

OTIMIZAÇÃO DE UM PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE PROPENO COM USO DE PROJETO DE EXPERIMENTOS

Fernanda Pacheco dos Reis (fernanda.reiss@hotmail.com)

José Luis Duarte Ribeiro (ribeiro@producao.ufrgs.br)

Resumo

Este artigo teve como objetivo a otimização do processo de hidrogenação catalítica para especificação da corrente de propeno quanto à presença de dois contaminantes, denotados conjuntamente de MAPD. Para tanto, utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) a partir de um projeto fatorial 2^k . Foram analisados quatro fatores controláveis, sendo eles vazão de reciclo, concentração de MAPD na saída do primeiro, segundo e terceiro estágios. Como principal resultado, o estudo possibilitou o cálculo do ponto ótimo de operação para otimização de três variáveis de resposta (ganho em propeno do tipo maior é melhor, temperatura no segundo estágio, do tipo menor é melhor, e concentração de MAPD na saída final, do tipo menor é melhor), proporcionando um ganho em propeno de 2,25%. O artigo apresenta o modelo de equação de regressão para predição das VRs ganho em propeno e temperatura e os resultados experimentais decorrentes dos ensaios.

Palavras-chave: Projeto de experimentos, MSR, setor petroquímico, hidrogenação catalítica de MAPD

Abstract

This article aims to optimize the process of catalytic hydrogenation of methyl-acetylene and propadiene (MAPD), contaminants from propylene. Response Surface Methodology (RSM) form a factorial design was applied. The influence of four factors was studied, namely: recycle flow, output concentration of MAPD on first, second and third stages. The main result was optimum point determination for three response variables (propylene gain, temperature in second stage and MAPD concentration in third stage). The predicted optimal conditions provided a propylene gain of 2,25%. This article presents the regression model to predict response variables and experimental test results.

Key-words: Design of Experiments, RSM, petrochemical industry, catalytic hydrogenation of MAPD

1. Introdução

Atualmente, as empresas enfrentam um cenário econômico de desaceleração do mercado no curto prazo devido à crise econômica de países europeus. No entanto, um estudo do BNDES aponta que o panorama global não altera o planejamento no longo prazo para o desenvolvimento do setor industrial brasileiro, que é garantido pela robustez da economia nacional. Outros fatores, tais como empreendedorismo e facilidade de acesso a insumos e financiamento, têm impactado positivamente no mercado industrial brasileiro, assim como um recente movimento de internacionalização de empresas de grande porte. Neste processo, destacam-se as indústrias produtoras de *commodities*, que enfrentam a tendência atual de redução de preços, além de desvantagens inerentes ao mercado de atuação, como dependência de concentrações de detenção de matérias primas e especulações de mercado (BNDES, 2011).

Neste contexto, destaca-se a indústria petroquímica, caracterizada como produtora de *commodities*. A competitividade deste setor é baseada na economia de escala, definida como a operação da planta com o máximo de sua capacidade para garantir vantagem econômica através da maximização da rentabilidade, e na economia de escopo, garantida pela integração de indústrias de primeira e segunda geração e, em um movimento mais recentemente, unindo também a refinaria. Este setor é intensivo em capital, sendo os investimentos direcionados basicamente para o aumento de capacidade produtiva, muitas vezes integrando expansões em mais de um ramo da cadeia. No segmento de petroquímicos básicos, a inovação é orientada principalmente para redução de custos e aumento da eficiência energética, uma vez que o produto é homogêneo e não permite diferenciações (GOMES ET AL., 2005; BASTOS, 2009). Um pólo petroquímico é um conglomerado de empresas de primeira e segunda geração petroquímicas, podendo também incluir empresas de transformação. A central de matérias primas do pólo petroquímico é responsável por produzir insumos dentre os quais se encontra o propeno (ou propileno). Este produto é vendido para as empresas de segunda geração, que utilizam este insumo para produzir principalmente polipropileno (PP), plástico amplamente utilizado nas indústrias de transformação para produção de bens de consumo.

Em virtude das limitações de investimentos nas empresas produtoras de insumos básicos, a aplicação de ferramentas da qualidade se tornou uma aliada importante na busca pela vantagem competitiva, através da otimização de processos sem a necessidade de grandes investimentos (Slack et al., 2009). A otimização visa encontrar o ponto ótimo de trabalho do processo em estudo, ajustando as variáveis de entrada para atender às características da qualidade demandadas pelo cliente e para maximizar a produtividade do sistema, tendo como

principais ganhos o aumento de produtividade, a melhoria da qualidade e a redução de custos. Este ajuste possibilita a redução de variabilidade, resultado de um processo robusto, caracterizado pela minimização da interferência de fatores de ruído e pela redução da variação dos fatores de processo (MONTGOMERY, 2009; RIBEIRO E CATEN, 1996; SILVA E SILVA, 2008).

Dentre as ferramentas utilizadas para otimização de processo, a Metodologia de Projeto de Experimentos (*Design of experiments*, DoE) tem destaque em estudos de sistemas complexos, por permitir a projeção de diferentes variáveis de um sistema sem o alto custo decorrente de experimentos práticos. DoE é uma ferramenta utilizada para estudar o desempenho e otimizar processos e sistemas, de modo que sejam obtidos resultados válidos para os experimentos realizados (RIBEIRO E CATEN, 2011; SLACK ET AL., 2009). Segundo Cornell (1990), projetos de experimentos são elaborados para obter informações sobre uma ou mais variáveis de resposta, com o objetivo de quantificar as relações entre os parâmetros do processo e definir como tais parâmetros afetam as variáveis de resposta, e também para encontrar o ponto ótimo de operação do sistema. Dentre as ferramentas de DoE existentes, a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) tem destaque, principalmente em aplicações industriais.

O presente artigo apresenta um estudo de otimização em um subsistema produtivo de uma empresa petroquímica, visando aumentar sua produtividade e, por conseqüência, aumentar o retorno financeiro da mesma. Como objetivos específicos, podem ser citados a redução das perdas no processo estudado e o cálculo do ponto ótimo de operação para as variáveis de entrada do sistema. Para tanto, foi aplicada a metodologia de projeto de experimentos.

O texto está organizado em mais quatro seções, além desta introdução. Na segunda seção, encontra-se a revisão da literatura, focada no problema específico deste artigo. A seção seguinte apresenta a metodologia empregada no desenvolvimento do estudo proposto. Na quarta seção são analisados os resultados do trabalho desenvolvido. A última seção traz as conclusões acerca do estudo proposto.

2. Referencial Teórico

A indústria petroquímica tem origem norte-americana, sendo o negro de fumo – usado na fabricação de borracha sintética – o primeiro produto a ser fabricado a partir do petróleo, no final do século XIX. Da construção da primeira refinaria da *Standard Oil Company*, em

1920, surgiu o modelo de petroquímica moderna, tal qual é conhecido atualmente. No entanto, a ascensão do uso de produtos derivados de petróleo ocorreu somente durante a Segunda Guerra Mundial, devido à alta demanda por produtos como a gasolina de alta octanagem utilizada na aviação, a borracha sintética (derivada da produção de benzeno, estireno e butadieno), o náilon utilizado na confecção de pára-quedas, e o polietileno empregado no revestimento de fiação elétrica de radares. Nas décadas de 50 e 60, as indústrias petroquímicas européias e asiáticas já se destacavam no cenário mundial. Atualmente, o Oriente Médio tem realizado investimentos representativos para exploração de petróleo e gás natural, assim como a China (ANDRADE ET AL., 1995; BASTOS, 2009).

No Brasil, o primeiro pólo petroquímico entrou em operação em 1972 em Cubatão, SP. Em 1978 a central de matérias primas do Pólo Petroquímico do Nordeste entrou em operação em Camaçari, na Bahia, e em 1982 a unidade do Rio Grande do Sul iniciou a produção, em Triunfo. Em 1990, a abertura do mercado brasileiro gerou um processo de privatização das centrais de matérias primas dos pólos petroquímicos brasileiros, empresas até então estatais. Mais recentemente, a Petrobrás iniciou o empreendimento integrado refino-petroquímico, o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj), previsto para entrar em operação em 2014 (BIGNETTI E KUPSINSKÛ, 2007; PEREIRA ET AL., 2007).

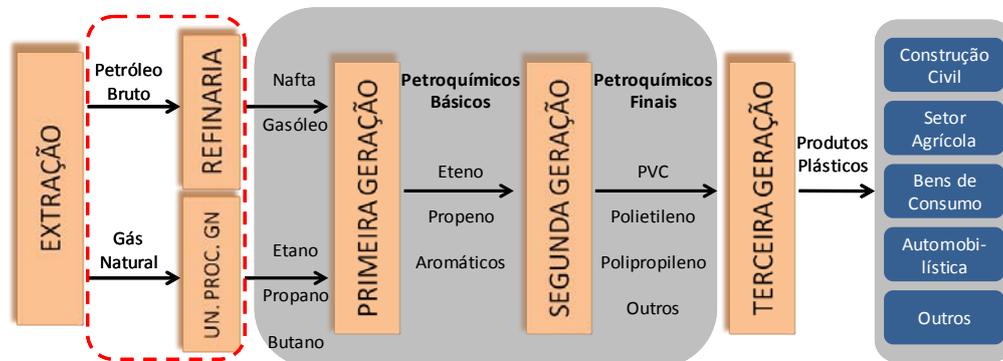


Figura 1 – Setor petroquímico: empresas, matéria prima e produtos

A indústria petroquímica é comumente dividida em primeira, segunda e terceira gerações. A Figura 1 apresenta uma breve descrição do setor petroquímico e as empresas que compõem este setor, bem como as matérias primas e seus principais produtos. A primeira geração, também conhecida como unidade de insumos básicos, utiliza o craqueamento térmico de diferentes matérias primas para obtenção de uma ampla gama de hidrocarbonetos, sendo os compostos olefínicos seus principais produtos. Devido à baixa seletividade deste processo produtivo, diferentes métodos são adotados para purificar os compostos desejados. Buscando garantir a especificação das olefinas consumidas pelas indústrias de segunda

geração, o principal método adotado para eliminar as impurezas desta corrente é a hidrogenação catalítica (GODINEZ ET AL., 2005; BASTOS, 2009).

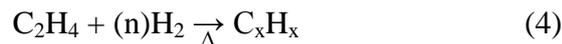
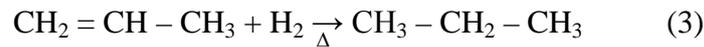
2.1. Método de hidrogenação catalítica

Um dos principais insumos da indústria petroquímica de primeira geração é o propileno, comumente chamado de propeno. Este monômero é vendido para a segunda geração, sendo dois terços do volume comercializado destinado à produção de polipropileno, ou PP (BASTOS, 2009). A produção de propeno envolve diferentes processos físico-químicos, sendo a purificação desta corrente uma das etapas mais importantes para a produção de PP, já que é responsável por remover impurezas que promovem reações secundárias indesejáveis durante o processo de polimerização deste monômero. Os dois principais contaminantes da corrente de propeno são os compostos conhecidos como metilacetileno e propadieno, denotados conjuntamente de MAPD. A corrente de propeno tipicamente produzida em indústrias petroquímicas contém de 2 a 5% molar de MAPD, sendo que esta concentração deve ser reduzida a 5 PPM (Partes por Milhão) para ser processada na segunda geração (GODINEZ ET AL., 1995; FAJARDO ET AL., 1996; ZIEGLER ET AL., 2001; TEIXEIRA ET AL., 2011).

O método mais difundido para promover a especificação do propeno quanto à presença de MAPD é a hidrogenação seletiva em reator de leito fixo com catalisador de paládio suportado em alumina (ZIEGLER ET AL., 2001; TEIXEIRA ET AL., 2011). Fajardo et al. (1996) citam a existência de muitas vantagens da hidrogenação sobre as outras vias, dentre elas se destacando a seletividade da reação, ganho de propeno ao invés de perda e custo de operação mais baixo, além de relativa facilidade de operação e implantação do processo. No entanto, a hidrogenação catalítica apresenta reações complexas, que incluem conversões paralelas e em série, gerando uma série de subprodutos indesejáveis e perda do produto principal. A hidrogenação catalítica apresenta possibilidade de recuperação de até 103% de propeno, frente a valores em torno de 95% em processos como destilação e extração (GODINEZ ET AL., 1995).

Durante o processo de hidrogenação catalítica de propeno, ocorrem quatro reações principais, dentre as quais duas são indesejadas, uma vez que são as principais fontes de perdas do processo. As reações desejadas envolvem a hidrogenação de moléculas de metilacetileno com conseqüente geração de propeno (Equação 1), e a hidrogenação de propadieno em propeno (Equação 2). As principais reações indesejadas do processo envolvem

a hidrogenação de propeno em propano (Equação 3) e a polimerização de n moléculas de metilacetileno e/ou propadieno (Equação 4) (FOGLER, 2009).



Ziegler et al. (2001) apresentaram um método alternativo ao atualmente usado nas indústrias petroquímicas, a hidrogenação em reatores com membrana catalítica. Os autores comprovaram a eficiência e alta seletividade deste método em laboratório, que também traz como vantagem a redução do custo de separação dos produtos à jusante. No entanto, Teixeira et al. (2011) afirmam que este método ainda não é viável em escala industrial por apresentar alto custo de produção e tempo de campanha baixo.

Diversos autores (GODÍNEZ ET AL., 1995; FAJARDO ET AL., 1996; FOGLER, 2009; TEIXEIRA ET AL., 2011) apresentam estudos indicando as variáveis de entrada que podem influenciar o funcionamento de um reator, tais como temperatura da alimentação, razão hidrogênio/propeno, composição da corrente principal, atividade do catalisador e pressão do sistema e características do catalisador (dispersão, qualidade do suporte). No entanto, os mesmos autores indicam que, para sistemas em fase líquida, mesmo grandes variações de pressão não acarretam grandes alterações nas condições de operação do reator. Para reatores que operam com vazão de reciclo, é possível calcular um ponto ótimo tal que a conversão final seja maximizada.

2.2. Projeto de Experimentos

A metodologia de Projeto de Experimentos, ou DoE (*Design of Experiments*) surgiu na década de 1920 no setor agrícola, quando R. A. Fischer introduziu o pensamento estatístico na investigação do planejamento de experimentos, incluindo o conceito de planejamento fatorial e análise de variância. No entanto, a aplicação industrial foi ampliada a partir do desenvolvimento da Metodologia de Superfície de Resposta, por Box e Wilson em 1951 (MONTGOMERY, 2009; RIBEIRO E CATEN, 2011). Segundo Silva e Silva (2008), o

movimento que impulsionou a adoção do DoE no Brasil foi a difusão da metodologia Seis Sigma em empresas do ramo automobilístico.

O DoE é uma ferramenta utilizada para estudar o desempenho e otimizar processos e sistemas, de modo que sejam obtidos resultados válidos para os experimentos realizados. Dentre os principais objetivos da aplicação do DoE, destacam-se a determinação das variáveis controláveis com maior influência sobre a variável de saída y , a busca pelo ponto ótimo da variável x para o qual y é mais próximo do valor desejado, a redução da variabilidade do sistema e a minimização do impacto dos fatores de ruído. O processo ou sistema pode ser representado pela Figura 2, e pode ser definido como uma combinação de diferentes recursos a fim de transformar uma entrada em uma saída, com uma ou mais variáveis de resposta (y 's). Alguns parâmetros do processo (x_1, x_2, \dots, x_n) são controláveis, enquanto outros não são passíveis de controle, sendo chamados então de fatores de ruído (z_1, z_2, \dots, z_n) (RIBEIRO E CATEN, 2011; MONTGOMERY, 2009). Bisgaard e Kulahci (2006) destacam que o caso mais simples de modelagem ocorre quando um processo pode ser representado pela equação de regressão linear $y = a + bx + \varepsilon$, onde ε representa o erro aleatório associado ao experimento.

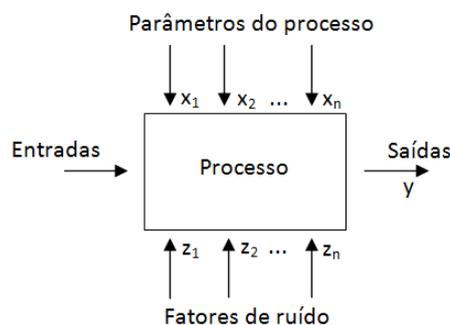


Figura 2 – Esquema de um processo
Fonte: adaptado de Ribeiro e Caten (2011)

Montgomery (2009), Viles et al. (2009) e Leitnaker e Cooper (2005) destacam a importância da etapa de planejamento do experimento, uma vez que os resultados e conclusões do experimento dependem diretamente da maneira como os dados são coletados. Esses autores também afirmam que a aplicação do DoE se torna mais eficiente quando associada ao conhecimento do comportamento do processo em estudo. Lin e Chananda (2003) aplicaram DoE para melhoria da qualidade em um processo de moldagem por injeção e concluíram que a combinação de ferramentas estatísticas e conhecimento do processo garantiu aos engenheiros uma sólida fundamentação para resolução de problemas.

A aplicação de DoE é amplamente utilizada na indústria química para otimização e desenvolvimento de conhecimento acerca dos processos. Vicente et al. (1998) aplicaram a RSM a partir de um projeto fatorial para o estudo de diferentes tipos de catalisadores para produção de biodiesel, o que possibilitou a identificação do catalisador com maior conversão dentre os estudados. Os autores também identificaram dois fatores significantes ao processo, temperatura e concentração de catalisador, além da modelagem de uma equação de segunda ordem para predição de taxas de conversão. Mariano et al. (2010) utilizaram RSM para estudar a produção de biobutanol, tendo como resultados ganhos de produtividade e aumento do rendimento de butanol, através da determinação de intervalos ótimos de operação para as variáveis de processo modeladas. Keyvanloo et al. (2010) adotaram DoE para investigar o efeito de três parâmetros do processo no rendimento de olefinas durante o craqueamento da nafta, apresentando como resultado a determinação do ponto ótimo de operação para as variáveis tempo de residência, razão vapor/nafta e temperatura. Tang et al. (2004) relatam a aplicação de um DoE em uma empresa produtora de cimento, cujo resultado foi a otimização do custo de produção através da modelagem dos diversos fatores estudados.

Durante a realização do experimento, os fatores de ruído podem gerar efeitos indesejáveis sobre as variáveis de resposta, causando o erro experimental (CORNELL, 1990; GUNST E MASON, 1991; CATEN E RIBEIRO, 1996; KOWALSKI ET AL., 2007; MONTGOMERY, 2009; VILES ET AL., 2009; RIBEIRO E CATEN, 2011). Visando minimizar o impacto de tais fatores, são listadas estratégias que podem ser adotadas, tais como blocagem e aleatorização da ordem dos experimentos. Caten e Ribeiro (1996) reforçam que a identificação de fatores controláveis que não tenham efeito significativo sobre qualidade também é importante, visto que estes fatores podem ser ajustados em valores assumidos como geradores de menor custo.

Costa e Pereira (2007) afirmam que o DoE tem como vantagens ser uma metodologia formal e com custo reduzido. Ao contrário do que ocorre com o método de tentativa e erro, o DoE permite o ajuste de diversos fatores simultaneamente. Ainda segundo os autores, numerosos casos de estudos em diferentes áreas provam as potencialidades desta técnica.

Experimentos normalmente envolvem vários fatores. Para determinar a influência destes fatores, são utilizadas diferentes metodologias para planejar e conduzir o experimento. Dentre as mais conhecidas, destacam-se os projetos fatoriais do tipo 2^k e a metodologia de superfície de resposta.

2.2.1. Projeto fatorial do tipo 2^k

Segundo Montgomery (2009), o fatorial 2^k é indicado para fases iniciais do experimento, quando muitos fatores são estudados ao mesmo tempo, pois envolve a variação de cada fator em somente dois níveis. Segundo o autor, uma das desvantagens do método é pressupor que o comportamento pode ser aproximado por uma função linear dentro do intervalo definido pelos níveis propostos. Como principais vantagens são citadas a possibilidade de realizar o experimento com um número reduzido de repetições (envolve 2^k número de repetições), além da opção de variar dois fatores simultaneamente, garantindo que interações entre os fatores sejam identificados. Costa e Pereira (2007) destacam que razões técnicas e econômicas, além de restrições de tempo, tem contribuído para aumentar a aplicação de projetos fatoriais sem replicação na indústria.

Na literatura, podem ser encontrados diversos estudos com a aplicação desta metodologia na área de engenharia. Silva e Silva (2008) relatam um caso de aplicação de fatorial 2^k no processo de fundição em uma empresa do setor nuclear, que proporcionou melhora no desempenho do sistema e redução de custo para qualificação do processo. Hardwick (2004) aplicou esta metodologia para otimizar os parâmetros de calibração de um equipamento de teste, apresentando como resultado redução de 23% de rejeitos. Vanhatalo e Bergquist (2007) apresentam uma aplicação de fatorial na produção de um alto-forno com operação contínua, sendo o projeto aplicado com foco no desenvolvimento de conhecimento acerca do sistema em estudo. Yahiaoui e Benissad (2003) utilizaram um projeto fatorial 2^k em um processo de cimentação, relatando que o mesmo não foi suficiente para determinar o ponto ótimo de operação dos três fatores estudados, servindo apenas para entendimento do comportamento e tendências do processo.

2.2.2. Metodologia de superfície de resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology*, RSM) tem como principal resultado um modelo matemático que descreve o comportamento das variáveis de resposta analisadas. Inclui basicamente três passos, planejamento do experimento, coleta e análise dos dados, seguida da determinação da função que modele a superfície de resposta, e posterior otimização do processo em estudo considerando a função obtida. Para a etapa de coleta de dados com comportamento linear, comumente é utilizado um projeto 2^k . Para a modelagem da superfície de resposta, é utilizada análise de regressão (CORNELL, 1990; RIBEIRO E CATEN, 2011).

Ribeiro e Caten (2011) destacam que este tipo de experimento é indicado para estudos com fatores a nível contínuo. Seben e Hoppe (2010) apresentam um exemplo de aplicação de RSM para modelagem e otimização de um método de extração de celulose da casca de arroz. Milani et al. (2009) utilizaram esta metodologia para estudar estruturas de engenharia, um laminado composto de quatro camadas, e concluíram que RSM foi eficiente tanto para predição do comportamento do sistema como para otimização do mesmo. Os autores ainda citam a vantagem de o algoritmo matemático representar uma solução global, e não local, para o problema em estudo.

Esta metodologia tem sido amplamente utilizada na indústria química, tanto para desenvolvimento de conhecimento acerca de processos como para otimização de variáveis. Ghassabzadeh et al. (2009) utilizaram RSM para estudar o craqueamento térmico de querosene para produção de etileno e propileno, tendo como fatores controláveis a temperatura de saída da fornalha, o tempo de residência e razão de vapor. O experimento possibilitou o desenvolvimento de modelos para prever o rendimento de produtos para toda faixa de operação das variáveis estudadas. Como resultado, foi obtido rendimento máximo de etileno e propileno de 32 e 16,9% peso, respectivamente, valores que confirmam a viabilidade do processo, segundo os autores. Yuliwati et al. (2012) aplicaram RSM no processo de tratamento de efluentes de uma refinaria, com quatro fatores controláveis, visando determinar ponto ótimo de operação das variáveis controladas. Através do ensaio, as VRs demanda química de oxigênio e fluxo de água demonstraram melhorias. Goswami et al. (2009) relatam a utilização de RSM para otimizar variáveis do processo de hidrólise de óleo de rícino, através de um projeto fatorial composto de segunda ordem. O desenvolvimento de um modelo quadrático possibilitou o ajuste do ponto ótimo das variáveis estudadas.

3. Metodologia

O processo em estudo é um subsistema de uma empresa petroquímica de primeira geração, e inclui um conjunto de três reatores de hidrogenação catalítica que operam em série, sistema de intertravamento e controle, sistema de instrumentação e analisadores em linha. As matérias primas incluem hidrogênio e uma corrente com compostos orgânicos com três carbonos (propileno, propano, metilacetileno e propadieno). O objetivo deste sistema é converter por hidrogenação os contaminantes (metilacetileno e propadieno, MAPD), garantindo a especificação de no máximo 550 PPM de MAPD na corrente de saída, e buscando a maximização do ganho em propeno.

O trabalho desenvolvido é de natureza aplicada, uma vez que seu objetivo é otimizar o processo em estudo. A abordagem utilizada é quantitativa, baseada em ferramentas estatísticas. Quanto aos objetivos, a pesquisa caracteriza-se como explicativa, já que busca relacionar o comportamento de variáveis de saída (y's) em função de variáveis de entrada do processo (x's). Quanto aos procedimentos adotados, esse estudo é caracterizado como pesquisa ação, pois o projeto foi desenvolvido em conjunto com a empresa, onde os autores interferiram no processo durante a realização do estudo, utilizando técnicas de pesquisa para melhorar a prática.

Para o planejamento do experimento, análise dos dados e otimização do processo foi utilizada a metodologia de superfície de resposta. A seguir são apresentados em maior detalhe os passos ajustados para o projeto proposto, baseados no modelo proposto por Caten e Ribeiro (1996).

3.1. Identificar as variáveis de respostas de interesse a serem otimizadas

As três variáveis de resposta (VR) analisadas foram as seguintes: temperatura no leito do segundo estágio, concentração de MAPD (PPM) no terceiro estágio e ganho de propeno (% molar) do sistema. A variável de resposta temperatura é uma restrição a ser atendida, visto que a segurança do processo impõe um limite para controle, sendo por isto considerada do tipo menor é melhor. Esta VR foi medida através de termopar já existente no sistema, com indicação *online* de valores. A VR concentração de MAPD é uma variável do tipo menor é melhor, tendo seu limite de especificação definido por contrato com cliente. O ganho de propeno é do tipo maior é melhor, ou seja, desejava-se maximizar esta VR. Seu cálculo foi realizado através da diferença entre a concentração de propeno na entrada do sistema e a concentração de propeno na saída do sistema. As medições das variáveis de resposta relacionadas a concentrações foram feitas através de analisadores em linha que operam em tempo integral, com intervalos entre amostras de sete minutos.

3.2. Identificar os parâmetros de processo relevantes e intervalo de variação de interesse

Foi definido um grupo de trabalho composto por operadores e engenheiro de produção para realizar o mapeamento dos parâmetros do processo com algum impacto sobre as variáveis de resposta estudadas. A seguir, foi aplicada uma matriz de Esforço X Impacto para selecionar, dentre os parâmetros mapeados, aqueles com maior influência sobre o processo e menor esforço de atuação. No estudo realizado, foram considerados prioritários os fatores que

requeriam pouco ou nenhum custo de intervenção, combinado com a viabilidade de resolução do problema somente pela otimização das variáveis no sistema de controle do processo. A matriz resultante identificou os fatores controláveis que foram foco do estudo. Também foram definidos alguns fatores restritivos ao estudo proposto, referentes a condições operacionais extremas que poderiam ser aceitas.

3.3. Escolher modelo estatístico e definir matriz experimental

Para o projeto de experimentos proposto, foi adotada a metodologia de superfície de resposta a partir de um projeto fatorial 2^4 , que permitiu avaliar a influência de quatro fatores controláveis em dois níveis cada um deles. Esta metodologia foi adotada devido à estimativa de comportamento linear dos fatores estudados. A matriz experimental foi determinada de acordo com os preceitos desta metodologia. Os ensaios foram divididos em dois blocos e a ordem dos ensaios foi aleatorizada. O experimento totalizou 18 rodadas, incluindo duas coletas de valores a nível central dos fatores controlados.

3.4. Executar experimentos e anotar resultados, realizar análise de variância e identificar fatores significativos

Para a execução dos experimentos, foi estabelecido um grupo de cinco operadores, de forma que o experimento foi rodado em tempo integral. Os dados foram coletados a partir de analisadores em linha, já existentes no sistema em estudo. Foi definido que após a mudança de nível das variáveis, era necessário um intervalo de uma hora para que o sistema estabilizasse e entrasse em equilíbrio, possibilitando então a coleta de dados referentes a outra condição do processo.

Para identificar os fatores controláveis com efeito significativo sobre as variáveis de resposta, assim como as interações que impactam no sistema em estudo, foi realizada análise de variância e a análise de regressão com o auxílio do software estatístico Minitab.

3.5. Proceder a otimização, modelar variáveis de resposta e encontrar ajuste ótimo dos parâmetros de processo

Através da análise de regressão, o efeito dos fatores controláveis e suas possíveis interações foram quantificados, permitindo a construção de modelos que representam o comportamento das variáveis de resposta (temperatura do segundo estágio, MAPD na saída do terceiro estágio e ganho de propeno do sistema). Através da análise dos modelos de

regressão gerados, bem como dos gráficos, foi possível identificar um ajuste ótimo para a variáveis de resposta estudadas.

4. Resultados e Discussões

Os parâmetros de processo relevantes ao experimento foram definidos através de reuniões com um grupo de especialistas, composto por operadores experientes e o engenheiro de produção responsável pelo processo, conforme planejado na Seção 3.2. Dentre todos os fatores identificados foram listados quatro variáveis com maior impacto no processo e menor custo para realização dos ensaios e otimização do processo. Os fatores independentes definidos no grupo de estudos foram os seguintes: vazão de reciclo para primeiro estágio, em toneladas/hora; concentração molar de MAPD na saída do primeiro estágio; concentração de MAPD na saída do segundo estágio, em Partes Por Milhão (PPM); e concentração de MAPD na saída do terceiro estágio, em PPM. Vale observar que a concentração de MAPD na saída do terceiro estágio é simultaneamente um fator controlável e uma resposta de interesse. A disposição dos fatores controláveis pode ser visualizada na Figura 3.

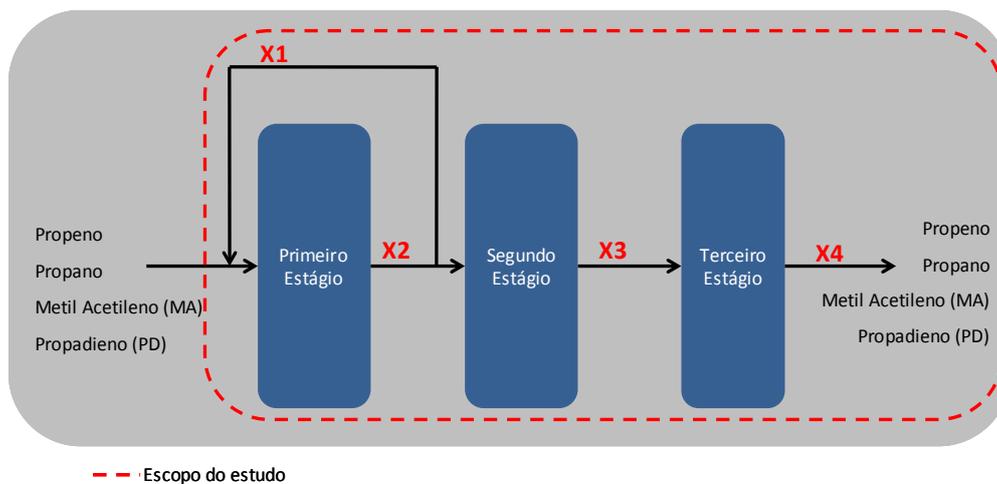


Figura 3 – Escopo do estudo e variáveis controladas

Outro ponto importante levantado durante as reuniões com os especialistas foi a definição de limites para os parâmetros de processo não controlados durante o experimento. Duas variáveis foram mapeadas como pré-requisito para a execução dos testes, sendo elas a vazão mínima de alimentação do sistema (definida por condições de projeto dos equipamentos, abaixo da qual é necessário aumentar a vazão de reciclo, o que agrega perdas ao processo e poderia mascarar os resultados dos experimentos), e pureza mínima da corrente de alimentação de hidrogênio do sistema (uma vez que a pureza desta corrente influencia fortemente as variáveis de resposta). Durante as reuniões, foi identificado também um fator

restritivo do processo, o limite superior de temperatura no leito do segundo estágio, definido por projeto em 65°C. Esta variável resposta é importante para o controle do processo, uma vez que as reações que ocorrem nos equipamentos são exotérmicas, sendo por isto considerada uma variável crítica de segurança.

A maximização da variável de resposta “ganho em propeno” era o principal objetivo deste experimento, tendo sido definida durante a etapa de planejamento. A busca pelo ponto ótimo de operação desta variável justifica-se pelo aumento da produção de propeno, um dos principais produtos finais da Unidade e insumo com alta margem de contribuição agregada. A literatura considera 2% molar um bom valor para conversão em propeno no sistema. A variável de segurança “temperatura” foi definida como outra variável de resposta, devido às restrições que impõe ao processo em estudo, uma vez que a segurança do processo deve ficar em primeiro plano. Conforme já abordado anteriormente, a concentração de MAPD na saída do terceiro estágio tem seu limite de especificação definido em contrato com cliente. No entanto, um dos objetivos do estudo era determinar, dentro do limite de especificação, qual o ponto ótimo de controle desta VR que maximizasse o ganho em propeno. A descrição das três variáveis de resposta do projeto pode ser visualizada na Tabela 1, bem como suas principais características.

Tabela 1 – Variáveis de Resposta

| Variáveis de Resposta | Unidade | Tipo de CQ | Valor Alvo | Limite de Especificação |
|---|---------|----------------|------------|-------------------------|
| Y1: Ganho de propeno no sistema | % molar | Maior é melhor | 2% | 3% |
| Y2: Temperatura no segundo estágio | °C | Menor é melhor | 60 | 65 |
| Y3: Concentração de MAPD na saída do terceiro estágio | PPM | Menor é melhor | 300 | 550 |

Tabela 2 - Parâmetros de processo e intervalos de variação

| Variáveis | Parâmetros de processo | Intervalo de variação | | Ponto Central |
|-----------|--|-----------------------|------------|---------------|
| | | Nível Baixo | Nível Alto | |
| X1 | Vazão de reciclo para 1º estágio (t/h) | (-1) | (+1) | (0) |
| X2 | MAPD na saída do 1º estágio (%) | (-1) | (+1) | (0) |
| X3 | MAPD na saída do 2º estágio (PPM) | (-1) | (+1) | (0) |
| X4 | MAPD na saída do 3º estágio (PPM) | (-1) | (+1) | (0) |

O intervalo de variação dos fatores controláveis foi definido em acordo com o engenheiro de produção responsável pelo processo em estudo. Estes valores não serão

divulgados no presente artigo devido a restrição de veiculação de informação, visto que os dados de processo da empresa são sigilosos. Para a explanação que segue do projeto realizado, foram utilizados os dados codificados, conforme Tabela 2.

Devido ao número de fatores de resposta mapeados e à limitação de tempo para realizar as rodadas do teste, optou-se por realizar um experimento fatorial 2^4 com dois pontos centrais. Esse projeto permite avaliar os efeitos lineares e as interações entre os fatores controláveis. A ordem dos experimentos foi aleatorizada e dividida em dois blocos. Estes procedimentos foram adotados para minimizar o efeito das variáveis não controladas e reduzir o impacto dos efeitos de ruído durante a realização do experimento (Ribeiro e Caten, 2011; Montgomery, 2009). O experimento foi planejado totalizando 18 rodadas, e a blocagem permitiu a realização dos testes em dias e turnos diferentes. A matriz experimental, bem como os resultados dos experimentos realizados, pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz Experimental e resultado dos ensaios

| Ordem | Número Experimento | Bloco | Valores codificados | | | | Resultados | | |
|-------|--------------------|-------|---------------------|----|----|----|------------|------|-----|
| | | | X1 | X2 | X3 | X4 | Y1 | Y2 | Y3 |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1,73 | 64,7 | 250 |
| 2 | 15 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1,58 | 63,3 | 550 |
| 3 | 5 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1,34 | 59,3 | 550 |
| 4 | 12 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,49 | 65,9 | 250 |
| 5 | 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,51 | 64,8 | 400 |
| 6 | 9 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 2,22 | 64,3 | 550 |
| 7 | 8 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,36 | 64,1 | 250 |
| 8 | 14 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1,64 | 59,9 | 250 |
| 9 | 3 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1,68 | 66,0 | 550 |
| 10 | 4 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1,39 | 65,2 | 250 |
| 11 | 10 | 2 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1,84 | 63,9 | 250 |
| 12 | 6 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,92 | 61,4 | 250 |
| 13 | 16 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1,19 | 64,3 | 250 |
| 14 | 18 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,15 | 63,1 | 400 |
| 15 | 13 | 2 | -1 | -1 | 1 | 1 | 2,04 | 60,4 | 550 |
| 16 | 7 | 2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1,12 | 63,8 | 550 |
| 17 | 11 | 2 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1,99 | 65,3 | 550 |
| 18 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1,97 | 64,5 | 550 |

Após a realização do experimento, os dados obtidos foram inseridos no *software* Minitab para análise estatística dos resultados. A análise de variância (ANOVA) foi realizada

adotando um nível de confiança de 95%. Sendo assim, pode-se afirmar com 95% de confiança que uma variável independente ou uma interação tem efeito significativo sobre uma determinada VR caso seu valor p encontrado na ANOVA seja menor que 0,05 (0,5%). Conforme pode ser visualizado na Tabela 4, foi possível identificar que todos os fatores controláveis estudados apresentaram valor p menor que 0,05, comprovando a influência desses fatores sobre a VR ganho em propeno. A variável X1 tem efeito negativo sobre a VR, o que demonstra que o aumento do reciclo ocasiona perda de produção de propeno, além das perdas associadas a custos com transporte e retrabalho. O efeito positivo das demais variáveis estudadas demonstra que reduzir a conversão de cada estágio do processo maximiza o ganho em propeno. Além disto, a interação entre as variáveis X1 e X2 também apresentou influência significativa sobre Y1, comportamento já esperado devido à diluição realizada pelo reciclo com conseqüente redução de contaminantes (MAPD) no mesmo estágio. O modelo de regressão gerado pela quantificação dos efeitos das variáveis independentes e suas interações foi o seguinte:

$$Y1 = 1,5269 - 0,2131*X1 + 0,2531*X2 + 0,1769*X3 + 0,2069*X4 + 0,1256*X1*X2$$

Tabela 4 – Análise de Variância para Y1: “Ganho”.

| Fonte de Variação | GDL | SQ | MQ | F | Valor p |
|---------------------|-----|---------|---------|-------|-----------|
| Principais Efeitos | 4 | 2,93723 | 0,73431 | 38,30 | 0,000 |
| X1 | 1 | 0,72676 | 0,72676 | 37,91 | 0,001 |
| X2 | 1 | 1,02516 | 1,02516 | 53,47 | 0,000 |
| X3 | 1 | 0,50056 | 0,50056 | 26,11 | 0,002 |
| X4 | 1 | 0,68476 | 0,68476 | 35,72 | 0,001 |
| Interações | 6 | 0,31729 | 0,05288 | 2,76 | 0,121 |
| X1*X2 | 1 | 0,25251 | 0,25251 | 13,17 | 0,011 |
| X1*X3 | 1 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00 | 0,986 |
| X1*X4 | 1 | 0,00076 | 0,00076 | 0,04 | 0,849 |
| X2*X3 | 1 | 0,01891 | 0,01891 | 0,99 | 0,359 |
| X2*X4 | 1 | 0,02481 | 0,02481 | 1,29 | 0,299 |
| X3*X4 | 1 | 0,02031 | 0,02031 | 1,06 | 0,343 |
| Curvatura | 1 | 0,06891 | 0,06891 | 3,59 | 0,107 |
| Erro (ϵ) | 6 | 0,11503 | 0,01917 | | |
| Total | 17 | 3,43845 | | | |

A adequação do modelo foi avaliada através da análise dos resíduos e do coeficiente R^2 . Os resíduos são definidos como a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o valor real observado (Ribeiro e Caten, 2011). Os gráficos de resíduos gerados para Y1 podem ser

visualizados na Figura 4. O gráfico de resíduos *versus* valor ajustado apresentou valores aleatórios, o que comprova que o modelo linear proposto tem bom ajuste aos dados, ou seja, todos os termos relevantes foram incluídos na equação. Os resíduos apresentaram distribuição próxima da Normal, e o gráfico resíduos *versus* observações demonstrou que os dados estavam sob controle e sem pontos extremos. Segundo Ribeiro e Caten (2011), o coeficiente de determinação R^2 indica qual o percentual dos valores que pode ser explicado pelo modelo de regressão gerado. Para Y1, R^2 encontrado foi 90,52%, indicando que somente 9,48% das variações observadas na VR são atribuídas a variáveis não controladas (efeitos de ruído), confirmando a adequação do modelo proposto.

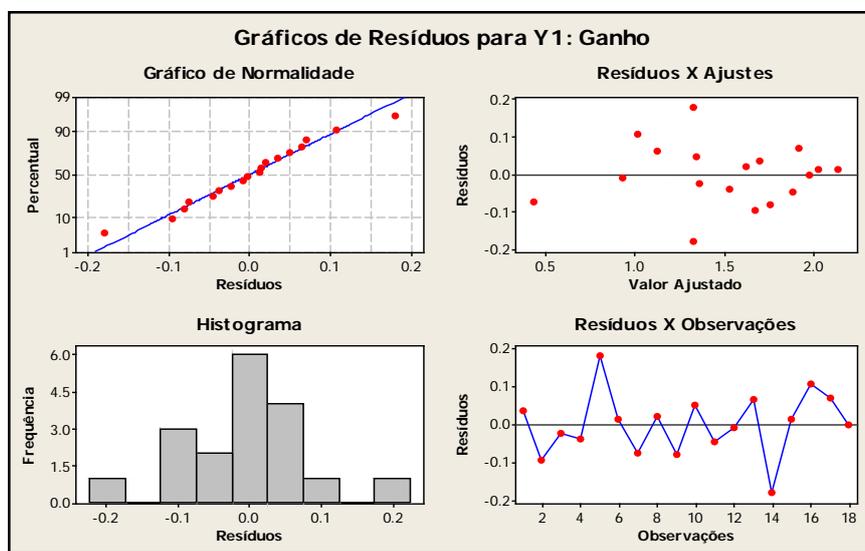


Figura 4 – Gráficos de Resíduos para Y1: “Ganho”

Da mesma maneira, foram feitas as análises estatísticas com grau de confiança de 95% para a variável de resposta temperatura. Conforme mostrado na Tabela 5, as variáveis controladas com efeito significativo sobre Y2 foram X2 e X3, assim como a interação entre estas variáveis apresentou efeito significativo. O coeficiente positivo da interação demonstra que, quanto maior a conversão exigida no segundo estágio do processo, maior será sua temperatura, o que condiz com a característica exotérmica da reação. O efeito positivo de X2 e o efeito negativo de X3 reforçam esta hipótese, uma vez que o aumento de X2 resulta no incremento de conversão no estágio, da mesma maneira que o aumento de X3 seria responsável por reduzir a conversão no mesmo reator. O modelo gerado pela análise de regressão é apresentado a seguir.

$$Y2 = 63,519 + 1,456 \cdot X2 - 1,219 \cdot X3 + 0,594 \cdot X2 \cdot X3$$

Tabela 5 – Análise de Variância para Y2: “Temperatura”

| Fonte de Variação | GDL | SQ | MQ | F | Valor p |
|---------------------|-----|---------|---------|-------|---------|
| Principais Efeitos | 4 | 58,2675 | 14,5669 | 22,89 | 0,001 |
| X1 | 1 | 0,1806 | 0,1806 | 0,28 | 0,613 |
| X2 | 1 | 33,9306 | 33,9306 | 53,32 | 0,000 |
| X3 | 1 | 23,7656 | 23,7656 | 37,35 | 0,001 |
| X4 | 1 | 0,3906 | 0,3906 | 0,61 | 0,463 |
| Interações | | | | | |
| X1*X2 | 1 | 0,0056 | 0,0056 | 0,01 | 0,928 |
| X1*X3 | 1 | 0,0756 | 0,0756 | 0,12 | 0,742 |
| X1*X4 | 1 | 0,0756 | 0,0756 | 0,12 | 0,742 |
| X2*X3 | 1 | 5,6406 | 5,6406 | 8,86 | 0,025 |
| X2*X4 | 1 | 0,6806 | 0,6806 | 1,07 | 0,341 |
| X3*X4 | 1 | 0,0056 | 0,0056 | 0,01 | 0,928 |
| Curvatura | 1 | 0,3306 | 0,3306 | 0,52 | 0,498 |
| Erro (ϵ) | 6 | 3,8181 | 0,6364 | | |
| Total | 17 | 68,9000 | | | |

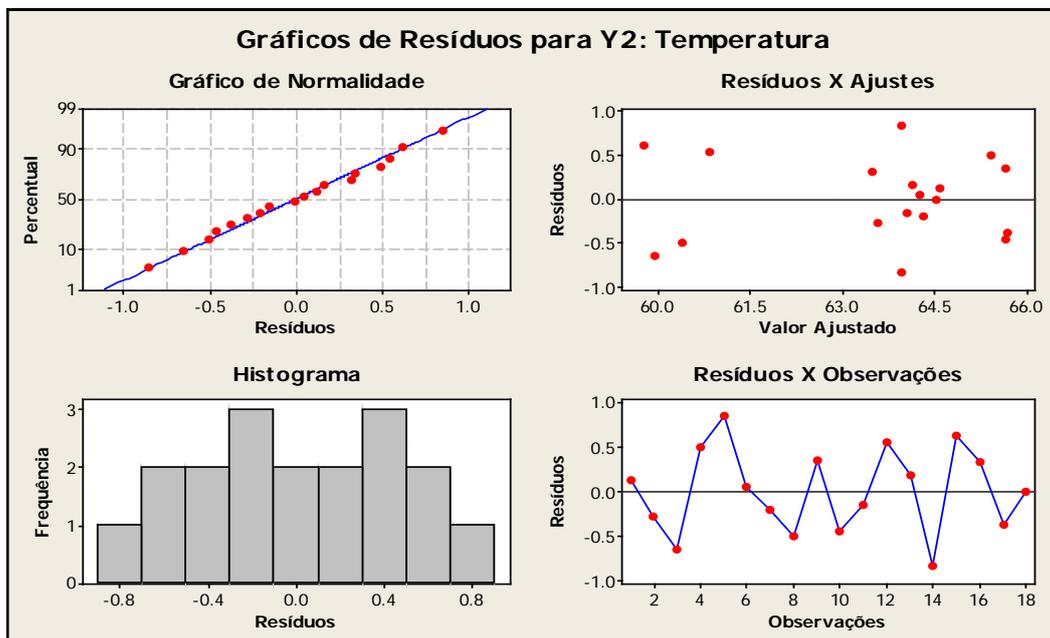


Figura 5: Gráficos de Resíduos para Y2: “Temperatura”

A análise da adequação do modelo para a VR temperatura identificou um bom ajuste do modelo aos dados reais. O coeficiente R^2 encontrado foi de 84,3%, indicando que somente 15,7% das variações na temperatura não são explicadas pelas variáveis independentes X2 e X3. Os gráficos apresentados na Figura 5 demonstram que os resíduos seguem distribuição

aproximadamente Normal, dados sob controle e sem pontos extremos, e distribuição aleatória dos valores em torno do modelo de regressão, comprovando o ajuste do modelo proposto para predição de Y2.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos no experimento para otimização do sistema. Visando a maximização do ganho em propeno, dentro dos limites de variação dos fatores X1, X2, X3 e X4 estudados, recomenda-se utilizar maiores valores possíveis de MAPD na saída de cada um dos três estágios do sistema, além de buscar a minimização do reciclo. Através do modelo de regressão calculado, o ajuste ótimo das variáveis independentes atinge um ganho em propeno de 2,25%, frente ao limite inferior proposto em 2%. O comportamento das variáveis estudadas pode ser visualizado na Figura 6, onde as variáveis X1 e X2 são apresentadas variando nos intervalos estudados, enquanto X3 e X4 foram fixadas no limite superior utilizado no experimento, uma vez que esses ajustem conduzem à otimização do sistema.

Tabela 6 – Resultados da otimização

| Variáveis Independentes | Valor para Otimização | Variáveis Dependentes | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|---------|
| | | Y1 | Y2 | Y3 |
| X1 | -1 | 2,25 % molar | 64,35 °C | 550 PPM |
| X2 | 1 | | | |
| X3 | 1 | | | |
| X4 | 1 | | | |

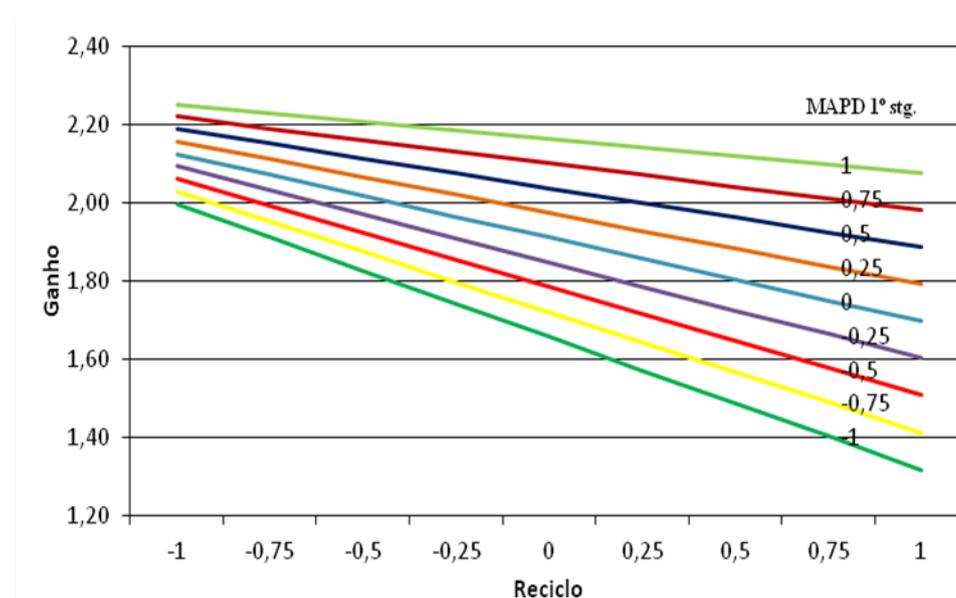


Figura 6 – Efeito de X1 e X2 sobre Y1, considerando X3=1 e X4=1

A temperatura do segundo estágio não demonstrou impactos no ponto ótimo calculado para otimização de Y1, conforme pode ser visualizado na Figura 7. A temperatura apresenta

restrições em situações onde os fatores controláveis X2 e X3 não estão ajustados em seus pontos ótimos.

Conforme citado anteriormente, a variável de resposta concentração de MAPD na saída do terceiro estágio é simultaneamente um fator controlável (X4) e uma resposta de interesse (Y3). Optou-se por estudar esta variável como fator controlável, estudando o ajuste ótimo em função de Y1, por consequência buscando maximizar o ganho em propeno. Conforme abordado na literatura (FOGLER, 2009), foi possível comprovar que a conversão de MAPD é inversamente proporcional ao ganho em propeno, ou seja, a menor conversão deste contaminante proporciona maior ganho no composto de interesse (propeno). Os resultados experimentais, bem como a equação de regressão linear para Y1, demonstraram que o ponto ótimo de operação para X4 é o limite superior de especificação, representando desta forma maior ganho em propeno. A equação de regressão linear para Y2 não mostrou impacto significativo de X4.

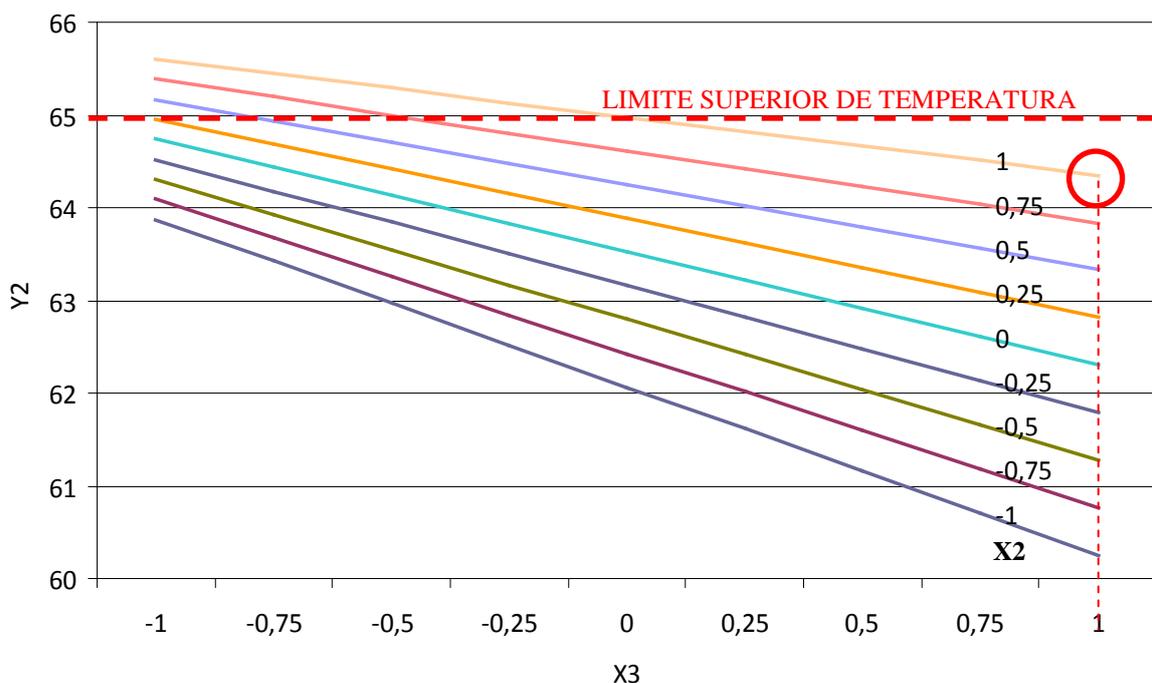


Figura 7 – Efeito de X2 e X3 sobre Y2

5. Conclusões

O setor petroquímico tem sua competitividade baseada nas economias de escala e de escopo, em vista da produção quase exclusiva de *commodities*. Dentro deste contexto, o emprego de ferramentas estatísticas voltadas à otimização do processo é um aliado importante na busca pela vantagem competitiva, através de redução de perdas e aumento de produtividade. A metodologia de Projeto de Experimentos é uma ferramenta que pode ser

amplamente utilizada em empresas químicas com processos contínuos, visando otimização dos processos e desenvolvimento de conhecimento acerca dos sistemas estudados. As vantagens dessa metodologia incluem os baixos custos envolvidos na aplicação do experimento e a confiança obtida nas conclusões. O principal objetivo deste artigo era a otimização do processo de hidrogenação catalítica para especificação da corrente de propeno quanto a presença de dois contaminantes, denotados conjuntamente de MAPD. Para tanto, utilizou-se a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) a partir de um projeto fatorial 2^k .

Para atingir o objetivo proposto, um grupo de especialistas foi reunido e identificou quatro parâmetros de processo relevantes ao experimento, ou seja, com maior impacto sobre as variáveis de resposta e menor custo de atuação. Além da VR ganho em propeno, foi definida como segunda VR a temperatura, devido ao caráter exotérmico das reações. Os intervalos de variação das variáveis de resposta foram definidos em acordo com o engenheiro de produção. Os dados foram coletados com o auxílio de analisadores em linha, já existentes no sistema em estudo, sendo adotada a metodologia de superfície de respostas para a análise estatística dos resultados. A análise de variância foi realizada com auxílio do software Minitab. Através da análise de regressão, o efeito dos fatores controláveis e suas possíveis interações foram quantificados, permitindo a construção de modelos que representam o comportamento das variáveis de resposta. Cabe ressaltar que o artigo apresentou a matriz experimental com os níveis codificados devido a política de informação da empresa, que restringe a publicação dos dados obtidos.

Foi aplicado um experimento fatorial 2^k , com quatro fatores independentes. O experimento foi realizado em dois blocos, com dois pontos centrais e ordem aleatória dos experimentos, o que se mostrou eficiente para reduzir efeitos dos fatores de ruído e variáveis não controladas. A equação de regressão encontrada permitiu otimizar a variável de resposta Y1, atingindo um ganho de 2,25% em propeno no sistema em estudo. Além disto, a modelagem também permitiu a redução nas perdas do processo relacionadas ao reciclo existente no subsistema em estudo. Com foco na segurança do processo, a variável de resposta Y2 foi estudada. Duas variáveis independentes tiveram efeito significativo na VR temperatura, sendo que o ponto ótimo modelado para Y1 não apresentou níveis de temperatura acima do definido como limite superior. A variável de resposta Y3 foi analisada como fator controlável X4, buscando seu ajuste ótimo em função da maximização de Y1. O ensaio comprovou que a menor conversão dos contaminantes MAPD proporciona maior ganho no composto de interesse (propeno). O ajuste ótimo de X4 é equivalente ao limite

superior de especificação do processo. O experimento mostrou que é possível maximizar o ganho em propeno dentro das condições de segurança exigidas pela empresa.

Referências bibliográficas

ANDRADE, J. E. P.; PAN, S. S. K.; ZAPORSKI, J.; MELO, K. C. A. A Indústria Petroquímica. Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES Setorial, 1995.

BASTOS, V. D. Desafios da petroquímica brasileira no cenário mundial. Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, 2009.

BIGNETTI, L. P.; KUPSINSKÜ, E. L. O desenvolvimento das empresas petroquímicas e suas estratégias de produção e inovação: o caso do pólo petroquímico do Rio Grande do Sul. RDE - Revista de Desenvolvimento Econômico, Salvador, n. 16, p. 72-82, dez/2007.

BISGAARD, S.; KULAHCI, M. Studying Input-Output Relationships, Part I. Quality Engineering, v. 18, p. 273-281, 2006.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Área de Pesquisas Econômicas. Perspectiva de investimentos na indústria 2011-2014. Visão do Desenvolvimento, n. 91, 2011. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Industria/201102_91.html>. Acessado em 11/06/2011.

CATEN, C. S.; RIBEIRO, J. L. D. Etapas na Otimização Experimental de Produtos e Processos: Discussão e Estudo de Caso. Produção, Belo Horizonte, v. 6, n. 1, p. 45-64, jul/1996.

CORNELL, J. A. How to apply response surface methodology. The ASQC basic references in quality control: statistical techniques, v. 8, 1990.

COSTA, N.; PEREIRA, Z. L. Decision-Making in the Analysis of Unreplicated Factorial Designs. Quality Engineering, v. 19, p. 215-225, 2007.

FAJARDO, J. C.; GODÍNEZ, C.; CABANES, A. L.; VÍLLORA, G. Kinetic analysis of rate data for propylene and methyl acetylene hydrogenation. Chemical Engineering and Processing, v. 35, p. 203-211, 1996.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GHASSABZADEH, H.; DARIAN, J. T.; ZAHERI, P. Experimental study and kinetic modeling of kerosene thermal cracking. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 85, p. 221-232, 2009.

GODÍNEZ, C.; CABANES, A. L. ; VÍLLORA, G. Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C₂ – C₃ mixture. Chemical Engineering and Processing, v. 34, p. 459-468, 1995.

GOMES, G.; DVORSAK, P; HEIL,T.. Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, 2005.

GOSWAMI, D.; SEN, R.; BASU, J. K.; DE, S.. Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology. Bioresource Technology, v. 100, p. 4067–4073, 2009.

GUNST, R. F.; MASON, R. L.. How to construct fractional factorial experiments. The ASQC basic references in quality control: statistical techniques, v. 14, 1991.

HARDWICK, D.. Use of X–Y plots and simple DOE approach to optimize settings on automated test equipment. Quality Engineering, v. 16, p. 289-295, 2004.

KEYVANLOO, K.; TOWFIGHI, J.; SADRAMELI, S. M.; MOHAMADALIZADEH, A.. Investigating the effect of key factors, their interactions and optimization of naphtha steam cracking by statistical design of experiments. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 87, p. 224-230, 2010.

KOWALSKI, S. M.; PARKER, P. A.; VINING, G. G.. Tutorial: Industrial Split-Split Experiments. Quality Engineering, v. 19, p 1-15, 2007.

LEITNAKER, M. G.; COOPER, A.. Using statistical thinking and designed experiments to understand process operation. Quality Engineering, v. 17, p. 279-289, 2005.

LIN, T.; CHANANDA, B.. Quality improvement of an injection-molded product using design of experiments: a case of study. Quality Engineering, v. 16, p. 99-104, 2003.

MARIANO, A. D.; COSTA, C. B. B.; ANGELIS, D. F.; MAUGERI F^o, F.; ATALA, D. I. P.; MACIEL, N. R. W.; MACIEL F^o, R.. Optimization of a continuous flash fermentation for butanol production using the response surface methodology. Chemical Engineering Research and Design, v. 88, p. 562-571, 2010.

MILANI, A. S.; WANG, H.; FREY, D. D.; ABEYARATNE, R. C.. Evaluating three DoE methodologies: optimization of a composite laminate under fabrication error. Quality Engineering, v. 21, p. 96-110, 2009.

MONTGOMERY, D. C.. Design and analysis of experiments. 7 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

PEREIRA, R. A.; ALVES, T. B.; FURTADO, L. R.; ANTUNES, A. M. S.; SÁ, L. G.. Tendências Tecnológicas e Mercadológicas dos principais produtos petroquímicos básicos: eteno e propeno. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás: Campinas, 2007.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S.. Custos da qualidade e da manufatura: um estudo de caso na indústria química. Revista Gestão & Produção, v. 3, n. 3, p. 274-290, dez/1996.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S.. Projeto de Experimentos. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Apostila do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, 2011.

SEBEN, L. L.; HOPPE, D. A. Projeto de experimentos para extração de celulose através do polpamento alcalino da casca de arroz e otimização das variáveis: absorção de água e número kappa. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção: São Carlos, 2010.

SILVA, H. A.; SILVA, M. B. Aplicação de um projeto de experimentos (DOE) na soldagem de tubos de zircaloy-4. Revista Eletrônica Produção & Engenharia, v.1, n.1, p 41-52, set/dez 2008.

SLACK, N.; CHAMBERS, S.; HARLAND, C.; HARRISON, A.; JOHNSTON, R. Administração da Produção. São Paulo: Atlas, 2009.

TANG, M.; LI, J.; CHAN, L. Y. ; LIN, D. Application of uniform design in the formation of cement mixtures. Quality Engineering, v. 16, p. 461-474, 2004.

TEIXEIRA, M.; MADEIRA, L. M.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. Improving propyne removal from propylene streams using a catalytic membrane reactor – a theoretical study. Journal of Membrane Science, v. 375, p. 124-133, 2011.

VANHATALO, E.; BERGQUIST, B. Special considerations when planning experiments in a continuous process. Quality Engineering, v. 19, p. 155-169, 2007.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. Industrial Crops and Products, v. 8, p. 29-35, 1998.

VILES, E.; TANCO, M.; ILZARBE, L.; ALVAREZ, M. J. Planning experiments, the first real task in reaching a goal. Quality Engineering, v. 21, p. 44-51, 2009.

YAHIAOUI, I.; BENISSAD, F. A. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arabian Journal of Chemistry, v. 3, p. 187-190, 2003.

YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; MATARAM, A.; KASSIM, M. A. Effects of process conditions in submerged ultra filtration for refinery wastewater treatment: optimization of operating process by response surface methodology. Desalination, v. 287, p. 350-361, 2012.

ZIEGLER, S.; THEIS, J.; FRITSCH, D. Palladium modified porous polymeric membranes and their performance in selective hydrogenation of propyne. Journal of membrane science, v. 187, p. 71-84, 2001.