ser feito é a definição dos parâmetros do EKF para a implementação do analisador.

5.3 Equacionamento do EKF para dois reatores em série

O equacionamento para o primeiro reator já foi abordado no capítulo 4 e será mantido da mesma forma. Abaixo é mostrado o desenvolvimento das equações para o segundo reator. O modelo completo utiliza os dois filtros, sendo calculados em série, uma vez que uma das entradas do segundo depende da saída do primeiro.

Equações de Predição (contínuo)

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u) \quad (5.14)$$

$$y = Cx \quad (5.15)$$

$$\frac{dP}{dt} = PF^T + FP + Q \quad (5.16)$$

A equação de modelagem do sistema, representada na equação 5.14, é dada pela combinação da equação 5.10 com a equação 5.11.

$$f \begin{cases} \frac{d(MI_{C2}^{-1/a})}{dt} = \frac{1}{\tau_2} \left\{ w_1 \cdot MI_{C1}^{-1/a} + (1-w_1) \cdot \left\{ \exp \left[k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a \cdot \ln \left(k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right) \right] \right\}^{-1/a} \right\} - \frac{1}{\tau_2} \cdot MI_{C2}^{-1/a} \\ \frac{dk_4}{dt} = 0 \end{cases} \quad (5.17)$$

de forma que o estado do sistema é o MI_{C2} elevado à potência $(-1/a)$, a estimação do parâmetro k_4 pelo filtro é realizada agregando-o ao modelo como um estado constante na etapa de predição, e sujeito apenas a alteração pela etapa de correção do filtro. A entrada MI_{C1} é a saída do filtro do primeiro reator. A constante a reflete a relação entre o MI e o Mw , conforme já discutido no capítulo 4.

A saída do modelo, representada por y na equação 5.15, é apenas o próprio estado referente ao MI_{C2} , ou seja o $MI_{C2}^{-1/a}$. Desta forma, a matriz C passa a ser, também para o segundo reator,

$$C = [1 \quad 0] \quad (5.18)$$

A equação de medição, referenciada na equação 5.15, é dada pelo estado elevado à $(-a)$, de forma a retornar o valor de MI_{C2} .

Já o jacobiano, F , é calculado sobre a equação 5.17, e sua expressão fica conforme mostrado a seguir

$$F = \begin{bmatrix} \frac{-1}{\tau_2} & f_{1,2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

onde $f_{1,2}$ é dado por

$$f_{1,2} = \frac{1}{\tau_2} \cdot (1 - w_1) \cdot \left\{ \exp \left[k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a \cdot \ln \left(k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4 \right) \right]^{-1/a} \cdot \frac{-1}{k_2 \frac{[H_2]}{[C_2]} + k_3 \frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4} \right\} \quad (5.20)$$

As condições iniciais para integração do sistema são as seguintes,

Tabela 5.7: Condições iniciais para integração

Variável	Condição inicial
MI_{C2}	Valor da primeira medição de laboratório. É uma restrição do início da integração, pois tem que coincidir com uma análise de laboratório.
k_4	É calculado de forma a fazer com que o valor de MI_{I2} seja igual ao valor de MI_{C2} .
P	Conforme seção 5.4, em que são definidos os parâmetros do filtro.

Equações de Correção (discreto, a cada resultado de laboratório)

$$K_k = P_{k|k-1} C^T [C P_{k|k-1} C^T + R]^{-1} \quad (5.21)$$

$$P_{k|k} = [I - K_k C] P_{k|k-1} [I - K_k C]^T + K_k R K_k^T \quad (5.22)$$

$$\hat{x}_{k|k} = \hat{x}_{k|k-1} + K_k (y_k - C \hat{x}_{k|k-1}) \quad (5.23)$$

No caso da equação 5.23, a variável y deve ser utilizada como o valor de laboratório elevado à potência $(-1/a)$, para manter a mesma base do estado MI_c .

5.4 Parâmetros do EKF

De acordo com a análise realizada no capítulo 4, os melhores resultados na definição dos parâmetros do filtro ocorreram ao adotar a metodologia proposta na primeira etapa apresentada. Desta forma, a tabela 5.8 define os valores dos parâmetros do filtro conforme a mesma metodologia, aplicada ao segundo reator.

Tabela 5.8: Definição dos parâmetros do EKF para o segundo reator

Elemento	Valor
$Q_{1,1}$	<p>Este parâmetro está relacionado à incerteza, ou erro, do modelo em relação ao estado $MI_{C_2}^{-1/a}$.</p> <p>Foi realizada a média das variâncias dos erros do estado em relação ao estado obtido do laboratório ($MI_{C_2}^{-1/a}$) do modelo, obtidas em cada conjunto.</p> <p>$Q_{1,1} = 2,4 \cdot 10^{-3}$</p>
$Q_{2,2}$	<p>Como o parâmetro k_4 não é uma variável do processo, e sim um parâmetro de ajuste do modelo, não é possível calcular uma variância do mesmo a fim de estabelecer o termo $Q_{2,2}$ da matriz Q. Uma vez que k_4 é utilizado para ajustar o modelo, o termo $Q_{2,2}$ deve ser utilizado como um parâmetro de sintonia do filtro. Como valor inicial utilizado, foi calculada a variação máxima esperada no parâmetro k_4 para corrigir o erro máximo apresentado pelo modelo quando aplicado aos 21 conjuntos de dados. O erro máximo ocorreu no conjunto 16, e a variação necessária em k_4 para corrigi-lo foi de 0,11.</p> <p>$Q_{2,2} = 0,11$</p>
R_{med}	<p>A matriz R_{med} está relacionada à variância do erro das medidas de MI em laboratório. Uma estimativa desta variância foi obtida junto ao laboratório que realiza essas análises sistematicamente e possui essa informação. Notar que apesar da análise realizada ser a mesma que no primeiro reator, a variância dos erros de medida no segundo reator é menor, devido à faixa de valores em que ocorrem as medições ser diferente.</p> <p>$R_{med} = 0,017$</p>

5.5 Resultados do modelo com EKF aplicados a dois reatores em série

Uma vez definidos os modelos e os parâmetros, foram rodadas as simulações com os 17 conjuntos de dados. Os resultados são apresentados a seguir. Em cada figura é mostrado o MI estimado pelo analisador virtual, e o MI de laboratório, para os dois reatores. Também é mostrado o valor do parâmetro k_4 , continuamente ajustado pelo filtro, para cada reator.

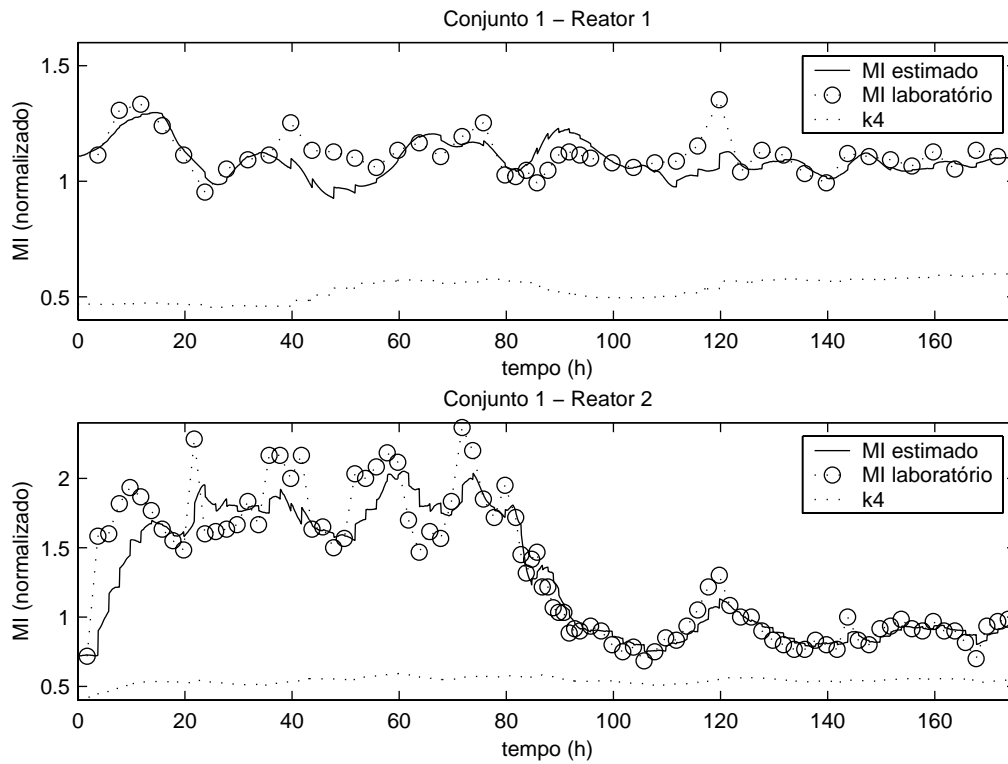


Figura 5.5: Resultados para o conjunto 1

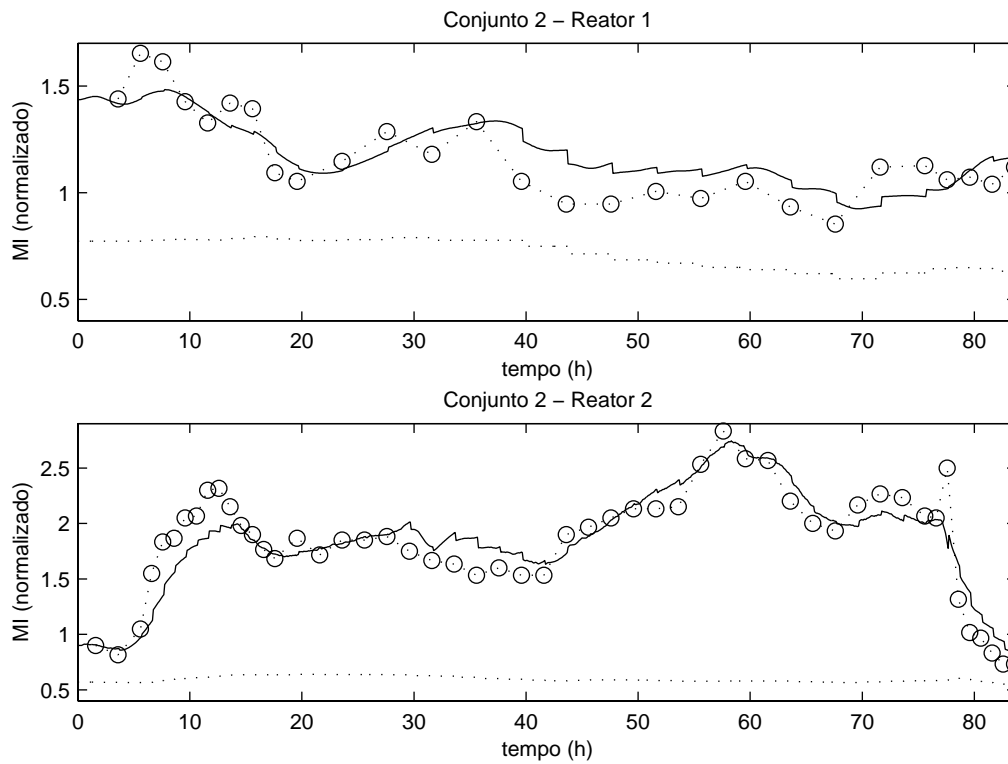


Figura 5.6: Resultados para o conjunto 2

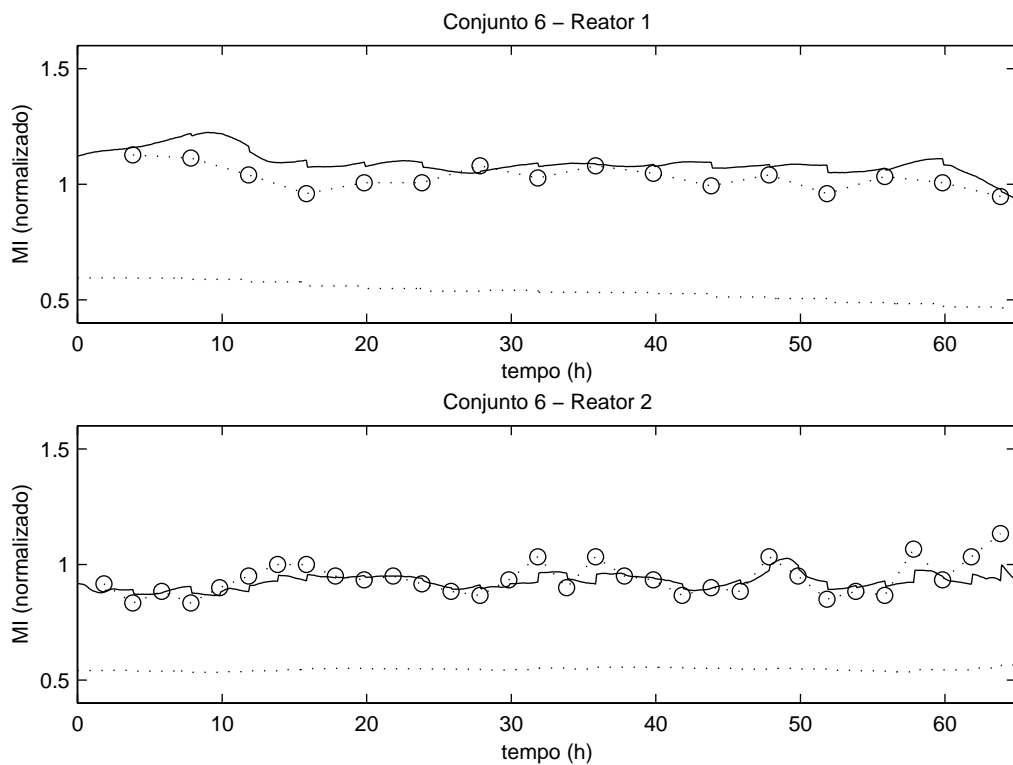


Figura 5.7: Resultados para o conjunto 6

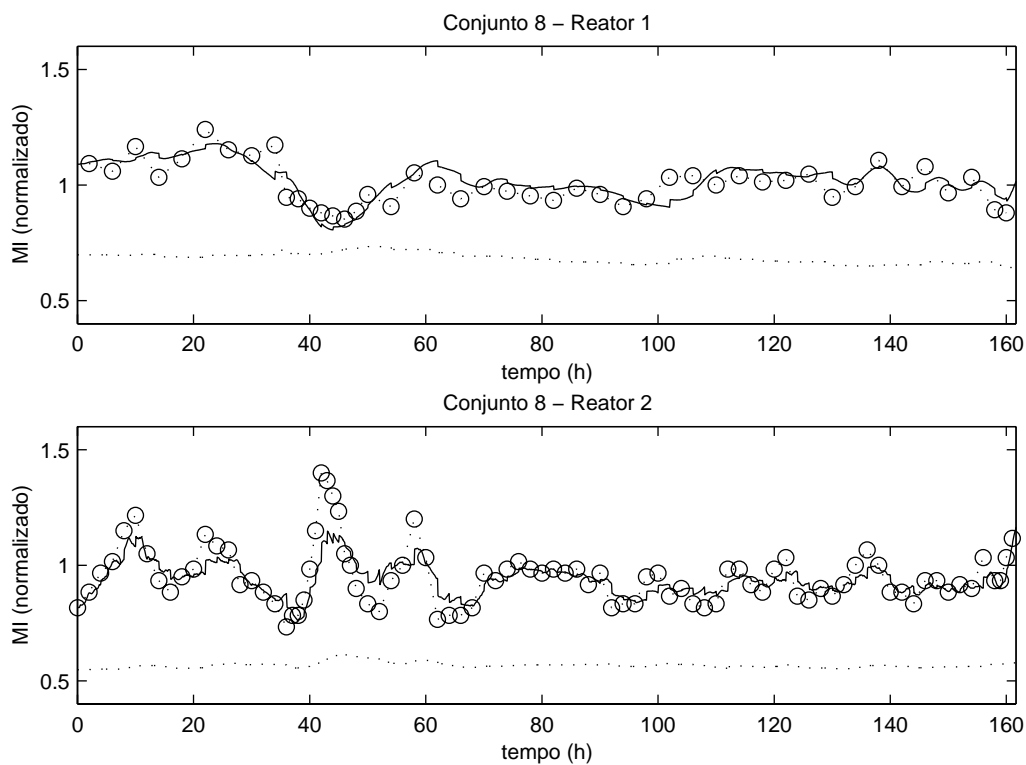


Figura 5.8: Resultados para o conjunto 8

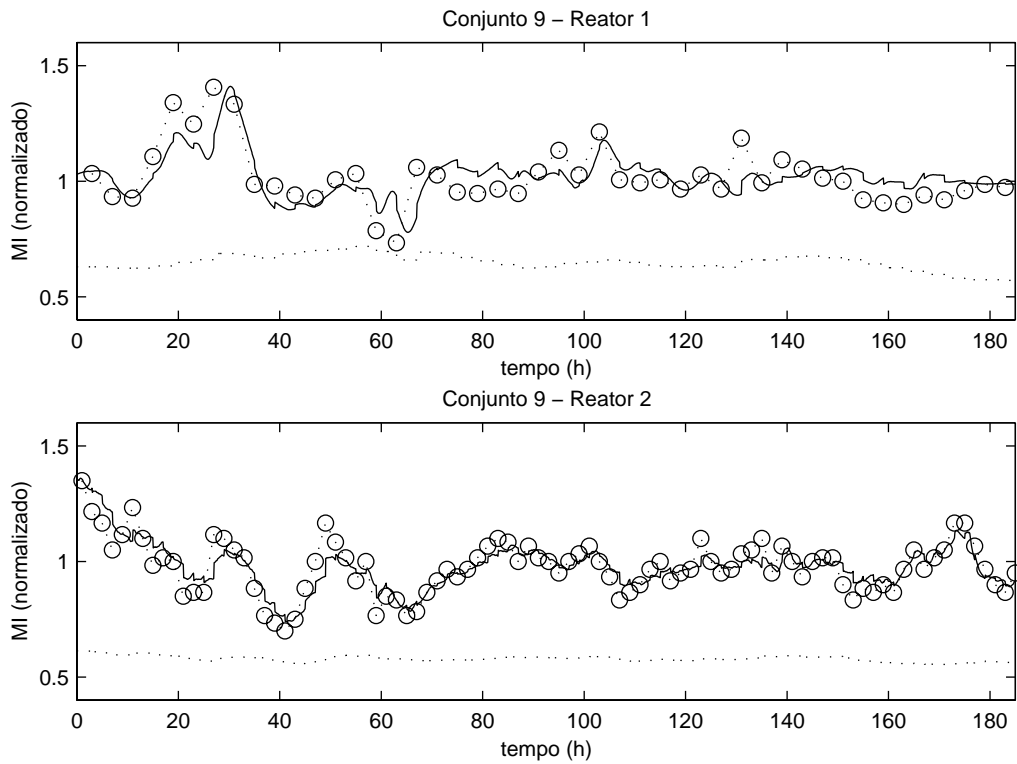


Figura 5.9: Resultados para o conjunto 9

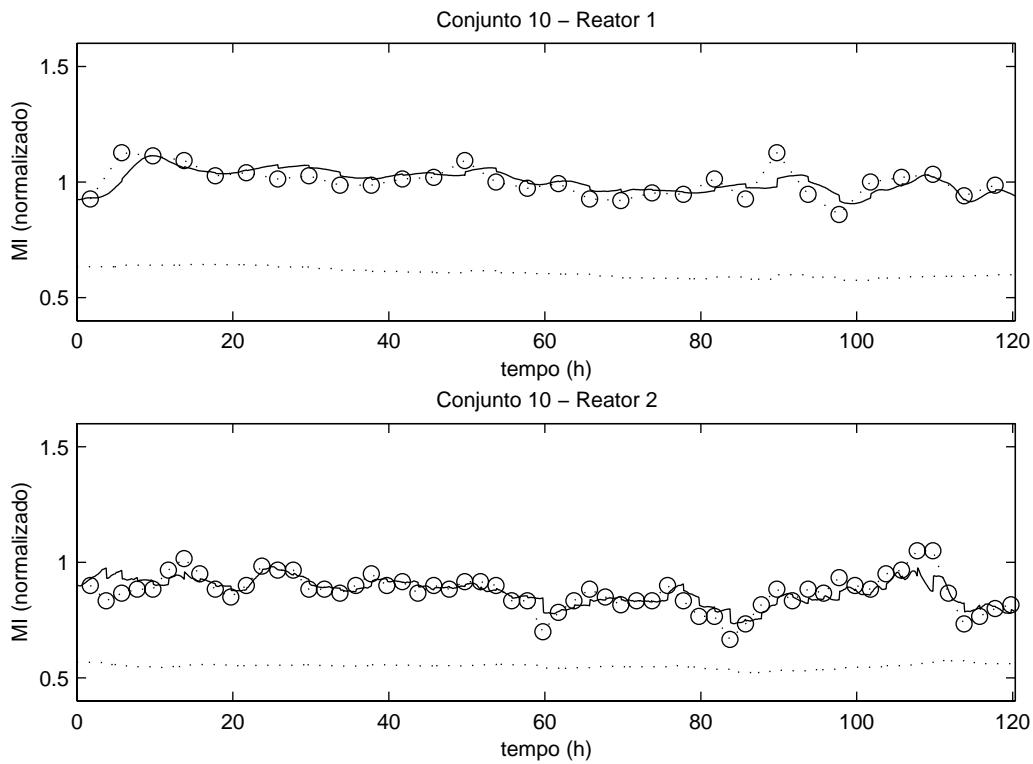


Figura 5.10: Resultados para o conjunto 10

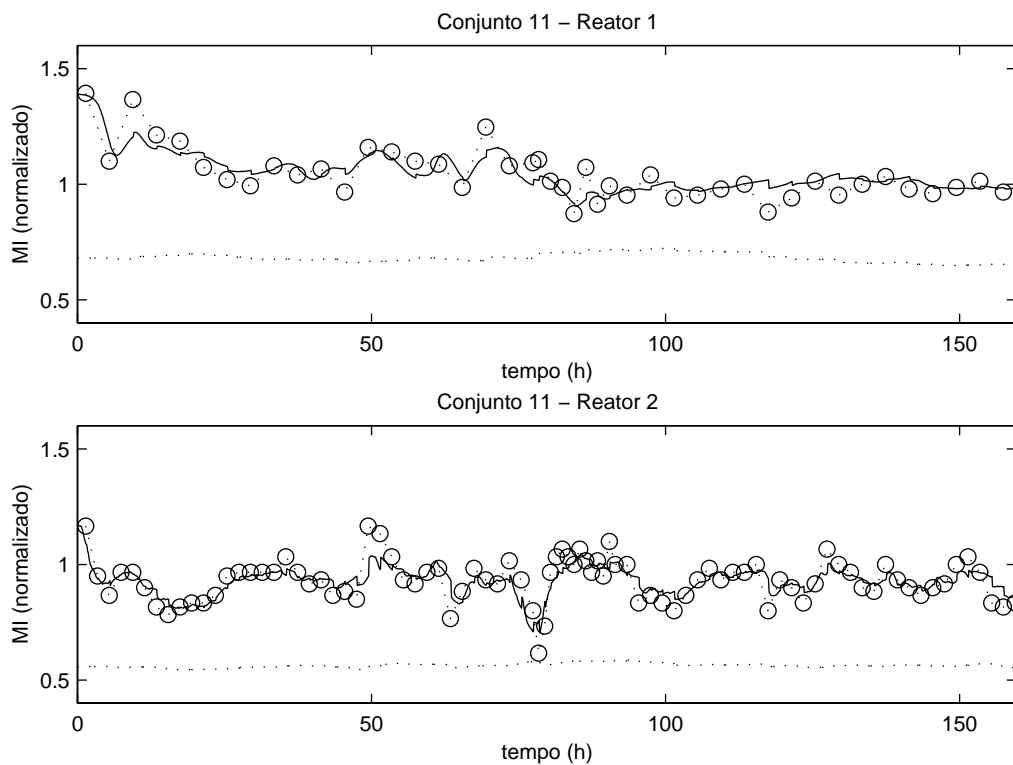


Figura 5.11: Resultados para o conjunto 11

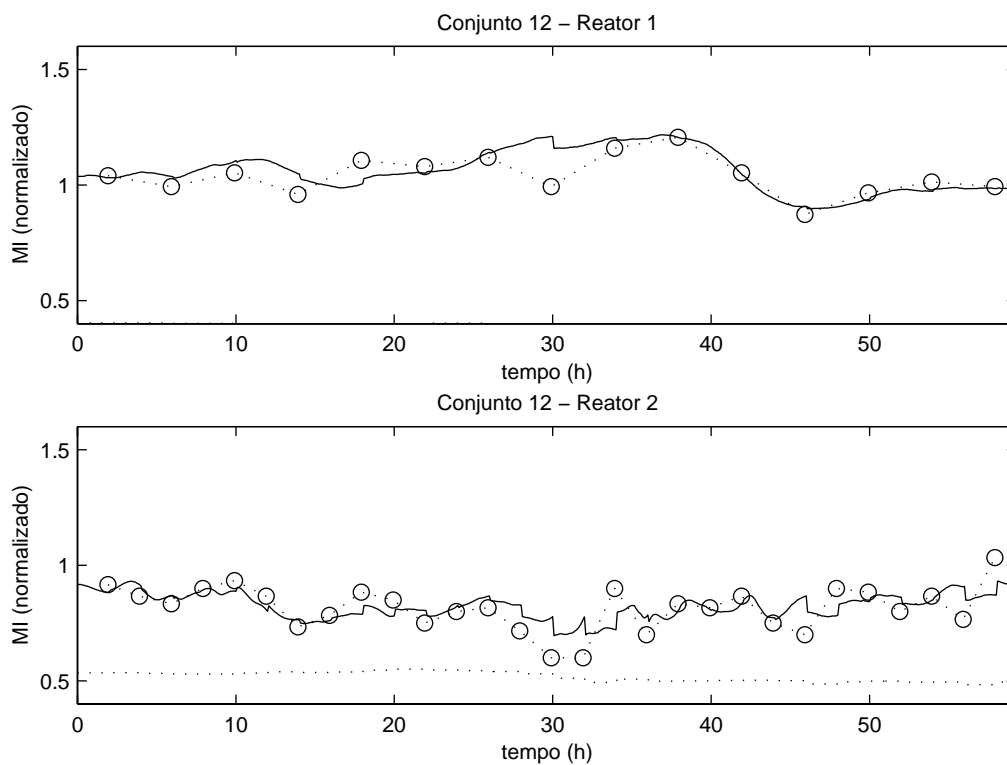


Figura 5.12: Resultados para o conjunto 12

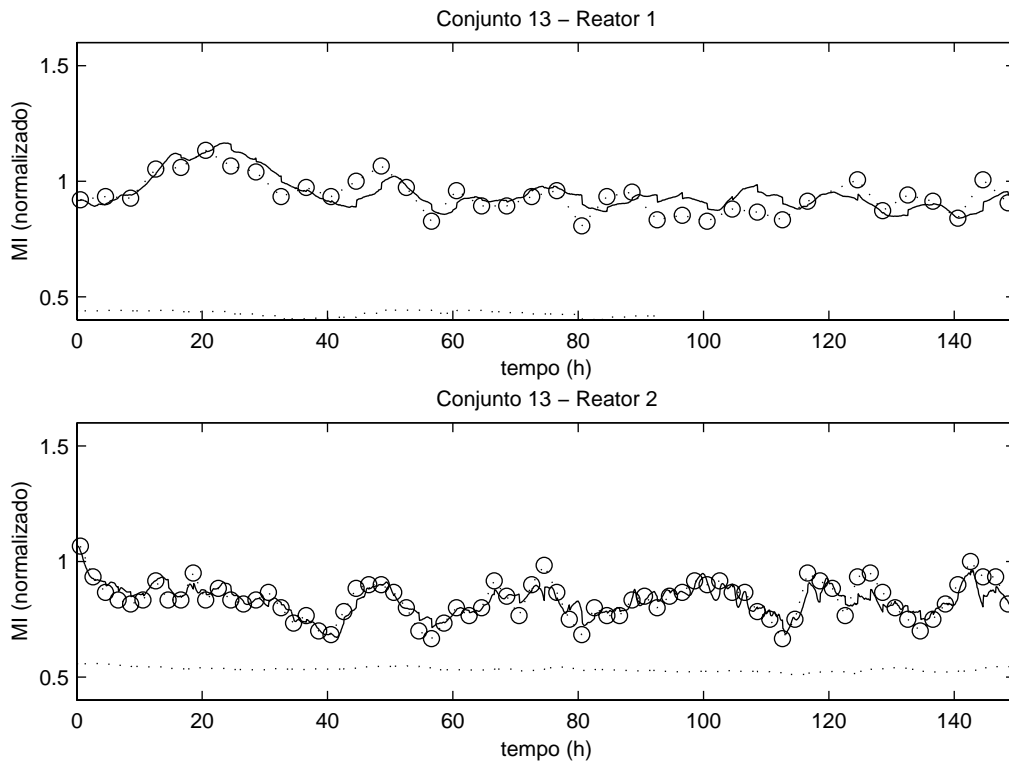


Figura 5.13: Resultados para o conjunto 13

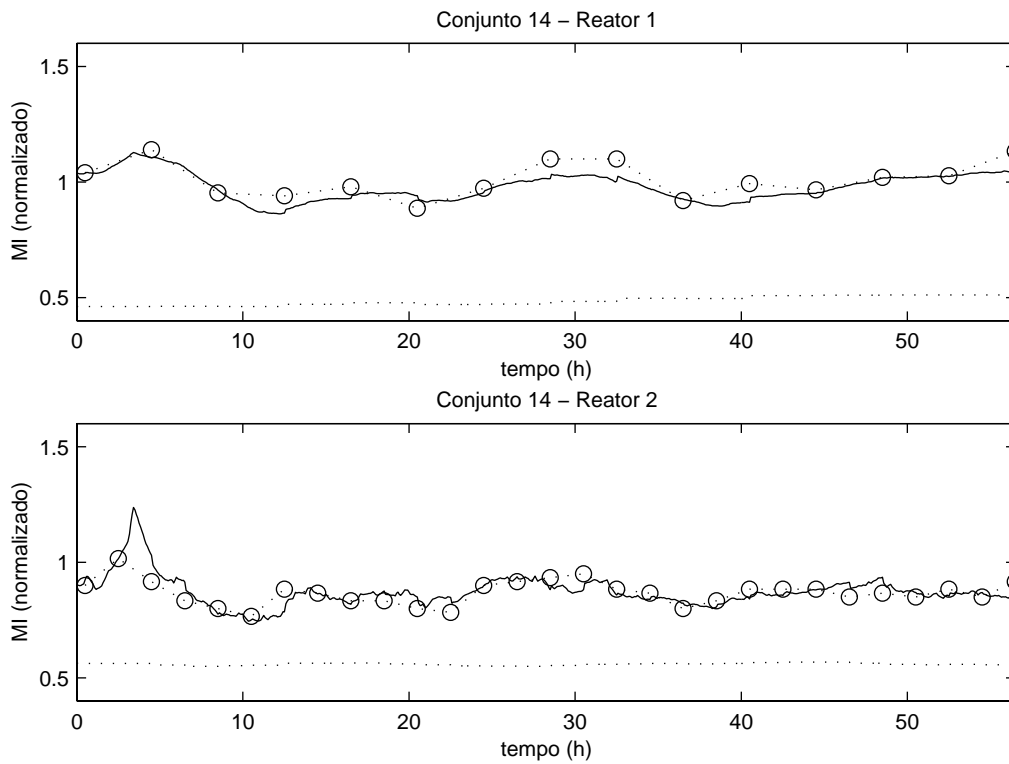


Figura 5.14: Resultados para o conjunto 14

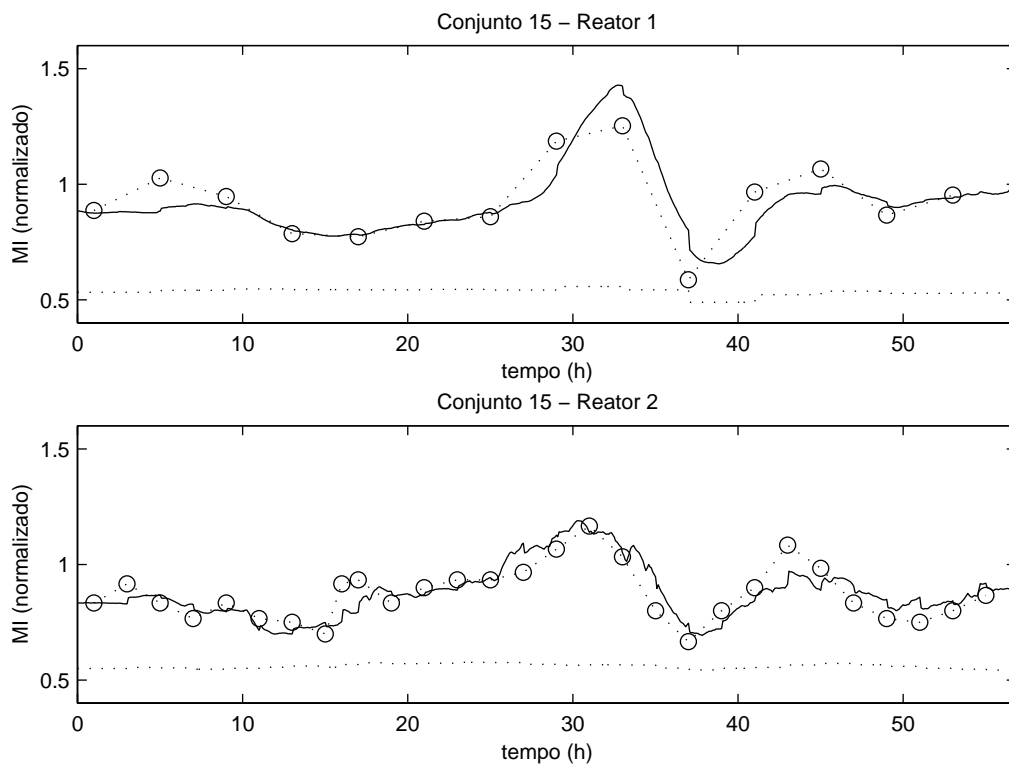


Figura 5.15: Resultados para o conjunto 15

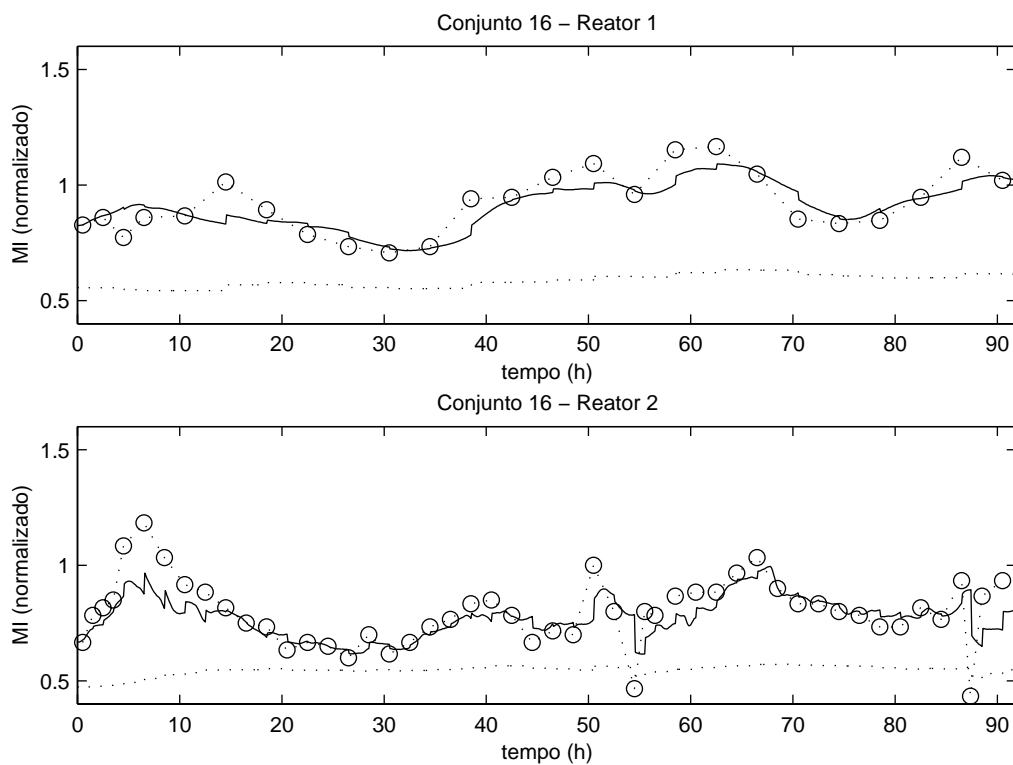


Figura 5.16: Resultados para o conjunto 16

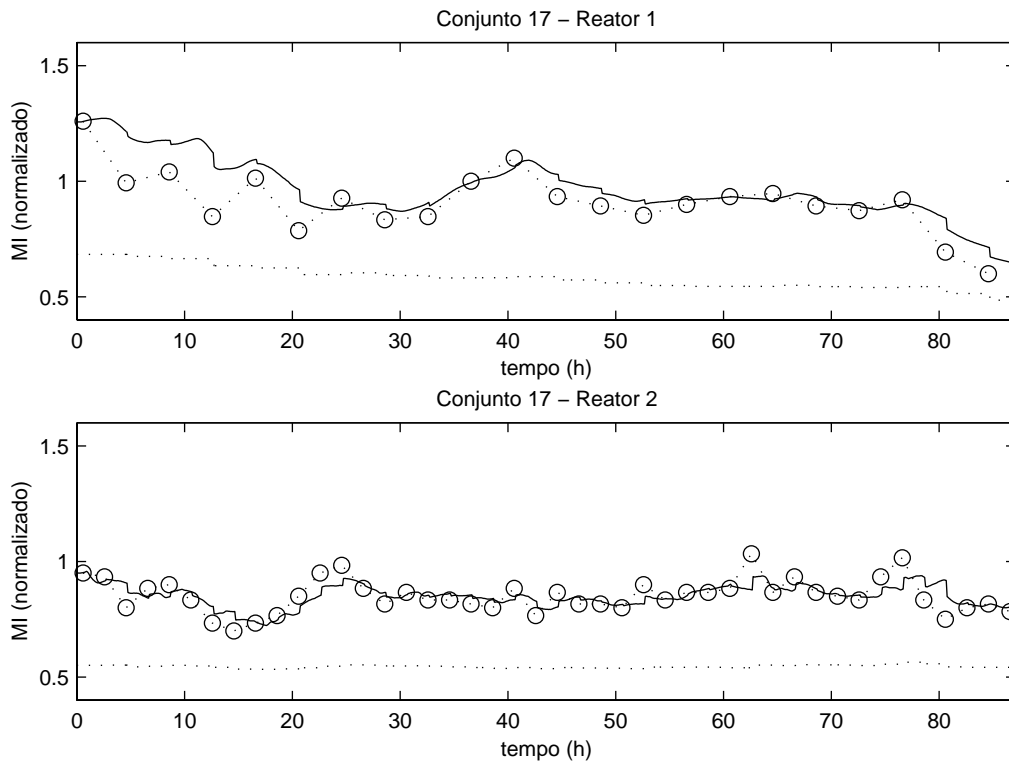


Figura 5.17: Resultados para o conjunto 17

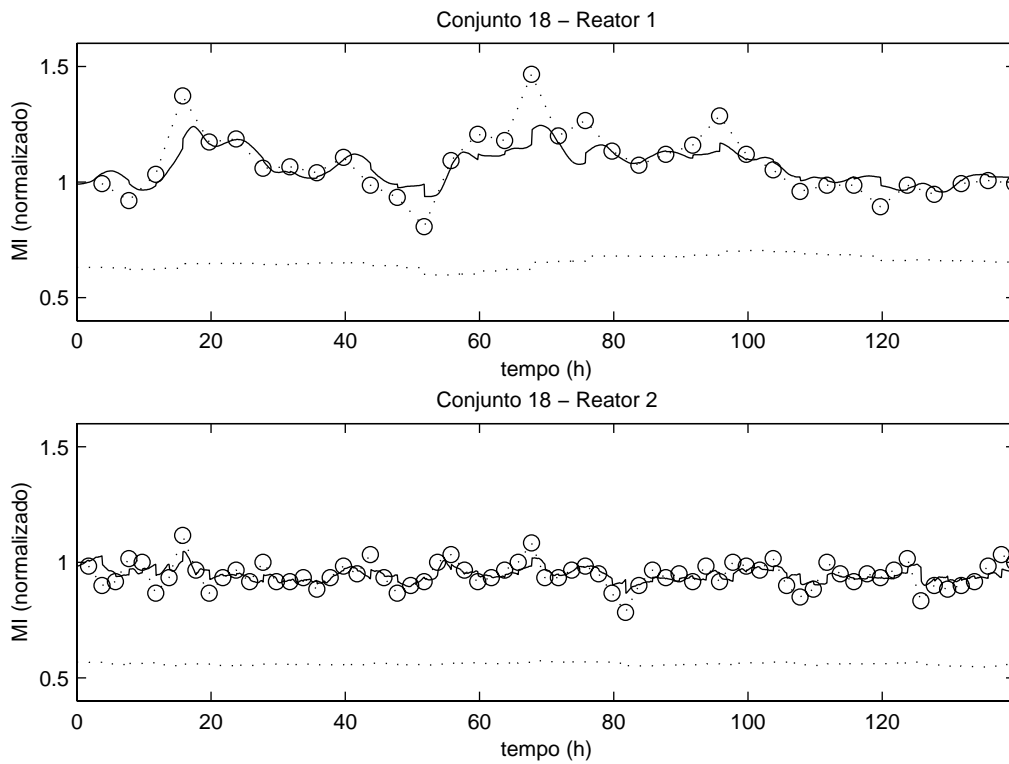


Figura 5.18: Resultados para o conjunto 18

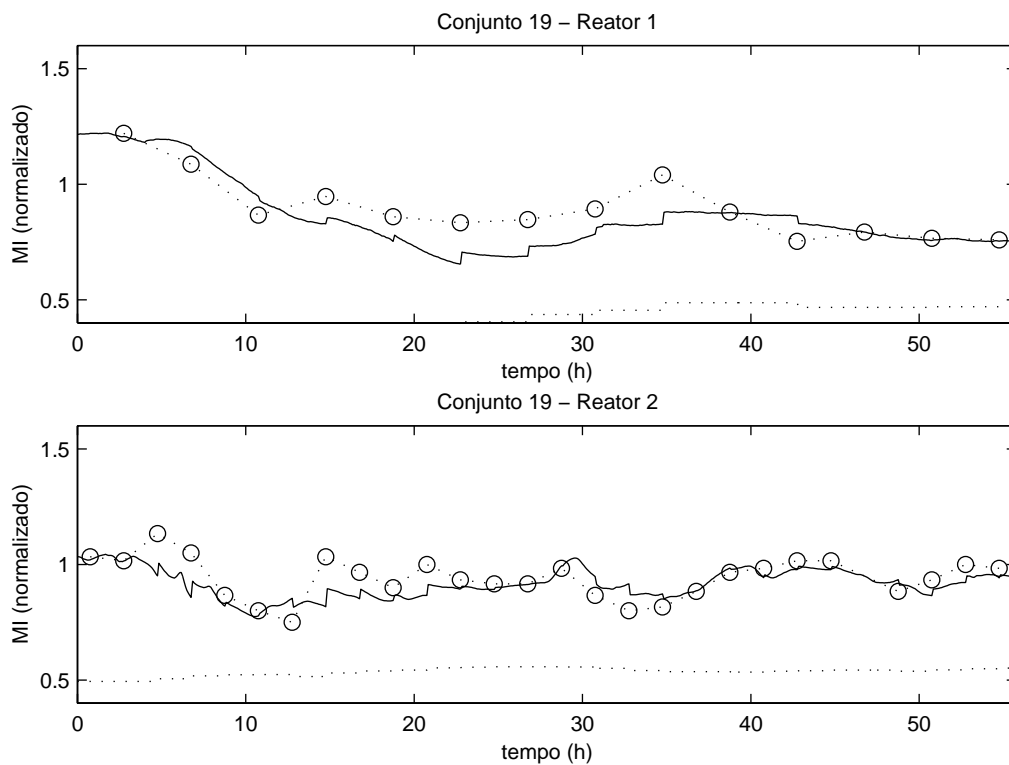


Figura 5.19: Resultados para o conjunto 19

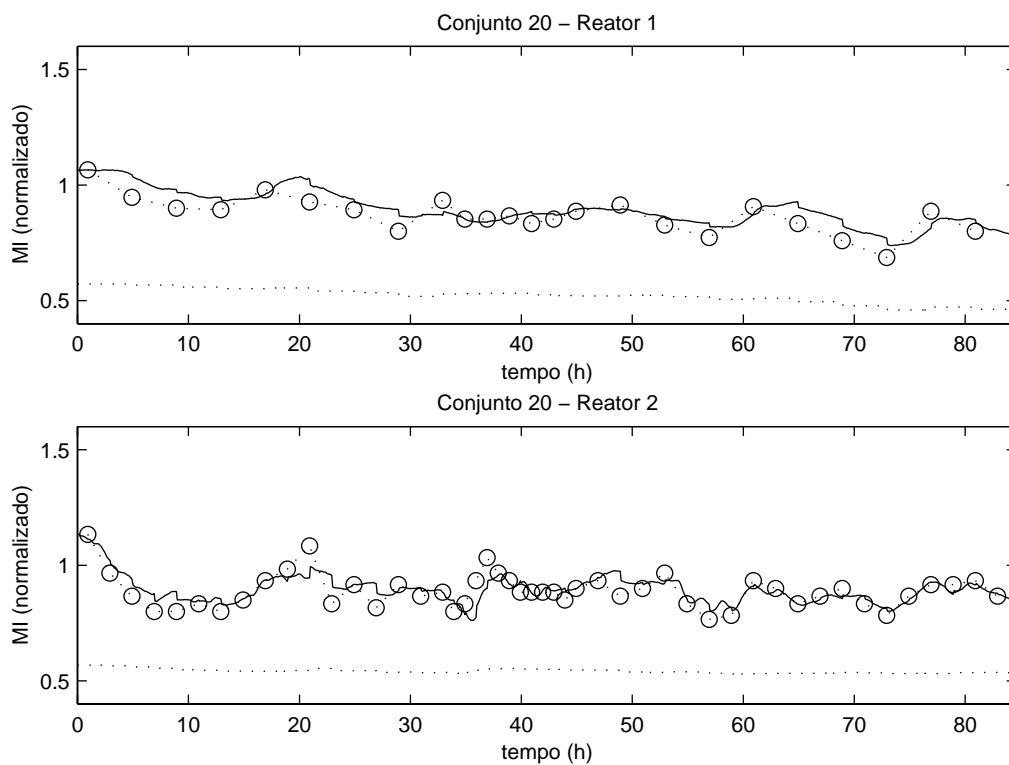


Figura 5.20: Resultados para o conjunto 20

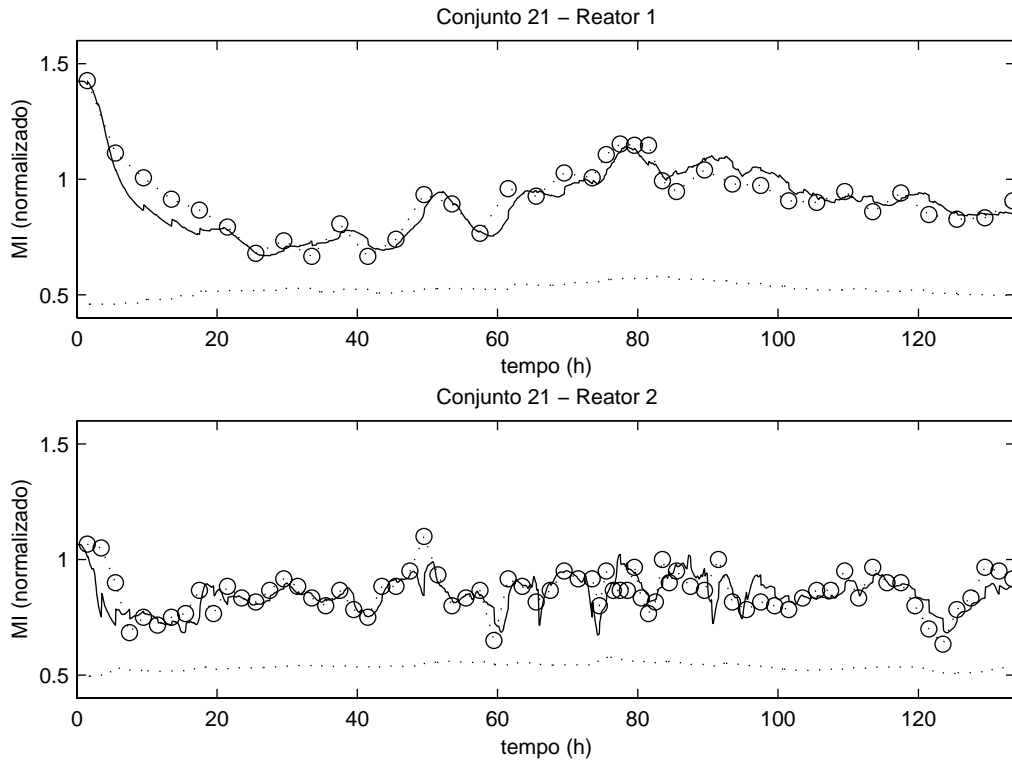


Figura 5.21: Resultados para o conjunto 21

5.6 Análise dos resultados

As figuras 5.22 e 5.23 mostram os erros médios dos resultados quando comparados aos valores de laboratório, para cada conjunto, conforme seção 5.2.

O erro médio sem filtro (k único), é o erro obtido através da aplicação do modelo sem nenhum tipo de atualização do parâmetro, obtido na seção 5.2. Como não há correção do parâmetro, este é geralmente o erro maior em cada conjunto.

Os erros médios do modelo associado ao EKF mostram a vantagem do uso desta técnica de atualização do parâmetro k_t dos modelos, visto que os erros médios diminuem sensivelmente.

O erro médio antes de filtrar foi calculado pela diferença entre o resultado do modelo na etapa de estimação do filtro, logo antes de ocorrer a etapa de correção do EKF, e o valor do laboratório. Esse erro está relacionado mais à capacidade do modelo em prever a propriedade. Já o erro médio após filtrar foi calculado pela diferença entre o resultado do modelo após a etapa de correção, e a medição de laboratório. Este outro erro está relacionado à capacidade de correção do filtro, levando o resultado do modelo mais próximo da medição de laboratório. Quanto maior a diferença entre o erro antes de filtrar e o erro após filtrar, maior é o ganho do EKF, ou seja, está sendo dada mais confiança para o dado de laboratório do que para o resultado do modelo. O ideal é que exista um compromisso nessa correção, a

fim de não validar totalmente o dado de laboratório, que pode conter um erro, e nem o valor do modelo, que também tem um grau de incerteza.

Analisando os gráficos com os resultados dos modelos, nas figuras 5.5 a 5.21, também é possível notar que em muitos conjuntos a planta opera em estado praticamente estacionário, apresentando apenas certa oscilação no MI. Nestes casos, verifica-se que em algumas vezes ocorre um descolamento maior entre o modelo e os valores de laboratório.

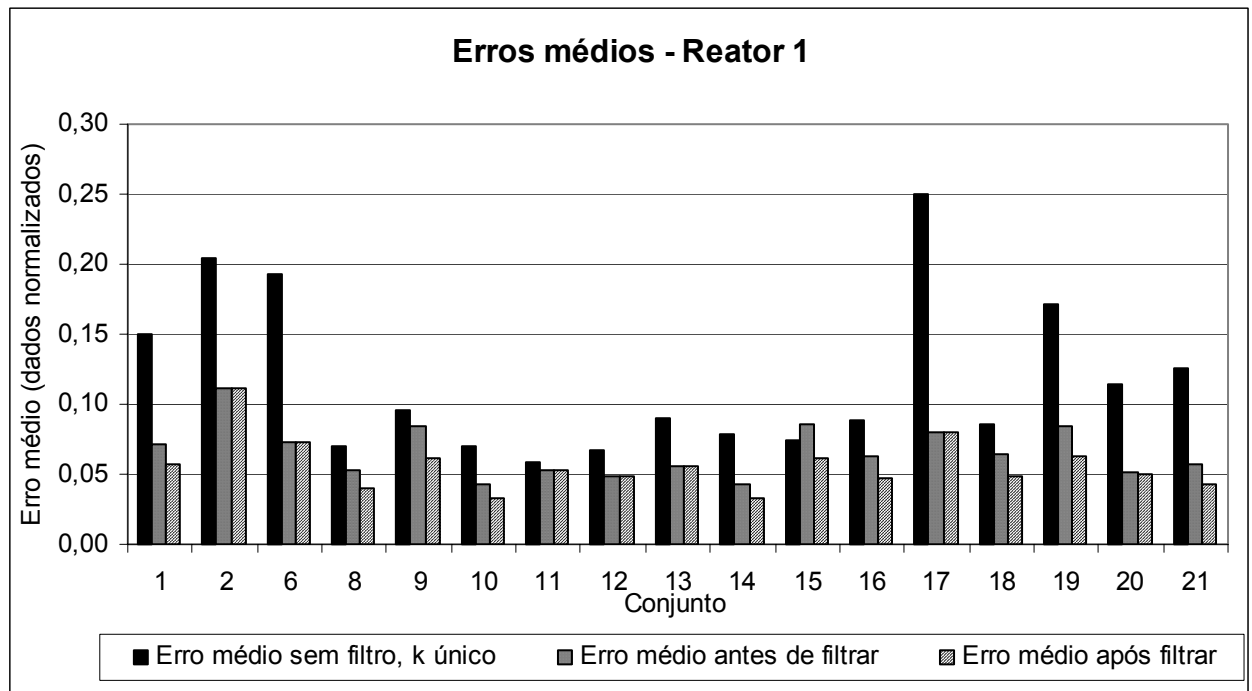


Figura 5.22: Comparativo dos erros médios para o primeiro reator

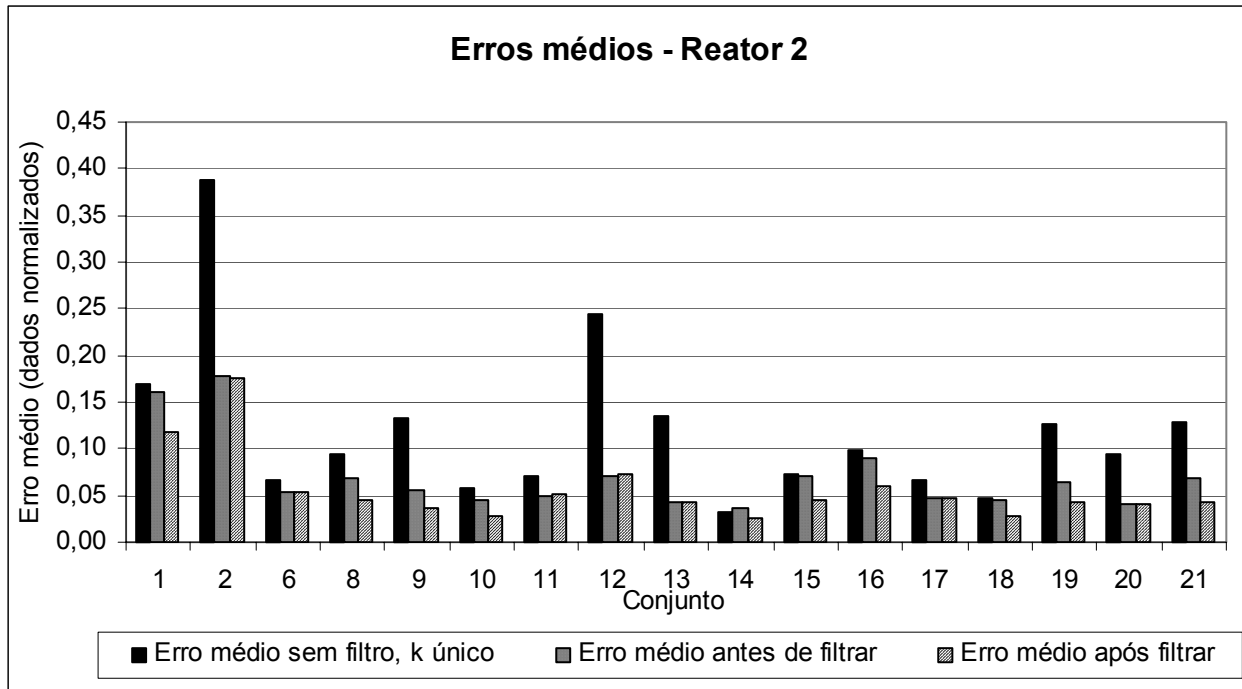


Figura 5.23: Comparativo dos erros médios para o segundo reator

Capítulo 6

Conclusão

Dentro dos propósitos iniciais do trabalho, acredita-se que o principal objetivo foi atingido, com o desenvolvimento de um analisador virtual de índice de fluidez em uma planta de produção de polietileno de alta densidade PEAD em suspensão (*slurry*).

O analisador foi desenvolvido para o processo em série. Com os resultados obtidos, é possível implementar um analisador para o processo em paralelo, uma vez que consiste em um caso particular do processo em série.

O desenvolvimento foi realizado para um determinado sistema catalítico, capaz de produzir uma determinada família de produtos na planta da Ipiranga Petroquímica. Acredita-se que seja possível estender o analisador desenvolvido para os demais sistemas catalíticos, a partir da coleta de dados e estimação de novos parâmetros para cada sistema.

A fim de atingir o objetivo proposto, foi desenvolvida uma metodologia para o desenvolvimento do analisador. A partir desta metodologia, e dispondo de modelos bastante simples correlacionando propriedades finais a variáveis de planta, acredita-se que seja possível estender essa metodologia a uma vasta gama de processos de polimerização.

O uso de um modelo semi-empírico, associado a um filtro de Kalman estendido para atualização de um parâmetro em linha, mostrou-se uma boa solução para o problema em estudo. O uso deste tipo de modelo levou a um bom compromisso entre simplicidade e representatividade. Esta escolha foi corroborada pelas conclusões obtidas no Capítulo 4, em que um modelo simples, aplicável a um processo com características relativamente diferentes, levou a melhores resultados que a modelagem mais complexa. As complexidades incorporadas ao modelo podem incluir mais incertezas e incorreções do que o modelo original, principalmente quando são inseridos mais parâmetros a serem determinados sem a adição de novas medidas e dados experimentais.

O mesmo modelo foi utilizado para o cálculo do índice de fluidez instantâneo dos dois reatores, no entanto alguns parâmetros do modelo foram significativamente diferentes entre o

primeiro e o segundo reatores. Em função disso, ao aplicar este modelo a outros sistemas, essa conclusão deverá ser levada em conta.

A fim de determinar os parâmetros do filtro de Kalman estendido foi proposta uma metodologia empírica, obtendo-se bons resultados. Esta metodologia pode ser estendida a outras aplicações que utilizem EKF para a atualização de parâmetros.

O uso de um filtro estendido de Kalman (EKF) se mostrou uma boa ferramenta na atualização *on-line* de parâmetros do modelo. O analisador desenvolvido, por usar apenas um parâmetro sendo atualizado, poderia ter se valido de algum algoritmo mais simples. No entanto, o uso do EKF torna a metodologia mais robusta e aplicável a outros modelos com a liberdade de atualizar mais de um parâmetro, desde que o número de graus de liberdade do modelo permitam.

A atualização *online* do parâmetro k_4 do modelo, além corrigir a estimativa do MI , pode ser relacionada ao nível de impurezas presentes na planta, o que é uma informação adicional fornecida pelo filtro. Esta informação poderia, por exemplo, auxiliar na tomada de decisão da operação da planta.

É importante ponderar que as faixas de valores de MI para a família de produtos analisada são muito próximas, e existem longos períodos de operação em estado próximo ao estacionário, o que dificulta a estimação de parâmetros.

No início do trabalho, havia uma expectativa de poder estimar com precisão as variações de propriedades mesmo durante a operação em estado estacionário, a fim de detectar oscilações no processo. Verificou-se que, com o grau de precisão alcançado pelo analisador, esta expectativa não é totalmente alcançada, uma vez que ocorrem variações que não são totalmente detectadas pelo analisador. Muitas vezes as oscilações devidas a ruídos diversos, ou distúrbios nas variáveis de entrada, ou inúmeros outros fatores, têm a mesma ordem de grandeza que as oscilações no MI .

Por outro lado, os resultados mostram que no caso de variações maiores de MI , o analisador tem uma melhor capacidade de estimar as variações desta propriedade. Em caso de troca de produtos com MI significativamente diferentes, ou até no desenvolvimento de novos produtos, o analisador pode ser extremamente útil.

O analisador desenvolvido neste trabalho, com algumas modificações necessárias para operar de forma *on-line*, foi implementado em uma unidade da Ipiranga Petroquímica. Os resultados seguem as conclusões discutidas nos dois parágrafos anteriores, ou seja, algumas oscilações de MI que ocorrem em estado estacionário não são perfeitamente estimadas, enquanto que variações mais significativas são estimadas pelo analisador.

Este trabalho não tem a pretensão de ser conclusivo nesta área de estudo e aplicação. O trabalho e a metodologia desenvolvida significam apenas um pequeno avanço, e acredita-se que seja possível desenvolver analisadores com um grau de precisão maior para esse

processo, e que levem em consideração outros efeitos. É possível que esse desenvolvimento necessite de medições adicionais no processo, principalmente relacionadas à presença de impurezas que afetem o sistema catalítico. No entanto, acredita-se que, considerando as medições disponíveis, o analisador desenvolvido apresenta resultados muito bons.

Um estudo interessante a ser realizado, é a análise dos fatores que levam à variação significativa dos parâmetros do modelo, para diferentes conjuntos. Sabe-se que um fator de forte influência no comportamento dos sítios catalíticos é a presença de impurezas, tanto no solvente, como nas matérias primas. Um estudo das influências de diferentes impurezas e/ou contaminantes sobre o comportamento do catalisador, assim como a disponibilidade de medições destes contaminantes mais relevantes, levaria ao desenvolvimento de um modelo mais preciso.

O próximo passo deste trabalho, é a integração a um sistema de controle da planta, conforme o trabalho de outra dissertação de mestrado, apresentada por SCHUBERT (2003). Com a integração entre analisador virtual e sistema de controle, será possível fechar a malha da planta, com o objetivo de levar a uma operação mais estável no estado estacionário, e tornar as transições entre produtos mais rápidas e previsíveis.

Anexo A1

Dedução da equação para MI

Neste anexo é apresentado o equacionamento, desenvolvido por McAULEY e MacGREGOR (1991), que leva à equação 4.3 do Capítulo 4, usada como base para o modelo simplificado de predição de MI.

O índice de fluidez (MI) e a massa molar média ponderal podem ser relacionados por

$$MI \propto \overline{M_w}^{-3,5} \quad (\text{A1.1})$$

A distribuição de massa molar (DMM) encontrada nos polímeros produzidos com catalisadores do tipo Ziegler-Natta é o resultado de cadeias poliméricas formadas em diferentes sítios ativos do catalisador. O polímero formado em cada sítio ativo tem uma contribuição parcial sobre as propriedades médias do produto formado. A DMM instantânea para o polímero produzido em cada sítio ativo é a distribuição mais provável de Flory-Schultz e a polidispersão correspondente é igual a 2. Sendo assim, a massa molar ponderal e a massa molar numeral são relacionadas por:

$$M_w(j) = 2 \cdot M_n(j) \quad (\text{A1.2})$$

Desta forma, o MI instantâneo do polímero formado no sítio de tipo j está relacionado ao grau de polimerização instantâneo $r_n(j)$, da seguinte forma:

$$MI(j) \propto \left[\frac{1}{r_n(j)} \right]^{3,5} \quad (\text{A1.3})$$

sendo que $r_n(j)$ é a razão entre a taxa de propagação de cadeias “vivas”, $R_p(j)$, e a taxa de produção de cadeias “mortas”, $R_{tr}(j)$:

$$r_n(j) = \frac{R_p(j)}{R_{tr}(j)} \quad (\text{A1.4})$$

$R_p(j)$ é a soma das taxas de consumo de cada monômero:

$$R_p(j) = R_{p_1}(j) + R_{p_2}(j) + R_{p_3}(j) \quad (\text{A1.5})$$

onde

$$R_{p_1}(j) = [M_1] \{kp_{11}(j)\phi_1(j) + kp_{21}(j)\phi_2(j) + kp_{31}(j)\phi_3(j)\}C^*(j) \quad (\text{A1.6})$$

$$R_{p_2}(j) = [M_2] \{kp_{12}(j)\phi_1(j) + kp_{22}(j)\phi_2(j) + kp_{32}(j)\phi_3(j)\}C^*(j) \quad (\text{A1.7})$$

$$R_{p_3}(j) = [M_3] \{kp_{13}(j)\phi_1(j) + kp_{23}(j)\phi_2(j) + kp_{33}(j)\phi_3(j)\}C^*(j) \quad (\text{A1.8})$$

As taxas individuais de propagação dependem de $[M_1]$, $[M_2]$ e $[M_3]$ que são as concentrações de eteno, buteno e uma alfa-olefina de maior massa (HAO) que o buteno, e de $C^*(j)$, o número de moles de sítios catalíticos ativos do tipo j no reator. Os termos $kp_{im}(j)$ são as constantes de propagação para a adição de monômero m a uma cadeia em crescimento em que o monômero terminal é do tipo i . $\phi_i(j)$ é a fração de sítios em propagação, do tipo j , com monômero terminal do tipo i .

Assume-se que incorporação de comonômeros é baixa, tipicamente inferior a 5% (mol), o que é aceitável para a maioria dos polietilenos industriais. Sendo assim, é esperado que a qualquer tempo a fração de cadeias em crescimento com o monômero terminal sendo buteno ou HAO seja baixa. As constantes de propagação para a adição de um determinado monômero à cadeia são da mesma ordem de grandeza, independente do tipo de monômero terminal das cadeias em crescimento. Como resultado disso, o primeiro termo entre chaves da equação A1.6 é muito maior que os dois termos restantes. O mesmo ocorre nas equações A1.7 e A1.8. Substituindo na equação A1.5 e assumindo que $\phi_i(j)$ seja próximo à unidade, temos:

$$R_p(j) = \{[M_1]kp_{11}(j) + [M_2]kp_{12}(j) + [M_3]kp_{13}(j)\}C^* \quad (\text{A1.9})$$

Desconsiderando reações de transferência espontânea e desativação, a taxa de produção de cadeias “mortas” é a soma das transferências para monômero, transferência para hidrogênio, transferência para cocatalisador e desativação por impurezas:

$$R_w(j) = R_{f_1}(j) + R_{f_2}(j) + R_{f_3}(j) + R_{f_H}(j) + R_{f_R}(j) + R_{dI}(j) \quad (\text{A1.10})$$

As taxas de transferência para monômero, buteno, HAO, hidrogênio e cocatalisador são mostradas abaixo.

$$R_{f_1}(j) = [M_1] \{kf_{11}\phi_1(j) + kf_{21}(j)\phi_2(j) + kf_{31}(j)\phi_3(j)\}C^*(j) \quad (\text{A1.11})$$

$$R_{f_2}(j) = [M_2] \{kf_{12}\phi_1(j) + kf_{22}(j)\phi_2(j) + kf_{32}(j)\phi_3(j)\}C^*(j) \quad (\text{A1.12})$$

$$R_{f_3}(j) = [M_3] \{kf_{13}\phi_1(j) + kf_{23}(j)\phi_2(j) + kf_{33}(j)\phi_3(j)\} C^*(j) \quad (\text{A1.13})$$

$$R_{f_H}(j) = [H_2] \{kf_{1H}\phi_1(j) + kf_{2H}(j)\phi_2(j) + kf_{3H}(j)\phi_3(j)\} C^*(j) \quad (\text{A1.14})$$

$$R_{f_R}(j) = [R] \{kf_{1R}\phi_1(j) + kf_{2R}(j)\phi_2(j) + kf_{3R}(j)\phi_3(j)\} C^*(j) \quad (\text{A1.15})$$

onde $[H_2]$ e $[R]$ são as concentrações de hidrogênio e cocatalisador respectivamente. Os valores de kf são definidos por McAULEY et al. (1990).

A taxa de desativação de sítios por impurezas, $R_{dl}(j)$, é dada por:

$$R_{dl}(j) = [I] kd_I(j) C^*(j) \quad (\text{A1.16})$$

onde $[I]$ é a concentração de impurezas no reator e $kd_I(j)$ é a constante de desativação.

As equações A1.11 até A1.15 podem ser simplificadas de modo similar ao realizado com as equações A1.6 a A1.8. As equações A1.11 e A1.16 podem ser combinadas levando à seguinte expressão:

$$\frac{R_{tr}(j)}{R_p(j)} = \frac{\{[M_1]kf_{11}(j) + [M_2]kf_{12}(j) + [M_3]kf_{13}(j) + [H_2]kf_{1H}(j) + [R]kf_{1R}(j) + [I]kd_I(j)\} C^*}{\{[M_1]kp_{11}(j) + [M_2]kp_{12}(j) + [M_3]kp_{13}(j)\} C^*} \quad (\text{A1.17})$$

A equação A1.17 pode ser simplificada desconsiderando os termos $[M_2]kp_{12}(j)$ e $[M_3]kp_{13}(j)$, o que pode ser feito sem incorrer em um erro considerável, pois a incorporação de buteno e HAO ao polímero final é pequena se comparada à incorporação de eteno.

Combinando as equações A1.4 e A1.17, temos:

$$\frac{1}{r_n(j)} = \frac{kf_{11}(j)}{kp_{11}(j)} + \frac{kf_{12}(j) [M_2]}{kp_{11}(j) [M_1]} + \frac{kf_{13}(j) [M_3]}{kp_{11}(j) [M_1]} + \frac{kf_{1H}(j) [H_2]}{kp_{11}(j) [M_1]} + \frac{kf_{1R}(j) [R]}{kp_{11}(j) [M_1]} + \frac{k_{dl}(j) [I]}{kp_{11}(j) [M_1]} \quad (\text{A1.18})$$

o que resulta na seguinte relação entre o MI e a cinética de reação:

$$MI \propto \frac{kf_{11}}{kp_{11}} + \frac{kf_{12} [M_2]}{kp_{11} [M_1]} + \frac{kf_{13} [M_3]}{kp_{11} [M_1]} + \frac{kf_{1H} [H_2]}{kp_{11} [M_1]} + \frac{kf_{1R} [R]}{kp_{11} [M_1]} + \frac{k_{dl} [I]}{kp_{11} [M_1]} \quad (\text{A1.19})$$

onde os índices j foram eliminados para melhor visualização da equação.

O efeito da temperatura no MI pode ser incorporado ao modelo assumindo que todas as reações de transferência de cadeia e desativação têm energia de ativação ($E_{a_{tr}}$). Para uma constante genérica de transferência de cadeia, $kf(T)$, a equação de Arrhenius leva a:

$$kf(T) = kf(T_0) \exp \left\{ -\frac{Ea_{tr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{A1.20})$$

onde T_0 é a temperatura de referência. Assim, a razão entre a constante de transferência de cadeia para kp_{11} é:

$$\frac{kf(T)}{kp_{11}(T)} = \frac{kf(T_0)}{kp_{11}(T_0)} \exp \left\{ \frac{-Ea_{tr} + Ea_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{A1.21})$$

onde Ea_p é a energia de ativação para propagação. Com isso, a equação A1.19 torna-se:

$$MI(j) = \exp \left\{ k_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \left\{ k_2 \frac{[H_2]}{[M_1]} + k_3 \frac{[M_2]}{[M_1]} + k_4 \frac{[M_3]}{[M_1]} + k_5 \frac{[R]}{[M_1]} + k_6 \frac{[I]}{[M_1]} + k_7 \right\}^{3,5} \quad (\text{A1.22})$$

A equação A1.22 relaciona o MI do polímero formado pelo sítio j com as concentrações dos diversos componentes do sistema reacional, assim como a temperatura em que a reação ocorre.

Anexo A2

Sistema PI

O sistema PI (*Plant Information*) é responsável pela aquisição, armazenamento e disponibilização de dados históricos de planta.

Através de interfaces específicas, os dados são adquiridos dos SDCD (Sistemas Digitais de Controle Distribuído), CLP (Controladores Lógico-Programáveis), LIMS (*Laboratory Information Management System*), entre outros. Os dados adquiridos são enviados para o *PI-Home* (servidor do PI) onde são armazenados¹.

As interfaces estão instaladas nas estações de trabalho dos SDCD ou em estações de trabalho específicas para este fim no caso dos CLP / LIMS.

A comunicação “Interfaces → *PI-Home* → Interfaces” é realizada através da rede de comunicação de processo (chão de fábrica)².

Armazenamento de dados

A frequência com a qual os valores são adquiridos dos SDCD / CLP / LIMS pelas interfaces é determinada por um parâmetro de configuração do *tag*, a taxa de *scan*. Os valores adquiridos passam por um processo de seleção, denominado *exceção e compressão*, antes de serem efetivamente armazenados pelo *PI-Home*.

Uma explicação mais detalhada pode ser visualizada nos quadros que seguem.

¹ Na realidade o PI não somente adquire dados/valores (*input values*) mas também pode “escrever” valores em sistemas de controle ou corporativos (*output values*) desde que os mesmos o permitam.

² Algumas empresas optam por somente uma rede de comunicação (chão de fábrica/processo com corporativa)

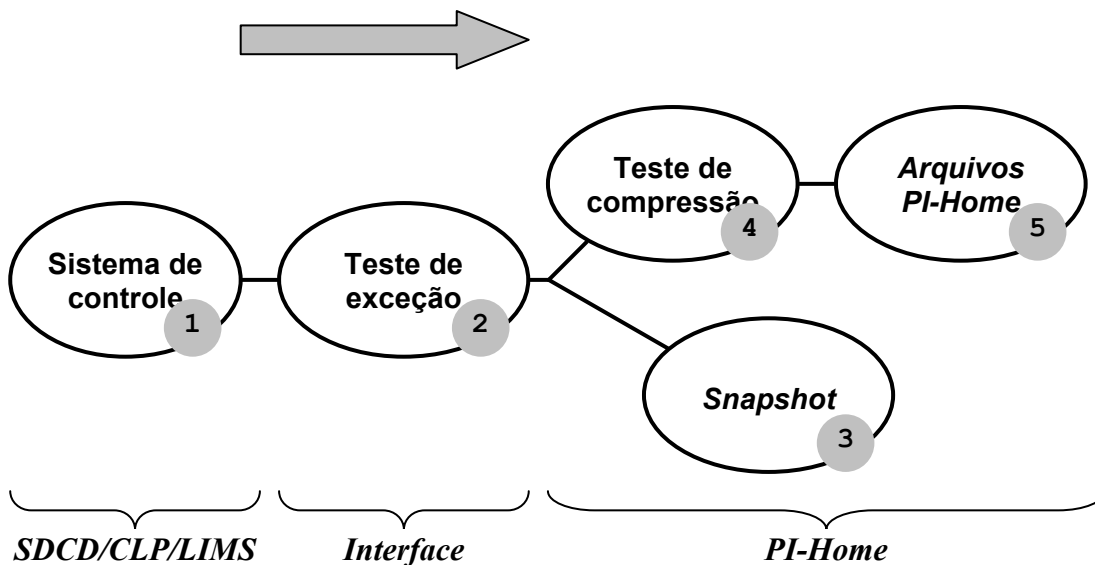
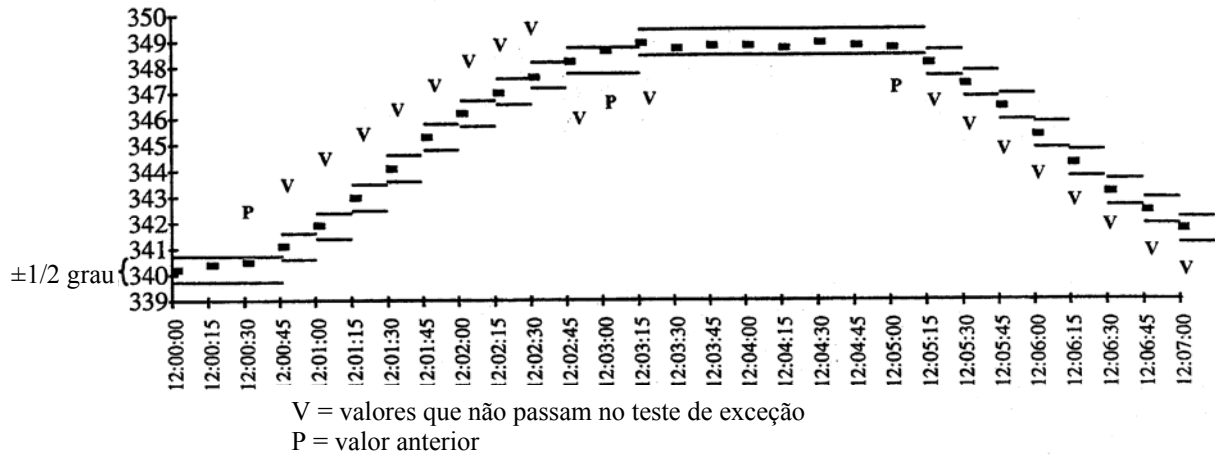


Figura A2.1: Fluxo de dados no sistema PI

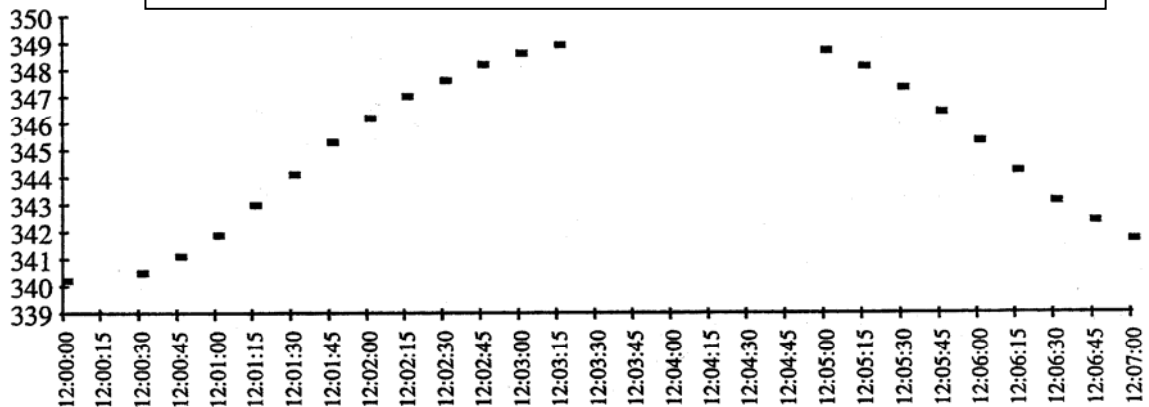
1. Teste de Exceção – Interface

A interface não envia para o *PI-Home* todos os dados que lê para um determinado *tag* no SDCD, por exemplo. Somente envia para o *PI-Home* um valor quando este exceder um *range* pré-estabelecido (banda morta). Esta exceção pode ser definida em valores de engenharia ou em percentual (que é o normalmente utilizado), e visa eliminar ruídos e pequenas variações de valor. Para fins de padronização são utilizadas as seguintes exceções: vazão 0,1% da faixa, nível 0,5% da faixa, temperatura 0,5% da faixa, pressão 0,1% da faixa, “OUT” e “SPT” 0,5% da faixa e “digitais” 0%. Dependendo do enfoque, alguns *tags* podem ter estes percentuais alterados para atender necessidades específicas. A exceção é um parâmetro de configuração do *tag*.

Os valores que passaram pelo teste de exceção são enviados para o *PI-Home*, onde passam pelo teste de compressão.



O gráfico abaixo mostra apenas os valores que passaram pelo teste de exceção e foram enviados ao *PI-Home*



Nem todos os valores são arquivados no *PI-Home*, apenas aqueles que passam no teste de compressão são arquivados.

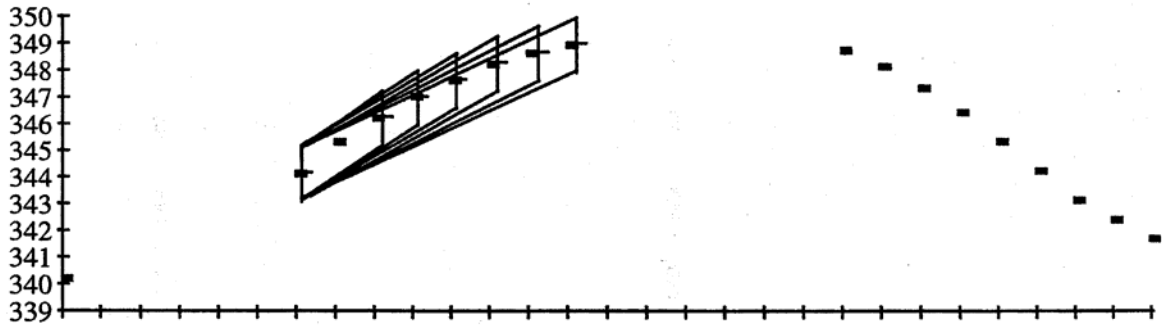
Figura A2.2: Ilustração do algoritmo de exceção do PI

3. Snapshot - *PI-Home*

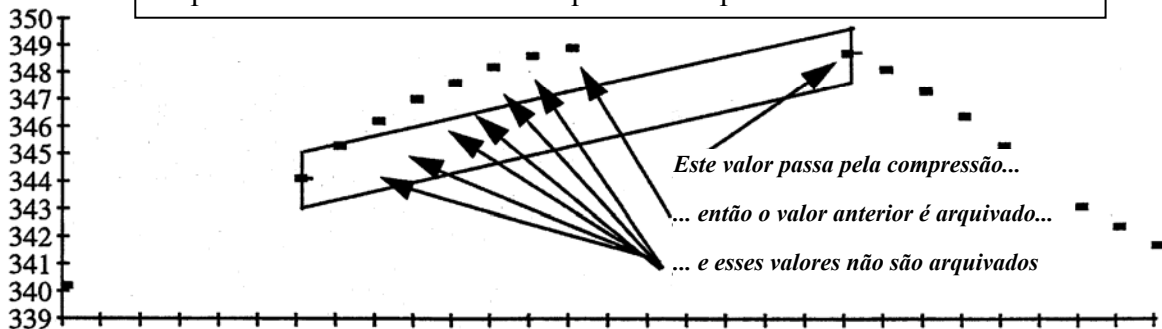
Último valor (válido) que passou pela exceção, foi enviado para o *PI-Home*, porém ainda não passou pelo teste de compressão.

4. Teste de Compressão – *PI-Home*

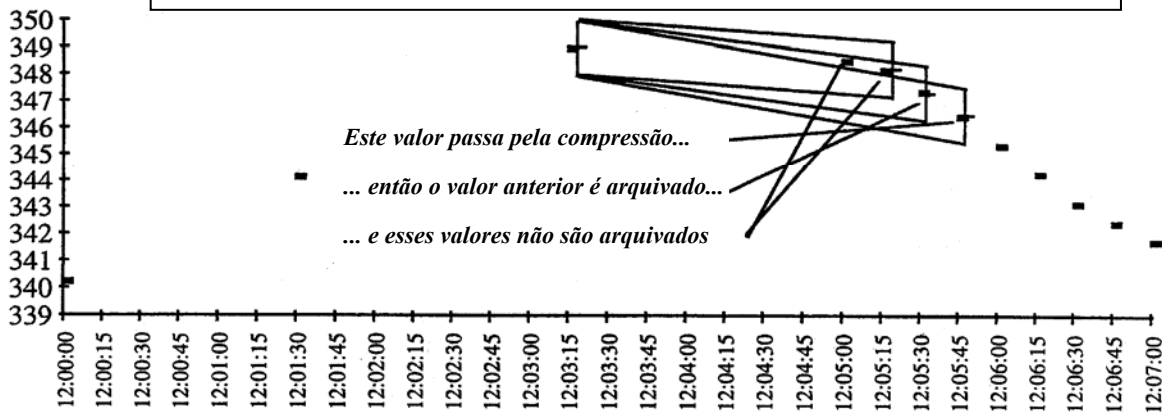
O teste de compressão é similar ao teste de exceção. Tem por finalidade estabelecer linearidade entre os valores. Na seqüência de figuras que segue é possível observar o funcionamento do teste de compressão. Para fins de padronização são utilizadas as seguintes compressões: vazão 0,5% da faixa, nível 1,0% da faixa, temperatura 1,0% da faixa, pressão 0,5% da faixa, “OUT” e “SPT” 1,0% da faixa e “digitais” 0%.



Quando o valor ficam fora do paralelogramo, passa pelo teste de compressão. O valor anterior é arquivado e o processo inicia novamente.



O processo continua. Cada paralelogramo subsequente baseia-se no último valor arquivado.



- Os valores circulados são aqueles que foram gravados no *PI-Home*.

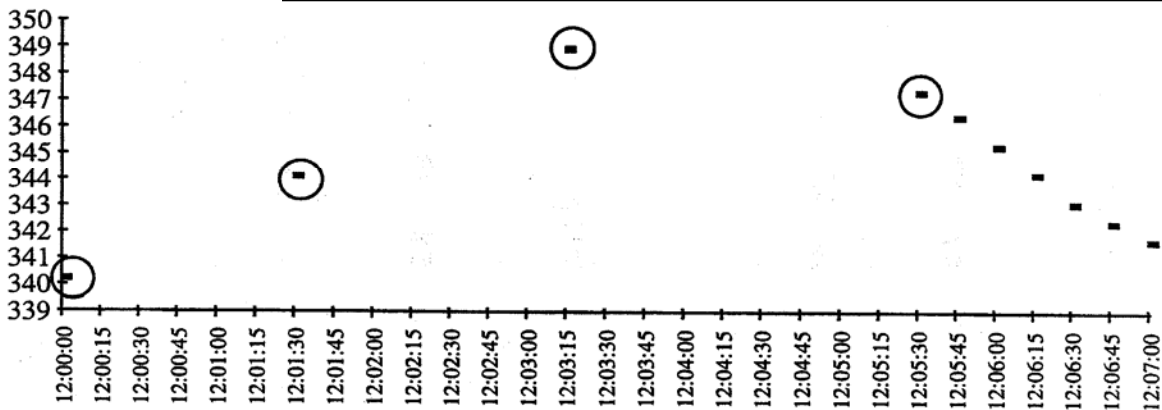


Figura A2.3: Ilustração do algoritmo de compressão do PI

5. Arquivos – PI-Home

Os arquivos contém os valores que passaram pelo teste de compressão, e localizam-se no *PI-Home* (no servidor do PI).

Modificação ou Criação de tags (Configuração de parâmetros)

A manutenção na base de dados cadastrais (inclusão, alteração ou exclusão de *tags*), é realizada pelo administrador do sistema, o qual possui uma conta e uma senha específicos para esta finalidade.

Visualização / Utilização dos dados armazenados

E realizada valendo-se de aplicativos cliente específicos para tal:

PI-ProcessBook : é um programa que roda diretamente no MS-Windows, e retorna os dados em forma de gráficos, valores atualizados continuamente, barras, entre outros.

PI-DataLink : é um suplemento do *MS-Excel*, e retorna os dados no formato tempo/valor diretamente para a planilha. É útil para a criação de relatórios e gráficos, utilizando valores correntes ou históricos do PI.

Tabela A2.1: Resumo do PI (*Plant Information*)

Interfaces	Fazem a coleta de dados dos diferentes sistemas (ex.: SDCD, CLP) e os transferem para o <i>PI-Home</i> onde estão os arquivos de dados	São específicas e estão instaladas no próprio SDCD e/ou CLP
Arquivos de dados	Armazenam os dados adquiridos	Em conjunto com o sistema propriamente dito e o banco com os dados cadastrais dos <i>tags</i> formam o <i>PI-Home</i> e estão instalados no Servidor do PI
Aplicações Cliente	São aplicativos para disponibilizar aos usuários os dados adquiridos	São instalados no próprio micro do usuário. Destacam-se o <i>DataLink</i> que é incorporado ao <i>Excel</i> do usuário e o <i>ProcessBook</i> que é apresentação gráfica

Anexo A3

Variáveis de processo

Este anexo apresenta as principais variáveis de processo de cada conjunto. Para facilitar a visualização, a legenda é mostrada apenas para o primeiro conjunto, sendo válida para os demais. Em cada par de figuras, a primeira ilustra as variáveis do primeiro reator, e a segunda, as variáveis do segundo reator.

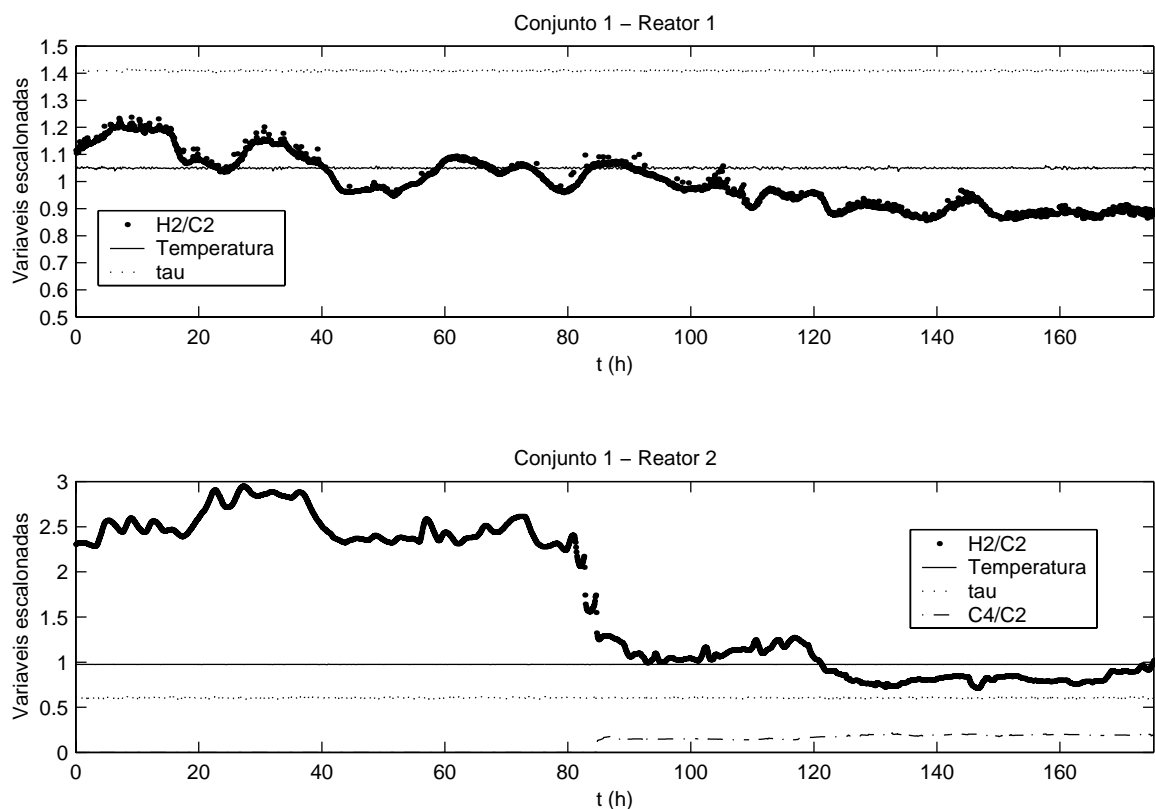


Figura A3.1: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para o conjunto 1

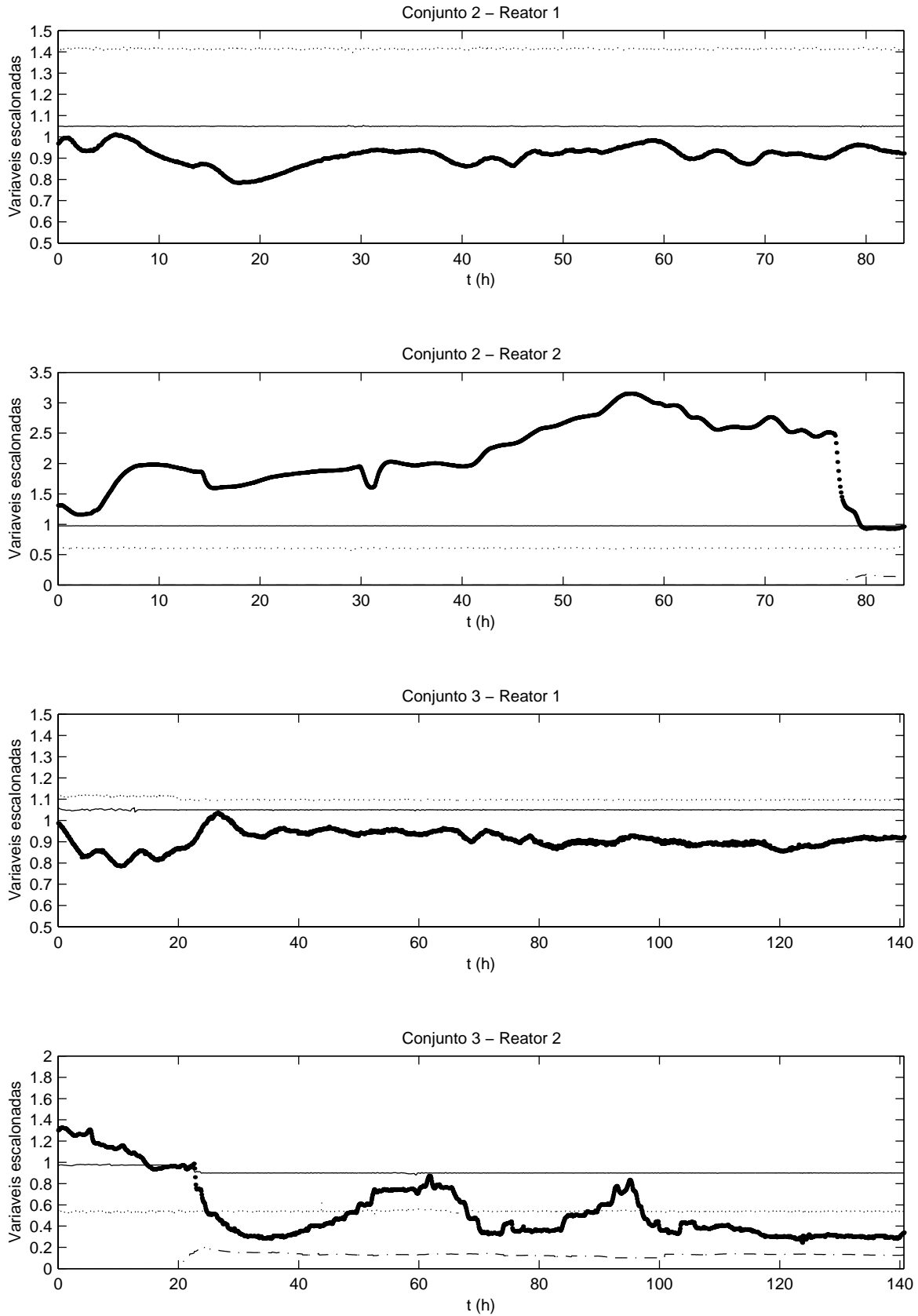


Figura A3.2: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 2 e 3. Ver legendas na figura A3.1.

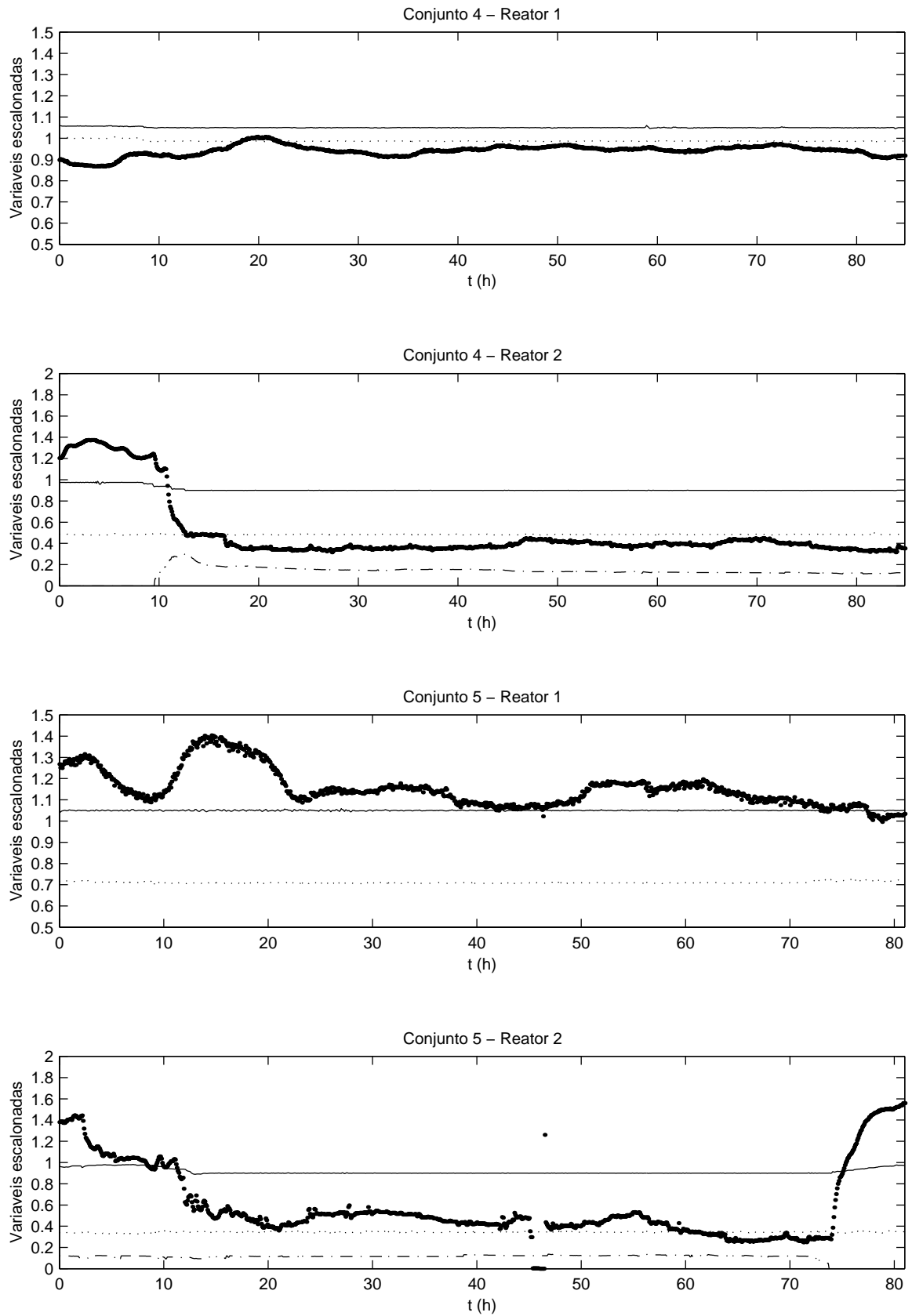


Figura A3.3: Variáveis de processo do reator 1 (H₂/C₂, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H₂/C₂, temperatura, tempo de residência de C₄/C₂) para os conjuntos 4 e 5. Ver legendas na figura A3.1.

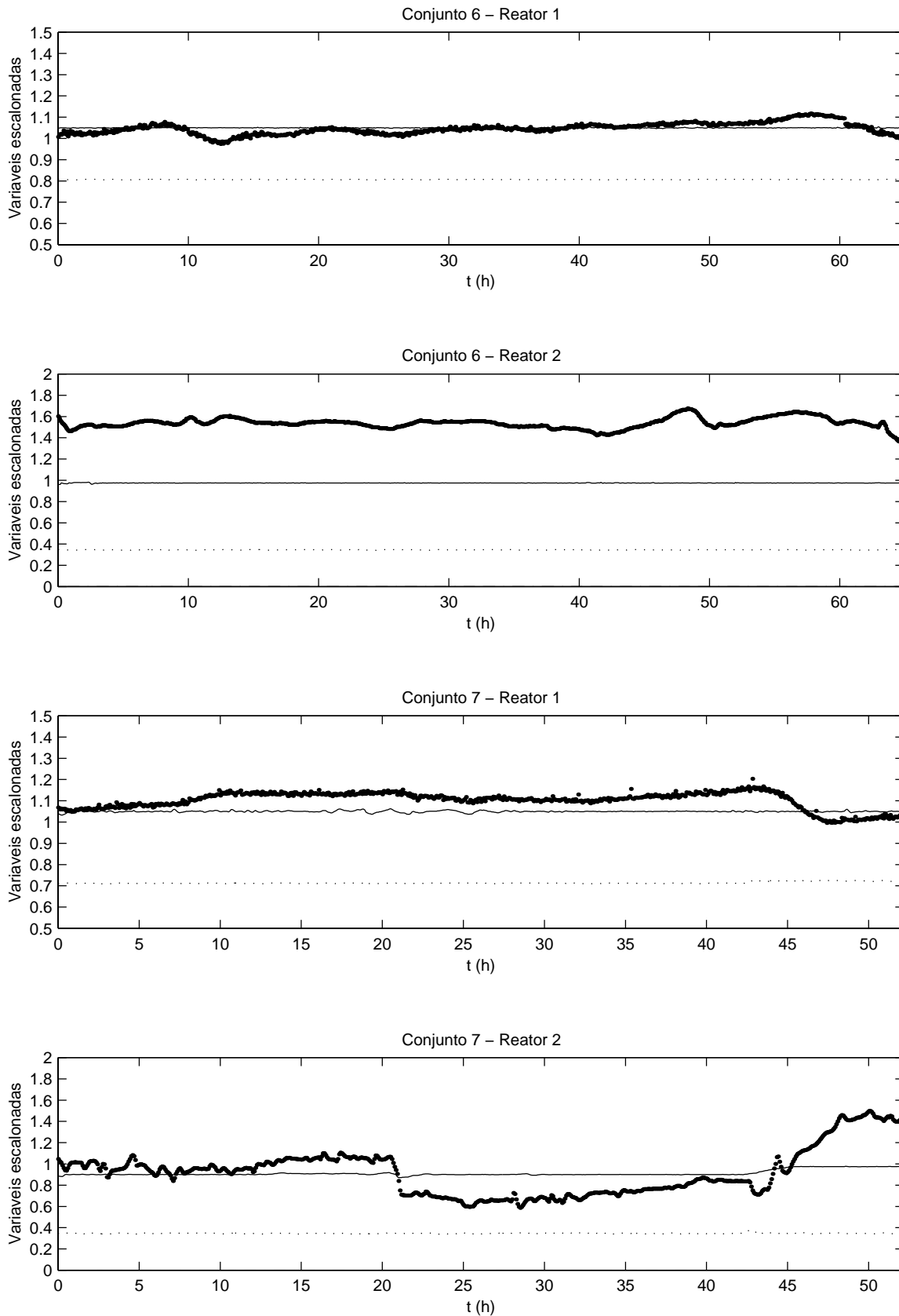


Figura A3.4: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 6 e 7. Ver legendas na figura A3.1.

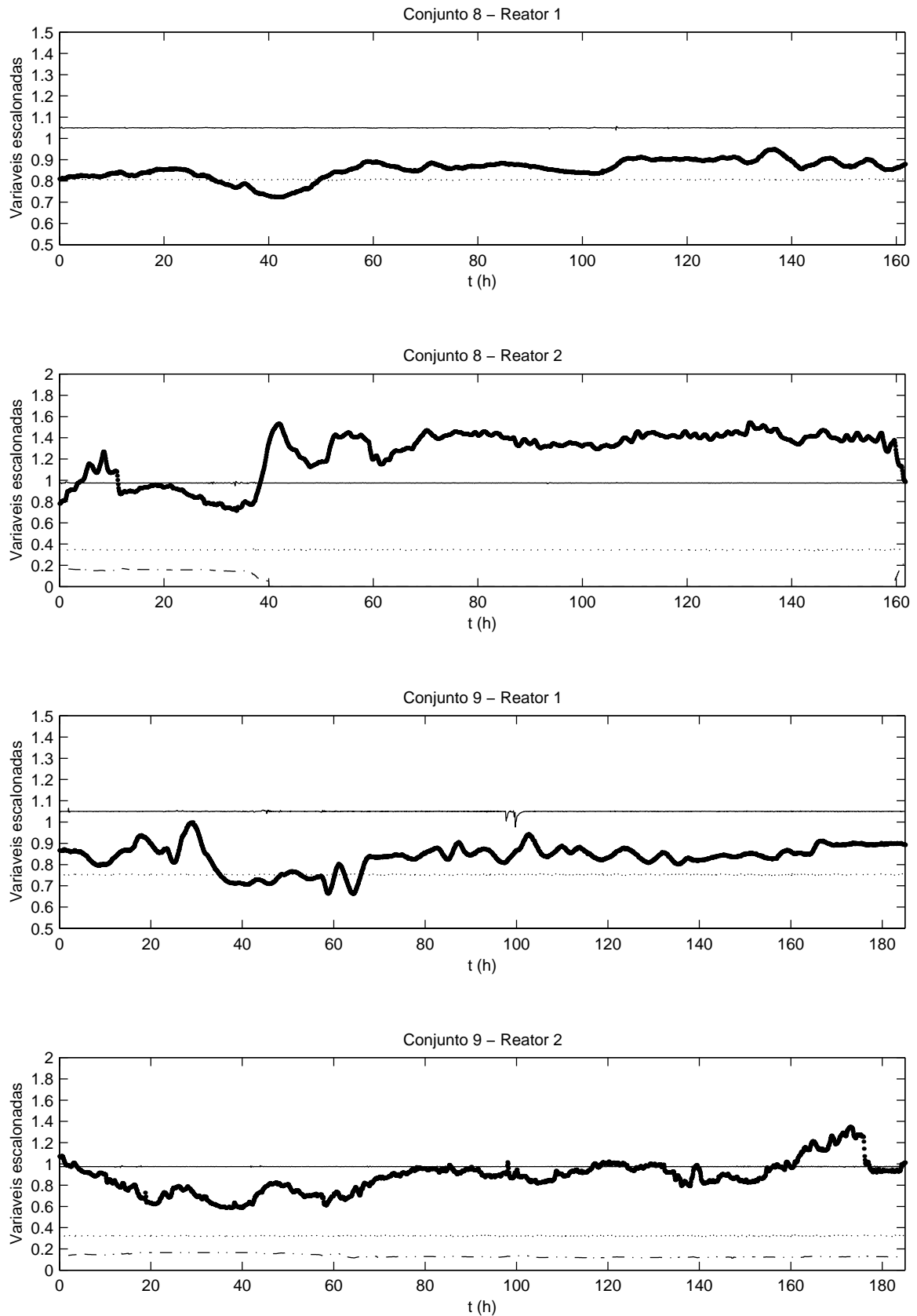


Figura A3.5: Variáveis de processo do reator 1 (H₂/C₂, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H₂/C₂, temperatura, tempo de residência de C₄/C₂) para os conjuntos 8 e 9. Ver legendas na figura A3.1.

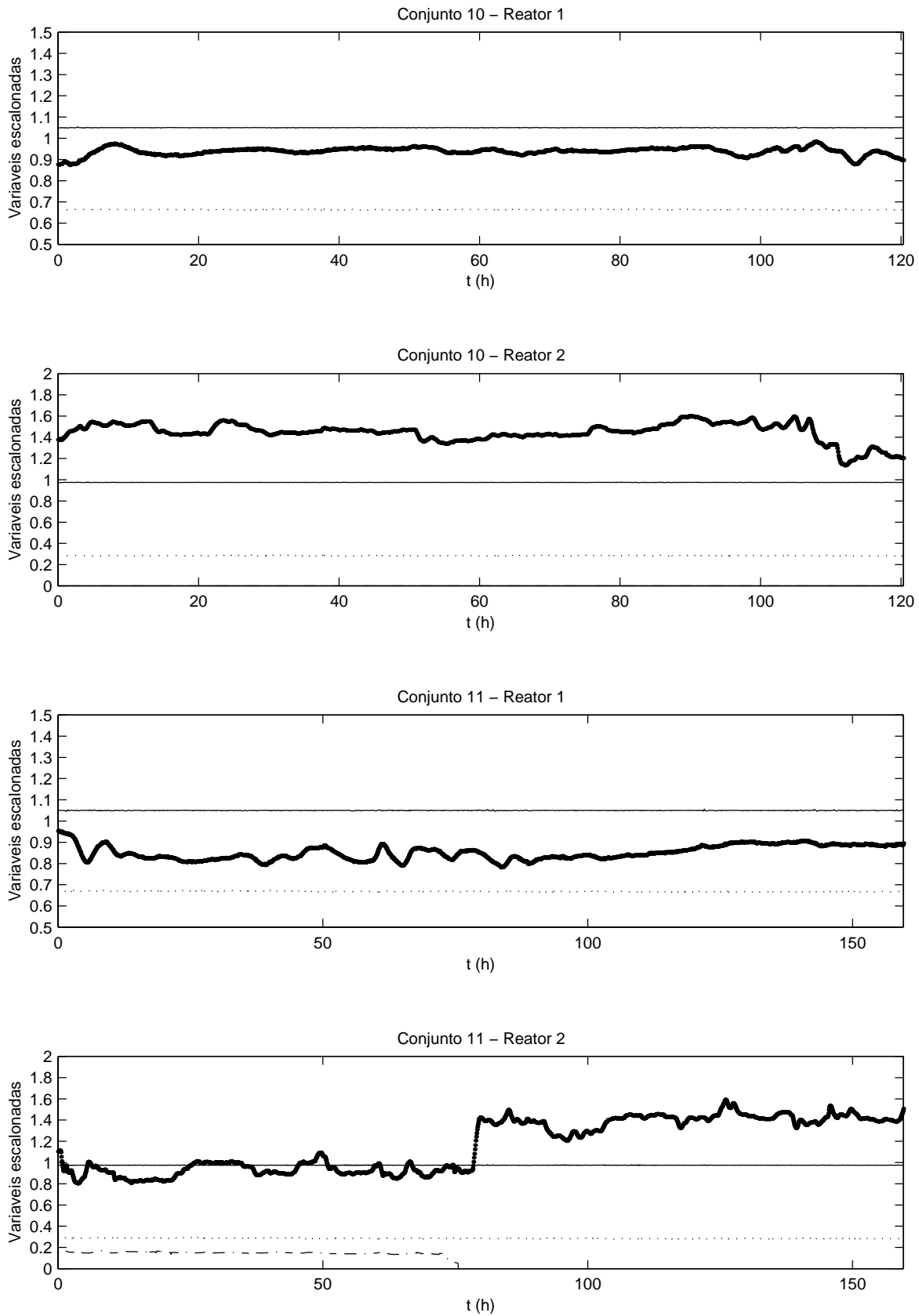


Figura A3.6: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 10 e 11. Ver legendas na figura A3.1.

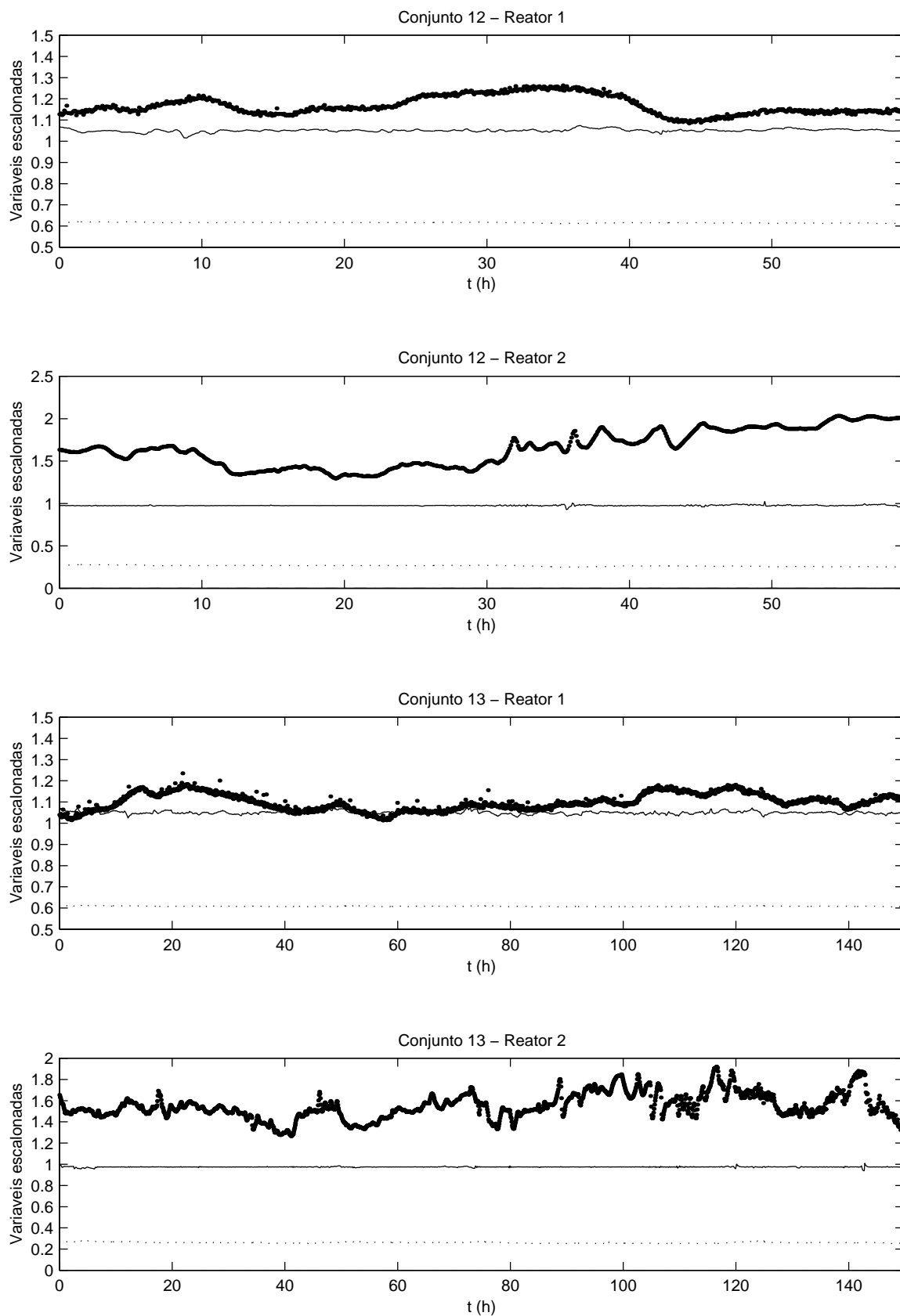


Figura A3.7: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 12 e 13. Ver legendas na figura A3.1.

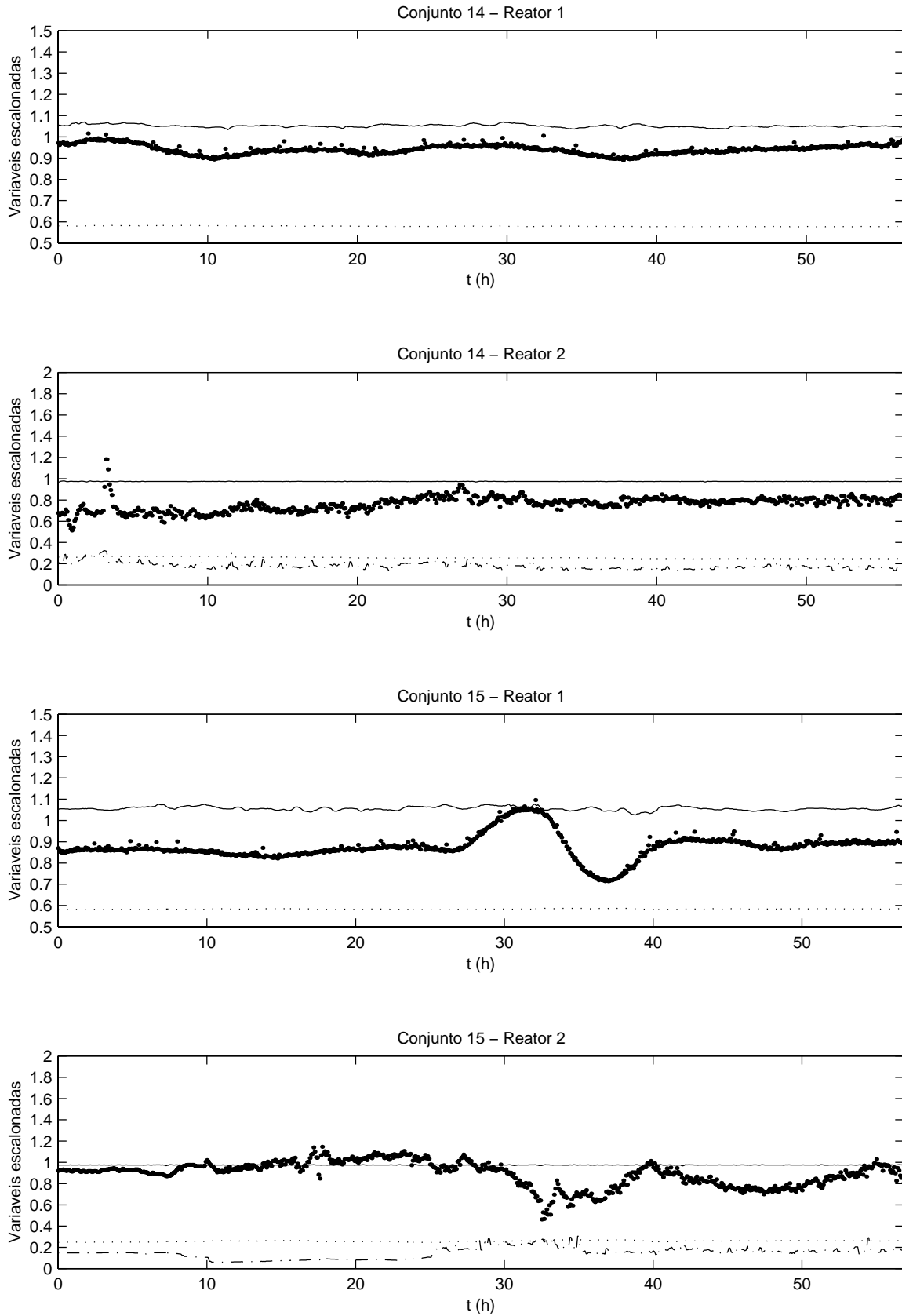


Figura A3.8: Variáveis de processo do reator 1 (H₂/C₂, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H₂/C₂, temperatura, tempo de residência de C₄/C₂) para os conjuntos 14 e 15. Ver legendas na figura A3.1.

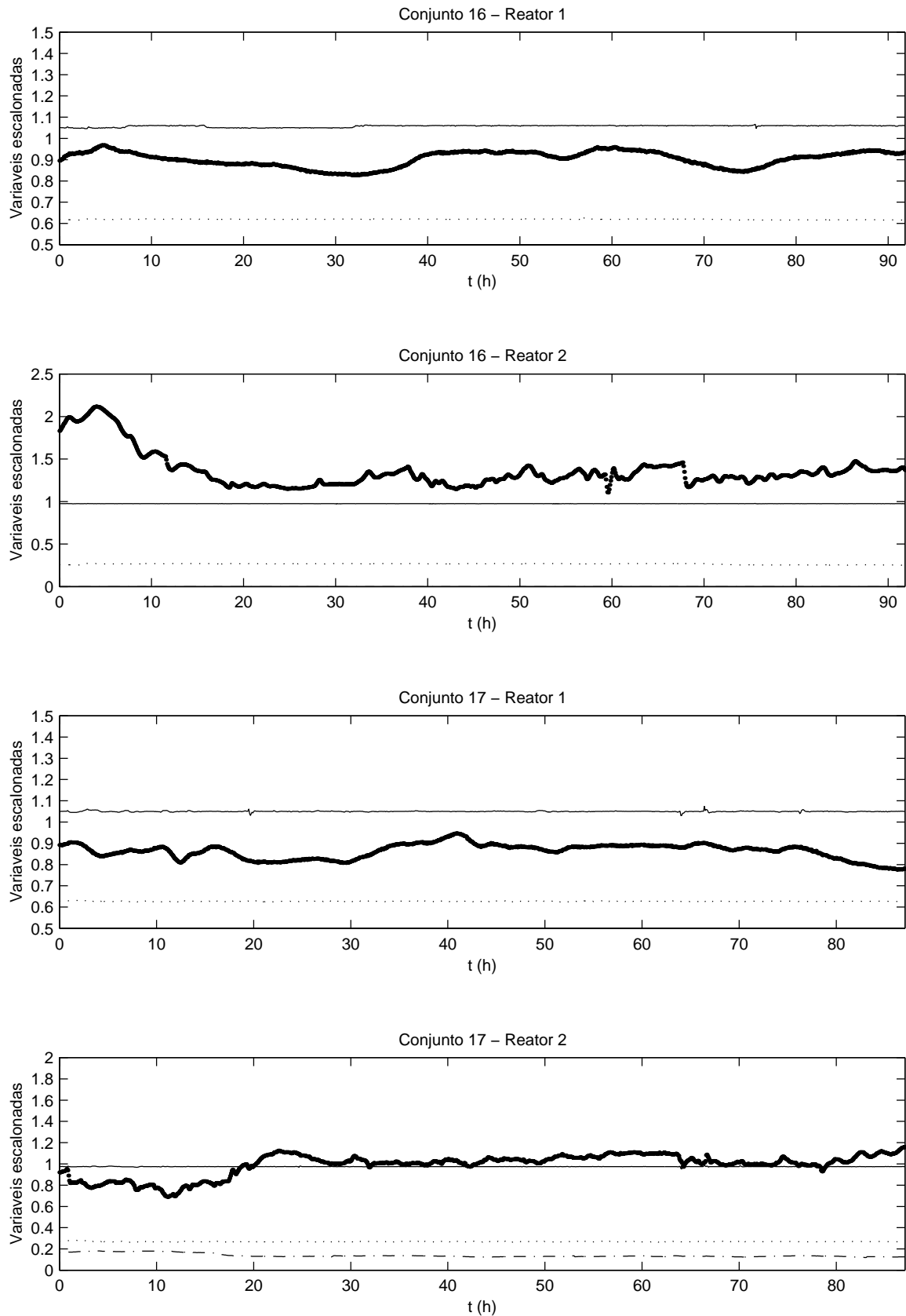


Figura A3.9: Variáveis de processo do reator 1 (H2/C2, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H2/C2, temperatura, tempo de residência de C4/C2) para os conjuntos 16 e 17. Ver legendas na figura A3.1.

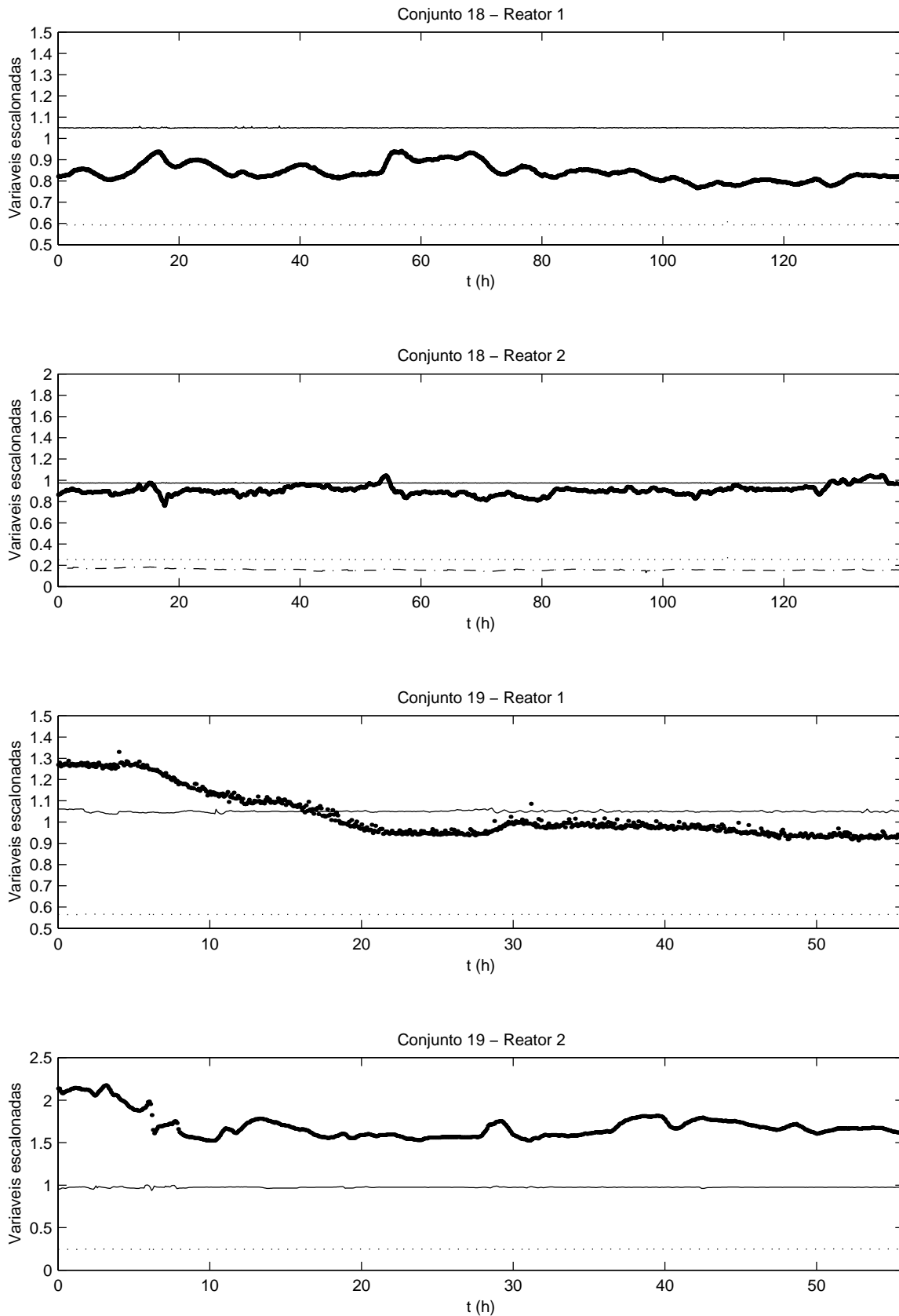


Figura A3.10: Variáveis de processo do reator 1 (H₂/C₂, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H₂/C₂, temperatura, tempo de residência de C₄/C₂) para os conjuntos 18 e 19. Ver legendas na figura A3.1.

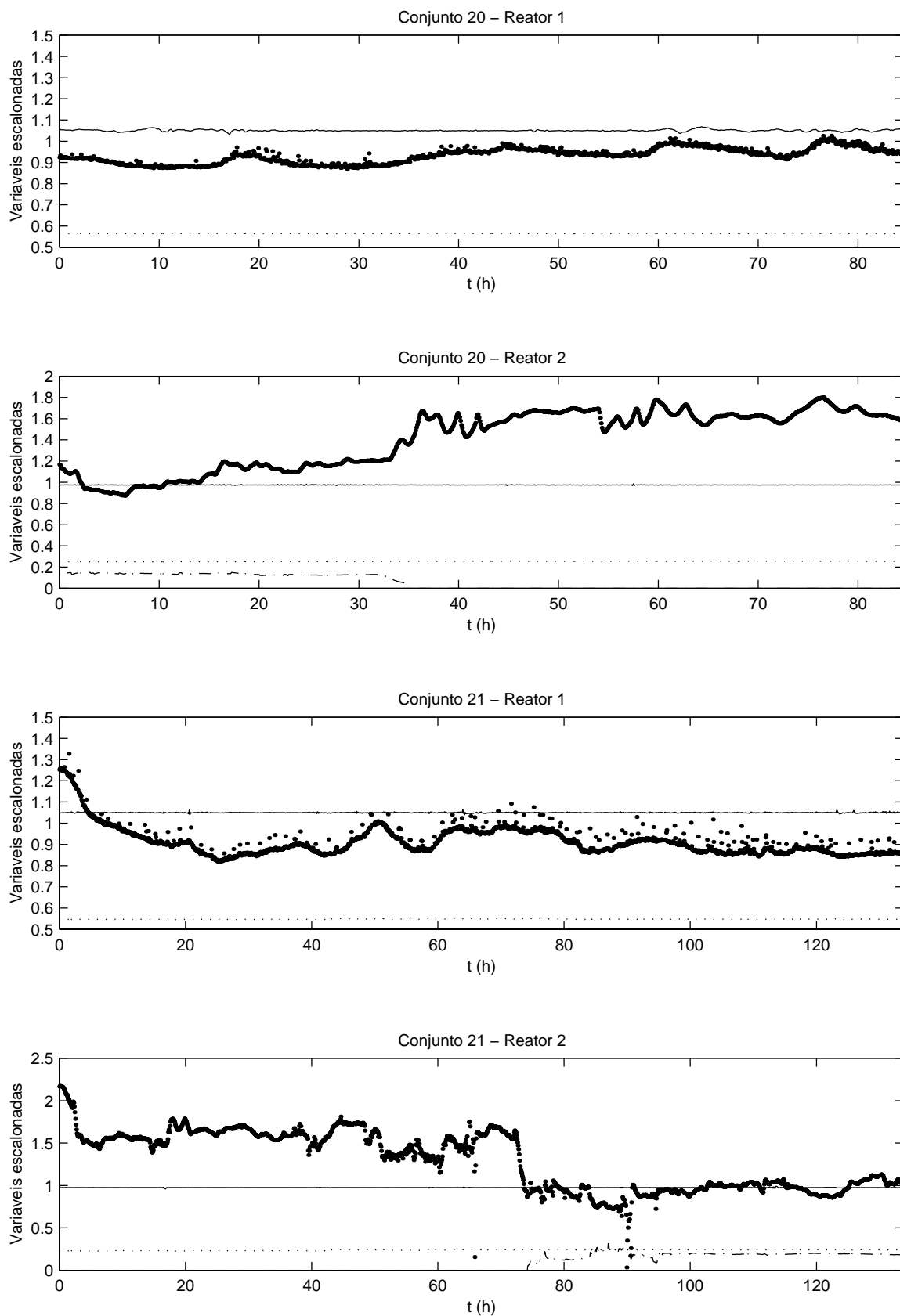


Figura A3.11: Variáveis de processo do reator 1 (H₂/C₂, temperatura e tempo de residência) e do reator 2 (H₂/C₂, temperatura, tempo de residência de C₄/C₂) para os conjuntos 20 e 21. Ver legendas na figura A3.1.

Anexo A4

Resultados do modelo simplificado

Este anexo apresenta os resultados do modelo simplificado com os parâmetros otimizados a cada conjunto conforme descrito no capítulo 4 (seção 4.1.3), e com um parâmetro único, conforme seção 4.1.5. A legenda é mostrada apenas no primeiro gráfico, mas estende-se aos demais.

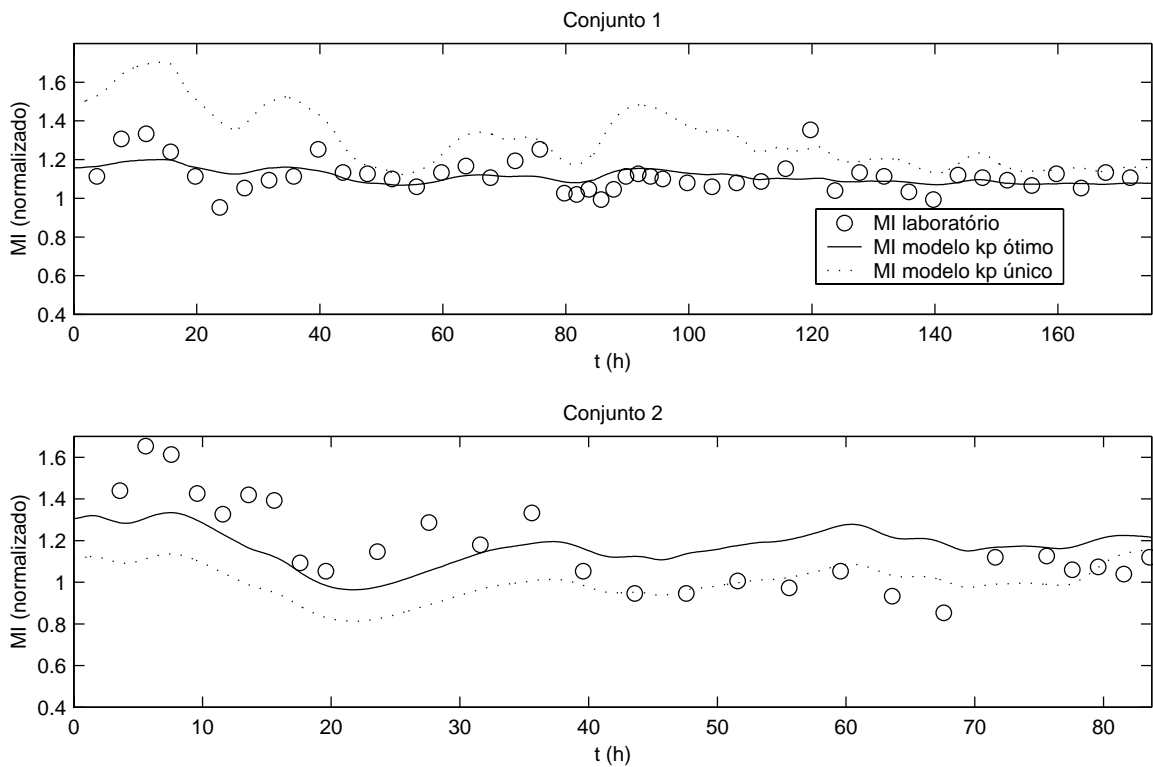


Figura A4.1: Resultados para os conjuntos 1 a 2.

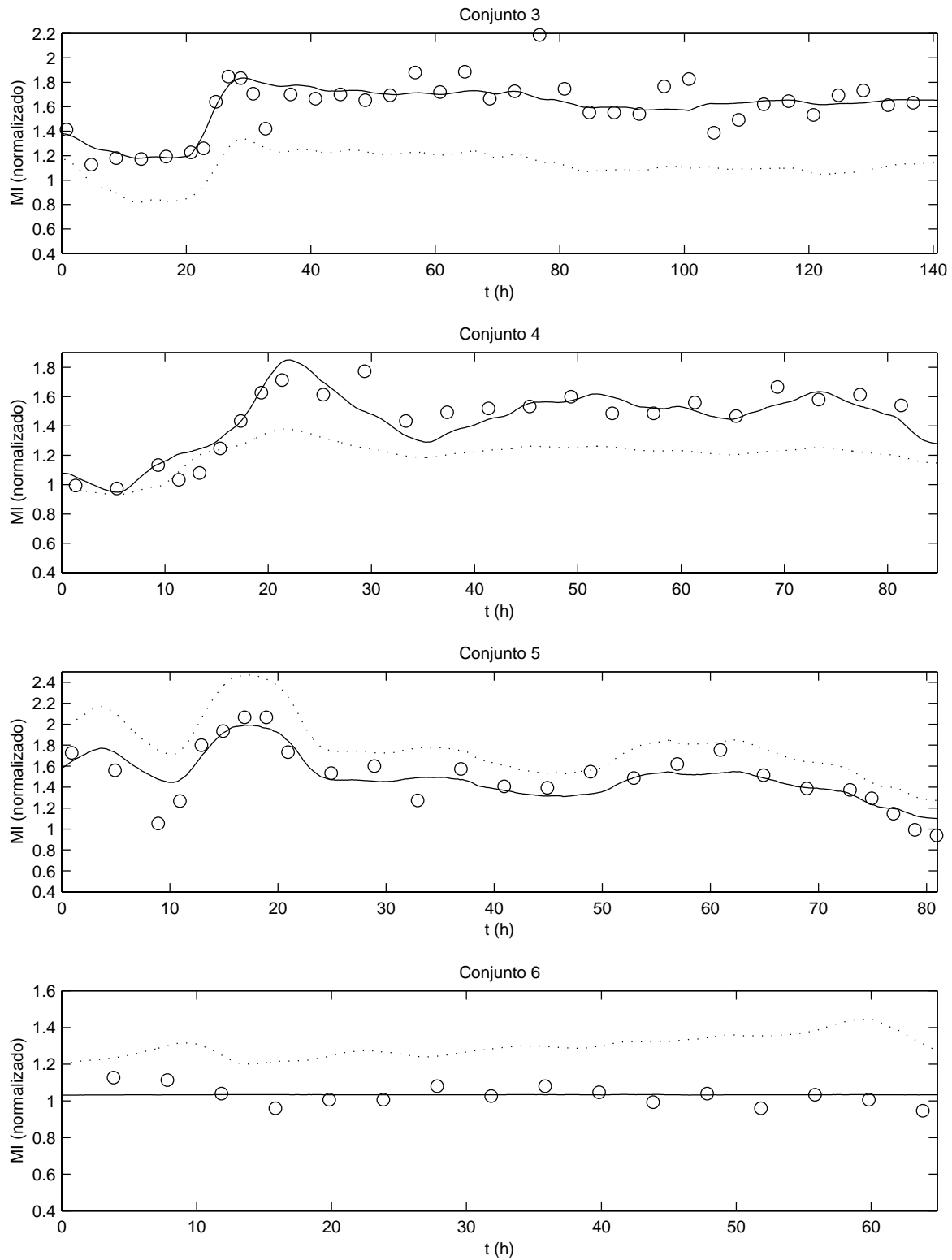


Figura A4.2: Resultados para os conjuntos 3 a 6. Ver legenda na figura A4.1.

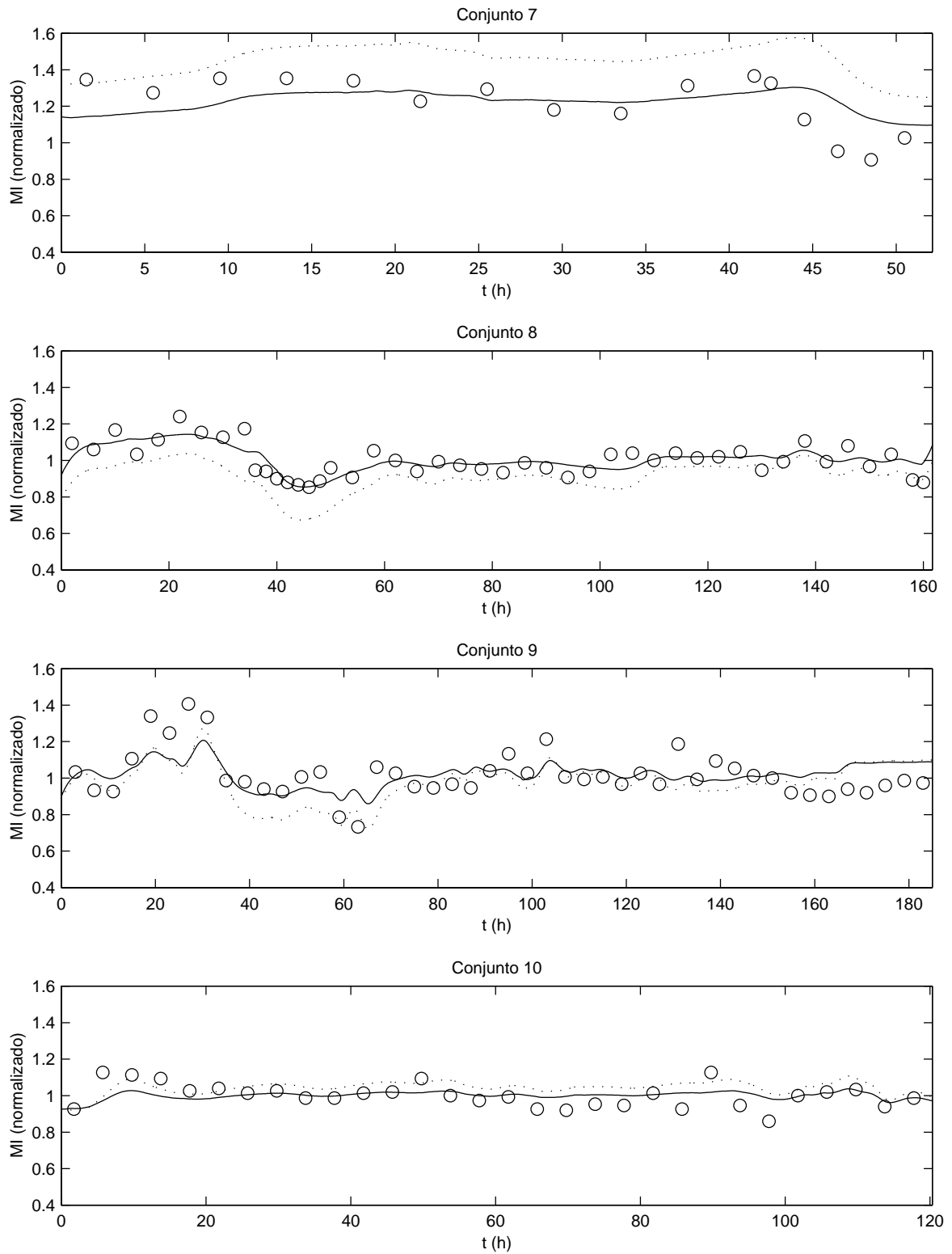


Figura A4.3: Resultados para os conjuntos 7 a 10. Ver legenda na figura A4.1.

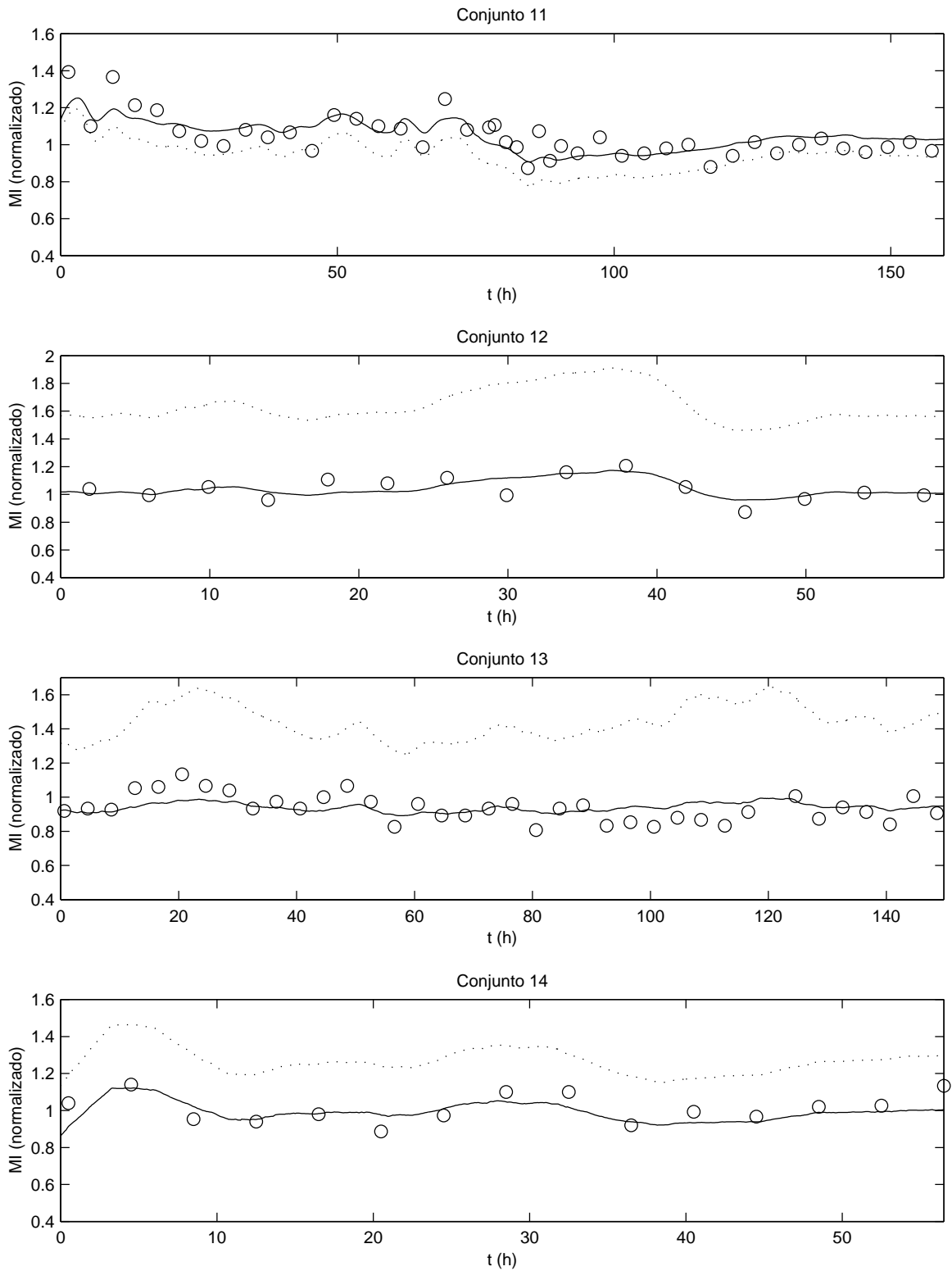


Figura A4.4: Resultados para os conjuntos 11 a 14. Ver legenda na figura A4.1.

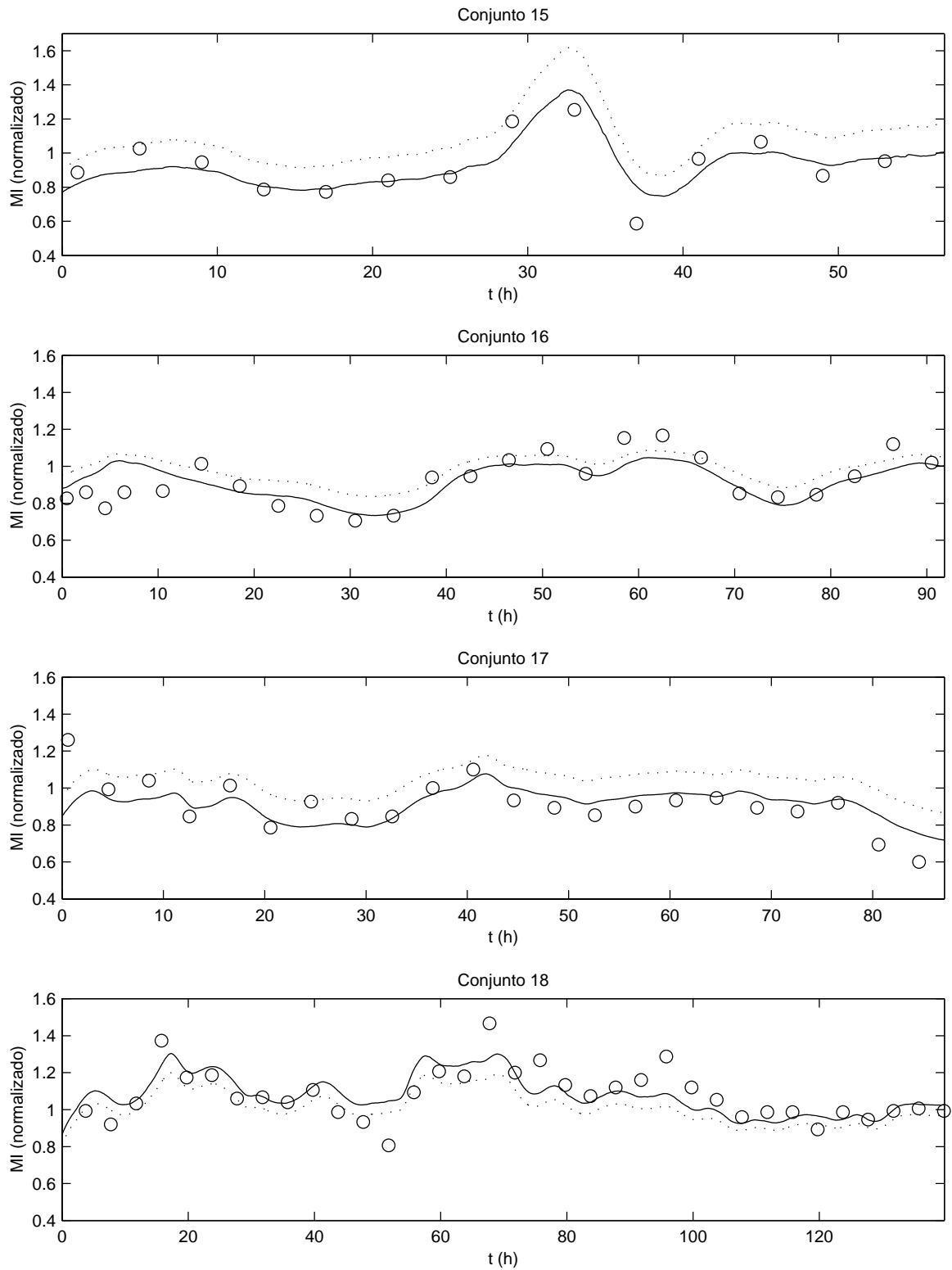


Figura A4.5: Resultados para os conjuntos 15 a 18. Ver legenda na figura A4.1.

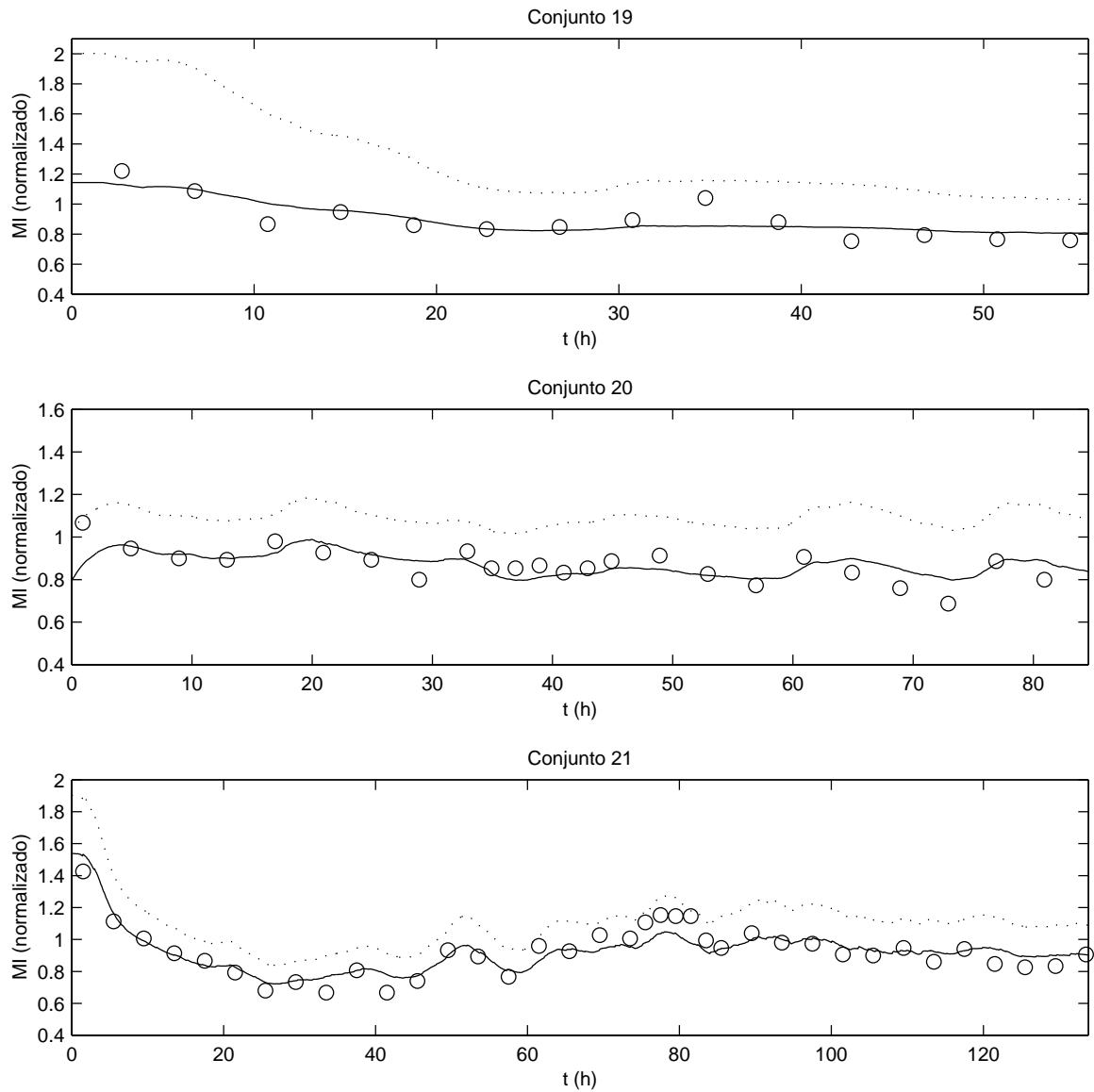


Figura A4.6: Resultados para os conjuntos 19 a 21. Ver legenda na figura A4.1.

Anexo A5

Resultados do modelo simplificado com EKF

Este anexo apresenta os resultados do modelo simplificado com um único conjunto de parâmetros, associado ao EKF, conforme descrito no capítulo 4 (seção 4.1.7). A legenda é mostrada apenas no primeiro gráfico para fins de clareza, e é válida para os demais.

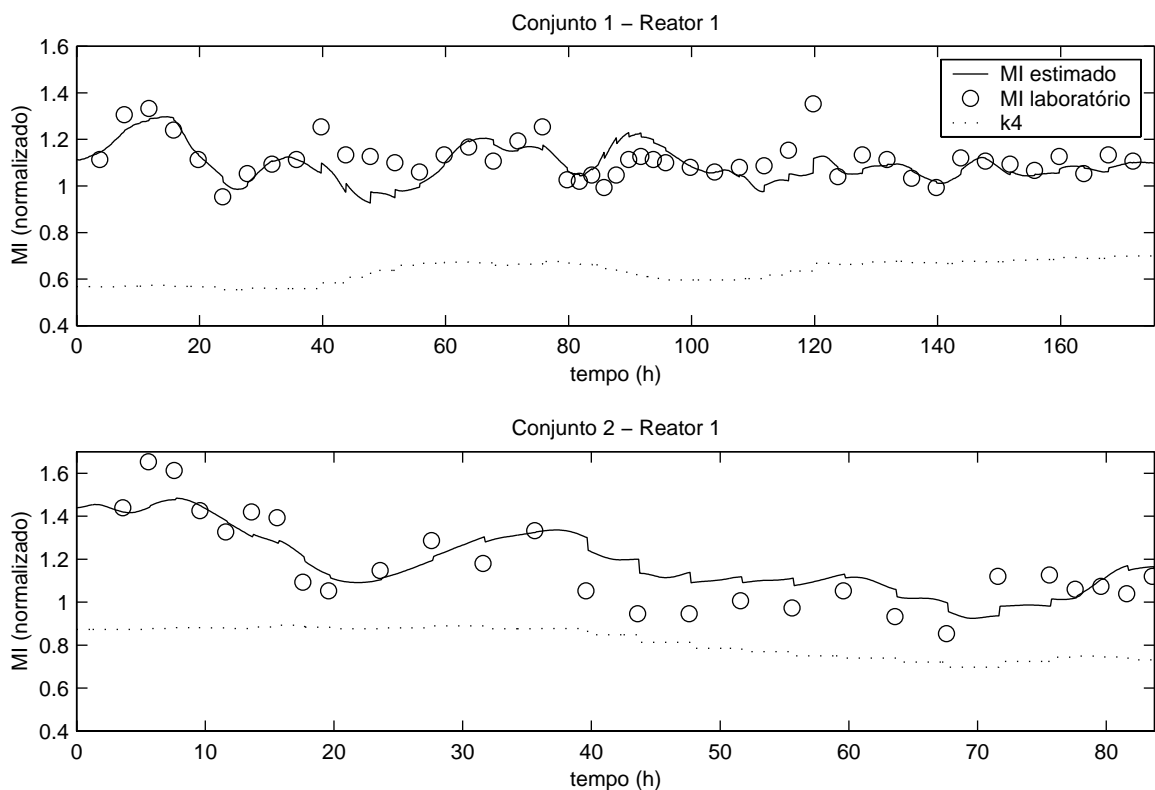


Figura A5.1: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 1 e 2.

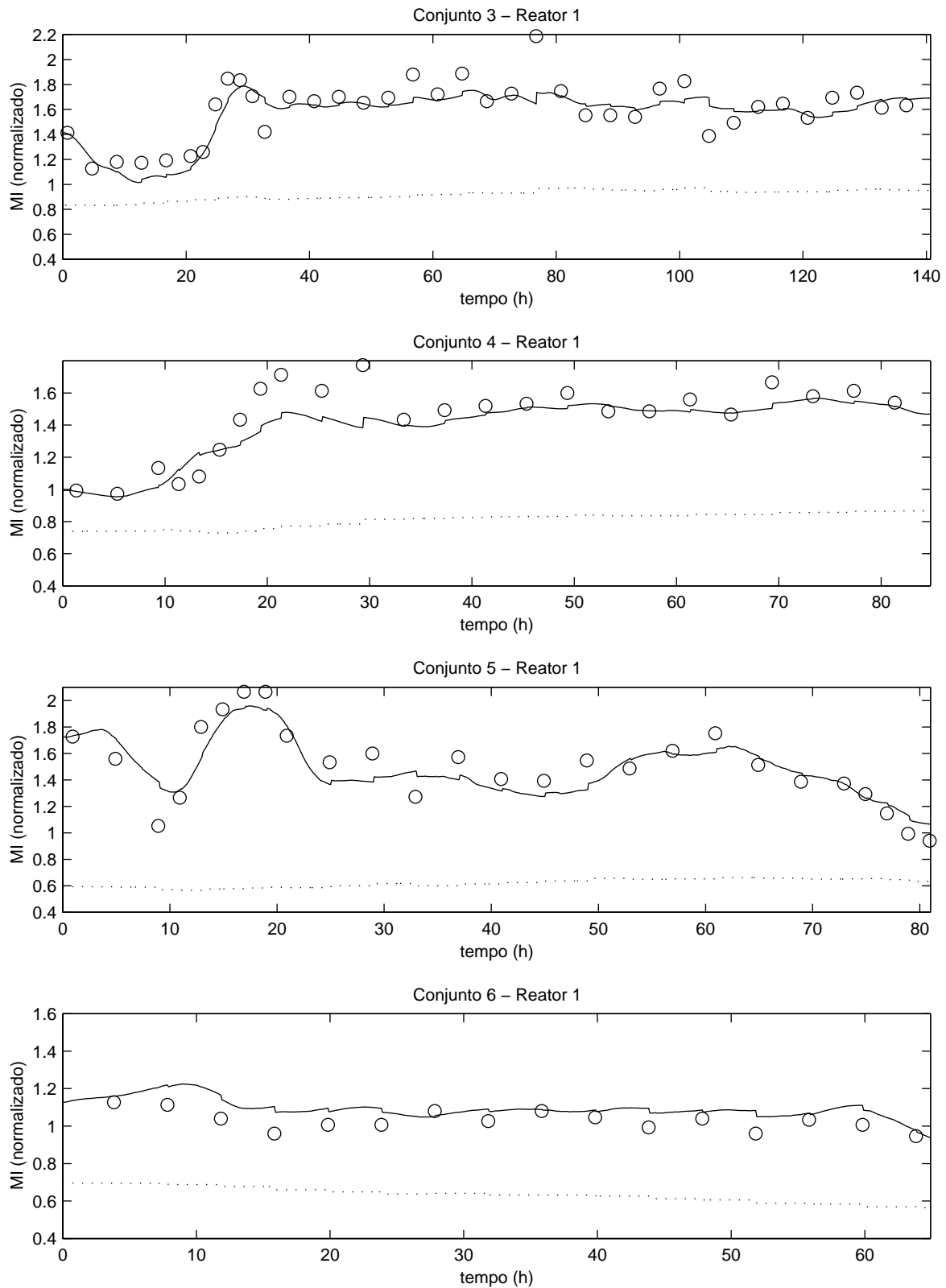


Figura A5.2: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 3 a 6. Ver legenda na figura A5.1.

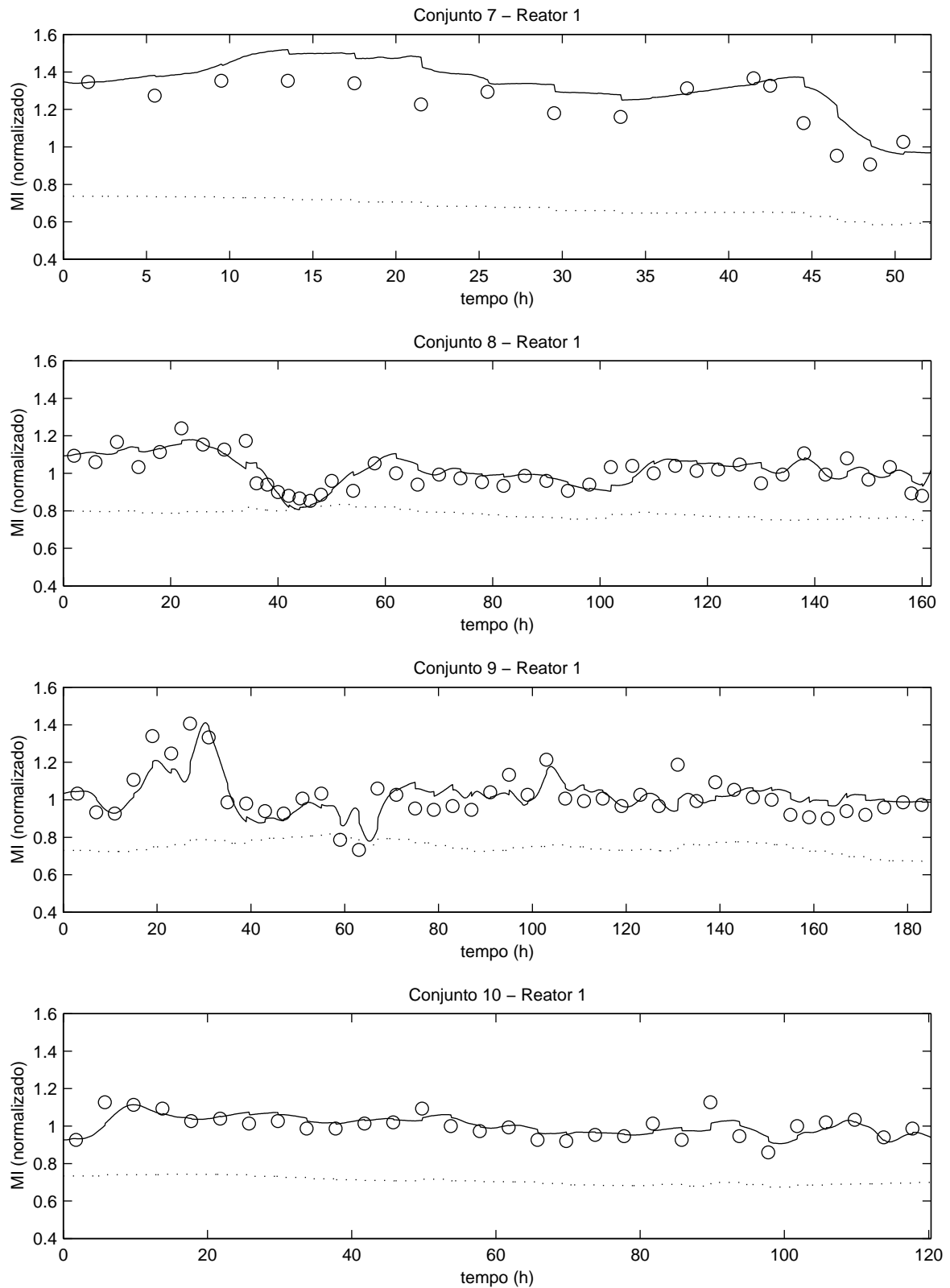


Figura A5.3: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 7 a 10. Ver legenda na figura A5.1.

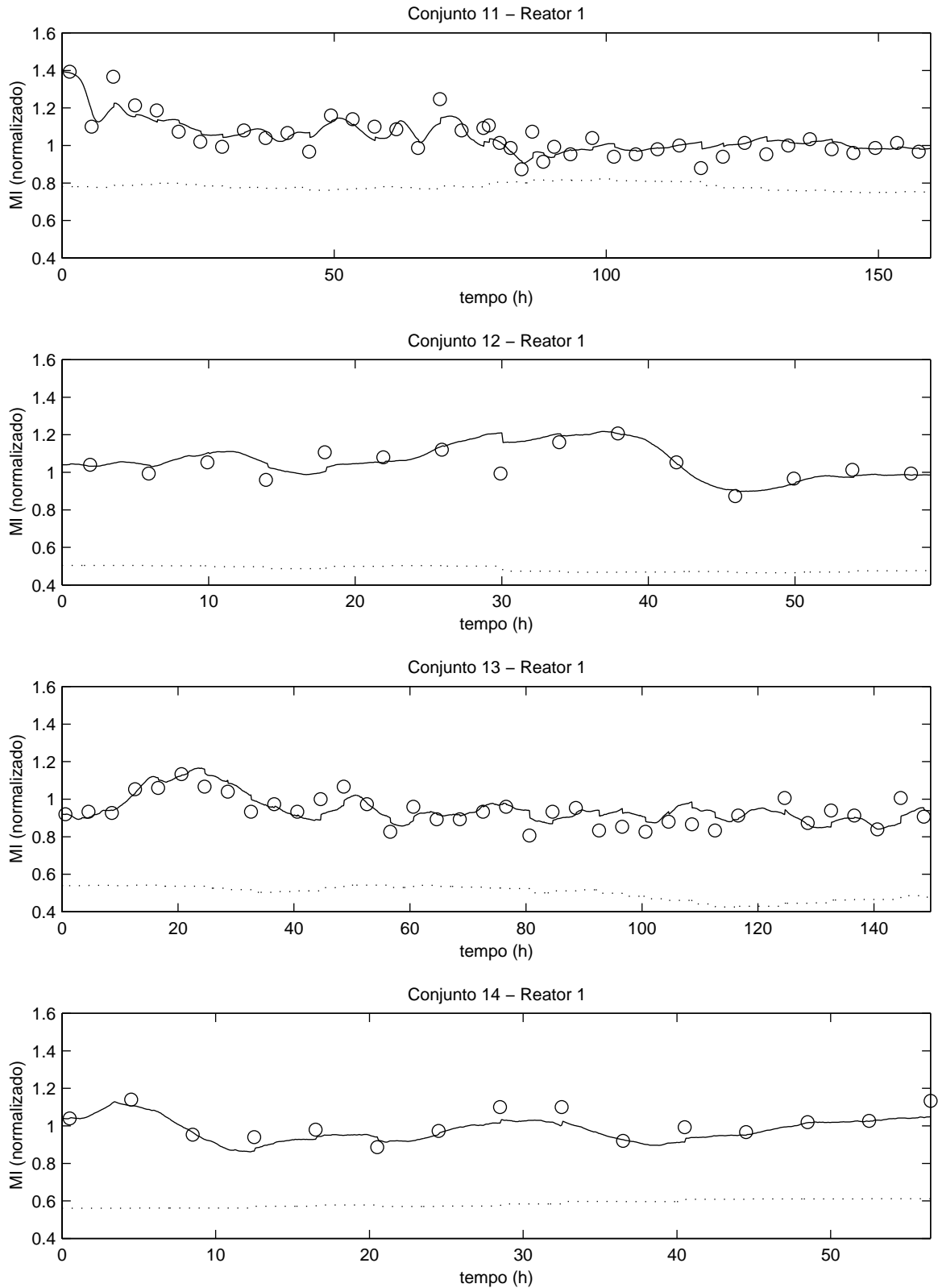


Figura A5.4: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 11 a 14. Ver legenda na figura A5.1.

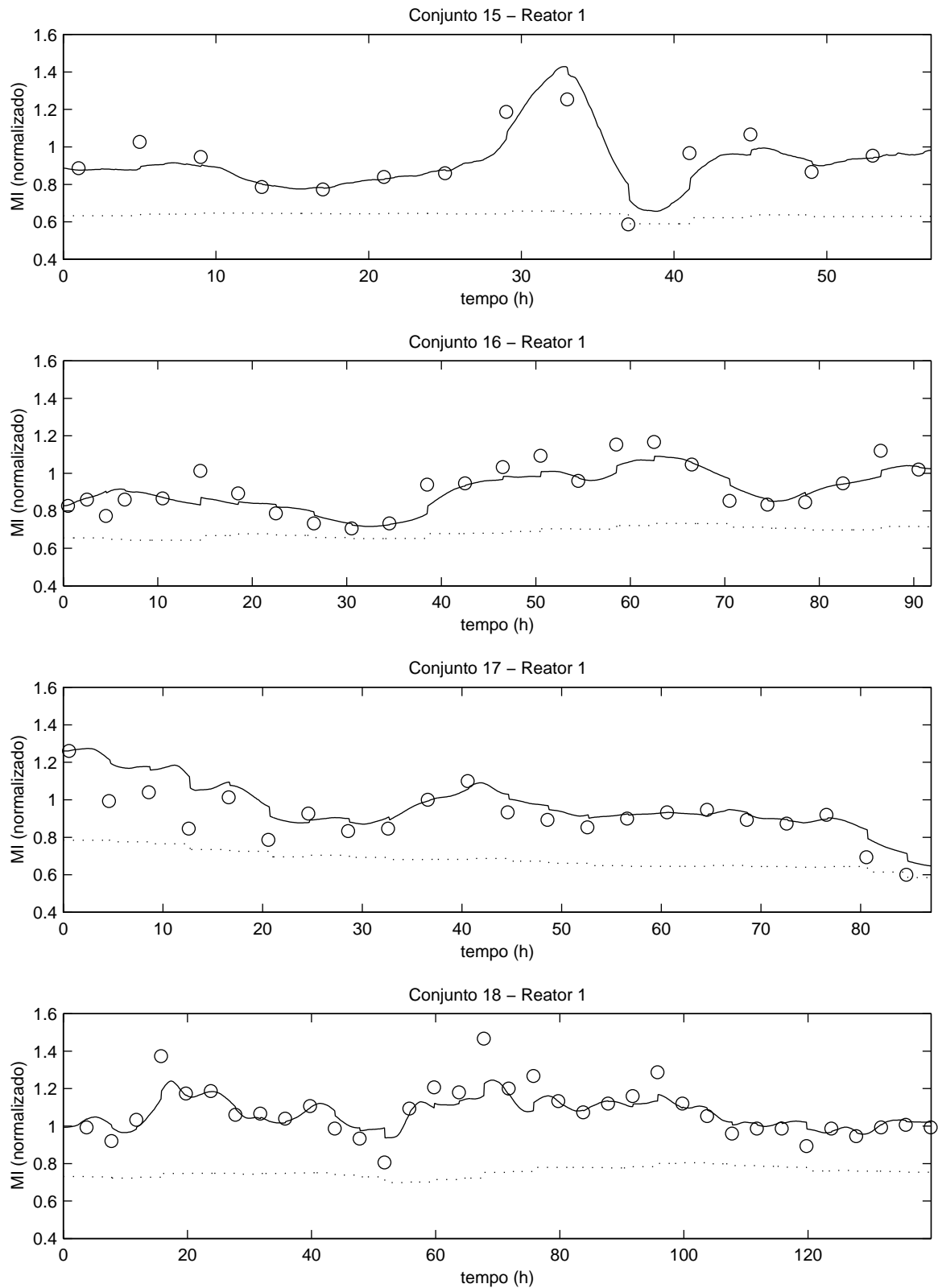


Figura A5.5: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 15 a 18. Ver legenda na figura A5.1.

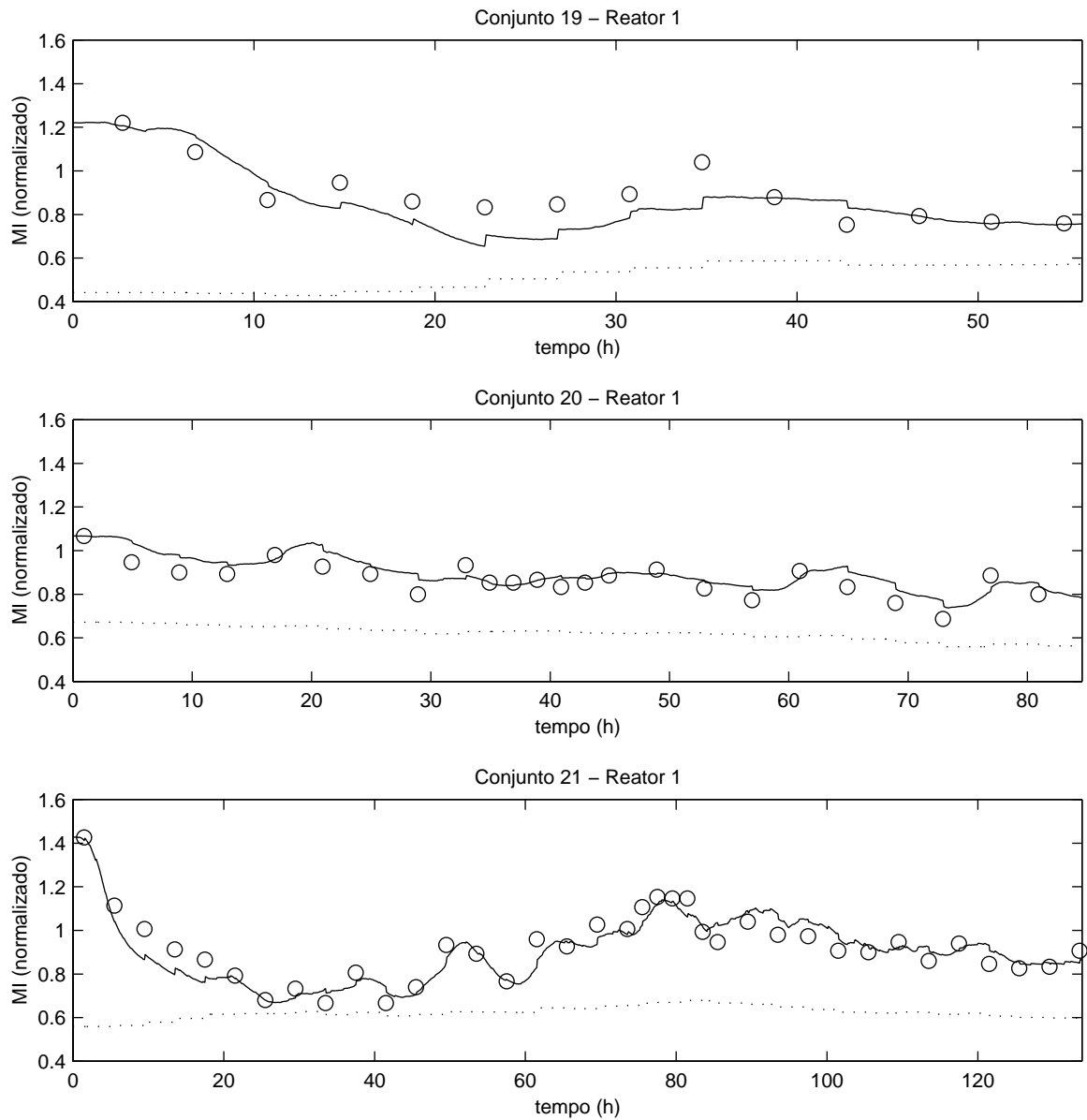


Figura A5.6: Resultados do modelo associado a EKF, para os conjuntos 19 a 21. Ver legenda na figura A5.1.

Referências Bibliográficas

APPELHAUS, P.; ENGEL, S. *Design and implementation of an extended observer for the polymerization of polyethyleneterephthalate* Chemical Engineering Science, **51**, No. 10, p. 1919-1926 (1996).

BRETAS, R. *Reologia de Polímeros Fundidos* São Carlos: EdUFSCAR (2000).

BROWN, S. D. *Information and data handling in chemistry and chemical engineering: the state of the field from the perspective of chemometrics* Computers & Chemical Engineering, **23**, p. 203-216 (1998).

EMBIRUÇU, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C. *A Survey of Advanced Control of Polymerization Reactors* Polymer Engineering and Science, **36**, no. 4, p. 433-447 (1996).

FINKLER, T. F. *Desenvolvimento de uma Ferramenta para Obtenção de Modelos Empíricos* Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2003).

FLOYD, S.; CHOI, K. Y.; TAYLOR, T. W.; RAY, W. H. *Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis: III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects* J. Appl. Polym. Sci., **32**, p. 2935 (1986).

HA, K.-S.; YOO, K.-Y.; RHEE, H.-K. *Modeling and Analysis of a Slurry Reactor System for Heterogeneous Olefin Polymerization: The Effects of Hydrogen Concentration and Initial Catalyst Size* J. Appl. Pol. Science, **79**, p. 2480-2493 (2001).

- HITZMANN, B.; BROXTERMANN, O.; CHA, Y.-L.; SOBIEH, O.; STÄRK, E.; SCHEPER, T. *The control of glucose concentration during yeast fed-batch cultivation using a fast measurement complemented by an extended Kalman filter* Bioprocess Engineering (2000).
- JOSEPH, P. D. *The Kalman Filter* (1997) Disponível em <<http://ourworld.compuserve.com/homepages/PDJoseph/kalman.htm>> Acesso em 29 nov. 2004.
- KAMMONA, O.; CHAZTI, E. G. e KIPARISSIDES, C. *Recent Developments in Hardware Sensors for the On-Line Monitoring of Polymerization Reactions* J.M.S. – Ver. Macromol. Chem. Phys., **C39(1)** (1999).
- KANO, M.; MIYAZAKI, K.; HASEBE, S.; HASHIMOTO, I. *Inferential Control System of Distillation Compositions using Dynamic Partial Least Squares Regression*; DYCOPS-5, Grécia (1998).
- KARJALA, T.W.; MEERDINK, H.; DEMS, A.; *B.C. Real-time estimation of polymer properties in an industrial polyethylene reactor*, ACC: New Mexico, p. 3063-3067 (1997).
- KOURTI, T.; LEE, J.; MacGREGOR, J. F. *Experience with Industrial Application of Projection Methods*, Computer Chem. Engng., **20**, p. 745-750 (1996).
- LEVINE, W. S. *The Control Handbook*. 30a edição, CRC Handbook e IEEE Press (1996).
- MacGREGOR, J. F.; PENLIDIS, A.; HAMIELEC, A. E. *Control of Polymerization Reactors: A Review*; Polymer Process Engineering, **2**, p.79-206 (1984).
- McAULEY, K. B.; MacGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. *A Kinetic Model for Industrial Gas Phase Ethylene Copolymerization* AIChE Journal, **36**, No. 6 (1990).
- McAULEY, K. B.; MacGREGOR, J. F. *On-Line inference of Polymer Properties in an industrial polyethylene reactor*, AIChE Journal, **37**, No. 6, p. 825-835 (1991).
- _____. *Nonlinear Product Property Control in Industrial Gas-Phase Polyethylene Reactors*, AIChE Journal, **39**, p. 855, (1993).
- OGAWA, M.; OHSHIMA, M.; MORINAGA, K.; WATANABE, F. *Quality inferential control of an industrial high density polyethylene process*, J. Proc. Cont., **9**, p. 51-59 (1999).
- OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. *Quality Oriented Intelligent Control for Polymer Production Processes* In: DYCOPS-5. Grécia (1998).

- _____. *Quality control of polymer production processes*; Journal of Process Control, **10**, p. 135-148 (2000).
- SATO, C.; OHTANI, T.; NISHITANI, H. *Modeling, simulation and nonlinear control of a gas-phase polymerization process*, Comp. Chem. Engng., **24**, p. 945-951 (2000).
- SCALI, C.; MORRETTA, M.; SEMINO, D. *Control of the quality of polymer products in continuous reactors: comparison of performance of state estimators with and without updating of parameters*, J. Proc. Cont., **7**, No. 5, p. 357-369 (1997).
- SCHUBERT, R. *Desenvolvimento de uma Estratégia de Controle Multivariável para Reatores de Polimerização de HDPE Multiproduto* Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2003).
- WATANABE, F.; OGAWA, M.; OHSHIMA, M.; HASIMOTO, I. *Quality Control system for an industrial high density polyethylene process*, AIChE mtg., St. Louis, paper no. 149m (1993).
- WELCH, G.; BISHOP, G. *An introduction to the Kalman Filter*, (2003) Disponível em <<http://www.cs.unc.edu/~welch/kalman/kalmanIntro.html>> Acesso em 29 nov. 2004.
- WILSON, D. I.; AGARWAL, M.; RIPPIN, D.W.T. *Experiences implementing the extended Kalman filter on an industrial batch reactor* Computers Chem. Engng., **22**, No. 11, p. 1653-1672 (1998).