

Análise de estimabilidade de um modelo fenomenológico do processo de copolimerização do etileno em solução

I. N. Bessa¹, K. V. Pontes¹

¹ PEI – Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial - Universidade Federal da Bahia

Email para contato: karenpontes@ufba.br

RESUMO – Os modelos fenomenológicos para a polimerização normalmente apresentam dezenas de parâmetros a serem estimados, alguns inclusive correlacionados entre si. Além disto, há uma escassez de informações na literatura, o que dificulta a sua estimativa direta. Para superar estas dificuldades, diversos métodos são propostos na literatura, dentre eles o tratamento prévio dos parâmetros através da análise de estimabilidade. O objetivo deste trabalho é aplicar a técnica de estimabilidade e ranqueamento baseada na ortogonalização para selecionar os parâmetros mais significativos do modelo fenomenológico da copolimerização do eteno com 1-butenos para posterior estimativa a partir de dados dinâmicos fornecidos pela indústria. O modelo apresenta um total de 69 parâmetros, os quais foram reduzidos para 24 após o emprego da análise. A seleção dos parâmetros mais significativos simplificou o problema de otimização, de forma a se obter menores desvios entre a predição do modelo e os valores medidos. Além disso, a análise dos auto-valores da matriz Hessiana, proposta neste trabalho, indicou que o espaço formado pelos parâmetros selecionados apresenta um mínimo global. Este ponto mínimo foi encontrado na etapa da estimativa. A análise de estimabilidade e consequente estimativa permitiu a validação do modelo a partir das condições operacionais da planta.

1. INTRODUÇÃO

Na modelagem de processos complexos, como a polimerização, por exemplo, a estimativa de parâmetros torna-se desafiadora. Os modelos fenomenológicos desenvolvidos para estes casos normalmente apresentam dezenas de parâmetros a serem estimados, alguns inclusive correlacionados entre si. Além disto, há uma escassez de informações na literatura, o que dificulta sua estimativa direta. Para superar tais dificuldades, diversos métodos são propostos na literatura (Kravaris *et al.*, 2013), dentre eles o tratamento prévio dos parâmetros através da análise de estimabilidade e ranqueamento baseada na ortogonalização.

A análise de estimabilidade já foi anteriormente empregada em diversos trabalhos (Benyahia *et al.*, 2013; Jayasankar *et al.*, 2009; Quaiser e Mönnigmann, 2009), porém a grande maioria destes tem o foco na estimativa de parâmetros de modelos desenvolvidos a partir de uma planta piloto. Yao *et al.* (2003), por exemplo, analisam a estimabilidade de um modelo fenomenológico para a copolimerização do etileno/butenos com catalisadores Ziegler-Natta em fase gasosa a partir de dados experimentais obtidos de um reator piloto. O modelo é composto por um total de 50 parâmetros cinéticos. A análise possibilitou uma redução para um número entre 22 a 27 parâmetros, dependendo do critério de parada.

Os autores mediram em linha algumas propriedades do polímero, como a fração molar de copolímero incorporada e o peso molecular. Na indústria, entretanto, tais análises nem sempre estão disponíveis e, quando estão, apresentam um elevado tempo morto de medição. Além disso, em escala laboratorial é possível planejar os experimentos a fim de obter dados para a estimação, enquanto que, em escala industrial, a estimação deve ser realizada através de dados históricos do processo. Desta forma, a estimação de parâmetros com dados de processo apresenta desafios e exige uma cuidadosa etapa preliminar de análise, justificando o emprego prévio da análise de estimabilidade para estes casos. Poucos trabalhos dão foco à questão da modelagem voltada para a aplicação na indústria. Dentre os trabalhos que utilizam dados industriais para a estimação de parâmetros, como Embiruçu *et al.* (2008) e Pontes *et al.* (2010), a análise de sensibilidade não foi realizada.

Quando se aborda modelos complexos, com um grande número de parâmetros é normalmente impossível estimar todo o conjunto de parâmetros devido às correlações entre eles e à quantidade limitada de dados disponíveis. Desta forma, tais análises devem ser realizadas antes da etapa de estimação, visando simplificá-la e consequentemente obter resultados mais precisos e de forma mais eficiente.

Segundo Quaiser e Mönnigmann (2009), os métodos de análise de estimabilidade buscam verificar se é possível determinar os parâmetros de um modelo a partir dos dados de entrada e saída disponíveis. Os autores classificam as seguintes técnicas de estimabilidade como as mais simples e eficazes: análise de componentes principais (Degenring *et al.*, 2004; TURANYI, 1990); método do auto-valor (Quaiser e Mönnigmann, 2009); método da correlação (Jacquez e Arbor, 1985); método baseado na ortogonalização (Yao *et al.*, 2003). A análise de estimabilidade baseada na ortogonalização foi desenvolvido por Yao *et al.* (2003) para substituir o método do auto-valor, devido ao seu elevado tempo de processamento. Existem duas abordagens para a análise de estimabilidade: estrutural e prática. A primeira baseia-se na estrutura do modelo, não necessita de dados experimentais para realizar a análise e depende da estimativa inicial dos parâmetros, enquanto a outra baseia-se em medidas experimentais.

A análise de estimabilidade pela ortogonalização apresenta a vantagem de considerar possíveis correlações e dependência linear entre parâmetros. Isto é importante pois as correlações podem inviabilizar ou mascarar os resultados da estimação dos parâmetros. Além disto, a abordagem estrutural para realizar a análise elimina a necessidade de dados experimentais.

Trabalhos anteriores concluíram que, para os casos apresentados, a estimabilidade baseada na ortogonalização conduz a resultados superiores quando comparada com outras técnicas (Benyahia *et al.*, 2013; Quaiser e Mönnigmann, 2009; Yao *et al.*, 2003). Portanto, o atual trabalho propõe utilizar o método da ortogonalização (Yao *et al.*, 2003) para realizar a análise de estimabilidade dos parâmetros para o modelo da copolimerização do eteno, em escala industrial, com consequente estimação dos parâmetros. Além disto, neste trabalho, uma análise dos auto-valores da matriz Hessiana dos parâmetros ranqueados é proposta, de forma a avaliar o espaço formado pelos parâmetros ranqueados. Os auto-valores permitem indicar a existência de um mínimo global para o problema de otimização. Assim o método aqui utilizado será referido como Análise de Estimabilidade e Ranqueamento Baseada na Ortogonalização com Avaliação dos Auto-valores da Matriz

Hessiana (AEROA).

A seção seguinte descreve o processo estudado. Em seguida o método de análise de estimabilidade baseado na ortogonalização é apresentado. A formulação do problema de estimação de parâmetros é detalhada. Os resultados são apresentados e discutidos. Este artigo se encerra com as conclusões.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O caso de estudo configura-se na produção do polietileno linear de baixa densidade, através da copolimerização do etileno em solução de ciclohexano com catalisadores de Ziegler-Natta, conforme ilustra a Figura 1. O sistema é composto por dois reatores tubulares de fluxo pistonado (*Plug Flow Reactor*) e um CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) não ideal, em operação adiabática. A alimentação é composta por uma mistura de eteno (monômero), co-monômero, hidrogênio (agente de transferência de cadeia), catalizadores (CAT), co-catalizador (CO-CAT) e ciclohexano (solvente).

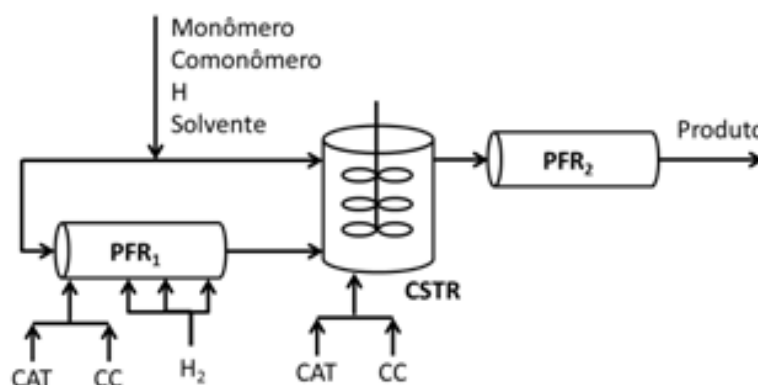


Figura 1 – Descrição do esquemática do processo. Fonte: Pontes *et al.* (2010).

Embiruçu *et al.* (2008) desenvolveu o modelo fenomenológico deste processo para o caso da homopolimerização do eteno. O modelo é composto por 36 parâmetros que foram estimados em Embiruçu *et al.* (2008) partir de dados coletados na planta industrial. Pontes *et al.* (2010) realizou a modelagem fenomenológica do processo para o caso da copolimerização do eteno. O modelo é composto por 69 parâmetros. Tendo em vista este elevado número de parâmetros e a escassez de dados de processo para estimá-los, os autores limitaram-se à validação qualitativa do modelo. Para que o mesmo possa ser aplicado na indústria, entretanto, é necessário que esteja validado quantitativamente.

3. ORTOGONALIZAÇÃO

O método AEROA é baseado na matriz de sensibilidade e na matriz Hessiana dos parâmetros ranqueados. Seja um processo dinâmico representado genericamente por:

$$y = f(x(t), \theta, t) \quad (1)$$

onde y é o vetor de saídas do modelo, x , o vetor de condições operacionais do processo, θ , os parâmetros do modelo e t , o tempo.

Os coeficientes da matriz de sensibilidade podem ser calculados através da derivada adimensional, conforme a equação:

$$S_{i,p} = \frac{\theta_p}{y_i} \frac{dy_i}{d\theta_p} \bigg|_{t=t_n} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_y \quad p = 1, 2, 3, \dots, n_p \quad n = 1, 2, 3, \dots, n_t \quad (2)$$

onde y_i é a resposta i do modelo, n_y , o número de respostas avaliadas, θ_p , o parâmetro do modelo, n_p , o número total de parâmetros, t_n , o instante de tempo em que a derivada é avaliada e n_t , o número de instantes de amostragem considerados. A normalização da matriz de sensibilidade através da derivada adimensional é recomendada por diversos trabalhos para manter todos os coeficientes da matriz de sensibilidade na mesma ordem de grandeza e na mesma dimensão, obtendo assim, uma melhor comparação do efeito de cada parâmetro (Benyahia *et al.*, 2013; Lund e Foss, 2008; Yao *et al.*, 2003). Desta forma, a matriz de sensibilidade terá dimensão $(n_y \cdot t_n) \times n_p$ e será representada por:

$$S = \begin{bmatrix} S_{1,1}|_{t_1} & S_{1,2}|_{t_1} & S_{1,3}|_{t_1} & \dots & S_{1,\theta-2}|_{t_1} & S_{1,\theta-1}|_{t_1} & S_{1,\theta}|_{t_1} \\ S_{2,1}|_{t_1} & S_{2,2}|_{t_1} & S_{2,3}|_{t_1} & \dots & S_{2,\theta-2}|_{t_1} & S_{2,\theta-1}|_{t_1} & S_{2,\theta}|_{t_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{y,1}|_{t_1} & S_{y,2}|_{t_1} & S_{y,3}|_{t_1} & \dots & S_{y,\theta-2}|_{t_1} & S_{y,\theta-1}|_{t_1} & S_{y,\theta}|_{t_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{1,1}|_{t_n} & S_{1,2}|_{t_n} & S_{1,3}|_{t_n} & \dots & S_{1,\theta-2}|_{t_n} & S_{1,\theta-1}|_{t_n} & S_{1,\theta}|_{t_n} \\ S_{2,1}|_{t_n} & S_{2,2}|_{t_n} & S_{2,3}|_{t_n} & \dots & S_{2,\theta-2}|_{t_n} & S_{2,\theta-1}|_{t_n} & S_{2,\theta}|_{t_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{y,1}|_{t_n} & S_{y,2}|_{t_n} & S_{y,3}|_{t_n} & \dots & S_{y,\theta-2}|_{t_n} & S_{y,\theta-1}|_{t_n} & S_{y,\theta}|_{t_n} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Logo, cada coluna da matriz apresenta a influência de um determinado parâmetro, θ , em relação às saídas, y , do modelo ao longo do tempo, t . O tempo final foi selecionado de forma que, para uma determinada condição de operação, o processo tenha tempo suficiente para alcançar o seu respectivo estado estacionário.

Uma vez definida a matriz de sensibilidade, torna-se necessário introduzir uma variável auxiliar, a magnitude de uma coluna, M_p , que é calculada por:

$$M_p = S_p^T \cdot S_p \quad (4)$$

onde S_p é uma determinada coluna da matriz de sensibilidade localizada na posição p .

O parâmetro mais estimável será aquele relacionado à coluna de maior magnitude, p_{max} . Selecionado o parâmetro mais estimável, a coluna referente a este parâmetro na matriz de sensibilidade deverá ser armazenada em uma matriz SS . A matriz de sensibilidade S é então ortogonalizada em relação a SS , de modo a eliminar a correlação existente entre a coluna selecionada e as demais colunas da matriz. A ortogonalização é uma ferramenta algébrica que busca encontrar um vetor que seja linearmente independente e formado a partir de dois outros vetores linearmente dependentes, neste caso cada coluna de S em relação a SS , conforme:

$$S' = SS \cdot (SS^T \cdot SS)^{-1} \cdot SS^T \cdot S \quad (5)$$

onde S' é a matriz de sensibilidade ortogonalizada, cujas as colunas serão vetores linearmente independentes referência para a ortogonalização.

A projeção ortogonal de um vetor em relação a ele mesmo será o próprio vetor. Logo, a coluna de maior magnitude continuará com seu valor original na matriz após a ortogonalização. Para que a análise prossiga, é preciso obter uma matriz residual, R , que não inclua os valores da coluna anteriormente selecionada, através da equação:

$$R = S' - S \quad (6)$$

A partir da matriz residual, as magnitudes são novamente calculadas, obtendo-se assim, o próximo parâmetro com maior influência na resposta do modelo. Os passos de ortogonalização e cálculo da matriz residual são então repetidos. A cada nova iteração uma coluna da matriz S é adicionada à matriz SS . Ao fim do processo, esta matriz representará a matriz de sensibilidade dos parâmetros selecionados. A ordem de seleção de cada parâmetro a partir da equação 4 definirá o *rank* destes, sendo que o primeiro selecionado será o de maior influência, e o último o de menor. Este processo continuará até que a maior magnitude seja inferior ao critério de paragem, chamado valor de corte, c . Tal valor deverá ser definido para cada caso em estudo e estará diretamente relacionado com a convergência da análise. A garantia de que o espaço formado pelos parâmetros selecionados apresente um mínimo global e que não existem correlações é feita através da análise dos auto-valores da matriz Hessiana. A matriz Hessiana deverá ser obtida a partir da matriz de sensibilidade dos parâmetros ranqueados, SS . Se todos os auto-valores forem positivos, não existirá correlações entre os parâmetros e o espaço formado apresentará um mínimo global, mínimo que poderá ser encontrado na etapa de estimação.

A Figura 2 apresenta um algoritmo simplificado encontra-se uma representação esquemática do método aqui descrito: Análise de Sensibilidade Baseada na Ortogonalização com Avaliação dos Auto-valores da Matriz Hessiana.

4. Estimação dos Parâmetros

A estimação de parâmetros constitui uma das etapas do desenvolvimento de um modelo matemático, sendo fundamental para a validação e utilização do mesmo. Esta etapa consiste na solução de um problema de otimização para determinar os valores numéricos dos parâmetros em um determinado espaço de dados experimentais.

De forma a testar a eficiência do método aqui apresentado a estimação dos parâmetros foi realizada a partir dos dados industriais, coletados na planta. Os procedimentos para o tratamento dos dados, formulação da função objetivo e da estimativa inicial foram seguidos de acordo a Embiruçu *et al.* (2008). A função objetivo pode ser representada conforme:

$$fob = \min(V^T \cdot V) \quad (7)$$

onde V é o vetor de diferença entre os valores preditos pelo modelo e os valores coletadas na planta.

Foram estimados os 24 parâmetros indicados pela AEROA, os quais consistem em constantes cinéticas, viscosidades e propriedades na mistura. Duas variáveis de processo

foram selecionadas para validar o modelo: a taxa de produção (RA) e a temperatura na base do reator CSTR (T_b). A produtividade representa a quantidade em massa de polímero produzido por unidade de tempo. Por sua vez a T_b é um propriedade importante para o processo, uma vez que este é o ponto de alimentação de catalizador e a temperatura desta zona é responsável por ativar a reação catalítica sucessiva (SQP - *Sequential Quadratic Programming*).

O problema de otimização foi resolvido pela biblioteca dinâmica do *Numerical Algorithms Group* (NAG), que é baseada em na programação quadrática, SQP.

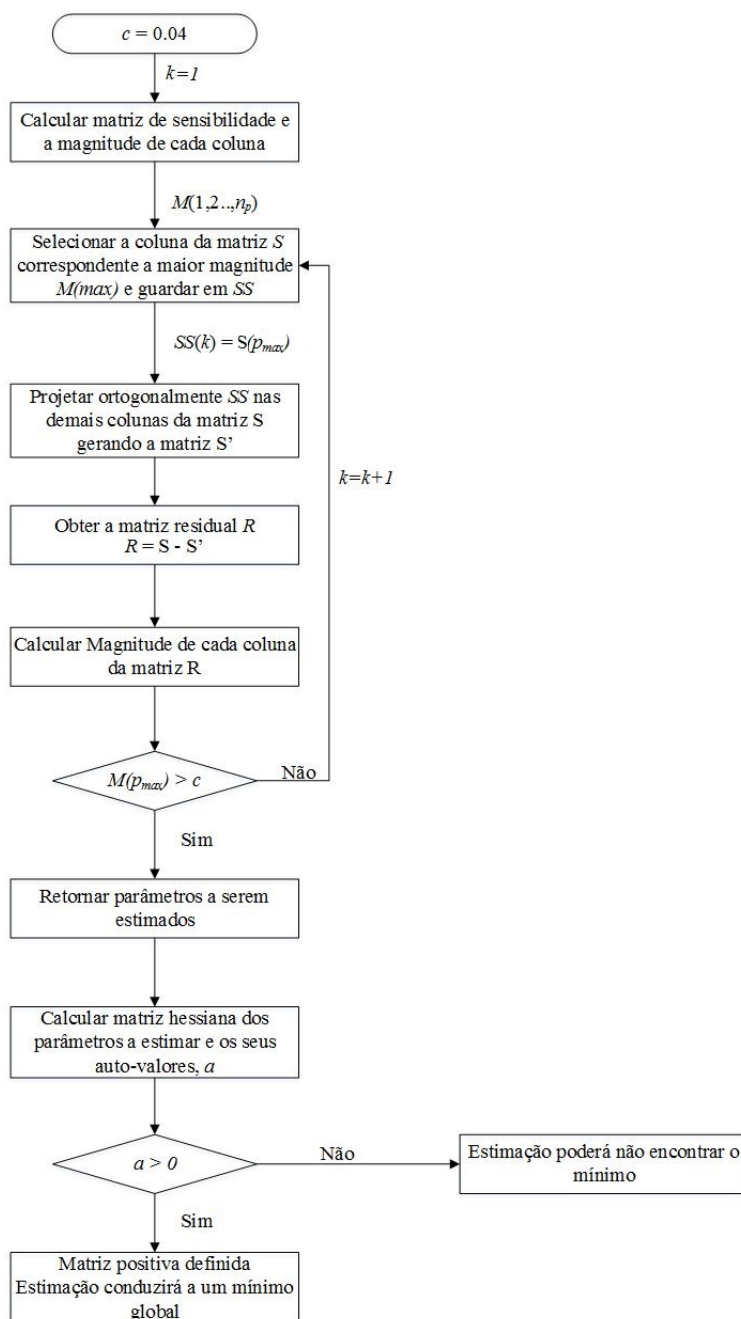
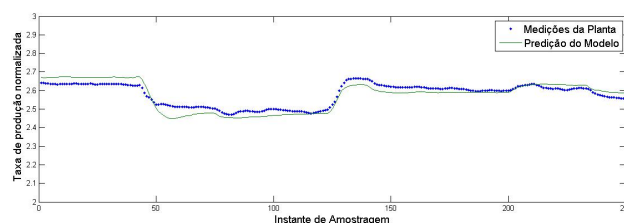


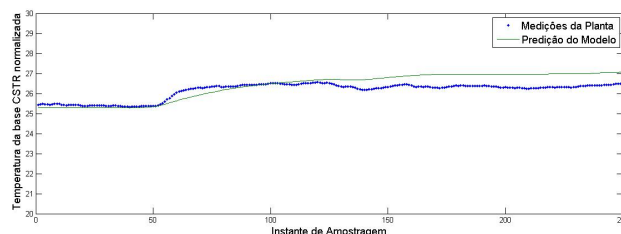
Figura 2 – Algoritmo do método AEROA. Fonte: Próprio Autor.

5. RESULTADOS

Conforme mencionado anteriormente, o modelo fenomenológico (Pontes *et al.*, 2010) apresenta 69 parâmetros. A matriz de sensibilidade do sistema possui uma dimensão de (1200×69) , com $n_y = 4$, $t_n = 300$ e $n_P = 69$. Ao aplicar a AEROA descrita na Figura 2, 24 parâmetros foram selecionados para estimação. Os parâmetros restantes permanecem constantes, assumindo o valor de suas estimativas iniciais. A análise dos auto-valores da matriz Hessiana formada pelos parâmetros ranqueados, dentre eles, constantes cinéticas, viscosidades e propriedades na mistura, demonstra que esta matriz é positiva definida, logo o espaço formado pelos parâmetros é estritamente convexo, de forma que a estimação destes parâmetros deverá conduzir a um ponto mínimo global. Na Figura 3 está representada a predição do modelo após a estimação com os dados experimentais. Todos os dados estão normalizados, por questões de confidencialidade. O percentual de variação do RA foi de -7% e de 6% para a T_B . Nota-se que o modelo é capaz de prever as saídas analisadas com desvios baixos em relação dos dados do processo. Além disso, o modelo apresenta uma boa capacidade para a predição da dinâmica do processo.



(a) Taxa de Produtividade Medida e Predita



(b) Temperatura Medida e Predita

Figura 3 – Resultados obtidos pelo modelo estimado a partir dos resultados da AEROA.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a metodologia é capaz de analisar a estimabilidade dos parâmetros do modelo de forma eficaz. A partir dos resultados deste trabalho é possível concluir que foi possível realizar com sucesso a análise de estimabilidade e ranqueamento dos parâmetros com base na ortogonalização e análise dos auto-valores da matriz Hessiana levando em consideração correlações; análise da influência de cada parâmetro nas respostas do modelo apresentado; redução significativa do número de parâmetros a serem estimados; análise do espaço formado pelos parâmetros ranqueados.

Conclui-se que a metodologia aplicada foi eficiente no cumprimento dos objetivos propostos. A estimação detalhada dos parâmetros selecionado foi conduzida de uma forma simplificada. Os resultados da estimação dos parâmetros ranqueados demonstram que o modelo final apresenta uma boa capacidade de predição, com pequenos desvios dos dados industriais, inclusive prevendo a dinâmica do processo, o que é essencial para a aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- BENYAHIA, B.; LATIFI, M.; FONTEIX, C.; PLA, F. Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. Part 2: Parameters estimability and confidence regions. *Chemical Engineering Science*, 90, 110–118, 2013.
- DEGENRING, D.; FROEMEL, C.; DIKTA, G.; TAKORS, R. Sensitivity analysis for the reduction of complex metabolism models. *Journal of Process Control*, 14(7), 729–745, 2004.
- EMBIRUÇU, M.; PRATA, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains, 2 - Estimation of Kinetic Parameters from Industrial Data. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2(2), 142–160, 2008.
- JACQUEZ, A.; ARBOR, A. Numerical Parameter Identifiability and Estimability : Integrating Identifiability , Estimability , and Optimal Sampling Design. 227, 201–227, 1985.
- JAYASANKAR, B. R.; BEN-ZVI, A.; HUANG, B. Identifiability and estimability study for a dynamic solid oxide fuel cell model. *Computers & Chemical Engineering*, 33(2), 484–492, 2009.
- KRAVARIS, C.; HAHN, J.; CHU, Y. Advances and selected recent developments in state and parameter estimation. *Computers & Chemical Engineering*, 51, 111–123, 2013.
- LUND, B. F.; FOSS, B. A. Parameter ranking by orthogonalization—Applied to nonlinear mechanistic models. *Automatica*, 44(1), 278–281, 2008.
- PONTES, K.; CAVALCANTI, M.; FILHO, R. M.; EMBIRUÇU, M. Modeling and simulation of ethylene and 1-butene copolymerization in solution with a Ziegler-Natta Catalyst. *International Journal of ...*, 8, 2010.
- QUAISER, T.; MÖNNIGMANN, M. Systematic identifiability testing for unambiguous mechanistic modeling—application to JAK-STAT, MAP kinase, and NF-kappaB signaling pathway models. *BMC systems biology*, 3, 50, 2009.
- TURANYI, T. Reduction of large reaction mechanisms. *New journal of chemistry*, 14(11), 795–803, 1990.
- YAO, K. Z.; SHAW, B. M.; KOU, B.; MCAULEY, K. B.; BACON, D. W. Modeling Ethylene/Butene Copolymerization with Multisite Catalysts: Parameter Estimability and Experimental Design. *Polymer Reaction Engineering*, 11(3), 563–588, 2003.