

Ana Paula Meneguelo

**Contribuições à análise e modelagem
de operações transientes de colunas de
destilação.**

Florianópolis, julho de 2007

Ana Paula Meneguelo

Contribuições à análise e modelagem de operações transientes de colunas de destilação.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Nestor Roqueiro
Ricardo A.F. Machado
Roberta Chasse Vieira

Florianópolis, julho de 2007.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina.

Contou com o apoio financeiro do programa: **PRH-ANP/MCT N° 34** entitulado: *Formação de Engenheiros nas Áreas de Automação, Controle e Instrumentação para Indústria de Petróleo de Gás.*



Programa de Recursos Humanos



Para Luiza e Daniel por todo amor.

Agradecimentos

A elaboração deste documento de tese exigiu um formalismo acentuado, principalmente a um engenheiro químico. Durante a redação foi necessário coibir toda e qualquer possibilidade literária para que o texto ficasse o mais claro possível.

Entretanto, esta página inicial é reservada para que o autor possa expressar os sentimentos experimentados durante os longos anos de trabalho e agradecer a possibilidade de conviver com tantas pessoas.

Quero expressar a minha mais sincera gratidão aos meus orientadores. Ao Prof. Ricardo pela oportunidade, confiança e paciência para resolver problemas burocráticos, ao Prof. Nestor pela sempre disponibilidade. Agradeço em especial a Roberta pela orientação firme, segura e clara.

Agradeço aos membros da banca pelas correções e sugestões importantes para finalização do trabalho.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pelos momentos de descontração e concentração. Agradeço a todos os demais colegas, professores e funcionários da ENQ/UFSC com quem tive a satisfação de conviver neste tempo, os da velha e da nova geração.

Agradeço à amiga Cintia Marangoni pela ajuda ao longo da tese e pela amizade sincera. Agradeço pela preocupação e por acompanhar sempre próxima os momentos difíceis destes anos todos.

Agradeço à amiga Audrei, por seu incentivo, pelos momentos de estudo, aqueles tão difíceis e infinitos, e pela amizade sincera e firme.

Agradeço a Ledir pelo companherismo, pela sensatez e amizade. Obrigada pelos favores e palavras de animo. A amiga Eliana pelos anos de convívio e amizade.

Agradeço ao CLAUMANN pela valiosa e abnegada ajuda na utilização da rede neural.

Agradeço aos meus irmãos, Marcelo Meneguelo e Adriana Meneguelo, pelo apoio, carinho, amor fraterno e dedicação.

Agradeço aos meus pais Luiz Meneguelo e Clarice da Luz Meneguelo pelo amor incondicional, por terem sabido compreender o valor da educação e por terem feito de suas vidas a realização de seus filhos.

Agradeço ao meu esposo, Daniel, por tudo o que tem feito por mim nesses anos todos, pelo amor sem precedentes, pela abnegação e sacrifício para suportar

minha ausência nos momentos cruciais da tese, pela paciência e compreensão com minhas dificuldades.

Meu agradecimento a Luiza que tão pequena ainda não tem a consciência das obrigações da vida, mas com certeza sabe reconhecer a importância das coisas simples. Obrigada pela renovação e pela força.

Agradeço a Deus por tudo e por todos, pela jornada de evolução espiritual que exigiu muito mais do que o convencional. Exigiu o Amor Divino que existe em cada um de nós e que tão poucas vezes nos lembramos.

“Não sei como o mundo me vê, mas eu me sinto como um garotinho, brincando na praia, contente em achar aqui e ali uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita, tendo sempre diante de mim, ainda por descobrir, o grande oceano da verdade.”

Isaac Newton

Resumo

A modelagem dinâmica é hoje uma ferramenta importante na análise de processos. De posse de um modelo dinâmico é possível determinar e avaliar o comportamento de determinadas variáveis de interesse. O modelo disponibiliza tanto variáveis internas do processo, que dificilmente seriam medidas, como variáveis facilmente mensuráveis. É também possível realizar perturbações que dificilmente seriam realizadas em uma unidade industrial ou piloto, tanto devido a fatores econômicos como de segurança. A partida de colunas de destilação é uma das operações mais difíceis na indústria química. O procedimento de partida, devido ao seu elevado período de tempo, possui tanto problemas de produtos fora de especificação quanto elevado gasto de energia. De posse de um modelo dinâmico diferentes condições e ações podem ser testadas e o procedimento pode ser otimizado. Entretanto, os modelos de colunas de destilação são representados por um sistema de equações algébrico-diferenciais de índice superior, e são escritos de forma a serem resolvidos sequencialmente. Este trabalho de tese implementa um modelo dinâmico de uma coluna de destilação para representar sua partida e operação. São analisados os resultados do estado estacionário, da dinâmica do processo quando submetido a perturbações e os perfis obtidos no procedimento de partida. O trabalho também apresenta uma forma diferenciada de escrever o modelo, forma simultânea e, utiliza um pacote de integração (PSIDE), até então não empregado em colunas de destilação. Este resolve o sistema de equações sem redução de índice. Como um trabalho complementar, foi proposta a utilização de uma rede neural wavelet para ser utilizada como sensor por software. A proposta baseia-se no fato de que em problemas de grande porte pode não ser viável utilizar um modelo fenomenológico. Comuns são os problemas de inicializar todas as variáveis desejadas pois, pode não haver disponibilidade destes valores e o tempo de resolução do modelo pode ser elevado devido ao grande conjunto de equações algébrico-diferenciais. A rede neural, uma vez bem treinada, é capaz de fornecer os resultados sem os problemas citados acima.

Palavras-Chave: Coluna de destilação, partida de coluna de destilação, simulação dinâmica, equações algébrico-diferenciais, resolução simultânea, sensor por software.

Abstract

Currently, dynamic systems' modeling is an important process analysis tool. With a dynamic model, it is possible to evaluate process variables behavior. The model makes available internal process variables (difficult to be measured) as long as easy obtained variables. It is possible input disturbances at the inlets which it is not easy in industrial or pilot plants due to costs and security issues. The distillation columns startup is one of the most difficult operations in the chemical process industry. The startup procedure, with its long requested dynamics time, presents as much products specification problems as high energy demanding. With a dynamic model a wide range of conditions and action can be tested and optimized. Nevertheless, distillation model constitute in an algebraic-differential set of equations of superior index, and it written to be solved sequentially. This work implements a distillation column dynamic model in order to preview startup and operation. Process dynamics and steady state profiles are analyzed when the column is submitted to disturbances. Furthermore, the work presents an alternative way to write the set of equations in order to solve the system with a coupled solver (PSIDE), unseen in distillation applications. This solver does not reduce the equation set index. As a complimentary work, it is proposed an employment of a wavelet neural network to be used as a soft sensor. The purpose is based on the fact that huge problems can not be solved by phenomenological model in feasible times. Initiate all variables is a usual problem since data availability is not always guaranteed and solution time can too high due to the number of equation to be solved. The neural network, once well trained, is capable to supply results without problem cited above.

Keywords: distillation column; startup of distillation column, dynamic simulation, algebraic-differential equations, simultaneous resolution, soft-sensor.

Lista de Abreviaturas e Siglas

API	forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Associação Americana para Ensaios e Materiais.
BDF	<i>backward differentiation formula</i>
DDR	reconciliação dinâmica de dados
EAD/DAE	equação algébrico-diferencial.
EDO/ODE	equação diferencial ordinária.
EKF	filtro de Kalman estendido
ELO	observador estendido de Luenberger
EM	erro máximo
EMQ	erro médio quadrático
EQ	modelo de equilíbrio
ETBE	etil terc-butil-éter
FT	transformada de Fourier
LM	Levenberg-Marquardt
LWR ou <i>loess</i>	regressão localmente ponderada
MESH	equações de balanço de <u>M</u> assa, relações de <u>E</u> quilíbrio, <u>S</u> omatórios de frações molares e balanços entálpicos de energia - <u>H</u>
MV	variável manipulada
NC	número de componentes
NEQ	modelo de não equilíbrio
NP	número de pratos
OLS	<i>Ordinary Least Square</i>
PCA	análise de componente principal
PFD	nome dado a janela do HYSYS®
PLS	mínimo quadrado parcial
PR	equação de estado cúbica de Peng-Robinson

R	coeficiente de correlação
RBFN	redes com funções de base radial.
reg	regularização
RKS	equação de estado cúbica de Redlich-Kwong-Soave
SDBP	<i>steepest descendent back propagation</i>
sps	sensor por software.
SVD	decomposição por valores singulares
TWC	transforma de wavelet contínua
TWD	transformada de wavelet discreta

Lista de Símbolos

a	parâmetro escala
A_c	área da seção transversal da coluna [m^2]
B	fluxo molar de produto de base [mol/s]
b	parâmetro deslocamento – parâmetro de translação
C_p	capacidade calorífica [J/mol]
D	fluxo molar de produto de topo – Destilado [mol/s]
F	vazão molar de alimentação [mol/s]
H	entalpia molar [J/mol]
h_s	altura do líquido acima do vertedouro [m]
h_w	altura do vertedouro [m]
$k_{i,j}$	parâmetro de iteração binária
K	coeficiente de equilíbrio
L	vazão molar de líquido [mol/s]
L_w	comprimento do vertedouro [m]
M	<i>holdup</i> molar de líquido [mol]
P	pressão de operação [bar]
P_{base}	Pressão na base da coluna [bar]
P_c	pressão crítica
P^{sat}	pressão de saturação [bar]
P_{topo}	Pressão no topo da coluna [bar]
Q	transferência de calor do estágio para a vizinhança [J/s]
R	constante universal dos gases ideais
T	temperatura de operação [K]
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reduzida
V	vazão molar de vapor [mol/s]
V_m	volume molar da mistura [m^3/mol]
x	fração molar de líquido
y	fração molar de vapor
z	fração molar na alimentação
Z_{RA}	fator de compressibilidade de Rackett

Letras Gregas

- Ψ função básica denominada "wavelet mãe"
- ϕ função de escala
- γ coeficiente de atividade
- ν coeficiente estequiométrico
- ρ densidade molar [mol/m^3]
- φ coeficiente de fugacidade
- ω fator acêntrico
- Φ fração de volume

Subscritos

- 1 Estágio 1 – tanque de refluxo
- D destilado
- f referente à alimentação
- i componente
- j estágio j
- n Estágio n - refeedor
- Propriedade por mol

Sobrescritos

- L fase líquida
- V fase vapor
- IM Indica propriedade de mistura ideal
- Propriedade molar parcial

SUMÁRIO

Capítulo I: Introdução	1
1.1 – Partida de Colunas de Destilação	1
1.2 – Objetivos	3
1.3 – Justificativas e Motivação	4
1.4 – Proposta	6
Capítulo II: Partida de Coluna de Destilação	7
2.1 – Modelos para Partida	11
2.2 – Métodos	13
2.3 – Conclusões	17
Capítulo III: Sensores por Software	18
3.1- Revisão Bibliográfica	22
3.2 – Conclusões	37
Capítulo IV: Materiais e Métodos	38
4.1 – Software Comercial Hysys [®]	40
4.2 – Simulação Dinâmica Utilizando Hysys [®]	43
4.3 – Método de Resolução	45
4.4 – Modelo Matemático Proposto	48
4.4.1 – Modelo Termodinâmico	53
4.4.1.1 – Entalpia da Fase Líquida	54
4.4.1.2 – Entalpia da Fase Vapor	57
4.4.2 – Pressão de Saturação	59
4.4.3 – Densidade	59
4.5 – Análise de Sensibilidade	60
4.6 - Conclusões	62
4.7 – Redes <i>Wavelets</i>	63
4.8 – Famílias de <i>Wavelets</i> Contínuas	64
4.9 - Famílias de <i>Wavelets</i> Discretas	64
4.10 – Multiresolução	65

4.11 – A Rede Utilizada	68
4.11.1 – Parâmetros Livres da Rede	69
4.11.2 – Avaliação da Rede	71
4.11.3 – Procedimento de Treinamento e Validação	72
4.12 – Conclusões	75
Capítulo V: Resultados e Discussão	77
<hr/>	
5.1 – Validação em Estado Estacionário	77
5.2 – Etapas para Implementação do Processo em HYSYS®	78
5.2.1 – Base da Simulação	78
5.2.2 – Caracterização da Carga	79
5.2.3 – Operações Unitárias Envolvidas no Processo	80
5.3 – Resultados da Validação para Alcanos	82
5.4 – Resultados da Validação para Etanol e Água	88
5.5 – Resultados da Validação para Etanol e Água Utilizando dados de Planta Piloto	91
5.6 – Conclusões da Validação do Modelo em Estado Estacionário	94
5.7 – Análise de Sensibilidade	95
5.8 – Transientes da Partida da Coluna	100
5.9 – Análise Qualitativa do Modelo Transiente	106
5.10 – Conclusões da Validação do Transiente	111
5.11 – Aplicação de Rede Neural Wavelet como sensor por software	112
5.11.1 – Geração de Dados Pseudo-Experimentais	113
5.11.1.1 – Frequência de Amostragem	114
5.11.2 – Treinamento da Rede Neural	116
5.11.3 – Avaliação dos Parâmetros Livres da Rede Neural	118
5.11.4 – Previsão para Fração Molar de Topo e Base da Coluna	123
5.11.5 – Previsão da Fração Molar de Topo	126
5.11.6 – Previsão da Fração Molar da Base	130
5.12 – Conclusões	133
Capítulo VI: Conclusões e Sugestões	135
<hr/>	
Capítulo VII: Referências	139
<hr/>	

Apêndices	151
Apêndice 1: Modelo com Redução de Índice	152
Apêndice 2: Equações de Estado Cúbicas	156
Apêndice 3: Propriedades	158

Capítulo I

Introdução

"Começar já é metade de toda a ação."

Provérbio Grego

O principal objetivo deste trabalho é analisar e estudar um procedimento de partida de uma coluna de destilação. Para esta finalidade, um modelo fenomenológico foi implementado em linguagem de programação Fortran e, um pacote numérico inovador foi utilizado para resolução do modelo formado por equações algébrico-diferenciais de índice superior. Foi ainda proposto a utilização de uma rede neural wavelet como sensor por software. Desta forma, neste capítulo o objetivo geral será apresentado e os objetivos específicos descritos. Toda motivação do trabalho e o mérito a ele atribuído serão apresentados.

1.1 Partida de Colunas de Destilação

A destilação é uma importante técnica de separação utilizada na indústria de processos em todo o mundo. Segundo JESUS (2003) na maioria das indústrias de transformação 80% do custo operacional energético é devido a esta operação unitária. Em outros casos ela é que impede o aumento da produção.

Típicas são as situações de partida e parada do processo, nas quais a planta opera muito longe das condições desejadas de produção. A natureza de transição de fases, o elevado tempo morto e as grandes interações entre as variáveis fazem com que um procedimento de partida seja uma operação difícil para indústria química. Segundo WOZNY e LI (2004) este procedimento em escala industrial pode levar cerca de 12 horas. De forma geral, pode-se dizer que o procedimento de partida consiste em uma operação lenta e dispendiosa. Uma vez que durante este procedimento a planta é improdutiva, análises do transiente que visem minimizar este período são desejáveis. A modelagem dinâmica é capaz de fornecer informações, tanto de variáveis internas do processo como variáveis controladas, possibilitando uma maior compreensão dos fenômenos físicos. Entretanto, em

modelos dinâmicos de colunas de destilação uma série de manipulações e considerações que os tornam, não complexos de serem implementados mas, pouco flexíveis são intensamente realizadas. Dentre as manipulações empregadas na literatura pode-se citar a re-escrita das equações de forma a reduzir o índice do sistema (FUENTE e TLACUAHUAC, 2007). Dentre as considerações mais comuns está a consideração de holdup constante nos pratos, como o realizado no modelo apresentado em LUYBEN (1989), ainda amplamente utilizado na literatura.

Mais crítica é a situação quando não estão disponíveis para controle os valores das variáveis de interesse. Um caso típico é a medida das composições das correntes em uma coluna de destilação. Normalmente, esses valores são obtidos por analisadores, sejam em linha ou não, sendo que os resultados destas análises podem levar cerca de 15 a 30 minutos. Uma solução para este problema é utilizar analisadores virtuais também conhecidos como sensores por software.

Os sensores por software são ferramentas matemáticas capazes de obterem por meio de medidas de uma variável, como temperatura ou pressão, uma variável dificilmente mensurável, como composição. Este trabalho traz, como objetivo principal, o desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico dinâmico para simulação de um procedimento de partida de uma coluna de destilação e, como um trabalho extra, o emprego de um sensor por software para previsão de composição de topo e fundo durante a partida.

Este documento está dividido em 6 capítulos. No Capítulo II é apresentado uma revisão bibliográfica sobre colunas de destilação e partida dessas unidades. No Capítulo III uma revisão bibliográfica sobre sensores por software em colunas de destilação, assim como sua utilização na engenharia química. O Capítulo IV descreve todos os métodos utilizados para conclusão do trabalho. Os resultados, a discussão e as conclusões são encontradas no Capítulo V e, no Capítulo VI estão as conclusões gerais do trabalho e algumas sugestões.

Inclui-se, também, o apêndice 1, com a representação do modelo matemático quando manipulações são realizadas com a finalidade de reduzir o índice do sistema, o apêndice 2 apresenta as equações de estado cúbicas que foram implementadas e, o apêndice 3 mostra os valores das propriedades de cada componente utilizado no trabalho.

1.2 Objetivos

Conhecendo-se as características de um procedimento de partida, ou seja, operação lenta e dispendiosa, o principal objetivo deste trabalho é propor um modelo dinâmico capaz de captar o transiente da operação e, desta forma, se caracterizar como uma ferramenta auxiliar no estudo dos perfis obtidos durante a operação e partida. O modelo proposto é um modelo de equilíbrio, representado pelas equações conhecidas como MESH, com condições iniciais pertinentes a uma partida de coluna de destilação. Este modelo foi selecionado por ser de simples implementação matemática e, segundo a literatura, fornecer resultados consistentes. As equações do modelo são resolvidas simultaneamente por um integrador para equações algébrico-diferenciais de índice superior, forma e método ainda não empregados para um modelo de coluna de destilação. O sucesso das simulações mostrou-se um fator relevante para os estudos de simulações dinâmicas de colunas de destilação, uma vez que tratá-se de um sistema altamente não-linear e acoplado.

De posse do modelo desenvolvido, foi proposta a utilização de uma rede neural wavelet como sensor por software. Para esta finalidade, o modelo fenomenológico foi utilizado para gerar dados pseudo-experimentais para a rede neural. Pode-se considerar que a rede é um modelo do modelo.

O objetivo desta proposta é principalmente devido ao fato de que, muitas vezes, na prática, utilizar um modelo fenomenológico poder ser mais complicado do que usar uma rede neural uma vez que um modelo fenomenológico compreende:

1. um conjunto grande de equações algébrico-diferenciais;
2. um integrador robusto e rápido em relação ao tempo que o controle tem para atuar (rapidez e robustez são, na maioria das situações, antagônicas);
3. necessidade de condições iniciais consistentes (se poderia iniciar com as condições reais de uma coluna, porém essa situação pode não ser resolvida pelo modelo fenomenológico e nem todas as variáveis necessárias podem estar disponíveis);

Mesmo assim, nem sempre é possível se obter resultados.

A rede neural, uma vez bem treinada, fornece os resultados sem os problemas citados acima.

Para obtenção do objetivo geral, desenvolvimento de um modelo para partida de uma coluna de destilação, alguns objetivos específicos foram alcançados, sendo eles:

- 1) implementação de um modelo matemático dinâmico para partida da unidade,
- 2) adequação do modelo para resolução simultânea do sistema de equações utilizando integrador adequado,
- 3) seleção e avaliação do desempenho do integrador para sistemas algébrico-diferenciais de índice superior,
- 4) validação do estado estacionário do modelo fenomenológico utilizando como dados pseudo-experimentais os oriundos de um simulador comercial, HYSYS[®] , para um sistema binário ideal,
- 5) validação do estado estacionário com dados experimentais oriundos de uma unidade piloto produtora de etanol e água,
- 6) avaliação física da dinâmica do processo,
- 7) avaliação física dos resultados obtidos pelo modelo fenomenológico para a partida da unidade,
- 8) seleção da melhor ferramenta disponível para utilização como sensor por software,
- 9) busca da configuração mais simples do sensor por software e,
- 10) finalmente seleção da melhor opção.

Obteve-se, cumprindo as etapas acima, um modelo fenomenológico robusto, capaz de ser utilizado como planta do processo de destilação para as condições testadas no trabalho, mostrando-se promissor para ser avaliado com novas misturas e configurações geométricas de coluna. Encontrou-se também uma estrutura simples e com potencial para estudos futuros de ser efetivamente utilizada como um sensor por software.

1.3 Justificativas e Motivação

Conforme já mencionado nos objetivos do trabalho, o procedimento de partida de uma coluna de destilação é uma operação lenta e dispendiosa. Os modelos matemáticos são poderosas ferramentas para análise de processos. Estes podem disponibilizar informações de variáveis internas, possibilitando assim, um maior conhecimento dos fenômenos envolvidos.

O processo de destilação é altamente não-linear e as variáveis acopladas, o que torna a resolução do modelo difícil de ser solucionada. Aumentando a problemática, o modelo matemático representativo do processo consiste de um

conjunto de equações algébrico-diferenciais de índice superior. Devido a junção das dificuldades apresentadas acima, os trabalhos de modelagem dinâmica do processo de destilação implicam na:

- 1) resolução sequencial do modelo,
- 2) redução do índice do sistema.

Este trabalho, além de não realizar a redução do índice do sistema de equações gerados resolve o sistema simultaneamente, contribuição inédita para modelagem de uma coluna de destilação. Para resolução do sistema emprega-se um integrador, até então, não utilizado para resolver as equações de um processo de destilação.

A principal justificativa e motivação para a forma de resolução e a utilização do integrador empregados está na simplificação da implementação do modelo. São evitadas manipulações matemáticas e possíveis perdas de significado físico de algumas variáveis, além de facilitar a inclusão de novas considerações ou modelos termodinâmicos.

A proposta de utilização de uma rede neural como sensor por software foi principalmente motivada pela impossibilidade, em muitos casos, da existência de um analisador em linha. Alguns dos motivos para esta falta podem ser:

- 1) não existir tecnologia disponível para medir uma determinada variável,
- 2) não existe tecnologia disponível para medir determinada variável em linha,
- 3) os medidores em linha existentes apresentam deficiências podendo ser:
 - a) técnicas,
 - b) falta de precisão,
 - c) baixa robustez.
- 4) os medidores podem apresentar problemas de ordem econômica, como:
 - a) alto custo de investimento,
 - b) alto custo de manutenção.

Pode-se ainda enfrentar a situação onde o problema é uma combinação de todas as causas anteriores. Além de que a utilização dos analisadores geram elevados custos de implantação, operação e manutenção. Em vista de todos os problemas e custos elevados, uma situação comum é a existência de analisadores apenas nas unidades de maior motivação econômica (SANTOS MORENO, 2004).

A utilização de sensores por software substituem a medição de variáveis que necessitariam de um analisador em linha ou não. Desta forma, um grande desafio é obter um modelo fenomenológico preciso do processo, uma vez que as medições

experimentais serão substituídas por dados gerados por simulação. Os sensores possibilitam o controle direto e constante da qualidade do produto ou corrente desejada, além de deslocar parte dos custos de implantação e manutenção de analisadores para engenharia.

A principal motivação da utilização de um sensor por software na partida de uma coluna de destilação é econômica. Além do longo período de tempo que o sistema leva para entrar em regime permanente durante a partida, e conseqüente elevado gasto de energia, produtos fora de especificação podem ser gerados. A implementação de um sensor por software pode substituir um analisador em linha, ou complementar as análises realizadas normalmente por analisadores de laboratório.

1.4 Proposta

Este trabalho implementa um modelo de equilíbrio de uma coluna de destilação para avaliar o comportamento do processo durante um procedimento de partida e conseqüente operação. O modelo foi montado de forma a ser resolvido seqüencialmente. Não foram realizadas manipulações matemáticas para redução de índice, e uma rotina de integração específica para resolução destes sistemas foi empregada. Um grande desafio na utilização desta rotina estava no fato de ainda não ter sido testada em nenhum processo com as características encontradas em um processo de destilação (alta não-linearidade e acoplamento entre as variáveis). Flexibilidade e resolução rápida e eficaz foram buscas no desenvolvimento e implementação do modelo.

O sensor por software, parte secundária porém, integrante do trabalho, foi proposto para prever as frações molares das correntes de interesse durante um procedimento de partida. A disponibilidade destas medidas podem ser enviadas a um sistema de controle preditivo antecipando assim ações para minimizar o tempo de transiente. Desta forma, não fez parte do objetivo desta tese desenvolver uma nova estrutura de sensor por software, pois um de seus maiores méritos é utilizar uma ferramenta disponível e ainda não utilizadas para a finalidade de partida de unidade.

Capítulo II

Partida de Colunas de Destilação

"Precisamos analisar o todo para depois, compreendermos as partes..." Aristóteles

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre partida de colunas de destilação. Serão apresentados alguns procedimentos de partida descritos na literatura, assim como a forma matemática utilizada por alguns autores para realizarem o procedimento de partida. Os métodos utilizados para a resolução dos modelos fenomenológicos dinâmicos desenvolvidos são também apresentados.

O procedimento de partida de uma coluna de destilação apresenta um longo período de complexo transiente devido a mudanças drásticas em muitas variáveis. Durante todo esse período considera-se a unidade improdutiva. A dinâmica do procedimento da partida de uma coluna de destilação foi estudada tanto teoricamente, experimentalmente como pela utilização da simulação dinâmica (RUIZ, CAMERON e GANI, 1988). Todos esses estudos mostraram que a operação de partida envolve transientes complexos nas variáveis hidráulicas e termodinâmicas, gerando um comportamento altamente não-linear. Alguns trabalhos são realizados com a finalidade de minimizar os efeitos de um procedimento de partida longo. Nestes, como em HAN e PARK (1997), busca-se minimizar o tempo da partida, e o consequente consumo de energia e quantidade de resíduos gerado.

Um estudo realizado por RUIZ, CAMERON e GANI em 1988 analisou as características de um transiente de partida de coluna de destilação. Os autores então dividiram o procedimento em três fases distintas: fase descontínua, fase semi-contínua e fase contínua.

- **fase descontínua**

É a fase inicial do procedimento de partida, onde os pratos estão gotejando e o aquecimento está em progresso. As bombas são ligadas e as vazões são iniciadas. O controle de nível, vazão e temperatura da alimentação começam a atuar. Esta é a fase que define o tempo de aquecimento.

- **fase semi-contínua**

Esta fase representa a parte mais importante da operação de partida, uma vez que é a que consome maior tempo. Durante esta fase, as variáveis hidráulicas

alcançam seus valores de estado estacionário e o refluxo passa de total para o valor desejado na operação. Porém, é uma fase bastante sensível onde diversas perturbações podem desestabilizar a operação da coluna, como por exemplo, mudanças na pressão do vapor do refeedor, temperatura da alimentação, composição e a razão de refluxo. Como as composições aproximam-se lentamente do valor desejado elas estão sensíveis a quaisquer perturbações. Esta transição altamente não linear requer um controle eficiente das variáveis do processo.

- **fase contínua**

Nesta última fase a coluna alcança a vizinhança do estado estacionário desejado, conseqüentemente o controle avançado pode operar.

Trabalhos experimentais que analisam a fase semi-contínua já foram realizados por muitos autores, como em BAROLO et al. (1994). Entretanto, simulações desta operação são extremamente difíceis devido a complexidade hidráulica. Durante os dois primeiros estágios da partida, a diferença de refluxo em cada prato e também a diferença da eficiência fazem com que haja incerteza no perfil de composição. Devido a estas dificuldades alguns autores, como MUJTABA e MACCHIETTO (1992) e SORENSEN e SKOGESTAD (1996b), propuseram procedimentos para simulação onde a coluna é considerada previamente aquecida, conhecido como *warm start-up*.

Dos procedimentos de partida da coluna um dos mais tradicionais é o citado por FOUST et al. (1982). Neste, carga é adicionada à coluna e vaporizada ao chegar no refeedor. O vapor gerado é condensado no topo e retorna à coluna pelo refluxo total. A coluna opera desta forma até que a composição do destilado se aproxime do valor desejado, quando então o refluxo passa ser o valor de operação e inicia-se a produção de destilado e produto de base. WANG et al. (2003) citam este procedimento e atentam para a grande demanda de tempo.

Tanto a estratégia de refluxo total utilizada por RUIZ, CAMERON e GANI (1988) como a estratégia de refluxo zero (KRUSE, FIEG e WOZNY, 1996) juntamente com elevadas taxas de aquecimento no refeedor têm sido utilizadas. A mudança entre refluxo total (ou zero) para o valor de refluxo definido para operação ocorre quando a diferença entre a temperatura atual do prato e a esperada para o estado estacionário chega a um mínimo.

ELGUE et al. (2004) mostra um procedimento gerencial da partida da coluna e o divide em quatro etapas:

- 1) identificar um evento envolvendo um novo passo, como evaporação, temperatura chegando ao ponto de bolha no revededor, por exemplo;
- 2) modificações no modelo matemático de acordo com evento que está ocorrendo;
- 3) fazer uma inicialização consistente e precisa do novo modelo matemático e,
- 4) solução do novo modelo.

Este procedimento requer testes para ocorrência de cada evento para solucionar cada passo, consumindo assim, elevado tempo. Na implementação do modelo simplificado, a seguinte seqüência de procedimentos para partida foi realizada:

- 1) calor é introduzido no revededor;
- 2) a temperatura do revededor chega ao ponto de bolha e inicia-se a produção de vapor;
- 3) o *holdup* do líquido chega ao valor desejado no prato (n-1) e começa a subir pela coluna, condensado no prato acima;
- 4) prato a prato o vapor chega ao topo da coluna, condensa e é iniciado o preenchimento do condensador;
- 5) com condensador cheio inicia-se o refluxo, que pode ser total ou não, e finalmente,
- 6) o prato do topo é completado, líquido começa a verter, preenchendo assim prato a prato toda a coluna.

WOZNY e LI (2004) utilizam um procedimento em três fases para partida de uma coluna fria, sendo;

- 1) aquecimento da coluna até a ascensão do vapor;
- 2) preenchimento dos pratos pelo refluxo e;
- 3) operação da coluna até atingir o estado estacionário desejado.

Já o procedimento utilizado por FABRO, ARRUDA e NEVES JR. (2005) é composto por mais etapas, que no trabalho são descritas por;

- 1) obter nível de 30% no revededor através da alimentação da coluna;
- 2) iniciar aquecimento do líquido presente no revededor iniciando também o aquecimento da coluna;
- 3) fazer purga da coluna pela abertura da válvula de vapor do topo;
- 4) continuar o aquecimento controlando a pressão da coluna. Nesta fase, o objetivo é obter um nível de 50% no revededor com uma concentração menor de 0,2% de de componente leve para iniciar a retirada de produto de base. Nesta

fase inicia-se o controle do refluxo, seguindo uma estratégia onde seu valor é de 80% da vazão que chega ao condensador;

5) estabilizar o controle do nível da base em 50%. Nesta fase a alimentação chega ao seu valor de estado estacionário. O aquecimento continua visando-se obter 98% de componente leve no condensador;

6) quando a concentração de destilado chegar a 98% do componente leve inicia-se sua retirada. Esta é a última fase onde a coluna chega às condições de estado estacionário, finalizando assim, o procedimento de partida adotado pelo autor.

Assim, quando o volume de líquido no refeedor e no condensador estão estabilizados, a coluna começa a operar em estado estacionário. Cada fase é acompanhada por um conjunto de controladores.

MARANGONI (2005), com a finalidade de estudar a minimização dos transientes em uma coluna de destilação piloto, propõe um procedimento de partida. Neste, a corrente de alimentação é introduzida na coluna continuamente de forma controlada. O procedimento é realizado com o sistema fechado, sendo a corrente de alimentação formada pelas correntes de topo e base. A partida inicia-se com a retirada de produto de base, mantendo-se o controle do nível na mesma. A mistura da alimentação desce a base da coluna onde é aquecida e vaporizada. O vapor é introduzido na coluna aquecendo-a prato a prato até atingir o condensador. Tem início, então, a etapa de refluxo total até a coluna atingir uma situação estável definida para operação. Estabilizada a coluna, inicia-se a produção de destilado, e o estado estacionário é determinado assim que a temperatura do acumulador e a composição do destilado não variarem com o tempo.

2.1 Modelos para Partida

FIEG e WOZNY (1993) realizaram estudos experimentais na partida de uma coluna de destilação, em escala de laboratório, com a finalidade de observar diferentes condições de operação para minimizar o tempo do transiente. Os autores citam que a simulação dinâmica pode ser uma técnica apropriada para preparação e planejamento dos experimentos. Com essa ferramenta é possível também minimizar o tempo do transiente. Os autores também mostram que o tempo do transiente em colunas com configuração invertida* é consideravelmente menor do que em colunas convencionais.

Em geral, informações estão disponíveis durante a construção de um modelo: princípios fundamentais e dados do processo. Entretanto, em muitas situações industriais, não se têm informações suficientes e necessárias para construção de um modelo. Desta forma, é possível unir todas as informações disponíveis e elaborar um modelo híbrido, combinando os princípios fundamentais com dados do processo. Em muitos casos a modelagem híbrida utiliza redes neurais como forma de complementar informações geradas por modelos baseado em modelagem fenomenológica, como em THOMPSON e KRAMER, (1994).

Em SAFAVI e ROMAGNOLI (1997), uma rede neural wavelet é utilizada para simplificar o modelo fenomenológico de uma coluna de destilação. Os resultados obtidos pelo modelo híbrido e por um modelo fenomenológico foram comparados mostrando que a utilização da rede neural não interferiu na qualidade dos resultados e gerou uma considerável simplificação na modelagem.

Em trabalho semelhante, SAFAVI, NOORAI, ROMAGNOLI (1999) utilizam uma rede neural wavelet para simplificar o modelo de uma coluna de destilação, implementando um modelo híbrido. Os resultados mostraram que o modelo híbrido simplifica consideravelmente o modelo fenomenológico preservando a exatidão e a disponibilidade de variáveis internas requeridas pelo modelo. A idéia do trabalho foi realizar uma otimização em linha.

PASCAL, BEN e BRIAN (2003) desenvolvem um modelo híbrido baseado em modelagem fenomenológica e lógica *fuzzy* para simular uma coluna de destilação batelada. O objetivo dos autores foi descrever todo o perfil da qualidade do produto durante toda produção, inclusive parte do procedimento de partida. Para essa finalidade os autores desenvolveram três diferentes modelos híbridos com diferentes

* Configuração invertida: consiste na retirada de produto de base e refluxo total.

níveis de conhecimentos prévios do processo. Os resultados mostraram que com um modelo relativamente simples e com a inclusão de informações do processo no modelo híbrido foi possível obter resultados satisfatórios para descrever a dinâmica do processo e parte da partida sem necessidade de descrever a dinâmica de partes internas da coluna.

WANG, WOZNY e WANG (2003) propõem um modelo matemático de não-equilíbrio nos pratos para descrever o procedimento de partida de uma coluna para mistura de metanol e água operando em regime batelada. Os autores observaram que com a utilização do modelo estratégias ótimas para partida da coluna puderam ser desenvolvidas.

MOURA (2003) utiliza uma rede neural com função de ativação wavelet para simplificar a modelagem fenomenológica de uma coluna de destilação. Os resultados mostraram que além de poder ser utilizada como um preditor a rede prevê informações sobre a relevância de cada variável do processo.

ELGUE et al. (2004) propõem a utilização de um modelo simples para simulação da partida "fria" de uma coluna batelada de metanol e água. Porém, neste trabalho os autores não utilizam a modelagem híbrida. São implementados dois modelos baseados na descrição prato a prato, leis de conservação, relações de equilíbrio e equações representativas da hidrodinâmica, chamados por modelo simples e modelo realístico.

A principal diferença entre estes modelos está no fato de que para o modelo realístico há a modelagem térmica e geométrica dos pratos. Nos resultados os autores notam que nem sempre o modelo mais rigoroso pode ser vantajoso para determinada finalidade, pois ambos obtiveram resultados satisfatórios. O modelo simples, entretanto, possui apenas um parâmetro ajustável e representou de forma rápida e confiável os resultados. O modelo realístico gerou resultados um pouco mais precisos, porém é um modelo que necessita de mais parâmetros, mais complexa implementação e mais lenta resolução.

WOZNY e LI (2004) também avaliam diferentes modelos para previsão dos perfis em um procedimento de partida. Neste trabalho o principal objetivo foi realizar uma otimização deste procedimento visando minimizar o tempo do transiente. São propostos três diferentes modelos, o primeiro considera *holdup* molar constante, o segundo é um modelo prato a prato composto por balanço dinâmico de energia, relações de equilíbrio líquido-vapor e relações hidráulicas no prato e, o terceiro é um modelo híbrido. Neste último o modelo é de não-equilíbrio onde considera-se

transferência de massa e energia. Assim como no trabalho de ELGUE et al. (2004) os autores avaliam a utilização de modelos mais complexos. Os resultados mostram que o modelo prato a prato quando comparado com o modelo de não-equilíbrio pode ser mais interessante para determinado estudo. Neste em especial, o modelo de não-equilíbrio aumentou muito a complexidade do problema de otimização, sendo então utilizado o modelo prato a prato.

2.2 Métodos

A literatura apresenta uma longa relação de trabalhos publicados referentes a modelagem dinâmica de colunas de destilação. A modelagem destes processos leva naturalmente a sistemas mistos de equações algébricas e equações diferenciais, os chamados sistemas de equações algébrico-diferenciais (EAD's). As equações diferenciais correspondem aos balanços diferenciais de massa e energia. As equações algébricas surgem das condições de contorno, equações constitutivas e das equações de somatório de frações molares. Entretanto, os primeiros modelos apresentavam fortes hipótese restritivas. Por exemplo, as vazões ao longo da coluna permanecerem constantes, isto é, não era realizado o cálculo de balanço de energia em cada prato. Este fato impedia que os modelos fossem utilizados para a análise do problema de controle da operação da coluna. Com o desenvolvimento dos recursos computacionais e dos métodos numéricos para a solução de equações diferenciais, estas restrições foram sendo diminuídas, até finalmente serem desenvolvidos métodos para resolução do sistema algébrico-diferencial.

LANGERHORST (2000) apresenta uma seqüência histórica do desenvolvimento dos modelos dinâmicos de coluna de destilação. O autor mostra que os primeiros trabalhos utilizavam transformada de Laplace, como em MARSHAL e PIGFORD (1947) e ROSE e WILLIAMS (1955). Em seguida, ROSENBROCK, em 1958, analisou cinco métodos de resolução das equações para o estudo do regime transiente em colunas de destilação. Todos os métodos, entre eles Laplace e método gráfico eram extremamente restritos e trabalhosos. Neste trabalho os autores analisam também o uso de computadores analógicos e digitais, porém com utilização

ainda muito insipiente. Em 1962, o mesmo autor desenvolveu um método utilizando Euler de 1ª e 2ª ordem.

HOWARD (1970) apresenta uma revisão da literatura até então publicada. A grande maioria dos trabalhos referem-se a misturas binárias, os sistemas multicomponentes são pouco citados, devido em parte à deficiência dos recursos computacionais disponíveis e raramente acompanhados de dados experimentais.

TYREUS et al. (1975) analisaram as dificuldades encontradas na integração das equações diferenciais oriundas de modelos matemáticos para uma coluna de destilação multicomponente. Os autores constataram que as equações de hidrodinâmica do prato não são necessariamente as causadoras de instabilidade, e que as dificuldades encontradas na integração do modelo provém da forte interação entre as equações diferenciais, principalmente, nas colunas com baixa volatilidade relativa e alta pureza.

No entanto, o modelo de uma coluna de destilação é composto por equações algébrico-diferenciais. Sistemas de EAD's apresentam dificuldades numéricas e analíticas que EDO's não possuem. Por volta de 1960, iniciou-se o estudo da teoria analítica dos sistemas de EAD's, e deve-se a C.W. Gear a primeira aplicação prática de um método numérico a sistemas onde há restrições algébricas.

Somente em 1982 com o trabalho de GALLUN e HOLLAND resolveu-se um modelo de coluna de destilação com o sistema algébrico-diferencial. Os autores utilizaram o método de integração multi-passo de Gear para solução simultânea de equações diferenciais e algébricas na simulação dinâmica de colunas. O estudo foi desenvolvido com o objetivo de minimizar os erros oriundos da aproximação da equação diferencial, que geralmente é feita na modelagem convencional.

HOLLAND e LIAPIS (1983) apresentam uma revisão das principais técnicas de integração das equações diferenciais da modelagem dinâmica para processos de separação, destacando principalmente o método Runge-Kutta semi-implícito e o método multi-passo de Gear.

No levantamento bibliográfico realizado por WOZNY e JEROMIN (1994) sobre a importância da modelagem dinâmica industrialmente, os autores mostram os avanços alcançados pela engenharia nos últimos 15 anos. A possibilidade de simular com certa precisão condições operacionais que são freqüentemente alteradas em função de mudanças nas condições de carga, alterações de especificação devido à exigências do mercado ou as novas legislações ambientais, são hoje possíveis devido

aos avanços tecnológicos. Como consequência dos avanços é possível hoje, por meio de simulação dinâmica, analisar vários fatores de um processo, como:

- seleção de sensores e atuadores;
- interfaceamento com a estrutura de controle;
- otimização do controle;
- segurança operacional;
- instalação de algoritmos de controle avançado;
- otimização de paradas e partidas;
- treinamento de operadores e,
- otimização em linha.

Atualmente, um dos argumentos mais fortes a favor do enfoque algébrico-diferencial é a comodidade para o pesquisador. Por ser mais próximo do sistema obtido após a etapa de modelagem matemática, o sistema de EAD's é mais simples e as variáveis têm significado físico. São evitadas manipulações algébricas no sistema: poupa-se tempo e evitam-se erros. No entanto, uma razão ainda mais forte para se utilizarem EAD's é a versatilidade do modelo formado: equações algébricas fundamentais – relacionadas à descrição de fenômenos básicos como relações de equilíbrio de fases, equações cinéticas e isotermas de equilíbrio – são facilmente incluídas e/ou modificadas sempre que necessário. Com isto, torna-se possível testar várias alternativas de modelagem sem que seja necessário reconstruir totalmente o modelo. Deve ser ressaltado também que informações fundamentais que poderiam ser perdidas na diferenciação das equações são preservadas (VIEIRA & BISCAIA, 2001).

O surgimento de códigos computacionais como o DASSL (PETZOLD, 1989) e o RADAU5 (HAIRER & WANNER, 1991) dentre outros, só veio reforçar a conveniência de tratar os sistemas algébrico-diferenciais diretamente, mantendo relações originais entre variáveis e efetuando menor manipulação algébrica antes da integração do sistema.

A resolução numérica destes sistemas foi intensamente estudada na década de 1980, mas ainda hoje não há um método numérico que se aplique a sistemas genéricos de EAD's. Todos os métodos (e por consequência os códigos) de integração restringem-se a sistemas com determinado índice ou estrutura, ou seja, a sistemas que apresentem certas características. O índice diferencial é o número mínimo de vezes que um subgrupo do sistema de EAD's (ou equações derivadas dele) precisa ser diferenciado, em relação a variável independente, t , até ser

transformado em um sistema de EDO's (BRENAN et al. 1989). A maioria dos sistemas em engenharia química pode ser formulado como um sistema de EAD's de índice 1 para os quais há métodos robustos e eficientes de integração disponíveis. No entanto, modelos de colunas de destilação são representados por EAD's de índice superior, que apenas podem ser resolvidos por métodos específicos.

A determinação de condições iniciais adequadas para dar partida à integração de sistemas de EAD's também pode ser uma tarefa árdua. Em geral, a especificação de condições iniciais consistentes é uma das etapas mais difíceis da implementação computacional de um modelo algébrico-diferencial.

LEE e DUDUKOVIC (1998) mostram em seu trabalho uma comparação de modelos de equilíbrio e não equilíbrio para coluna de destilação multicomponente reativa. Os autores utilizam para o cálculo dos coeficientes binários de transferência de massa e calor para fase líquida e vapor correlações empíricas. Como métodos de resolução os autores testaram o método de Newton-Raphson e o método continuação homotópica. O método de Newton falha quando as condições iniciais se distanciam muito da condição ideal, caso contrário o método converge em poucas iterações. O método de continuação homotópica apesar de necessitar de um tempo computacional elevado, converge para condições iniciais distantes do valor real.

RAMASWAMY e SARAF (2002) apresentam diferentes modelos com distintos graus de complexidade para representar em linha uma unidade de destilação de óleo cru. Os modelos, entretanto, representam apenas o estado estacionário da unidade. Para resolução das equações algébricas os autores utilizam o método tradicional de Newton.

Observa-se, entretanto, que embora novos pacotes para resolução de sistemas de EAD's, como o PSIDE, estão disponíveis não existem publicações os utilizando em colunas de destilação.

FUENTE e TLACUAHUAC (2007) fazem um modelo matemático para partida e operação de uma coluna de destilação reativa. Modelam uma torre de 27 pratos com múltiplas alimentações na qual ocorre a reação de síntese de 2-penteno a partir de 2-buteno e 3-hexeno. O modelo é representado, assim como em uma coluna de destilação convencional, de um sistema de equações formado pelos balanços de massa, energia, relações de equilíbrio e somatório das frações molares. O modelo consiste de um sistema de equações algébrico diferenciais (EAD's) de índice superior, no caso índice 2. Isso pode ser facilmente notado quando se observa que a variável algébrica, vazão molar de vapor, não aparece em nenhuma equação algébrica. Para

resolução do modelo os autores optaram por realizar um procedimento de redução de índice desenvolvido por CERVANTES e BIEGLER (1998), não utilizando métodos diretos para resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais de índice superior como é tratado neste trabalho de tese.

2.3 Conclusões

Baseando-se nos trabalhos citados, pode-se observar que não existe um procedimento padrão para partida de uma coluna de destilação. Entretanto, a maioria dos trabalhos segue uma determinada seqüência e modifica outras, segundo as características de cada sistema

Quando é analisada a modelagem deste procedimento, observa-se a crescente utilização de modelos híbridos, que podem ser compostos por redes neurais, lógica *fuzzy* ou algoritmos genéticos. Os modelos híbridos, muitas vezes, são preferidos por unirem características dos modelos fenomenológicos e dados retirados do processo. A modelagem rigorosa, ou seja, a consideração de não equilíbrio nos pratos, em muitos trabalhos apresentados, não gerou resultados significativamente melhores quando comparados com os gerados pelo modelo de equilíbrio, além de demandarem elevado tempo computacional. A dificuldade de implementação e a grande quantidade de parâmetros deve ser considerada no momento da escolha de um modelo.

Os métodos de resolução destes modelos fenomenológicos sofreram grande avanço nos últimos anos e ainda estão em expansão. Métodos novos para resolução de sistemas de EAD's estão sendo desenvolvidos e testados. Entretanto, na resolução do modelo de coluna de destilação continua sendo realizada a redução do índice do sistema. Não foram encontrados trabalhos utilizando o código PSIDE, capaz de resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais sem realizar a redução de índice.

Capítulo III

Sensores por Software

Infelizes os homens que têm todas as idéias claras. (Pasteur)

Este capítulo apresenta uma introdução, onde são descritos alguns problemas que podem levar a indisponibilidade de um sensor em linha no processo, e uma revisão bibliográfica de trabalhos que utilizam sensores por software com a finalidade principal de sanar as dificuldades encontradas pela falta do sensor em linha.

Os sensores são os olhos pelos quais o comportamento e a performance da planta podem ser observados. Entretanto, existe uma série de situações em que o sensor não está disponível. Esta indisponibilidade do sensor pode ser devida a falhas, retirada para manutenção ou mesmo inexistência de um sensor adequado. A falta pode ainda ser devido ao seu alto custo ou mesmo a inexistência deste instrumento para medição em linha. BORGES (2004) mostra uma relação entre os analisadores instalados em algumas unidades da COPENE (Figura 3.1) que estão em operação e fora de operação.

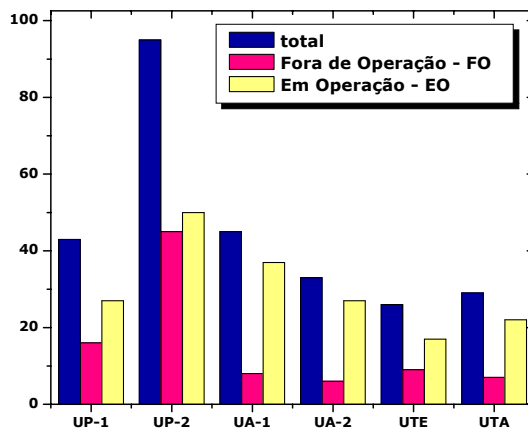


Figura 3.1 – Relação entre analisadores instalados em operação e fora de operação.

O autor ainda mostra as razões para os sistemas estarem fora de operação, e entre elas estão,

- 20 analisadores não estão em operação devido a um projeto inadequado;
- 18 por equipamento inadequado;

- c) 11 necessitam de recondicionamento;
- d) 4 devido ao alto custo de manutenção;
- e) 5 por sistema de amostragem inadequado;
- f) 11 são obsoletos;
- g) 11 possuem sistema inadequado;
- h) 6 por inatividade do sistema;
- i) 3 nunca entraram em operação e,
- j) 2 estavam em solicitação de operação.

Desta forma, o autor mostra que de 180 analisadores 91 estão fora de operação. A utilização de analisadores virtuais, ou sensores por software, poderiam suprir a não operação destes analisadores, contribuindo assim para as unidades operarem mais próximas quanto possível do ponto ótimo, uma vez que os valores das variáveis continuariam sendo enviados continuamente ao sistema de controle.

Os sensores por software podem prover uma solução conveniente para eliminar ou diminuir os problemas citados acima. Em geral, estes sensores (**sps** como serão chamados no texto) são sistemas que permitem a estimação de uma medida não disponível utilizando um modelo matemático que correlacione as variáveis medidas e as previstas. Assim, estas ferramentas são alternativas para se obter uma medida não disponível pelo *hardware* através de um *software*. Entretanto, a utilização de um sensor por software está sujeita a algumas complicações, dentre elas pode-se citar duas: a utilização de um modelo inadequado do processo, ou mesmo erro na modelagem ou, o sensor responsável pela medida da variável mensurável estar com defeito. Deve-se ainda ter uma atenção em outros aspectos quando se utiliza *sps*, podendo-se citar:

- i. performance do *loop* de controle quando um sensor é substituído por um *sps*,
- ii. performance da indicação do *sps* quando ocorrem mudanças bruscas na planta,
- iii. considerações complementares para assegurar a disponibilidade do *sps* em ambiente industrial.

Um sensor por software ou "*software sensor*" pode ser descrito de forma simplificada como uma associação entre um sensor (*hardware*) e um estimador, conforme se observa na Figura 3.2. O estimador é parte de um software o qual produz estimações em linha da variável a partir de medidas obtidas pelos sensores.

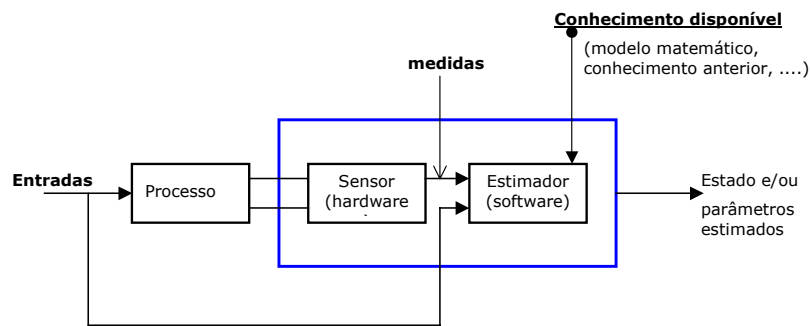


Figura 3.2 Esquema simplificado de um *soft-sensor*.

Normalmente, os sensores de composição utilizados na indústria para prever composições de correntes são utilizados *offline*. Entretanto, o tempo entre a retirada da amostra, análise e dado disponível para controle pode chegar a 30 minutos. Durante esse período o sistema poderá operar fora de especificação. Já os sensores de composição em linha possuem alto custo, tanto de obtenção como de manutenção, sendo muitas vezes inviáveis economicamente. COHN (2004) mostra toda a infraestrutura necessária para implantação de um analisador em linha. O autor mostra uma casa de um analisador em uma refinaria, assim como dois interiores. É possível perceber a necessidade de todo um aparato para receber os analisadores. As Figuras 3.3 (a,b e c) mostram alguns desses detalhes.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3 – Infraestrutura montada para analisadores. Em (a) casa de analisador em uma refinaria, em (b) interior de uma casa e em (c) outro interior de casa de analisador.

O interior mostrado na Figura 3.3 (b e c) exemplificam montagens que facilitam a manutenção, sendo que essa também deve ser uma preocupação. Outro custo que se deve ter em mente é quanto ao condicionamento da amostra, sendo que este custo pode ser ainda maior do que o de obtenção do analisador.

Mais uma vez, a presença de um sensor por software pode complementar análises ou realizá-las durante montagem, manutenção ou falha de um sistema qualquer.

3.1 Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica sobre sensores por software são citados os trabalhos publicados que utilizaram esta ferramenta na engenharia química, sendo que a ênfase foi dada aos trabalhos em colunas de destilação. Alguns trabalhos apresentados na revisão utilizam observadores de estados que são também uma classe de sensores por software.

O estudo dos sistemas com medidas de saída infreqüentes é realizado desde os anos 70. Surgiram então duas alternativas; a primeira é o projeto de controladores para estas medidas de saída. A segunda é utilizar informações de outras variáveis (variáveis secundárias) apresentando como resultado uma estimativa da variável de saída desejada. Já em 1972 e 1978 BROSILOW et al. propuseram um estimador de estados chamado de estimador de Brosilow. Neste, temperaturas e vazões foram utilizadas para estimar perturbações não medidas e então os valores derivados das perturbações foram utilizados para estimar a composição dos produtos. Este estimador é baseado em um modelo linearizado do processo.

Os valores estimados podem, também, ser utilizados para controle da planta. Em uma situação ideal, as variáveis da planta são completamente observáveis e se pode utilizar técnicas como os filtros de Kalman (THAM et al., 1991). A utilização do filtro de Kalman é restrita a situações onde a planta é completamente observável pelas medidas secundárias. Neste trabalho observa-se que muitos são os processos onde variáveis de importância não são medidas, seja por dificuldade de medição seja por impedimentos financeiros. No trabalho, são citados os processos de fermentação, reatores químicos e colunas de destilação.

Nas colunas de destilação o problema clássico é a necessidade do controle da composição. Este problema já é estudado a mais de 30 anos por autores como BROSILOW et al. (1977) e (1978), LUYBEN, (1973) e PATKE et al. (1982) apud THAM et al. (1991). No caso das colunas de destilação a demora da amostragem está diretamente relacionada com o tempo morto dos analisadores de composição. Assim, devido a esta dificuldade, o controle da pureza das correntes da coluna é realizado mantendo-se as temperaturas dos pratos dentro dos *setpoints* desejados ou estipulados previamente.

LANG e GILLES (1990) mostram que com o avanço da tecnologia dos computadores os sistemas de controle acompanharam a tendência do mercado e

tornaram-se mais baratos. Porém, uma busca incessante a sistemas mais sofisticados foi gerada pelo aumento da preocupação ambiental, necessidade de economia de energia além da abertura do mercado. Gerou-se assim uma maior competição onde os produtos devem estar rigorosamente dentro dos padrões requeridos. Mais uma vez, as colunas de destilação aparecem como um caso típico para implementação de um sensor por software. Os autores justificam a proposta do trabalho no fato de que em muitos casos é necessário ter-se o conhecimento do perfil da temperatura e composição e não apenas valores pontuais. Esta situação é necessária quando se deseja otimizar partida e mudança de carga da planta. Os autores desenvolveram um observador de ordem completa para coluna de destilação. Os testes do observador foram realizados em uma coluna de 40 pratos para o caso de uma separação binária de metanol e água e posteriormente uma separação ternária (metanol/etanol/propanol). Entre as considerações adotadas pelos autores estão:

- i. condensador total;
- ii. *holdup* molar líquido constante;
- iii. *holdup* de vapor desprezível;
- iv. resistência à transferência de massa apenas na fase vapor;
- v. transferência de massa sem interação difusional;
- vi. temperatura de ponto de bolha em cada prato.

A temperatura que será comparada nas medidas de saída aparecem nas equações como uma função não linear da concentração. Esta dependência aparece também implícita nas demais equações do modelo. Os autores seguiram três passos para a construção do observador, sendo:

- i. análise de observabilidade;
- ii. estrutura do observador e,
- iii. dimensionamento.

Projetar um observador seguindo estas etapas foi uma forma encontrada para garantir uma boa funcionalidade para o caso em estudo (inicialmente destilação ternária), sendo que em seguida os autores testaram o observador para uma destilação multicomponente. Para a análise de observabilidade, primeiramente realizou-se um estudo da dinâmica da coluna. Neste estudo, os autores observaram as regiões de maior transferência de massa. Esta análise foi realizada impondo uma perturbação na carga térmica do refeedor. De posse dos resultados, foi possível analisar a região da coluna de melhor tomada de temperatura, no caso, a seção de

esgotamento. Para garantir o funcionamento do observador em outras situações, os autores optaram por ter pelo menos um ponto de medida na região de grande transferência de massa. Com as equações foi possível perceber que garantindo a observabilidade do perfil de temperatura, garante-se também a observabilidade do perfil de concentração.

Com a estrutura do observador de ordem completa, a matriz peso é uma função não linear da temperatura, das variáveis de entrada e de estado do observador. No caso, as análises foram todas baseadas na percepção física do processo.

Uma das principais vantagens do observador desenvolvido está no fato de que possui poucos parâmetros desconhecidos e estes são facilmente ajustados por simulação e, conseqüente conhecimento físico do processo. Os autores apresentam gráficos com os perfis obtidos variando-se os parâmetros que necessitam ser ajustados. Não é citado, entretanto, a faixa de aplicabilidade do observador desenvolvido.

Algumas outras aplicações de sensores por software podem ser citadas, uma delas é apresentada no artigo de THAM et al. (1991). Neste, os autores apresentam dois algoritmos que utilizam duas plantas com dados amostrados em diferentes taxas. Uma das aplicações é a utilização da temperatura de topo para estimar a composição do destilado, e a concentração de biomassa de um processo de fermentação é estimada utilizando a taxa de produção de dióxido de carbono. No primeiro caso, o algoritmo de estimação é baseado em uma representação entrada-saída, enquanto que o segundo é derivado de uma representação do espaço de estado da planta. No caso da coluna de destilação, os autores pretendem implementar um sistema de controle de composição de topo por meio da variação da taxa de refluxo. O sensor por software é importante devido ao fato de que as medidas de todas as variáveis são feitas a cada 5 minutos com exceção da medida da composição do topo, que leva cerca de 20 minutos. O objetivo foi ter as estimativas de composição no mesmo período de amostragem das demais, no caso, 5 minutos. Para esta finalidade os autores utilizaram como medidas rápidas, a temperatura de aquecimento e a taxa de refluxo. Como variáveis secundárias, as temperaturas dos pratos foram utilizadas. O problema em se utilizar a temperatura de aquecimento é sua demasiada sensibilidade a determinadas perturbações; por exemplo, mudanças devido ao controle da temperatura da base da coluna e inúmeros outros fatores que não necessariamente afetam a composição do produto.

Os resultados apresentados mostraram que a performance do sensor é questionável durante longos períodos de transientes. Esta falha na qualidade da performance é atribuída, principalmente, por ser necessário um ajuste freqüente em alguns parâmetros do sensor quando perturbações são introduzidas na planta.

SILBERBERGER (1978), GILLES e RETZBACH (1983) e RETZBACH (1986) apud FIEG, WOZNY e JEROMIN (1992) aplicaram um controle em espaço de estados para diferentes plantas de destilação extrativa. Realizaram testes para unidades com apenas uma única coluna e para unidades com múltiplas colunas. Foram, também, avaliadas configurações com ou sem retiras laterais. Compararam os resultados com um sistema de controle clássico (PID). Observaram que em algumas situações o sistema baseado em PID falhava enquanto o baseado em espaço de estados gerava bons resultados. Os autores concluíram que para determinados casos os sistemas baseados em espaço de estados geram melhores resultados quando comparados com o sistema convencional.

QUINTERO-MARMOL et al. (1991, 1992) consideraram para caso de estudo uma coluna de destilação multicomponente em batelada. Os autores objetivaram controlar a composição de destilado sem, entretanto utilizar como medida direta a composição da carga. Para isto, utilizaram as medidas de temperatura na coluna. A melhor estratégia encontrada foi a aproximação 'quase-dinâmica' (QD) e um observador de ordem completa. Um aspecto bastante interessante no artigo é a preocupação dos autores em examinar a convergência do observador para estimativas iniciais "pobres".

WOZNY et al. (1987) apud FIEG, WOZNY e JEROMIN (1992) fizeram um estudo do conceito de controle baseado em simulações e otimização de condições operacionais. Inicialmente trabalharam com controladores PID. O controle do nível do acumulador de destilado e da base da coluna é encontrado através da vazão de destilado e produto de base, respectivamente. A carga térmica do refeedor foi utilizada para controle da concentração de produto de base. Para esta finalidade a temperatura foi medida em três pratos na seção de esgotamento da coluna e uma temperatura média foi utilizada como uma variável controlada auxiliar. O controle da composição de destilado foi realizado através da taxa de refluxo. O *setpoint* para taxa de refluxo é dado por uma equação que é dependente da taxa de alimentação e de um fator de correção que leva em conta a diferença entre a temperatura medida e seu *setpoint* (que depende do perfil de pressão na coluna e da concentração de alimentação). Os autores observaram que o sistema operava de forma estável,

porém em algumas situações o comportamento dinâmico do sistema não foi satisfatório. Como uma alternativa, um sistema de controle consistindo de um observador e um controle de estado foi inicialmente desenvolvido para a concentração de produto de base. Neste caso, os autores observaram o comportamento dinâmico quando o sistema é submetido a perturbações freqüentes na taxa de alimentação e na concentração da alimentação.

No artigo de FIEG, WOZNY e JEROMIN (1992) os autores propuseram o desenvolvimento de três modelos lineares para descrever um processo de destilação do metanol e água. Cada um destes, opera restrito à vizinhança de um estado estacionário. Caso o sistema, ao sofrer uma perturbação, passe de um estado estacionário para um novo, o sistema troca automaticamente de modelo. A seleção do modelo apropriado dependerá da concentração da alimentação a qual é medida em linha. Nos testes preliminares os autores utilizaram o simulador desenvolvido no lugar da planta. O controlador de estado foi unido ao simulador conforme a Figura 3.4 abaixo.

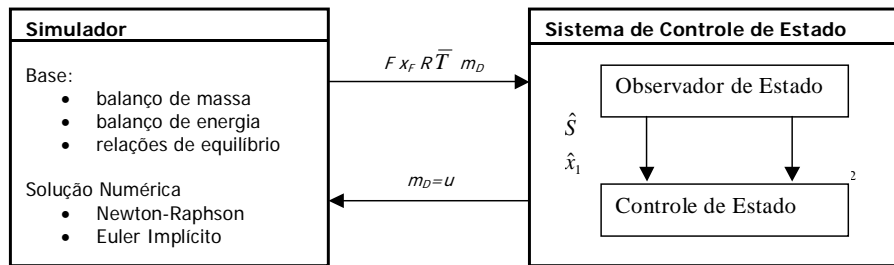


Figura 3.4 Esquema de comunicação simulador-sistema de controle de estado.

Na Figura 3.4 as variáveis são: F a vazão molar da alimentação, x_F a fração molar de líquido na alimentação, R a vazão de refluxo, T a temperatura e m_D a vazão de vapor de aquecimento.

A mudança do sistema de controle convencional e o novo sistema de controle por variáveis de estado foi realizada gradualmente. O sistema era posto em funcionamento poucas horas ao dia, e apenas depois um longo período de testes o sistema foi implantado definitivamente. Uma estrutura simplificada do sistema desenvolvido é apresentada na Figura 3.5.

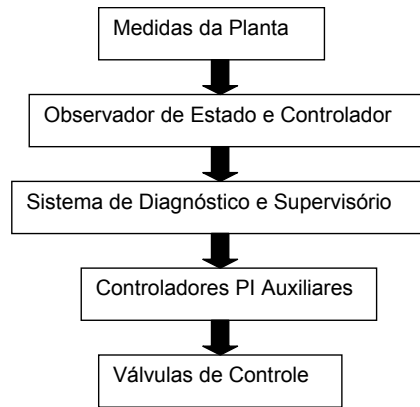


Figura 3.5 Estrutura simplificada do sistema de controle.

No trabalho apresentado, os autores esbarraram em alguns problemas. O primeiro deles é o momento da troca entre um modelo e outro. Nesta etapa, não se tem o valor inicial para resolução das equações. O outro problema é quando as condições de operação estão entre dois modelos. Neste último caso um algoritmo para diminuir a constante de troca (*switching*) foi empregado. Para o problema de troca de modelo, um observador de Luenberger foi empregado, equações (3.1 – 3.2):

$$\hat{\dot{x}} = A \cdot \hat{x} + B \cdot u + D \cdot z + q(y - \hat{y}) \quad (3.1)$$

$$y = C^T \cdot x \quad (3.2)$$

sendo as matrizes A do sistema, B das entradas manipuladas, C das saídas, D das perturbações, q a matriz do *feedback* do observador, x é o vetor de estado, $u = \Delta m_D$ a variável manipulada, $y = \Delta T$ a variável medida e $z = \Delta(F \cdot x_F + R)$.

Como resultados, a planta exibiu um comportamento suave mesmo quando perturbações extremas eram aplicadas ao sistema. O resultado foi uma superioridade na performance quando comparado ao sistema convencional. Os autores citam que o sistema opera com uma concentração em peso de metanol variando de 8-35% e com uma vazão de alimentação de 2,5 a 6 m³/h. Vale salientar que todo o sistema desenvolvido está restrito a uma faixa de operação na qual a proposta obteve desempenho satisfatório. Os autores citam ser: 8-35% metanol e carga de 3-5m³/h.

BARATTI et al. (1995) empregam um filtro de Kalman estendido para prever composição de topo e fundo e realizam testes em uma coluna experimental de trinta pratos. Havia a disponibilidade de nove medidas de temperatura, sendo que apenas duas foram utilizadas. Os autores notaram que a utilização de uma temperatura na

base, a qual possui a maior inércia do sistema, ou seja, dinâmica lenta, e outra próxima ao topo foram suficientes para uma boa previsão das composições. Os testes para avaliar a importância do filtro utilizado foram realizados comparando-se os resultados de um modelo proposto e do filtro com a unidade experimental. O filtro mostrou melhor qualidade das previsões de composição, fato esperado pelo sistema de correção utilizado. Em (1998) os autores testaram o mesmo filtro na mesma coluna experimental, agora com uma mistura de etanol/tert-butanol/água. Observaram o mesmo desempenho do observador, apenas relataram a maior importância de um modelo mais rígido para descrever o equilíbrio líquido-vapor.

WANG, RONGFU e HUIHE (1996) desenvolveram um observador de estado utilizando redes neurais com função de base radial clusterizada com lógica *fuzzy* para uma coluna de destilação de alta pureza e compararam os resultados com um filtro de Kalman. Os autores citam a construção de um novo tipo de rede neural *feedforward*. Tal rede é baseada na rede neural RBF. O conjunto de dados é dividido hierarquicamente em subconjuntos. O procedimento que os autores seguiram para projetar o sensor por software obedeceu três etapas. A primeira foi a seleção das medidas secundárias do processo, a segundo foi a coleta de dados e processamento, e em terceiro a modelagem do processo (baseada nas medidas secundárias selecionadas) e o processamento dos dados. No esquema apresentado na Figura 3.6 o produto B que sai da torre A é composto principalmente de propano, e a saída D da torre B corresponde a propileno. A Figura 3.6 mostra um esquema simplificado do processo.

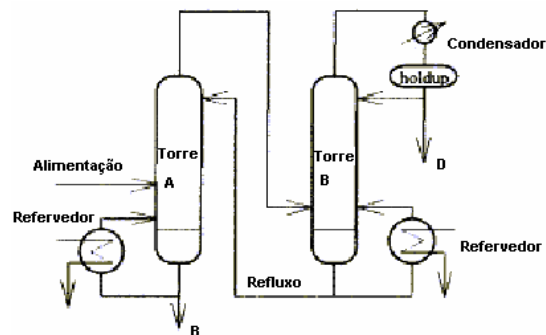


Figura 3.6 Esquema de um sistema de destilação de alta pureza, retirado de WANG, RONGFU e HUIHE (1996).

Para este trabalho, foram selecionadas três medidas secundárias, ΔT_A diferencial de temperatura entre dois pontos de medida na torre A, ΔT_B diferencial de

temperatura entre dois pontos de medida na torre B, p a pressão no topo da torre B. O observador foi então descrito pelas equações (3.3) abaixo.

$$\begin{aligned} C_B &= f_1(\Delta T_A, \Delta T_B, p) \\ C_D &= f_2(\Delta T_A, \Delta T_B, p) \end{aligned} \quad (3.3)$$

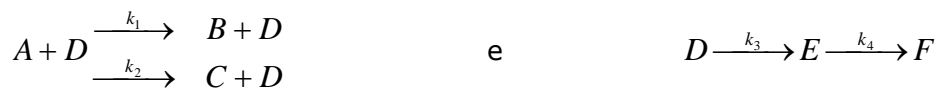
Um problema enfrentado pelos autores foi a coleta dos dados. Da refinaria *Shi Zhuang* na província de Hubei-China os dados dos produtos eram analisados a cada duas horas, e desta forma, poucos dados eram coletados por dia. Assim, trabalhou-se com um conjunto de dados de dois meses de operação. Os autores citam essa coleta de dados como sendo um dos grandes problemas enfrentados, entretanto, sabe-se que em muitos casos é necessária a coleta de dados de anos de operação da planta. Os resultados apresentados mostram que a comparação entre os dados estimados e os dados do analisador apresentaram boa concordância entre eles. Também é apresentada uma tabela comparando os valores do desvio padrão encontrado com a rede e com um filtro de Kalman. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Comparação entre o desvio padrão da rede e do filtro de Kalman.

Saídas do processo	Desvio Padrão [Fração Molar]	
	Rede Neural com função de base radial clusterizada com lógica fuzzy	Filtro de Kalman
Composição de propileno C_D	0,0133%	0,2028%
Composição de propano C_B	1,0755%	1,9310%

O trabalho mostra que a rede neural apresentada é uma técnica adequada para projetos de sensores por software.

Um trabalho da estimativa de estado no controle de uma coluna de destilação integrada com um reator batelada foi desenvolvido por WILSON e MARTINEZ (1997). Neste trabalho a reação em estudo foi:



Nesta reação o solvente D tem um papel catalítico, porém pode introduzir complicações térmicas à medida que a reação ultrapassa um determinado período de tempo. Os produtos E e F decaem ao longo da reação, o reagente A e o principal produto B possuem volatilidade crescente, D e o produto secundário C não são voláteis. A produtividade aumenta a medida em que se vai destilando o produto B e realizando um refluxo de A não reagido. Uma das formas encontradas para minimizar o tempo da batelada é manipular a taxa de calor e o refluxo de forma a manter B sob especificação. Os autores utilizaram um modelo de ordem reduzida

como uma forma de prevenção de um tempo computacional excessivo. O modelo linearizado foi utilizado tanto para o projeto do observador de estados como para o filtro de Kalman.

O estudo da análise de estabilidade e, da importância desta análise quando se trabalha com destilação acoplada a reação química, mostrou que a aproximação linear de LLO utilizada por QUINTERO-MARMOL E LUYBEN (1992) não pode ser utilizada quando uma variação na temperatura provoca efeitos não lineares na taxa de reação. Foi necessário então utilizar um observador estendido de Luenberger (ELO) de linearização local e redesenhar o observador em cada período de amostragem. Técnica de tentativa e erro foi envolvida escolhendo o decaimento dos autovalores do erro do observador e também o período de amostragem das medidas de forma a assegurar um grau de robustez da operação.

Os gráficos mostraram que o EKF (Filtro de Kalman Estendido) foi uma ferramenta bastante robusta. O método mostrou também que quando as mudanças na carga são bem conhecidas uma boa estimativa do estado inicial conduz a pequenos valores de covariância. O observador de Luenberger (ELO) foi reprojeto a cada período de amostragem baseado em uma linearização local do processo, apresentando algumas dificuldades de convergência. Além disso, o artigo mostra que as estimativas baseadas em um modelo simplificado do processo se mostraram adequadas.

SZIGETI, RIOS-BOLIVAR, RENNOLA (2000) mostra a aplicação de um observador de estados não linear em uma coluna de destilação binária. O observador permitiu reconstruir a composição não mensurável da alimentação e utilizá-la para o projeto de um controlador visando manter os produtos dentro das especificações. Os autores apresentam como conclusão que um procedimento elementar de eliminação de estado foi suficiente para estimar de forma correta os valores de composição, entretanto, os autores não apresentam os resultados obtidos.

PARK e HAN (2000) mostram no trabalho o desenvolvimento de um sensor por software baseado em um procedimento multivariável amortecido. Os autores iniciam o trabalho demonstrando a importância de modelos de processos empíricos no desenvolvimento de sensores por software. Duas técnicas são apresentadas: mínimos quadrado parcial (PLS) e análise de componente principal (PCA) ambas baseadas em projeções lineares. Dentre os dois métodos, o PLS e suas variações tem sido aplicados com muita frequência em problemas na engenharia química, como o caso da estimação de composição em colunas de destilação. O artigo

apresenta então, um novo método não linear, conceitualmente simples e de fácil utilização. O método é motivado pela regressão localmente ponderada (LWR ou *loess*). No método assume-se que os valores da vizinhança da variável predita são as melhores indicações da resposta da variável dentro do limite de predição. Os autores projetam o sensor baseado em modelo empírico seguindo um procedimento com quatro passos:

- i. entendimento preliminar do processo;
- ii. processamento dos dados e análise – este passo é extremamente importante para modelos empíricos, uma vez que se pode observar ruídos nas medidas e propor estratégias para suprir este problema como, transformação dos dados, reunir informações e gerar novas informações;
- iii. determinação do modelo e validação;
- iv. construção do sensor por *software* baseado em um procedimento multivariável amortizado.

Para construção do sensor por software os autores utilizaram o método multivariável LWR. Como uma simples técnica de aproximação linear, LWR pode adequadamente modelar uma relação não linear entre a predição e a resposta do processo como sendo uma parte linear. Outra vantagem deste método é a pouca quantidade de parâmetros a serem otimizados. Em muitos casos, entretanto a dimensionalidade e a colinearidade podem crescer. Duas técnicas foram propostas para manipular estes problemas. O primeiro caminho é transformar as variáveis originais em poucas novas variáveis usando uma transformação linear como o PCA, PLS, transformada de Fourier (FT) e transformação *Wavelet* (WT) na etapa de pré-processamento. Estas transformações reduzem significativamente a dimensão. Para o caso da coluna os autores utilizaram o método de transformação PCA. Fazendo esta transformação linear antes da aplicação do LWR pode-se reduzir a dimensão em níveis tratáveis e a colinearidade em um mínimo. Tornou-se, então, necessário garantir a resolução no espaço reduzido. Para isso os autores utilizam PLS no caso da coluna *splitter* e o OLS (*Ordinary Least Square*) se mostrou mais adequado no caso da coluna de destilação de óleo cru. Observando os resultados apresentados, os autores concluíram que a aproximação LWR não garante uma performance melhor que outros métodos e cita que as redes neurais são alternativas boas para problemas de alta não-linearidade e colinearidade.

YU et al. (2000) desenvolveram um sensor por software para uma coluna de destilação atmosférica. O objetivo do sensor é estimar líquido interno, carga de

vapor e especificação de produto. Para desenvolver o sensor, os autores dividiram a coluna em compartimentos que consideram as retiradas laterais, e o retorno do fluxo após a bomba. A divisão da coluna em compartimentos é responsável por uma diminuição considerável no tempo computacional da simulação. A coluna utilizada na modelagem é apresentada na Figura 3.7.

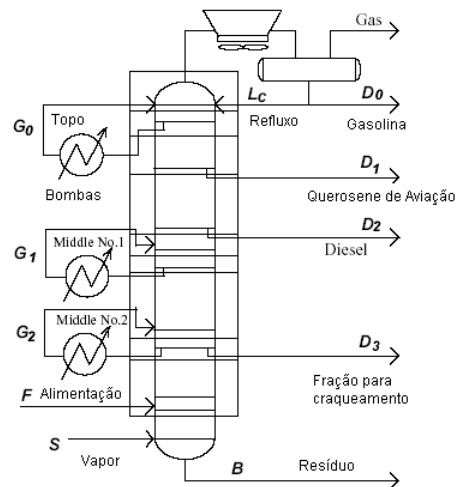


Figura 3.7 – Esquema da segmentação da coluna de destilação, retirado de YU et al. (2000).

Do laboratório vêm as medidas como a densidade relativa, temperatura de destilação (como as temperaturas de ebulição a 5%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% e 95% de volume recuperado). O procedimento adotado pelos autores foi dividir o sensor em duas partes, sendo a primeira o cálculo de parâmetros como a densidade relativa, grau API, peso molecular e entalpia. Estes dados servem de base para outros cálculos. Na segunda etapa realiza-se a modificação dos parâmetros do sensor. O procedimento passa a ser então o inverso do cálculo convencional. Com os dados de ASTM do laboratório torna-se fácil medir a inclinação da curva S , $S = \frac{t_{90} - t_{10}}{90 - 10}$ e o ponto de ebulição a 50% de volume recuperado para cada retirada, além do cálculo de Δt_{50} entre duas retiradas adjacentes.

A estrutura do sensor desenvolvido pode ser observada na Figura 3.8 a seguir:

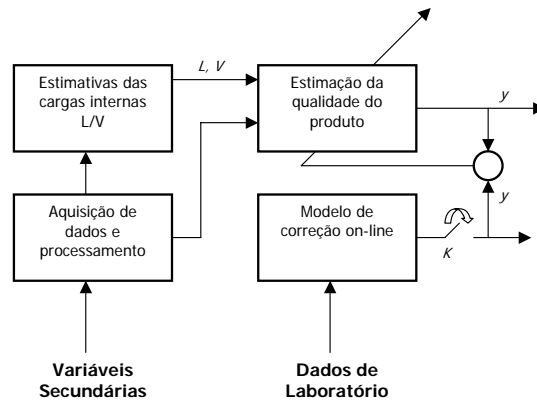


Figura 3.8 - Estrutura do sensor por software.

A correção do observador é realizada por medidas obtidas de laboratório. Conseqüentemente o ajuste do modelo é realizado sempre defasado no tempo, uma vez que as análises de laboratório levam cerca de 15 minutos.

Os autores utilizaram este procedimento para uma coluna de destilação de óleo cru, onde técnicas de controle foram adicionadas com o objetivo de manter os produtos dentro de especificação além, de promover uma redução no gasto de energia. Os resultados apresentados mostram que o sensor foi capaz de prever os perfis desejados da coluna de forma bastante condizente com os dados experimentais. Entretanto, uma falha do artigo é não especificar os limites de operação dentro dos quais os resultados são adequados. Os autores citam a necessidade do sensor prever as variáveis de forma adequada quando mudanças na alimentação ou mudanças externas ocorrem, mas não citam se o modelo foi testado para tais perturbações.

TADÉ e TIAN (2000) trabalham com a produção de ETBE (etil terc-butil-éter) de alta pureza. Entretanto, este sistema possui uma complexidade extra, a qual reduz significativamente a controlabilidade e inclui características extras que dificultam a operação do processo, especialmente durante a partida da coluna. Em muitas situações necessita-se obter do processo alta conversão e produtos de boa qualidade, ou seja, unir conversão com qualidade. Em muitos casos de destilação reativa é necessário além de garantir uma conversão alta do processo garantir também um produto de alta pureza. Infelizmente, nem a conversão nem a pureza são economicamente possíveis de serem medidas em linha. Um método capaz de sanar essa dificuldade é o controle indireto, controlando variáveis como a temperatura, as quais são indicadoras de conversão e pureza. Porém, este método é

limitado pela disponibilidade de uma relação entre uma única temperatura com composição e pureza. Um método alternativo é inferir a conversão ou pureza por medidas de múltiplas temperaturas e então implementar uma estratégia de controle.

SNEESBY e TADÉ (1999) desenvolveram um modelo linear de inferência de dois termos. A principal dificuldade de se usar este modelo foi principalmente devido às não linearidades existentes no processo de destilação reativa. Este problema já existe quando se trabalha com destilação convencional. Os autores trabalham com uma coluna de dez estágios, um condensador total e um refeedor parcial. Citam os dois modelos para o processo da destilação, modelo de equilíbrio (EQ) e modelo de não equilíbrio (NEQ – modelos baseados na taxa). Sabe-se que o processo é naturalmente baseado nas taxas, porém, são modelos que ainda estão em desenvolvimento e necessitam de um número de parâmetros extremamente grandes, além de especificações de parâmetros de construção como tipo e forma do leito. Desta forma, os autores optaram por trabalhar com modelo em EQ. No trabalho seis temperaturas foram escolhidas, sendo que as temperaturas do condensador e prato de topo foram excluídas. As demais temperaturas foram base e topo da seção reativa, do estágio 8 e do refeedor, sendo que a coluna foi numerada do topo para base.

Para o modelo de inferência, os autores trabalharam realizando um ajuste polinomial. Foram testados polinômios com duas ou três variáveis, os lineares e os não lineares. *A priori* o polinômio linear apresentou um alto coeficiente de correlação (0,9924) e desvio padrão de 1,3516 °C. Conforme os autores foram introduzindo termos não lineares a precisão da inferência aumentou, sendo que todos se mostraram superiores aos lineares de duas variáveis. Entretanto, quando um polinômio de três variáveis e de segunda ordem foi testado, observou-se um incremento ínfimo na estimação; por este motivo, os autores não recomendam esta aproximação. Como resultado final, foi obtido um polinômio não linear de terceira ordem e duas variáveis para predição de conversão. Para a planta piloto de ETBE de dez estágios foram necessárias as medidas de seis temperaturas. O melhor ajuste encontrado contém a temperatura da base do leito reativo e a temperatura do refeedor. Concluíram então que, para inferência da conversão dos reagentes não é necessário um modelo de ordem elevada ou três variáveis. Entretanto, analisado o trabalho, observa-se que seria mais interessante e menos exaustivo a utilização de uma rede neural.

OISIOVICI e CRUZ (2000) utilizaram um filtro de Kalman discreto não linear para obter composição de destilado em uma coluna binária e multicomponente operando em batelada. Para simular o perfil de temperatura da coluna foi utilizado um modelo rigoroso do processo, já para implementação do filtro de Kalman o modelo foi simplificado. Os autores observam que existem um número ótimo de sensores para serem utilizados, ultrapassado esse valor não há aumento na qualidade das previsões. A frequência da amostragem já apresentou um comportamento diferente, uma vez que aumentando esta frequência a performance do filtro melhora.

Os trabalhos mais recentes como de FORTUNA, GRAZIANI e XIBILIA (2005) mostram o desenvolvimento de um sensor por software em três estágios para prever composição de C_4 e C_5 em uma planta da *ERG Raffineria Mediterranea*. Com essa finalidade três redes neurais foram projetadas. Para estimar a saída desejada são utilizados tanto valores de um banco de dados como, para última rede, valores provenientes do analisador. Observado-se a Figura 3.9 pode-se compreender o sistema implementado.

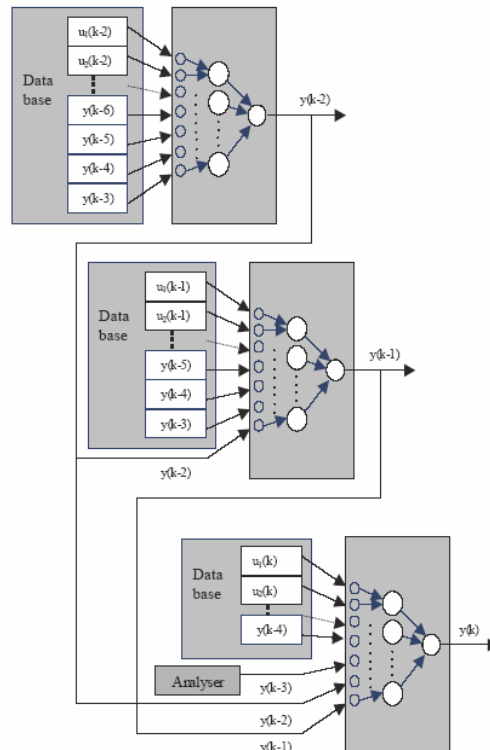


Figura 3.9 - Implementação de um preditor 3 estágios para estimar C_5 na corrente de topo.

Neste trabalho as variáveis de entrada são continuamente monitoradas para detectar se estão dentro dos limites usados no treinamento. Caso ocorra uma

perturbação não treinada, são coletados dados de dois dias de operação e alimentados na rede para compor um novo conjunto, mantendo-se a configuração inicial da rede.

JANA, SAMANTA e GANGULY (2005) estudam uma destilação binária não ideal. Mais uma vez o objetivo é estimar, por meio de um observador de ordem reduzida, as composições de topo e base usando as medidas em linha disponíveis de temperaturas também de topo e base. O objetivo do trabalho era utilizar essas medidas em um sistema de controle.

SINGH, GUPTA e GUPTA (2005) utilizam um modelo em estado estacionário para gerar dados a rede. Os autores testam a estrutura da rede, uma *feedforward* com realimentação do erro por *backpropagation*, em uma coluna de quinze pratos. O objetivo foi estimar a composição de líquido e vapor para cinco componentes. A rede possui 17 neurônios de entrada, sendo as quinze temperaturas dos pratos mais tanque de refluxo e refeedor, dez saídas que são as composições e três camadas intermediárias, sendo composta por trinta e cinco neurônios em cada uma delas. Os resultados apresentados pelos autores são satisfatórios. Os mesmos autores em 2007 utilizam um algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) para treinamento da rede. Este procedimento pode ser muito adequado uma vez que a performance da rede é avaliada pelo erro médio quadrático, e esses algoritmos são utilizados para minimizar funções que são a soma dos quadrados de outras funções não-lineares. Os autores comparam os resultados com outro algoritmo de treinamento, o *steepest descent back propagation* (SDBP) e observaram que os resultados com a utilização de LM foram muito mais precisos.

BAI, THIBAUT e McLEAN (2006) mostram a aplicação de observadores de estados em colunas de destilação com a finalidade de reduzir o impacto de ruídos do processo no sistema de controle. Os autores discutem um outro modelo de filtro baseado em modelo, conhecido como "reconciliação dinâmica de dados" (DDR). Este filtro possui o mesmo princípio básico do filtro de Kalman; utilizar informações de medidas e do modelo para representar de forma mais realista o estado do processo. Como modelo rigoroso foi utilizado o desenvolvido por BAI (2003). Os autores fizeram perturbações degrau na vazão da alimentação e um modelo empírico foi identificado para um estado estacionário ao redor da resposta ao degrau. Vários testes analisando parâmetros dos observadores mostraram que os resultados obtidos em ambos foram equivalentes.

3.2 Conclusões

O capítulo apresentou alguns dos trabalhos publicados que utilizam sensores por software como analisadores virtuais. No caso de colunas de destilação observa-se que o principal objetivo destes sensores foi o de estimar composições. Para esta finalidade a literatura apresenta uma série de ferramentas; filtros de Kalman, Luenbeger e procedimentos empíricos, como PLS, lógica Fuzzy e redes neurais.

Com base nos trabalhos publicados e no problema que se deseja resolver é que a técnica mais adequada foi selecionada. Observa-se que o emprego de filtros de Kalman, por exemplo, exigem a linearização do modelo e seu conseqüente limite de operação. As redes neurais apresentam a necessidade de um grande número de dados para treinamento e também incapacidade de extrapolação. Os observadores não-lineares possuem como característica, sua complexa implementação e não garantia de convergência global.

No caso de utilizar modelos fenomenológicos rigorosos como planta de colunas de destilação existe o problema de se trabalhar com um sistema de equações algébrico-diferenciais, para os quais existe uma classe distinta de observadores. Estes não foram apresentados por serem ainda pouco utilizados em colunas de destilação, e as publicações serem em sua maioria demonstrações matemáticas.

Desta forma, observa-se que cada ferramenta possui vantagens e desvantagens. A seleção da técnica mais adequada para o objetivo de operar como um sensor por software deve, então, considerar a complexidade de implementação, os limites de operação, a fundamentação disponível na literatura e a aplicabilidade no processo considerando o tempo de cálculo de cada técnica.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

*“Tantas vezes pensamos ter chegado... Tantas vezes é preciso ir além.”
(Fernando Pessoa)*

Este capítulo será dividido em duas seções distintas. A primeira delas mostra uma breve descrição do software comercial utilizado e trata também da modelagem matemática, termodinâmica e método de resolução do modelo proposto. Na segunda seção uma breve descrição sobre redes wavelets será apresentada, uma vez que esta foi utilizada como sensor por software.

A análise de um processo químico envolve a representação matemática dos fenômenos físico-químicos pertinentes. Neste sentido, os simuladores constituem uma importante ferramenta para o engenheiro químico. Atualmente, com a elevada capacidade de cálculo, ótima interface gráfica e baixo custo, os programas de simulação comercial são altamente difundidos, tanto na análise como no projeto de processos químicos. Entretanto, uma das desvantagens é que existem particularidades inerentes a determinados processos que não são contempladas nas versões comerciais. Para estes casos, a alternativa recomendada é o desenvolvimento de programas específicos e orientados para a simulação exclusiva de determinado processo. Por este motivo, neste trabalho o simulador comercial foi utilizado para validar o comportamento em estado estacionário de um modelo matemático de uma coluna de destilação desenvolvido em linguagem Fortran.

Com o modelo proposto é possível se avaliar o comportamento dinâmico de um determinado procedimento de partida. É possível notar o comportamento de variáveis internas durante os eventos realizados durante a partida. A maneira de escrever o modelo, simultânea, e o integrado utilizado, formas inéditas de solucionar o modelo de uma coluna de destilação são responsáveis por iniciar uma nova tendência em modelagem dinâmica de processos, no caso, destilação. Forma simples, direta, eficaz e robusta, qualidades todas encontradas neste trabalho.

Um dos objetivos da implementação do código da coluna de destilação foi a de poder ser utilizado como planta para geração de dados utilizados no sensor por

software. O modelo fenomenológico é responsável por gerar os dados de temperatura e fração molar que serão utilizados no sensor.

4.1 Software Comercial- HYSYS®

O software utilizado para simulação em estado estacionário foi o HYSYS® da Hyprotec versão 3.1. Segundo GUEDES (2002) dentre algumas das características que fazem com que este simulador seja amplamente utilizado na indústria química estão:

- 1) ambiente Windows®;
- 2) serviço DDE para transferência dinâmica de dados entre programas, por exemplo Matlab®;
- 3) operação modular;
- 4) algoritmo de solução não seqüencial.

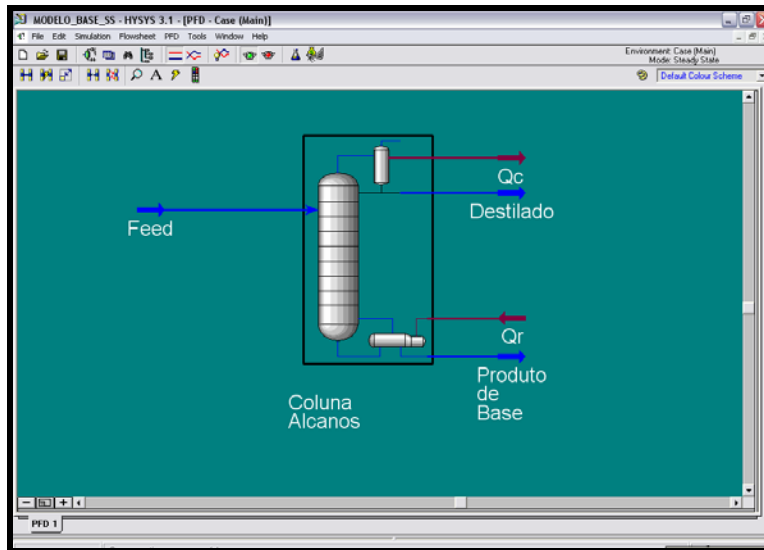
O simulador utiliza um método de resolução iterativo amplamente utilizado em fracionadoras, HYSYS® Inside-Out. Este algoritmo foi desenvolvido por BOSTON e SULLIVAN (1974) apud KISTER (1992). O método consiste em utilizar equações simples para o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia para resolver as equações de balanço de massa, energia e equilíbrio na iteração interna e, após, atualizar o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia em uma iteração externa. Como critérios de convergência na iteração interna estão os erros no balanço de energia e nas especificações, e na iteração externa é o erro da fração molar da fase vapor. Os balanços de massa, energia e fração molar são resolvidos simultaneamente. As especificações de pressão, vazão, temperatura e composição são igualmente consideradas. Como exemplo, a especificação da vazão de topo da coluna é trocada por uma especificação de composição no condensador. A coluna pode ser resolvida com qualquer uma das especificações.

Uma das grandes vantagens do HYSYS® é o fato de ser um simulador cuja utilização é extremamente intuitiva. As etapas para construção de um caso são apresentadas de forma simples. Entretanto, deve-se estar atento aos seguintes aspectos que devem ser considerados durante a elaboração de uma simulação estática:

- 1) definição da simulação;
- 2) caracterização da carga do sistema;
- 3) definição das operações unitárias envolvidas no processo;
- 4) especificação do grau de liberdade;
- 5) validação do modelo estático e,
- 6) definição dos estudos para simulação estática.

Os passos apresentados acima serão descritos, para os casos simulados neste trabalho, no capítulo de resultados.

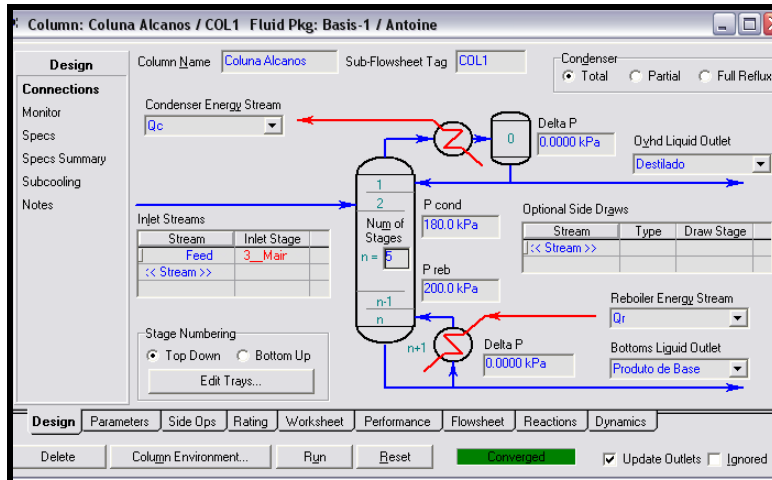
Algumas telas da interface do simulador são apresentadas nas Figuras 4.1 (a,b,c e d).



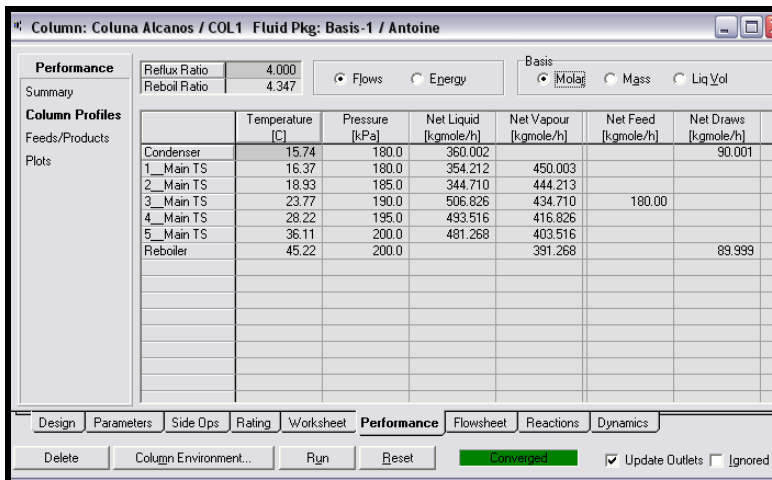
(a)

Worksheet	Stream Name	Feed
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0.00000
Properties	Temperature [C]	35.000
Properties	Pressure [kPa]	236.57
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	180.00
Composition	Mass Flow [kg/h]	11472
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	19.013
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1.565e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	69.815
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-2.8161e+07
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	18.949
Cost Parameters	Fluid Package	Basis-1

(b)



(c)



(d)

Figura 4.1- Telas do HYSYS[®]. Em (a) mostra-se a janela gráfica do HYSYS[®] (b) são apresentadas as condições da alimentação, sendo que os itens em azul são os que devem ser especificados, (c) tela da construção da coluna e em (d) apresentação dos resultados encontrados.

Conforme mostrado na Figura 4.1 acima, em (a) apresenta-se a janela gráfica do HYSYS[®], (chamada PFD) na qual é representada a topologia do processo. Pode-se ter mais de uma PFD (janela) para o mesmo caso, de modo que possam ser visualizadas diferentes áreas da planta em (b) estão apresentadas as especificações da alimentação. Os itens em azul são os selecionados para serem determinados pelo operador. Em (c) a tela da construção da coluna é apresentada. Nesta é possível observar o número de pratos, a localização da alimentação, o perfil de pressão e a presença ou não de retiradas laterais. No item (d) a tela mostra a apresentação dos resultados, esses podem ser observados em formato resumido, perfil ou podem ser

graficados. De forma geral, as figuras resumem a interface homem-máquina e a forma em que os resultados são apresentados ao usuário.

4.2 Simulação Dinâmica Utilizando HYSYS[®]

Foram realizadas algumas simulações utilizando a versão dinâmica do software HYSYS[®]. Inicialmente foi montado um caso e analisadas algumas perturbações realizadas durante a simulação. As perturbações foram feitas na vazão molar da alimentação de $\pm 20\%$ mantendo-se constante o calor no refeedor, a razão de refluxo e a pressão no topo, mais especificamente na corrente de destilado (D). O diagrama do processo dinâmico é ilustrado pela Figura 4.2 a seguir.

O passo de integração utilizado nas simulações realizadas no Fortran para comparação dos resultados foi de 10^{-03} e o passo de integração utilizado no HYSYS[®] foi de 10^{-02} . O método de resolução do Fortran é simultâneo usando como integrador *PSIDE* e no HYSYS[®] o método selecionado foi o *HYSIM[®] Inside-Out*.

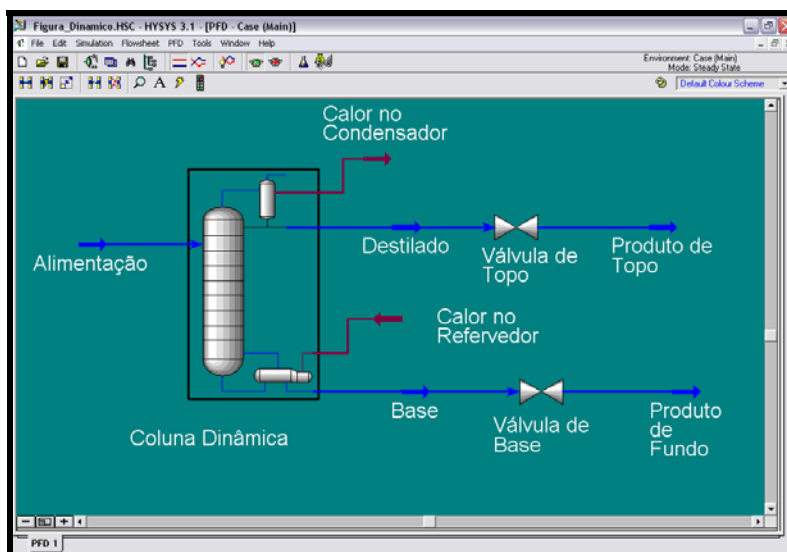
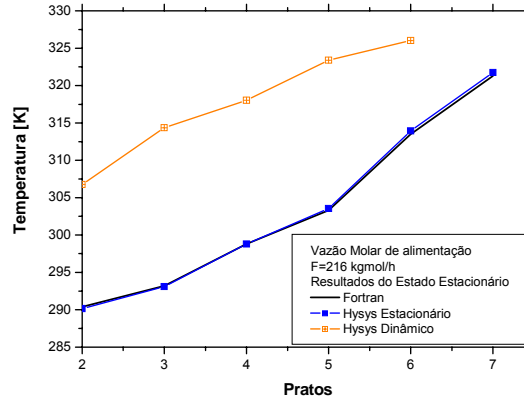


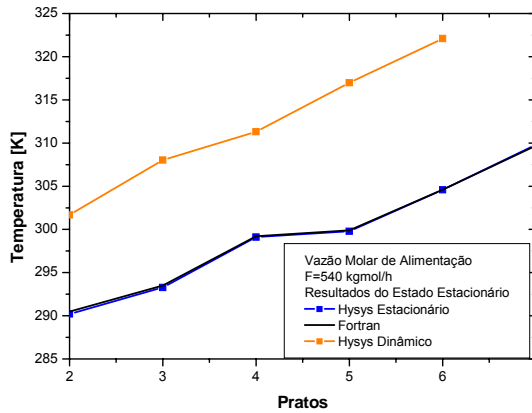
Figura 4.2 – PFD de um esquema montado no HYSYS[®] dinâmico.

Foram notadas diferenças nos resultados gerados nos perfis tanto antes como após as perturbações, diferenças não coerentes fisicamente. Algumas hipóteses dos motivos das diferenças foram analisadas, considerando-se diferenças nos métodos de integração e possíveis diferenças de modelagem. Desta forma, foram simuladas as mesmas condições no HYSYS[®] estacionário, no HYSYS[®] dinâmico e no modelo

implementado em Fortran. Curiosamente, os resultados do estado estacionário no HYSYS[®] dinâmico não foram reproduzidos nem pelo HYSYS[®] estacionário nem pelas simulações em Fortran. Os resultados são apresentados na Figura 4.3 (a e b) abaixo.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Perfil estacionário de temperatura. Em (a) resultados para vazão molar da alimentação de 216 kgmol/h e em (b) resultados para vazão molar de alimentação de 540 kgmol/h.

Devido a não conformidade dos resultados gerados e a dificuldade de simulação de uma partida da coluna de destilação confirmou-se as vantagens de implementar um modelo fenomenológico. Estudando o manual do usuário do HYSYS[®] observa-se que de acordo com sua sistemática, a construção de um modelo dinâmico inicia-se com a obtenção do modelo estático, determinando em seguida os acúmulos nos estágios e dimensionando os elementos de controle. Este procedimento foi seguido porém, acredita-se que maiores detalhes são necessários, assim como,

maior perícia no software. Cabe ainda citar que as simulações dinâmicas efetuadas no HYSYS[®] levam cerca de 24 horas para atingirem o estado estacionário, tempo muito superior ao encontrado pelo modelo matemático implementado; cerca de 200 segundos.

4.3 Método de Resolução

Os processos químicos são inerentemente não lineares e multivariáveis sendo que, normalmente, os modelos dinâmicos destes processos resultam em um sistema de equações algébricas e diferenciais, EAD. Esses sistemas são caracterizados por seu índice, ou seja, número mínimo de diferenciações necessárias para se obter o sistema equivalente em EDO.

Nos final dos anos 60 e início dos anos 70 aumentou-se o interesse nas soluções numéricas desses problemas. Primeiramente tratou-se dos sistemas não-lineares semi-implícitos de índice 1. Códigos baseados em BDF (“*backward differentiation formulas*”) foram desenvolvidos por Gear e outros. Esses são métodos implícitos de múltiplos passos. Esses códigos iniciais necessitam que as restrições algébricas sejam explicitamente especificadas. No decorrer dos anos 70 uma nova geração de pesquisadores em controle, métodos numéricos e matemáticos foram responsáveis por certo amadurecimento dessas teorias. Muitas das idéias e técnicas desenvolvidas para equações diferenciais *stiff* (rígido) tiveram um papel na solução numérica de EAD’s. Um estudo inicial dos métodos BDF para EAD fez parte desse amadurecimento. Foi nos anos 90 que o estudo das EAD’s prosperaram. Um dos componentes chave desse desenvolvimento para a teoria das EAD’s foi o desenvolvimento de códigos numéricos, principalmente LSODE por Alan Hindmarsh em 1980, e DASSP por Linda Petzold’s em 1983. Este último foi, por sinal, o primeiro código que não necessita a separação das restrições algébricas, incentivando engenheiros químicos a resolverem seus problemas implícitos diretamente. Entretanto, existia ainda um grande desafio pela frente, uma vez que esse código baseado em BDF, não permite a resolução de problemas com índice superior.

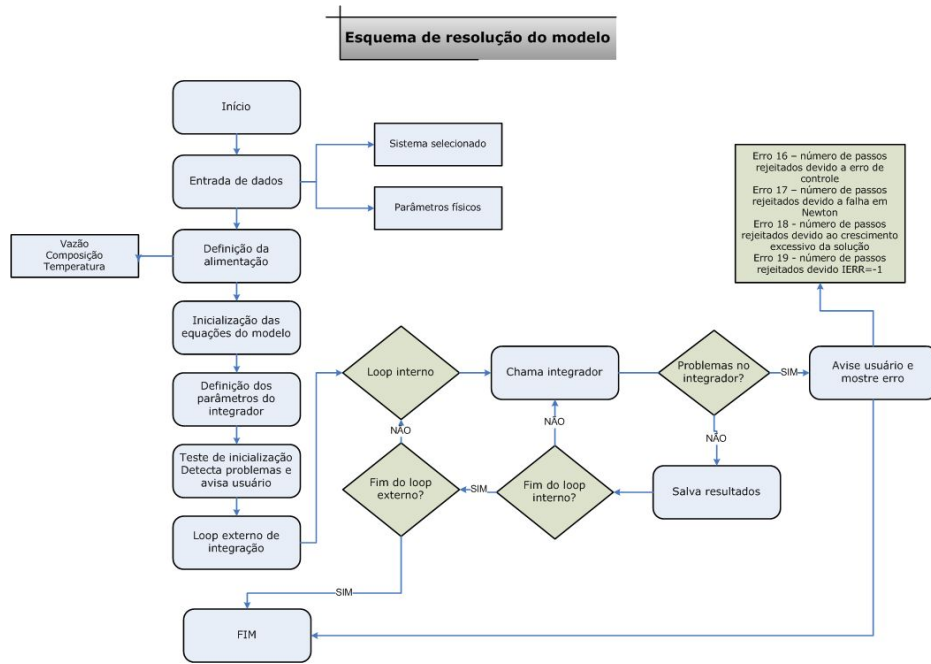
Muitos sistemas de índice superior, quando possível, são transformados em EDO’s. Esse procedimento além de consumir tempo, esforço computacional, segundo BRENAN, CAMPBELL E PETZOLD (1989) a solução pode até ser significativamente

diferente da solução do problema original. Segundo VIEIRA e BISCAIA (2001) a experiência já mostrou que trabalhar diretamente com EAD é significativamente melhor e citam algumas das razões:

- (a) os sistemas são simples e as variáveis possuem significado físico;
- (b) o tempo consumido fazendo manipulação é preservado e informações fundamentais, que podem ser perdidas ao longo da diferenciação, são preservadas;
- (c) relações constitutivas, como relações de equilíbrio, cinética e isotermas de equilíbrio podem ser facilmente modificadas a qualquer momento.

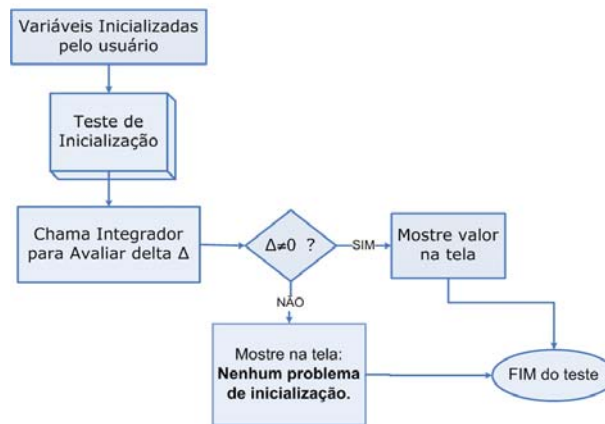
O modelo completo de uma coluna de destilação, consiste em um conjunto de equações algébrico diferenciais de índice 2, também chamados de sistemas de alto índice ou índice superior. Um código disponível para resolução destes problemas é o PSIDE (resolve equações diferenciais implícitas para problemas de índice superior). Este código é de domínio público, foi desenvolvido em Fortran 77 e pode ser obtido através do site oficial: <http://www.cwi.nl/cwi/projects/PSIDE/>. É uma implementação do método Radau IIA de quatro estágios. Os sistemas não-lineares são resolvidos por Newton modificado, onde cada iteração de Newton é um método iterativo. Esse processo é construído de tal forma que os valores dos quatro estágios podem ser calculados simultaneamente. Para maiores detalhes sobre o método consultar LIOEN, SWART e van der VEEN (1998) e van der HOUWEN E SWARTJ (2003). Dois autores nacionais já realizaram trabalhos utilizando este integrador, de forma que sua performance já foi avaliada (comunicação pessoal de VIEIRA em 2003 e SOUZA em 2006 à autora do trabalho). A Figura 4.4(a) mostra um esquema simplificado da seqüência de etapas para resolução do modelo.

Uma forma utilizada para observar e conseqüentemente prever possíveis problemas de inicialização, uma rotina que avalia o valor inicial das variáveis foi escrita. A Figura 4.4(b) mostra o esquema utilizado.



(a)

Teste de Inicialização



(b)

Figura 4.4 – Seqüência simplificada de passos para resolução do modelo. Em (a) esquema de resolução do modelo e em (b) rotina para teste de inicialização implementada.

No item seguinte será apresentado o modelo matemático proposto e todas as equações envolvidas em sua resolução.

4.4 Modelo Matemático Proposto

Segundo TAYLOR e KRISHNA (2000) existe uma variedade de modelos disponíveis na literatura para análise e otimização de colunas de destilação. Cada modelo possui seu lugar no procedimento de desenvolvimento, onde os modelos de equilíbrio aparecem como um início para este processo. O trabalho de BARATTI et al. (1995) mostra que os resultados de um modelo de equilíbrio quando comparado com dados experimentais representaram de forma consistente os resultados reais. Outros trabalhos também afirmam a qualidade dos resultados dos modelos de equilíbrio, como em WOZNY e LI (2004) onde esta modelagem foi utilizada em um procedimento de partida e os resultados do modelo foram confrontados com dados experimentais gerando perfis coerentes e qualitativamente semelhantes. Sabe-se também que a dinâmica do equilíbrio é muito mais rápida que a dinâmica hidráulica, sendo portanto, uma consideração razoável. Desta forma, apesar da natureza do transiente ser de não-equilíbrio termodinâmico nos pratos, foi utilizado um modelo simplificado, ou seja, modelo de equilíbrio. O equacionamento corresponde às chamadas equações MESH (equações de balanço de Massa, relações de Equilíbrio, Somatórios de frações molares e balanços entálpicos de energia – H).

As hipóteses adotadas são as seguintes:

1. equilíbrio de fase nos estágios;
o líquido e o vapor que saem do prato estão em equilíbrio termodinâmico.
2. mistura perfeita no prato;
a composição do líquido em cada ponto do prato é considerada a mesma.

Esta é uma hipótese geralmente aceita pela maioria dos autores. Existem trabalhos em que um modelo mais complexo do prato é apresentado, seja pela divisão do prato em duas seções, uma sendo de mistura perfeita e a outra de escoamento agregado, ou pela inclusão da eficiência do prato. Porém, a maior complexidade destes modelos não seria justificada neste trabalho, uma vez que o objetivo não é observar o escoamento dentro do prato.

- a) as não idealidades da fase vapor são representadas por equações de estado cúbicas;
- b) não idealidades da fase líquida podem ser representadas pela equações de estado UNIFAC ou Wilson;
- c) queda de pressão constante;

- d) devido a baixa pressão o *holdup* de vapor é desprezado e, como conseqüências, têm-se;
- holdup* nos estágios é o *holdup* do líquido;
 - entalpia nos estágios é a entalpia do líquido, uma vez desprezado o *holdup* do vapor, sua massa no prato é desconsiderada.
- e) não há transferência de massa e calor entre as fases no tanque de refluxo;
- f) admite-se mistura perfeita em cada estágio;
- g) condensador total;
- h) capacidade térmica da torre (pratos e outros componentes estruturais) desprezível.

O modelo possui o seguinte vetor de estados:

$$\left[M_1 \ x_1 \ x_D \ L_1 \ D \ H_1^L \ T_1 \ M_i \ x_i \ y_i \ L_i \ V_i \ H_i^L \ T_i \ M_n \ x_n \ y_n \ B \ V_n \ H_n^L \ T_n \right]$$

onde $N = NP+2$ e $NEQ = (5+2*NC)*NP$. Sendo N o número total de estágios, NP o número de pratos, NC o número de componentes e NEQ o número de equações. As variáveis do vetor de estado são:

B	vazão molar de produto de base [mol/s]
D	vazão molar de produto de topo – Destilado [mol/s]
H	entalpia molar [J/mol]
L	vazão molar de líquido [mol/s]
M	holdup molar de líquido [mol]
T	temperatura de operação [K]
V	vazão molar de vapor [mol/s]
x	fração molar de líquido
y	fração molar de vapor

Subscritos

1	Estágio 1 – tanque de refluxo
D	Destilado
i	Componente
j	estágio j
n	Estágio n – refeedor

Sobrescritos

L	fase líquida
V	fase vapor

O modelo foi implementado em *Compac Visual Fortran Professional Edition 6.1.0*. As simulações foram realizadas em um PC *AMD Athlon™ 64 (Processor 3000+)* com 2.01GHz e 1GB de RAM.

Um esquema da coluna proposto é apresentado na Figura 4.5. A numeração é considerada decrescente da base para o topo.

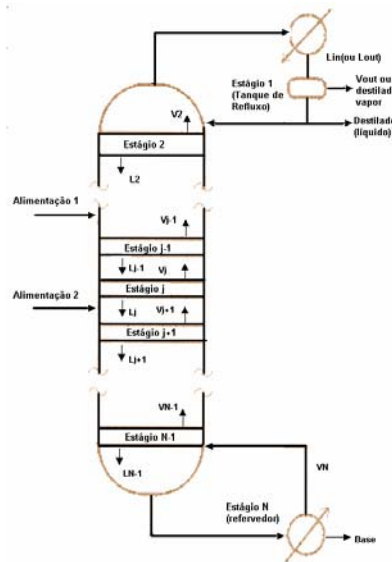


Figura 4.5 – Representação esquemática de uma coluna de destilação.

As equações que representam o modelo proposto sem a realização da redução de índice são representadas a seguir. A manipulação matemática e a forma do modelo com a redução de índice está apresentada no apêndice 1 (Modelo com Redução de Índice). Os balanços molares global, por componente e os balanços de entalpia podem ser escritos da seguinte forma:

(a) Pratos ($j=2,..n-1$)

Balanço Molar Global

$$\frac{dM}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - V_j - L_j \quad (4.1)$$

Balanço Molar por Componente

$$\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} + F_j z_{i,j} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} \quad (4.2)$$

Balço de Energia

$$\frac{dM_j H_j^L}{dt} = V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - V_j H_j^V - L_j H_j^L - Q_j \quad (4.3)$$

Relaço de Equilíbrio

$$y_{i,j} = \gamma_{i,j} \phi_{i,j} P_{i,j}^{sat} x_{i,j} / P_j \quad (4.4)$$

Hidrática no Prato

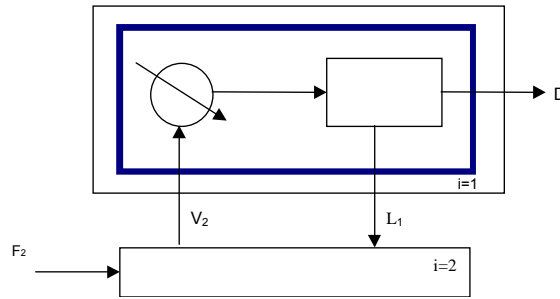
$$L = \frac{385.82}{\rho_j} * L_w - (hs_j)^{1.5} \quad \text{onde } hs_j = \frac{M_j}{\rho_j \cdot A_c \cdot 0.3048} - \frac{hw}{0.3048} \quad (4.5)$$

Restrições

$$\sum_j x_{i,j} = 1 \quad (4.6)$$

$$\sum_j y_{i,j} = 1 \quad (4.7)$$

(b) Condensador



Balço Molar Global

$$\frac{dM_1}{dt} = V_2 - L_1 - D \quad (4.8)$$

Balço Molar Parcial

$$\frac{d(M_1 \cdot x_{i,1})}{dt} = V_2 y_{i,2} - (L_1 + D) x_{i,2} \quad \text{para } j \neq 1 \quad (4.9)$$

Balço de Entalpia

$$\frac{d(H_1^L \cdot M_1)}{dt} = V_2 H_2^V - Q_1 - (L_1 + D) H_1^L \quad (4.10)$$

Cálculo da Entalpia de Líquido

$$H_1^L = H_1^L(x_1, T_1) \quad (4.11)$$

Definição da Razão de Refluxo

$$R_R = L_1 / D \quad (4.12)$$

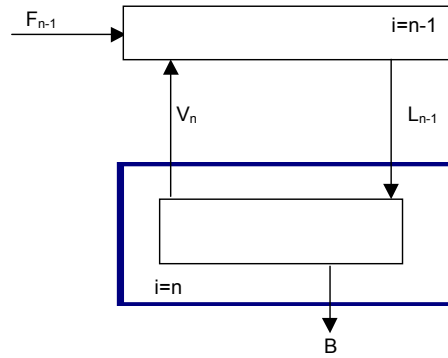
Restrições

$$\sum_i x_{i,1} = 1 \quad (4.13)$$

Igualdade das Concentrações de Saídas Líquidas

$$x_{D,j} = x_{i,1} \quad (4.14)$$

(c) Refervedor Parcial



Balço Molar Global

$$\frac{dM_n}{dt} = L_{n-1} - V_n - B \quad (4.15)$$

Balço Molar por Componente

$$\frac{d(M_n \cdot x_i)}{dt} = L_{n-1} x_{i,n-1} - V_n y_{i,n} - B x_{i,n} \text{ para } i \neq 1 \quad (4.16)$$

Balço de Energia

$$\frac{d(M_n \cdot H_n^L)}{dt} = L_{n-1}H_{n-1}^L - V_nH_n^V - BH_n^L - Q_n \quad (4.17)$$

Cálculo da Entalpia de Líquido

$$H_n^L = H_n^L(x_n, T_n) \quad (4.18)$$

Relação de Equilíbrio

$$y_{i,n} = \gamma_{i,n} \phi_{i,n} P_{i,n}^{sat} x_{i,n} / P_n \quad (4.19)$$

Restrições

$$\sum_i x_{i,n} = 1 \quad (4.20)$$

$$\sum_i y_{i,n} = 1 \quad (4.21)$$

(d) Perfil de Pressão

Inicialmente será considerada queda de pressão linear, podendo ser expressa da seguinte forma:

$$P(j) = P_{base} - \frac{j-1}{N-1} (P_{base} - P_{topo}) \quad (4.22)$$

4.4.1 Modelo Termodinâmico

A modelagem termodinâmica é de suma importância nos resultados de uma simulação de colunas de destilação, uma vez que todo processo de separação está embasado no equilíbrio entre as fases líquida e vapor.

No modelo desenvolvido, utilizou-se para representar a termodinâmica da fase líquida os modelos de UNIFAC e Wilson. HENLEY e SEADER (1981) citam algumas vantagens do método de UNIFAC, entre elas:

- parâmetros essencialmente independentes da temperatura;

- disponibilidade dos parâmetros para uma grande variedade de grupos funcionais;
- a capacidade de predição varia em um range de temperatura de 275-425 K e pressões abaixo e acima da atmosférica e,
- disponibilidade de comparação com dados experimentais.

Existem, entretanto, trabalhos como o de WISNIEWSKA-GOŁOWSKA e MALANOWSKI (2001) que aperfeiçoam a capacidade de predição do modelo UNIFAC original. Porém, a qualidade de predição do modelo original é satisfatória para esse trabalho de tese, uma vez que os mesmos autores citam a boa capacidade de previsão do modelo original. É importante, entretanto, ter o conhecimento de novos modelos termodinâmicos, uma vez que podem ser úteis em misturas altamente não ideais. Outro modelo implementado foi Wilson. Este possui como principal vantagem o fato de ser facilmente aplicado a misturas multicomponentes, mas apresenta duas desvantagens: a primeira e menos importante é que o modelo de Wilson não é aplicado aos sistemas onde os logaritmos dos coeficientes de atividade, quando graficados em função da fração de líquido- x , exibem um máximo e um mínimo. No entanto, esses sistemas não são comuns. A segunda, um pouco mais séria, é que o modelo de Wilson não é capaz de prever miscibilidade limitada, ou seja, não é útil para cálculos de equilíbrio líquido-líquido.

No caso da fase vapor, quando esta não era coerentemente representada como ideal, utilizou-se equações de estado cúbicas para sua representação. Foram implementadas as equações Van de Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Uma descrição destas equações está apresentada no apêndice 2 (Equações de Estado Cúbicas).

4.4.1.1 Entalpia da Fase Líquida

Para efetuar os cálculos de balanços de energia na coluna é necessário determinar as entalpias molares das fases líquida e vapor.

Para os sistemas químicos onde as não-idealidades da fase líquida puderam ser desprezadas, o cálculo da entalpia pôde ser efetuado segundo a definição:

$$H_i = \int_{T_{ref}}^T C_{pL} \cdot dT \quad (4.23)$$

Onde o calor específico da fase líquida foi calculado pela correlação de Rowlinson (REID et al., 1987) conforme equação abaixo:

$$\frac{Cp_L - Cp_0}{R} = 1,45 + 0,45 \cdot (1 - Tr)^{-1} + 0,25 \cdot w \cdot \left[17,11 + 25,2 \cdot (1 - Tr)^{-1/3} \cdot Tr^{-1} + 1,742 \cdot (1 - Tr)^{-1} \right] \quad (4.24)$$

Integrando-se a relação da capacidade calorífica encontra-se a expressão para cálculo da entalpia, chegando-se:

$$H_l = R \cdot (1,45 \cdot Tr - 0,45 \cdot \log(Tr)) + Cp_0 \cdot Tr + R \cdot w \cdot \left(4,2775 \cdot Tr + 18,90 \cdot Tr^{1/3} + 6,3 \cdot \log(Tr^{1/3} - 1) - 3,15 \cdot \log(Tr^{2/3} + Tr^{1/3} + 1) - 10,9119 \cdot \arctg(1,15470 Tr^{1/3} + 0,577) - 0,43550 \cdot \log(Tr) \right) \quad (4.25)$$

Durante as simulações observou-se que a expressão do H_l , oriunda da integração da expressão de Rowlinson, demandava um elevado tempo computacional para ser resolvida. Observou-se também que o comportamento poderia ser representado por um polinômio de quarto grau gerando maior rapidez na resolução. A Figura 4.6 abaixo mostra a aderência do polinômio à expressão original.

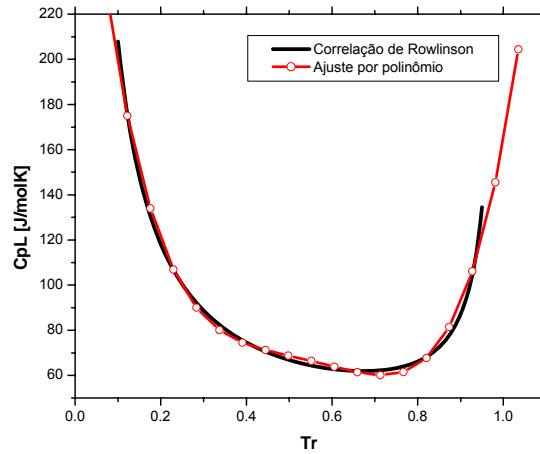


Figura 4.6 – Resultados obtidos para Cp_l da água utilizando correlação de Rowlinson e ajuste polinomial.

Para o ajuste realizado para água, encontrou-se um coeficiente de correlação $R^2=0,99259$. Esse tipo de ajuste é adequado para os demais componentes de forma que a expressão obtida para o Cp_L é então expressa pela Equação 4.26 para todos os componentes.

$$Cp_L = A_4 \cdot x^4 + A_3 \cdot x^3 + A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \quad (4.26)$$

Vale ressaltar que essa correlação pode ser utilizada para estimar a capacidade calorífica de líquidos não-polares ou com polaridade baixa. Para compostos nos quais a temperatura crítica é desconhecida, ou para álcoois a baixa temperatura, ou seja, $Tr < 0.75$, essa correlação não é adequada.

Para o sistema etanol-água as não idealidades são consideráveis, logo a entalpia da fase líquida foi calculada considerando-se sua não-idealidade (mistura real).

Em SANDLER (1999) é apresentada uma tabela que resume as diferenças entre a consideração ou não de fase líquida real ou ideal no cálculo da entalpia do líquido, e está parcialmente reproduzida na Tabela 4.1.

Tabela 4.1– Propriedade termodinâmica de mistura com T e P constantes.

Propriedade	Mistura ideal	Mistura Real
Entalpia	$\bar{H}_i^{IM} = \underline{H}_i$ $\underline{\Delta H}_{mix}^{IM} = 0$ $\underline{H}^{IM} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \underline{H}_i$	$\bar{H}_i^{ex} = \bar{H}_i - \underline{H}_i$ $\underline{H}_i^{ex} = \underline{\Delta H}_{mist}$ $\underline{H} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \underline{H}_i + \underline{\Delta H}_{mist}$

onde $\underline{H}_i^{ex} = \underline{\Delta H}_{mist}$ é a entalpia de excesso.

A equação de Wilson foi utilizada para determinar a entalpia de excesso da mistura não ideal de líquido. Desprezaram-se os efeitos da temperatura em $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$. A equação utilizada para cálculo foi encontrada em HENLEY e SEADER (1981) e está reproduzida abaixo:

$$H_i^{ex} = H^E = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \bar{H}_i^{ex} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \left[\frac{\sum_{j, j \neq i}^{nc} x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T} \right) R \cdot T^2}{x_i + \sum_{j, j \neq i}^{nc} x_j \Lambda_{ij}} \right] \quad (4.27)$$

$$\text{onde; } \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T} \right) R \cdot T^2 = (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) \Lambda_{ij} \quad (4.28)$$

sendo:

- H^E entalpia de excesso por mol
- \bar{H}^{ex} entalpia de excesso parcial molal
- $\lambda_{i,j}$ energia de interação da equação de Wilson
- $\Lambda_{i,j}$ parâmetro binário de interação da equação de Wilson

4.4.1.2 Entalpia da Fase Vapor

Para o cálculo da entalpia da fase vapor a seguinte expressão foi utilizada:

$$h^V = \sum_{i=1}^{nC} y_i \left(\Delta h_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}^L dT \right) \quad (4.29)$$

onde Δh_i^{vap} é a entalpia molar de vaporização de cada componente na temperatura do sistema e $c_{p,i}^L$ é o calor específico molar da fase líquida. A temperatura de referência (T_{ref}) adotada é de 298,15K. No item de pressão de saturação estão descritas as expressões utilizadas para calcular a pressão de vapor.

Partindo-se do conhecimento de que duas fases em equilíbrio possuem a mesma energia livre de Gibbs, e perturbações na temperatura e pressão do sistema conduzem a variações nesta energia, com a igualdade entre as fases, pode-se chegar:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (4.30)$$

dP representa a variação da pressão de equilíbrio da transição que acompanha uma variação da temperatura de equilíbrio dT. dP/dT é então a inclinação das curvas de equilíbrio P(T) do diagrama de fase. ΔS e ΔV são as variações de entropia e de volume que ocorrem quando uma certa quantidade do componente puro faz a transição de fase. No equilíbrio, à temperatura constante, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, chegando-se então a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (4.31)$$

Quando se trabalha com uma fase condensada e uma fase vapor, é comum se realizarem algumas simplificações. A mais comum delas é considerar que o volume total da mistura é representado apenas pelo volume do gás, uma vez que $V_{gas} \gg V_{fcondensada}$ chegando-se à forma mais usual da equação de Clausius-Clapeyron:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (4.32)$$

Porém, neste trabalho, considerou-se a variação de volume entre a fase líquida e a fase vapor, obtendo-se a equação de Clausius-Clapeyron na forma:

$$\Delta H_V = RT^2 \Delta V \frac{d \ln P^{sat}}{dT} \quad (4.33)$$

Para o cálculo dos volumes das fases líquida e vapor utilizaram-se equações de estado cúbicas. Sabe-se que estas equações, entre elas a Redlich-Kwong-Soave (RKS) e a Peng-Robinson (PR), produzem desvios consideráveis no cálculo de volume de líquidos e fluidos supercríticos, quando comparados com dados experimentais. Uma das maneiras mais simples e eficazes de obter maior precisão é a utilização de um parâmetro conhecido por "translação de volume". Algumas equações transladadas já foram propostas para uma melhor aproximação de volumes de gases e líquidos.

Basicamente, a translação de volume consiste em corrigir o volume do líquido fornecido pela equação de estado usando uma correção semi-empírica, da forma:

$$V^{exp} = V^{eos} + t \quad (4.34)$$

ou seja, o volume real do líquido saturado é igual ao valor do volume fornecido pela equação, corrigido por um fator t . MARTIN (1979) e PÉNELOUX (1982) apud AZNAR(1995) demonstraram que este tipo de correção não afeta a previsão de pressões de vapor já obtidas pela equação de estado não transladada. Um refinamento da idéia original de MARTIN e PÉNELOUX foi realizado em 1989 por trabalhos publicados por MATHIAS et al. e CHOU e PRAUSNITZ. Estes trabalhos buscaram atribuir um significado físico à correção do volume t . Esta idéia de translação de volume foi aplicada com sucesso às equações de estado de Van der Waals, Peng-Robinson, Trebble-Bishnoi-Salim e Soave-Redlich-Kwong.

Neste trabalho, aplicou-se a idéia original de PÉNELOUX representada pela seguinte expressão:

$$t = 0,40768 \frac{RT_c}{P_c} (0,29441 - Z_{RA}) \quad (4.35)$$

onde Z_{RA} é uma constante única para cada substância.

O volume molar é calculado pela expressão: $V = Z \cdot R \cdot T / P$, sendo que o valor de Z pode ser obtido pelas correlações de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson, todas implementadas no código do modelo e descritas no item equações de estado cúbicas.

Utilizando-se então a correção de PÉNELOUX, o volume molar da fase líquida foi expresso por:

$$V_L^{corrigido} = V^{EOS} - t \quad (4.36)$$

Este item termina com a apresentação de todas as considerações termodinâmicas utilizadas neste trabalho.

4.4.2 Pressão de Saturação

Duas diferentes correlações foram encontradas na literatura e utilizadas. A primeira corresponde à sugerida por REID et al. (1987), transcrita abaixo.

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{Pc}\right) = \left(\frac{Tc}{T}\right) * (Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6) \quad \text{onde} \quad x = \left(1 - \frac{T}{Tc}\right) \quad (4.37)$$

onde A, B, C, e D são os coeficientes da correlação tabelados para cada componente, e P^{sat} e Pc estão em bar e T e Tc em Kelvin.

A segunda corresponde à tradicional correlação tipo Antoine

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{Pc}\right) = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.38)$$

onde A, B e C são os coeficientes de Antoine, também tabelados.

Todos os coeficientes utilizados encontram-se transcritos no apêndice 3 (Propriedades).

4.4.3 Densidade

Para calcular a densidade da fase líquida, a equação de Rackett proposta em 1970 para misturas em seu ponto de bolha é aplicada.

$$V_m = R \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i T_{C_i}}{P_{C_i}} \right) (Z_{RA_m})^{[1+(1-Tr)^{2/7}]} \quad (4.39)$$

onde:

$$Z_{RA_m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i Z_{RA_i} \quad (4.40)$$

$$Tr = \frac{T}{T_{C_m}} = \frac{T}{\sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{C_{i,j}}} \quad (4.41)$$

$$\phi_i = \frac{x_i Vc_i}{\sum_j x_j Vc_j} \quad (4.42)$$

$$T_{C_{i,j}} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} \quad (4.43)$$

$$k_{i,j} = 1 - \frac{8\sqrt{Vc_i Vc_j}}{\left(Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}} \right)^3} \quad (4.44)$$

$$Z_{RA_i} = 0,29056 - 0,08775\sigma_i \quad (4.45)$$

As constantes para cálculo da densidade estão descritas no apêndice 3 juntamente com as constantes para cálculo da pressão de saturação.

4.5 Análise de Sensibilidade

A correta localização da implantação dos sensores é fundamental na medida em que, sensores localizados em regiões da coluna pouco sensíveis são sinônimo de gastos desnecessários e medidas pouco proveitosas. A seleção da variável medida é também importante para a qualidade dos resultados que serão obtidos. Historicamente, a temperatura tem sido a variável medida mais utilizada no monitoramento (inferência) e controle em plantas de separação, uma vez que termômetros são instrumentos de medição relativamente baratos, seguros, de resposta rápida, alta padronização e não requerem sistemas complexos de amostragem. Segundo KALID (2007) em torno de 75% das colunas de destilação utilizam as medições de temperatura para inferir qualidade de separação. Os sensores de temperatura estão também intimamente ligados a composição da medida da massa que estão medindo. Assim, métodos de análise de sensibilidade são empregados para selecionar os pratos mais sensíveis às perturbações, neste caso, serão analisados os pratos mais sensíveis a perturbações na composição da alimentação em relação à medida de temperatura.

Os métodos de análise foram os sugeridos em KALID (2007), sendo escolhidos para análise quatro dos cinco sugeridos: pratos sucessivos, simetria de sensibilidade, máxima sensibilidade e SVD da matriz de sensibilidade.

Para análise de sensibilidade, tomou-se como referência um caso base onde a concentração do componente chave era de 35%. Realizou-se então uma perturbação positiva e uma negativa de amplitude de 10%. Nas figuras, que serão apresentadas no capítulo de resultados, são chamados de referência (35% do componente chave), perturbação negativa (-10%) e perturbação positiva (+10%).

- **Método dos Pratos Sucessivos.**

Tomando-se 2 pratos sucessivos, verifica-se a diferença de temperatura entre o mais acima e o mais abaixo. O cálculo é realizado ao longo de toda a coluna, descendo um prato por vez. Escolhe-se o prato intermediário que apresenta a maior variação de temperatura entre os pratos. Desta forma, a influência da mudança da pressão e/ou da composição sobre a temperatura é minimizada.

- **Método da Simetria de Sensibilidade.**

É obtido um perfil de temperatura para um dado valor da variável manipulada (no caso, composição de alimentação), modifica-se a MV (variável manipulada) por variações positivas e negativas de mesma amplitude, conforme já detalhado na introdução do capítulo. Escolhe-se então o prato que apresenta uma resposta simétrica. Esse método diminui problemas com não-linearidades.

- **Método da Máxima Sensibilidade**

O método consiste em uma análise da matriz de sensibilidade, para o caso estudo:

$$\text{Matriz Sensibilidade} = \left[\frac{dT}{dC} \right]$$

Conforme procedimento aplicado nas análises anteriores avalia-se a matriz de sensibilidade entre a MV e o perfil de temperatura. Os pratos mais sensíveis são os que apresentam maiores valores da derivada.

- **Método SVD da Matriz de Sensibilidade.**

Conhecendo-se a matriz sensibilidade da variável medida (temperatura em cada prato) em relação às variáveis manipuladas (composição da alimentação), pode-se aplicar a decomposição por valores singulares (SVD) nessa matriz e determinar quais os pratos de medição mais indicados, que neste método corresponde aos pratos que apresentam maiores valores absolutos no primeiro vetor da matriz U gerado pelo SVD.

4.6 Conclusões

Esta seção mostrou o software comercial utilizado e todas as etapas da construção do modelo fenomenológico dinâmico da coluna de destilação. Foi apresentado o método numérico utilizado na resolução deste modelo, assim como as equações utilizadas para construção do mesmo. Uma grande importância foi dada ao modelo termodinâmico, uma vez que o sucesso do modelo da coluna é fortemente influenciado pelas considerações termodinâmicas efetuadas. Os métodos utilizados para realização da análise de sensibilidade também foram apresentados. Esta análise foi de suma importância para a seleção dos dados de entrada para rede neural utilizada.

Na seção seguinte, uma introdução sobre redes wavelet e suas características será apresentada. A rede utilizada no trabalho e a motivação das modificações realizadas por CLAUMANN (2003) é descrita. Em seguida o desempenho da rede com modificações em seus parâmetros livres é analisado. Finalizando com uma descrição do procedimento de partida adotado.

4.7 Redes Wavelets

Um processo pode ser modelado dinamicamente por uma ferramenta matemática que relacione as entradas e saídas deste. De forma geral, os dados são coletados experimentalmente e o trabalho matemático consistirá, então, em encontrar a função f desconhecida e seus parâmetros de forma que a resposta do modelo seja semelhante às saídas do processo.

A forma usual de determinar f consiste em projetar a função sobre uma base de um espaço de funções, o que permite a determinação de um modelo que será uma combinação linear dos elementos da base. Segundo ROQUEIRO (1995) o uso de uma base ortogonal simplifica o ajuste uma vez que se pode determinar, de forma independente, os coeficientes associados a cada elemento da base. As famílias de *wavelets* são base para um espaço de funções possuindo as características citadas por ROQUEIRO (1995).

BAKSHI e STEPHANOPOULOS em 1993 propuseram o uso de redes neuronais monocamadas que utilizam como funções de ativação famílias de funções denominadas *wavelets*. Estas redes podem ser consideradas como um caso particular das redes com funções de base radial (RBFN).

Segundo HWAN e AGGARWAL (2000) as *wavelets* podem ser encontradas de duas formas: família de *wavelets* contínuas (TWC) e *wavelets* discretas (TWD). A implementação computacional da forma discreta é direta, dispensando estágios sensíveis a erros ou complicada implementação em tempo real. Segundo ALVES FARIA (1997) também não há perda de suas qualidades (como precisão da aproximação, estrutura simples e rápido treinamento).

As redes de *wavelets* são compostas de funções localizadas assim como as redes com funções de base radial; no entanto, são mais bem fundamentadas matematicamente que estas últimas. As redes de *wavelets* utilizam o conceito de multiresolução, MALLAT(1989). Este conceito consiste em uma metodologia de representação de funções em diferentes escalas ou resoluções. Uma função, no contexto da análise em multiresolução, é representada como a soma de sucessivas aproximações realizadas em espaços de funções definidos pela teoria das *wavelets* DAUBECHIES(1992), STRANG e NGUYEN(1996).

Vale salientar que a maior parte da descrição sobre a teoria de *wavelet* foi retirada de ROQUEIRO (1995) e CLAUMANN (2003), e maiores detalhes sobre o assunto podem ser encontrados nos trabalhos dos autores.

4.8 Famílias de Wavelets Contínuas

Segundo CLAUMANN (2003), as *wavelets* constituem uma família de funções construídas a partir de dilatações e translações de uma função básica Ψ , conhecida como “*wavelet* mãe”. As *wavelets* são definidas como famílias de funções na forma:

$$\Psi_{(a,b)}(x) = |a|^{-1/2} \Psi\left(\frac{x-b}{a}\right) \quad (4.46)$$

com $a, b \in \mathfrak{R}, a \neq 0$

Sendo que o parâmetro b efetua a translação e o parâmetro a , mudança de escala, também conhecido como parâmetro de escala. O coeficiente que precede a “*wavelet* mãe” tem como objetivo normalizar as funções da família.

É importante, entretanto, que a função Ψ tenha algumas características como: Ψ deve ser não nula em um domínio fechado e deve ter média zero, ou seja, $\int \Psi(x)dx = 0$. Desta forma, Ψ deve ter algumas oscilações ou ser identicamente nula (ROQUEIRO, 1995).

4.9 Famílias de Wavelets Discretas

É possível determinar uma família de *wavelets* discretas restringindo-se os valores dos parâmetros a e b a um conjunto discreto. Neste caso, $a = a_0^{-m}$ e $b = nb_0 a_0^{-m}$, com $a_0 > 1$ e $b_0 > 0$, a *wavelet* discreta pode ser expressa por:

$$\Psi_{(m,n)}(x) = |a_0|^{-m/2} \cdot \Psi(a_0^m x - nb_0) \quad (4.47)$$

com $m, n \in \mathbb{Z}$.

Uma função $f(x)$ tem sua representação no espaço de funções gerados pela família $\Psi_{(m,n)}$ descrita como uma expansão em série de funções, conforme equação 4.48:

$$f(x) = \sum_m \sum_n c_{m,n} \Psi_{m,n}(x) \quad m, n \in \mathbb{Z} \quad (4.48)$$

Como em geral, não se conseguem representações analíticas para as *wavelets*; essas são construídas a partir da solução de uma equação do tipo:

$$\phi(x) = \sum_{n=0}^N P_n \cdot \phi(2 \cdot x - n) \quad (4.49)$$

onde ϕ é conhecida como função de escala e N é o índice do último coeficiente. A escolha do coeficiente P_n está intimamente ligada as propriedades das famílias de funções. Para cada conjunto de coeficientes existe uma “wavelet mãe”.

O conjunto $\Psi_{(m,n)}$ de funções são necessariamente ortogonais e denominados de *frames* (ROQUEIRO, 1995).

Os valores padrões de $a_0=2$ e $b_0=1$ são utilizados em diversas aplicações (BAKSHI e STEPHANOPOULOS, 1993), e funções específicas como base de Haar, splines e Daubechies podem ser utilizadas.

Na rede empregada neste trabalho como sensor por software, e desenvolvida por CLAUMANN em 2003 foram utilizados os valores de a e b citados acima e apenas a spline quadrática foi utilizada.

Utilizando a análise de multiresolução a expansão em série de funções, representada pela equação (4.48) é, em geral, dividida em duas partes, e pode ser representada pela equação (4.50) abaixo.

$$f(x) = \underbrace{\sum_{n=-\infty}^{\infty} d_n \phi_n(x)}_{\text{Funções de escala}} + \underbrace{\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_{m,n} \Psi_{m,n}(x)}_{\text{Wavelets}} \quad (4.50)$$

A aproximação mais grosseira é gerada pela expansão em série de funções e, os detalhes são gerados pelas wavelets.

Normalmente, se dispõe de um conjunto de dados limitado, e portanto, $f(x)$ é aproximada dentro deste domínio limitado e até um determinado nível de precisão. O número finito de pontos impõe restrições no número de funções utilizadas na aproximação, sendo então, suficientes apenas alguns níveis de resolução para atingir um pequeno erro de aproximação.

4.10 Multiresolução

Em uma análise em multiresolução uma função $f(t)$, $t \in R$, é decomposta em aproximações sucessivas de resolução cada vez menor, em uma seqüência de estágios de processamento consecutivos. Em cada subespaço a função f é

representada como uma resolução diferente. A teoria da multiresolução é válida tanto para os casos contínuos como discretos.

Uma análise em multiresolução consiste em definir uma seqüência de subespaços de aproximações sucessivas V_m . Cada subespaço V_m está contido no próximo subespaço V_{m+1} , ou seja, tem-se um conjunto de subespaços encaixantes. Uma função em um subespaço está em todos os subespaços mais finos:

$$\dots V_{-1} \subset V_0 \subset V_1 \subset \dots \subset V_m \subset V_{m+1} \subset \dots$$

Aplicando-se esse processo continuamente, obtém-se a seqüência de aproximações que são, progressivamente, melhores aproximações de $f(t)$. Existem entretanto, segundo CLAUMANN (2003), uma série de requisitos que devem ser satisfeitos para haver multiresolução, dentre eles:

1. $V_m \subset V_{m+1} \quad \forall m \in Z$, espaços encaixantes;
2. a união de todos os subespaços V_m gera o $L^2(\mathfrak{R})$;
3. $f(x) \in V_m \Leftrightarrow f(2x) \in V_{m+1}$, isto é, se a função f pertence ao subespaço V_m a função com resolução duas vezes ($2x$) maior pertence ao subespaço V_{m+1} .

Para um subespaço W_m , que é o complemento ortogonal do subespaço V_m no subespaço V_{m+1} , existe uma função Ψ denominada *wavelet* cujas translações e escalamentos formam uma base ortonormal.

$$\Psi_{mn}(x) = 2^{-m/2} \Psi(2^{-m}x - n) \tag{4.51}$$

Do ponto de vista dos subespaços,

$$V_m \oplus W_m = V_{m+1} \tag{4.52}$$

Dessa forma, as *wavelets* formam conjuntos ortogonais (conjuntos em que quaisquer duas funções diferentes são ortogonais) dentro de uma mesma resolução (quaisquer duas *wavelets* diferentes em uma resolução são ortogonais) e entre diferentes resoluções (qualquer *wavelet* de uma determinada resolução é ortogonal a uma *wavelet* contida em outra resolução diferente). No caso das funções de escala, esta propriedade não é uma exigência. Como um exemplo, tem-se a base *spline* quadrática, cujo conjunto de versões transladadas da função de escala não gera um conjunto ortogonal.

ALVES FARIA (1997) mostra uma estrutura que conecta os subespaços V_m e W_m em formato de árvore. A Figura 4.7 mostra o esquema apresentado pelo autor.

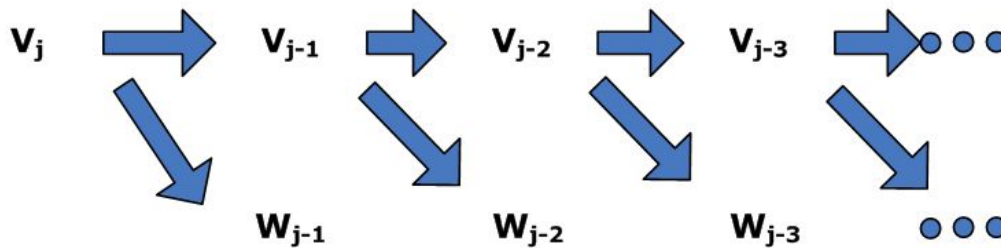


Figura 4.7 – Árvore de conexão entre os espaços V_m e W_m . Figura reproduzida segundo apresentado em ALVES FARIA (1997).

Resumidamente, a representação de um mapeamento pode ser feita com uma resolução diferente em cada subespaço W_m e, dados que estes subespaços são ortogonais entre si, a soma deles é o espaço $L^2(\mathfrak{R})$.

A teoria de *wavelets* permite também estender a aproximação em multiresolução facilmente para o caso multivariável. Quando se trabalha com *wavelets* multidimensionais o procedimento mais comum é o produto tensorial de *wavelets* e funções de escala unidimensionais. MOURA (2003) mostra que para o caso de duas entradas, tem-se uma função de escala :

$$\phi(t_1, t_2) = \phi(t_1) \cdot \phi(t_2) \tag{4.53}$$

e três *wavelets* mães:

$$\begin{aligned} \Psi^1(t_1, t_2) &= \phi(t_1) \cdot \Psi(t_2) \\ \Psi^2(t_1, t_2) &= \Psi(t_1) \cdot \phi(t_2) \\ \Psi^3(t_1, t_2) &= \Psi(t_1) \cdot \Psi(t_2) \end{aligned} \tag{4.54}$$

Se $\Psi(t)$ constitui uma base para $L^2(\mathfrak{R})$ então $\Psi^h(t)$ com $h = 1, 2, 3$ constitui uma base para o espaço $L^2(\mathfrak{R}^2)$ (o espaço das funções de quadrado integráveis com duas entradas). O número de *wavelets* aumenta exponencialmente com o número de entradas, resultando em $(2^d - 1)$ *wavelets* para d entradas.

4.11 A Rede Utilizada

A rede utilizada neste trabalho foi a desenvolvida por CLAUMANN (2003). Nesta o autor propõe modificações com a finalidade de melhorar a capacidade de generalização e ao mesmo tempo reduzir o número de neurônios. Nesta rede neural foi proposta uma forma de diminuir o número de funções de ativação da *wavenet*. Na *wavenet*, o primeiro nível utilizado na aproximação é constituído de funções de escala e os próximos, se necessários, de *wavelets*. Na rede utilizada no trabalho o autor propoz a multiresolução apenas com funções de escala.

Os dados de treinamento são inicialmente aproximados com funções de ativação (funções de escala), cujo suporte é igual ao domínio do problema (funções de escopo global), ao contrário da *wavenet* originalmente proposta, que utiliza apenas funções localizadas, minimizando o número de parâmetros a serem estimados. Caso a aproximação não seja adequada, então podem ser adicionadas *wavelets* com um nível crescente de localização de acordo com a multiresolução.

A rede utilizada teve seu desempenho testado quando esta funciona como um simulador do processo. A Figura 4.8 mostra uma ilustração da rede wavelet utilizada. Na Figura 4.8, $y(k+1)$ é a variável predita no tempo $(k+1)$ e duas entradas: a variável auxiliar $u(k)$ e a saída no instante atual $y(k)$. Os pesos da camada de entrada recebem o valor 1.

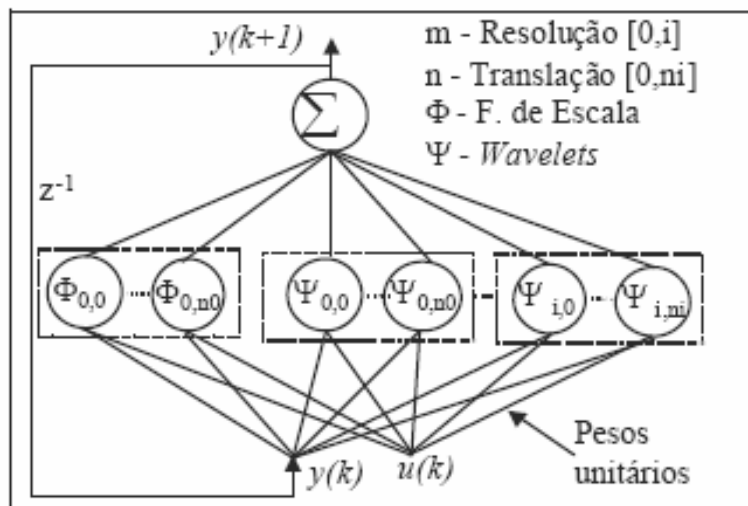


Figura 4.8 – Rede wavelet utilizada como simulador de processo. Imagem retirada de CLAUMANN (2003).

4.11.1 Parâmetros Livres da Rede.

Na rede utilizada alguns parâmetros são escolhidos pelo usuário. Um deles é o regularizador, abreviado em alguns pontos do texto como reg. Quando um modelo possui pequenos erros e um conjunto de dados deficiente pode-se gerar incertezas na aproximação dos dados. Uma forma de diminuir estas incertezas é introduzir conhecimento prévio do processo, ao invés de apenas realizar uma aproximação dos dados. Assim, resumidamente, a idéia de regularização é tentar incorporar informações prévias à solução do problema. A informação prévia é incorporada por meio de um funcional não negativo. A teoria de Tikhonov (teórico russo que propôs a técnica) envolve dois termos:

- (1) erro padrão \rightarrow esse termo representado por $\varepsilon_s(s)$, mede o erro (ou distância) entre o padrão desejado $s(t_i)$ e a resposta obtida $\bar{s}(t_i)$;
- (2) termo de regularização \rightarrow esse termo representado por $\varepsilon_c(\bar{s})$, depende das propriedades geométricas da função aproximativa s . Pode ser definido como:

$\varepsilon_c(\bar{s}) = \|D\bar{s}\|^2$, onde D é um operador diferencial linear. A informação prévia sobre a forma da solução é incorporada nesse operador.

O problema passa ser então encontrar a função s que minimiza o chamado funcional de Tikhonov:

$$\varepsilon(s) = \varepsilon_s(s) + \lambda \varepsilon_c(s) \quad (4.55)$$

onde λ é o parâmetro de regularização.

Este parâmetro será responsável por controlar o compromisso entre o grau de suavidade da solução e sua distância aos pontos dados. Um valor pequeno de λ implica que o ajuste pode ser muito preciso, sem que isso gere penalizações muito severas. De forma contrária, para valores grandes de λ o ajuste deve ser sacrificado em detrimento de uma função mais simples. Assim, esse parâmetro está diretamente relacionado com o grau de generalização que será alcançado pela solução \bar{s} .

Desta forma, o valor adequado de λ encontra-se entre valores extremos de mínimo e máximo. Uma vez que esse parâmetro é definido, ele pode ser interpretado como sendo um indicador da suficiência do conjunto de dados fornecido. No caso extremo em que $\lambda = 0$, poderia se afirmar que trata-se de um problema

irrestrito e que a solução estaria totalmente determinada pelos dados. Ao contrário, quando $\lambda \rightarrow \infty$ os dados não fornecem nenhuma informação para a solução.

Entretanto, segundo CLAUMANN (2003) na prática o cálculo do regularizador proposto foi bastante complexa e custosa computacionalmente.

Um segundo parâmetro ajustável é o número de níveis de resolução da rede (1,2,...). Quanto maior o número de funções de escala definidas no domínio mais parâmetros devem ser estimados, aumentando conseqüentemente a possibilidade de erro numérico. Como o número de funções também depende do número de níveis de resolução adotado, este parâmetro possui influência sobre o desempenho da rede. O parâmetro também influencia no grau de suavidade imposto pois, este também depende do número de funções e conseqüentemente do número de níveis de resolução.

De forma geral, o λ depende do número de níveis de resolução da rede. Esta afirmação pode ser explicada pelo fato do aumento do número de níveis significar um aumento do número de funções da rede e, com isso, haver a diminuição do domínio das funções e, conseqüentemente necessitarem serem mais suavizadas.

A Tabela 4.2 mostra os valores do regularizador e níveis de função utilizados nos treinamentos.

Tabela 4.2 – Valores utilizados do parâmetro de regularização e do nível de funções.

Parâmetros	
regularizador	nível
10^{-8}	1
10^{-6}	2
10^{-4}	3

Esses valores foram escolhidos por observação do comportamento dos resultados nos trabalhos de CLAUMANN (2003) e MOURA (2003).

4.11.2 Avaliação da Rede

A avaliação dos resultados obtidos no treinamento da rede foram baseados em três parâmetros: valores do erro médio quadrático, erro máximo e coeficiente de correlação. Além de avaliar o comportamento da rede com esses parâmetros também foi levado em consideração o tempo computacional, ou seja, o tempo de CPU.

O erro médio quadrático e o erro máximo (para cada saída em variáveis normalizadas) possuem as expressões, respectivamente:

$$emq = \text{média}\left(\left(Y_i - Y_i^{pred}\right)^2\right) \quad (4.56)$$

$$e_{\max} = \max\left(\text{abs}\left(Y_i - Y_i^{pred}\right)\right) \quad (4.57)$$

O coeficiente de correlação (R^2) é definido pela equação:

$$R^2(\%) = \left(1 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_p} Y_i - Y_i^{pred} \right)^2}{\sum_{i=1}^{N_p} (Y_i - \bar{Y})^2} \right) \cdot 100 \quad (4.58)$$

sendo:

N_p : número de pontos do grupo de dados;

Y_i : valores de saída para os pontos do grupo de dados ($i=1\dots N_p$);

Y_i^{pred} : valores de saída previstos pelo modelo ($i=1\dots N_p$);

\bar{Y} : valor médio dos pontos de saída do grupo de dados.

A seguir o procedimento utilizado para treinamento e validação da melhor estrutura da rede encontrada será apresentado.

4.11.3 Procedimentos de Treinamento e Validação

As redes neurais necessitam de um grande número de dados do processo para seu treinamento. É importante, entretanto, que esses dados contenham informações suficientemente relevantes de forma a permitir a correta reprodução do processo. Desta maneira, como o trabalho trata de uma partida de coluna de destilação é necessária a definição do procedimento que será adotado. O esquema apresentado na Figura 4.9 abaixo mostra os passos empregados.

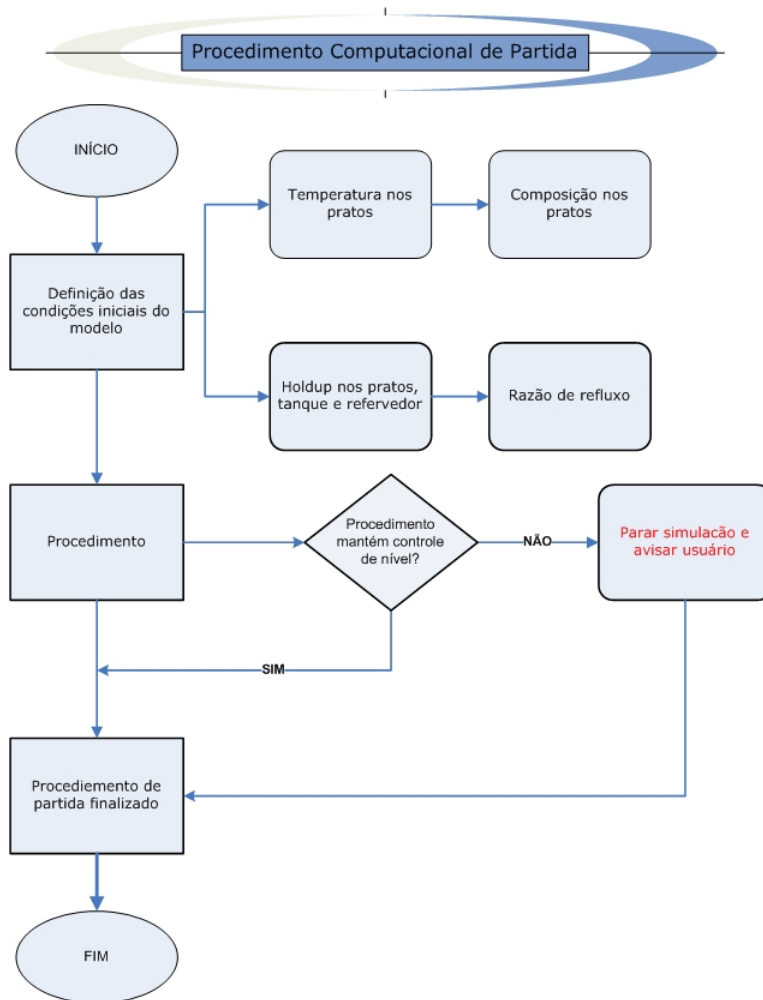


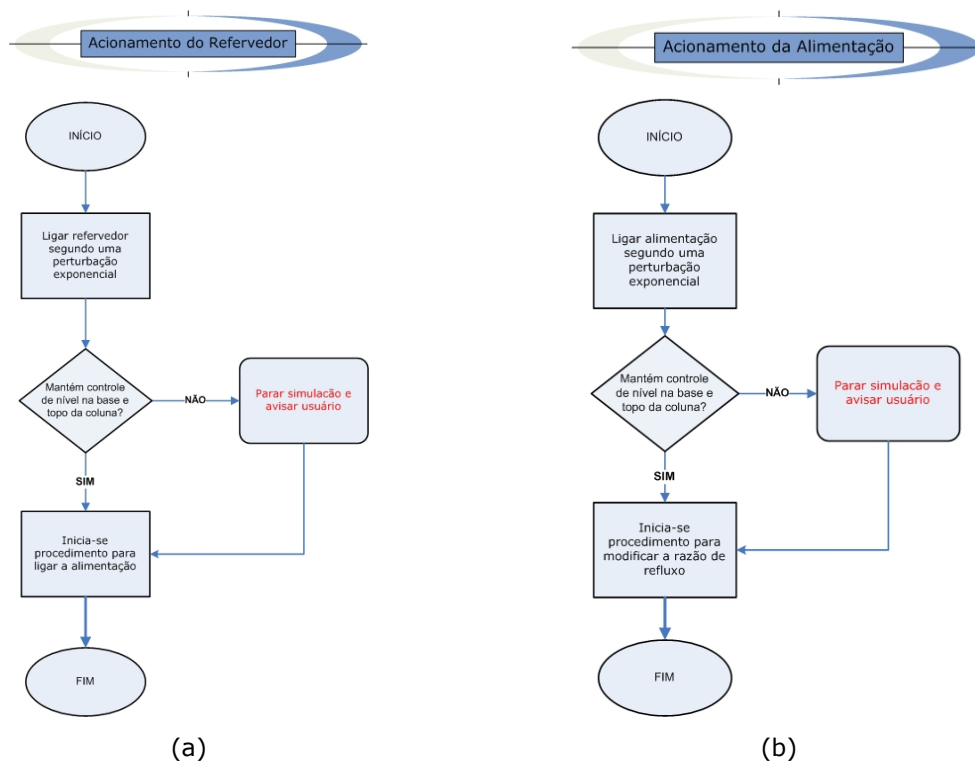
Figura 4.9 – Esquema do procedimento computacional utilizado para partida da coluna de destilação.

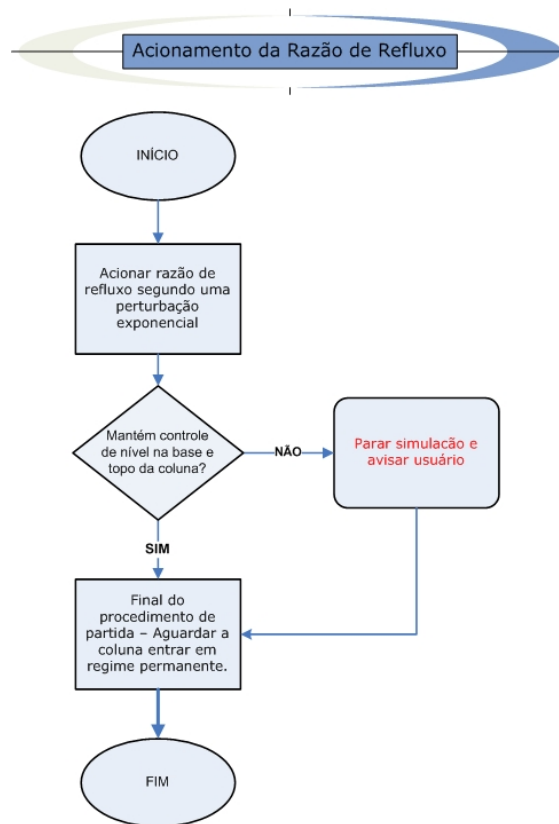
O bloco referenciado como procedimento refere-se as etapas de acionamento do refeedor, alimentação e a passagem da razão de refluxo de infinito para o valor desejado na operação. A Tabela 4.3 a seguir mostra a seqüência de eventos realizados.

Tabela 4.3 – Seqüência de eventos para procedimento de partida adotado.

Seqüência de Procedimentos	
1º	Ligar refeedor
2º	Ligar alimentação
3º	Modificar razão de refluxo para valor de operação

Na Figura 4.10 os procedimentos são descritos. Nota-se que durante toda a partida da coluna de destilação houve a preocupação em manter o controle de nível na base e topo da coluna. Para tal, um controle proporcional se mostrou eficiente.





(c)

Figura 4.10 – Esquemas representativos dos procedimentos de acionamento do (a) refeedor, (b) alimentação e em (c) razão de refluxo.

As condições de temperatura e líquido saturado da alimentação foram mantidas semelhantes em todos os experimentos. As simulações, realizadas para avaliar o sensor por software, foram realizadas com um sistema binário, composto por n-butano e n-pentano. A variável perturbada foi apenas a composição desta corrente, onde a fração molar de n-pentano variou de 30% a 90%. As condições da coluna de destilação, como pressão da base, topo e calor do refeedor também foram mantidas constantes.

O procedimento de partida empregado é bastante simples e de fácil compreensão. Optou-se por realizar o acionamento do refeedor, alimentação e mudança na razão de refluxo segundo uma perturbação exponencial para evitar inundação ou secamento da coluna ou tanques.

A Tabela 4.4 mostra a variação das percentagens de n-pentano na alimentação que foram simuladas e que serão utilizadas para treinamento e validação da rede neural.

Tabela 4.4 - Conjunto de dados utilizados no treinamento e validação da rede neural.

Variação da percentagem de n-pentano na alimentação						
30	40	50	60	70	80	90
32	42	52	62	72	82	
34	44	54	64	74	84	
36	46	56	66	76	86	
38	48	58	68	78	88	

Obs: Os dados marcados em vermelho foram concatenados para formação do conjunto de dados de treinamento. Os demais podem ser utilizados para validação.

Segundo PINHEIRO (1996) é aconselhável que o tamanho do conjunto de treinamento e teste sigam, respectivamente, a proporção de 70% e de 30% do conjunto de dados. No caso em estudo, o conjunto de dados para treinamento é composto por 67.7% do total do conjunto.

As entradas apresentadas à rede são os valores atuais da correspondente variável, $u(k)$ e os valores atrasados das saídas y , ou seja, em seus tempos discretos (k) , $(k-1)$, $(k-2)$, e como saída a variável predita no tempo $(k+1)$.

A validação a rede foi utilizada de forma recorrente. Neste caso, apresenta-se a rede apenas o primeiro ponto do grupo de dados, condição inicial e os dados das entradas auxiliares, se houver. A rede então utiliza esses dados e faz a realimentação das saídas. De forma simplificada pode-se dizer que a rede funciona como um simulador.

No capítulo de resultados serão apresentadas quais variáveis foram utilizadas como entradas e nos casos onde houve a necessidade de considerar uma entrada auxiliar, qual variável foi selecionada.

4.12 Conclusões

Finaliza-se o capítulo com uma breve descrição sobre redes *wavelets*. A rede selecionada para o trabalho, elaborada por CLAUMANN (2003), não foi detalhadamente apresentada, uma vez que toda sua construção pode ser obtida no trabalho do autor. Esta seção buscou apenas apresentar uma visão geral sobre o tema, uma vez que a rede foi avaliada como um sensor por software.

O capítulo apresentou todas as ferramentas utilizadas na elaboração do trabalho, buscando oferecer elementos suficientes para entendimento, avaliação e continuidade da proposta.

Capítulo V

Resultados e Discussão

*"O essencial é invisível aos olhos."
(Saint- Exupéry)*

Este capítulo será dividido em diversas seções para melhor organização do trabalho na apresentação dos resultados obtidos. Primeiramente, serão apresentados os resultados da validação do modelo em estado estacionário, passo importante para sua utilização como planta do processo. São apresentados, também, os resultados da validação em estado estacionário com dados experimentais de uma unidade piloto de destilação de etanol e água. Como etapa seguinte, os resultados encontrados na análise de sensibilidade serão apresentados e comentados. Os resultados gerados pelo procedimento de partida escolhido, assim como, uma avaliação qualitativa de transientes do modelo são analisados. Seguindo a execução do trabalho, o procedimento utilizado para geração dos dados pseudo-experimentais inicia a seqüência de passos para implementação do sensor por software. Treinamento e validação da rede neural proposta finalizam o capítulo.

5.1 Validação em Estado Estacionário

Muitos trabalhos na literatura utilizam softwares comerciais como uma ferramenta capaz de fornecer uma visão geral do processo. Muitos ainda incrementam os modelos dos simuladores comerciais por meio de interfaces com outras linguagens de programação, como Fortran e Matlab[®]. BAO et al. (2002) utilizam o software Aspen[®] para simular um processo de destilação reativa. GUEDES (2002) avalia o desempenho de controladores de horizonte de predição infinito com um modelo interno e com múltiplos modelos tendo o HYSYS[®] como simulador de uma coluna de separação de benzeno e tolueno. CARRILHO (2003) utiliza o software na simulação de uma unidade de fracionamento de Xilenos. CABALLERO e GROSSMANN (2004) utilizam o HYSYS[®] como modelo rigoroso na simulação de uma seqüência de destilações convencional e termicamente acoplada. LANGSTON et al. (2005) simulam os efeitos de alimentações de solvente entre estágios em uma

destilação extrativa e utiliza o HYSYS[®] como plataforma. Ainda mais trabalhos poderiam ser citados, porém o objetivo é sublinhar a importância de softwares comerciais em análise de processos.

Neste trabalho, o simulador foi utilizado como ferramenta importante na avaliação do modelo fenomenológico proposto. Através do simulador os perfis obtidos foram avaliados e, pela confiabilidade que o software possui, uma vez que é largamente empregado na indústria, foi responsável pela avaliação da coerência física do modelo proposto.

5.2 Etapas para Implementação do Processo em HYSYS[®]

São apresentados alguns dos testes realizados para validação do modelo proposto com séries de alcanos em um simulador comercial - HYSYS[®]. Entretanto, inicialmente, como mencionado no capítulo de materiais e métodos alguns passos devem ser seguidos para montagem de um processo em um simulador comercial.

5.2.1 Base da Simulação

A base da simulação será definida com relação ao conjunto de componentes químicos que será utilizado e, conseqüentemente, as equações adequadas para o cálculo do equilíbrio e das propriedades físico-químicas e termodinâmicas. Para o caso das simulações envolvendo uma série homóloga de hidrocarbonetos à baixa pressão, o sistema pôde ser considerado ideal e a pressão de vapor modelada pela equação de Antoine. Os componentes da série são, n-butano⁽¹⁾, n-pentano⁽²⁾, n-hexano⁽³⁾, n-heptano⁽⁴⁾ e n-octano⁽⁵⁾.

5.2.2 Caracterização da Carga

O passo seguinte é a caracterização da carga do sistema. Dividiu-se a carga conforme o número de componentes, sendo que o sistema sempre foi alimentado como líquido saturado.

A Figura 5.1 abaixo mostra algumas das configurações utilizadas para validação do modelo proposto utilizando o simulador comercial como planta. As variações são segundo o número de componentes do sistema, número de pratos, e vazão da alimentação.

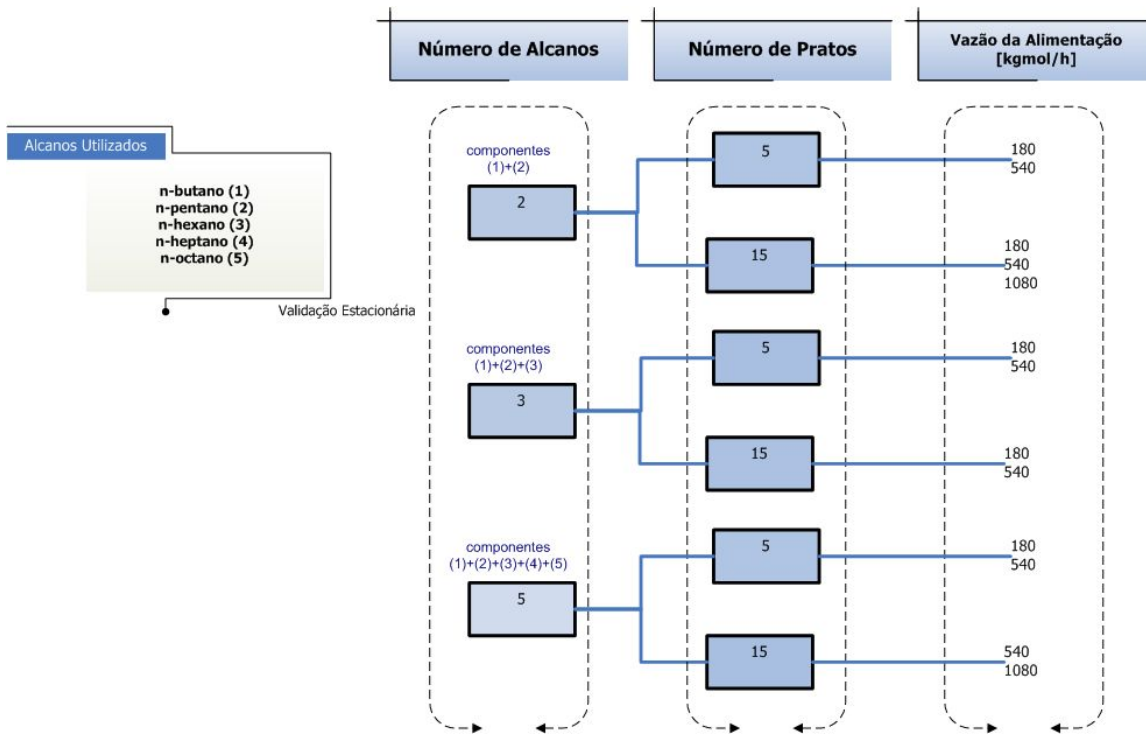


Figura 5.1 – Simulações realizadas para validação do modelo em estado estacionário.

As demais condições das simulações, como método de resolução, pressão na base e topo da coluna, propriedades, configurações geométricas e condições da alimentação, são apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Parâmetros fixos nas simulações.

Método de Resolução		
HYSIM Inside-Out		
Numeração da Coluna		
Topo → Base		
Condensador Total		
Alimentação		
Líquido Saturado		
Série homologa de alcanos		
n-butano ⁽¹⁾ ; n-pentano ⁽²⁾ , n-hexano ⁽³⁾ , n-heptano ⁽⁴⁾ e n-octano ⁽⁵⁾		
Propriedades		
Pressão de Vapor: Antoine	Sistema Ideal	
Parâmetros geométricos		
Volume do condensador [m ³]	Volume do refeedor [m ³]	
2,00	2,00	
Dados Operacionais		
Pressão na Base [kPa]	Pressão no Topo [kPa]	Razão de Refluxo
200,0	180,0	4

Tabela 5.2 - Dados da alimentação nas simulações do HYSYS[®].

Número de alcanos	Condições da alimentação	
	Temperatura	Fração Molar
2 ⁽¹⁾⁺⁽²⁾	35 °C	$x_{(1)}=x_{(2)}=0,5$
3 ⁽¹⁾⁺⁽²⁾⁺⁽³⁾	45 °C	$x_{(1)}=x_{(2)}=x_{(3)}=0,35$
5 ⁽¹⁾⁺⁽²⁾⁺⁽³⁾⁺⁽⁴⁾⁺⁽⁵⁾	60°C	$x_{(1)}=x_{(2)}=x_{(3)}=x_{(4)}=x_{(5)}=0,20$

Desta forma, todas as informações necessárias para reprodução dos casos apresentados a seguir foram apresentadas.

5.2.3 Operações Unitárias Envolvidas no Processo

Caracterizados a carga e o sistema, é necessária a especificação das operações unitárias envolvidas bem como as correntes que as interligam. A Figura 5.2 mostra um PFD com as operações envolvidas e as correntes.

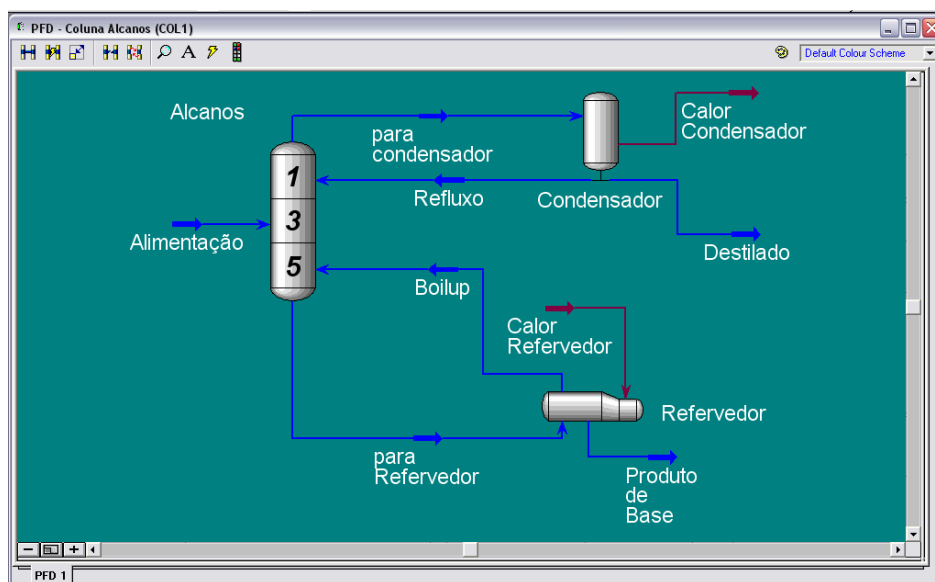


Figura 5.2 - PFD de uma simulação de alcanos em estado estacionário.

A carga é introduzida no sistema como líquido saturado no prato três, para os casos de colunas de cinco pratos, e no prato nove para colunas com um total de quinze pratos.

O condensador é total, ou seja, os vapores do topo são condensados e em alguns casos subresfriados, não apresentando corrente gasosa no produto de topo. As correntes de saída são, conforme se pode notar na Figura 5.2, o destilado e o refluxo

Na base da coluna, a energia é transferida por meio de um refrervedor do tipo termosifão horizontal. O líquido do último estágio é dividido em duas correntes, parte é introduzida no refrervedor e parte é retirada como produto de fundo (ou base). A Tabela 5.3 resume a condição e os pratos de alimentação.

Tabela 5.3 – Condições utilizadas pelo HYSYS[®].

Número de pratos		Prato da alimentação	
5		3	
15		9	
Condição da alimentação	Tipo de condensador	Tipo de refrervedor	Correntes principais
Líquido saturado	Total	Termosifão horizontal	Produto de base Destilado

Na prática a corrente líquida de produto de fundo não passa toda pelo refeedor. Entretanto, considerar que este líquido participa do equilíbrio não representa diferença perceptível em relação ao processo real. Assim, esta é uma simplificação que não causa desvios significativos nos resultados da simulação (GUEDES, 2002).

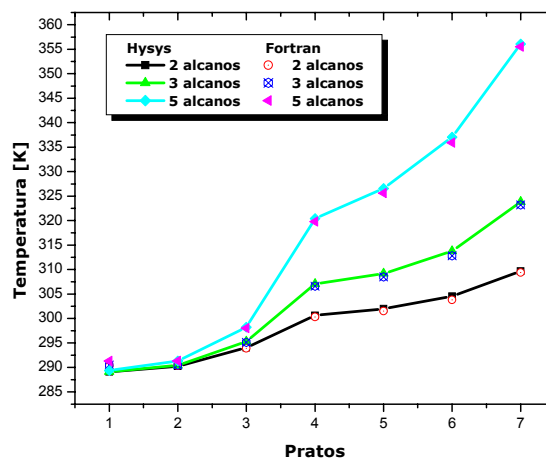
5.3 Resultados da Validação para Alcanos

Serão apresentadas e discutidas apenas algumas simulações, que estão descritas na Tabela 5.4, uma vez que o perfil e a qualidade dos resultados sempre se repetem.

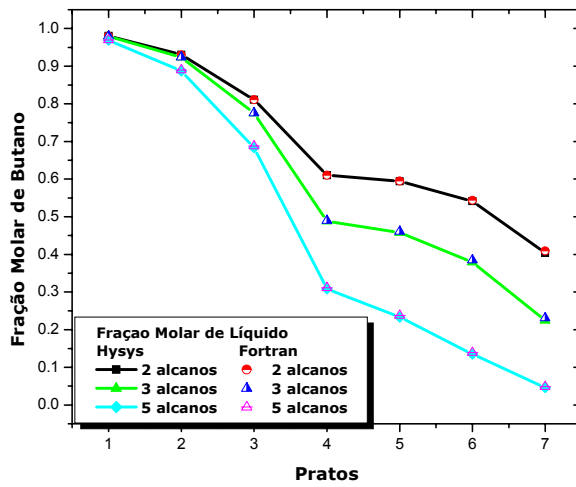
Tabela 5.4 - Simulações apresentadas.

Número de Alcanos	Número de Pratos	Vazão da Alimentação [kgmol/h]
2,3 e 5	5	540
2,3 e 5	15	540

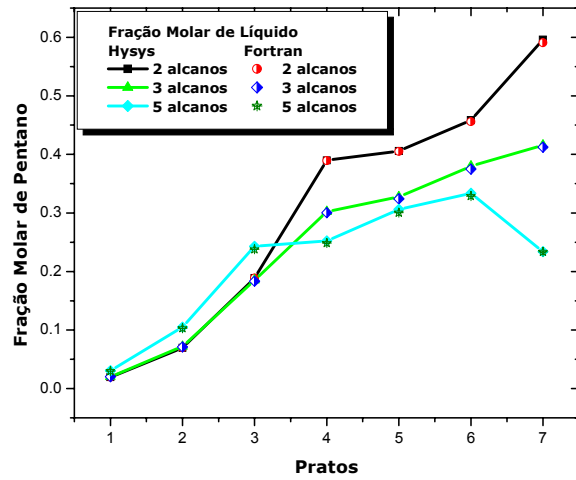
Para todos os casos foram especificadas a razão de refluxo e a vazão molar de destilado. Para as duas especificações a tolerância relativa desejada foi de 10^{-2} . Na Figura 5.3 são apresentados os resultados obtidos para os casos selecionados para coluna de 5 pratos.



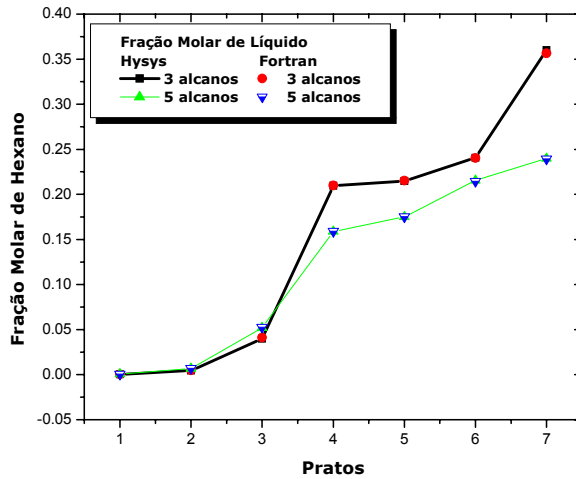
(a)



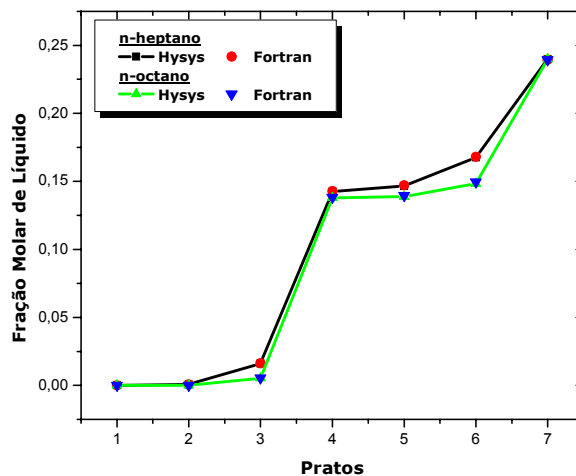
(b)



(c)



(d)



(e)

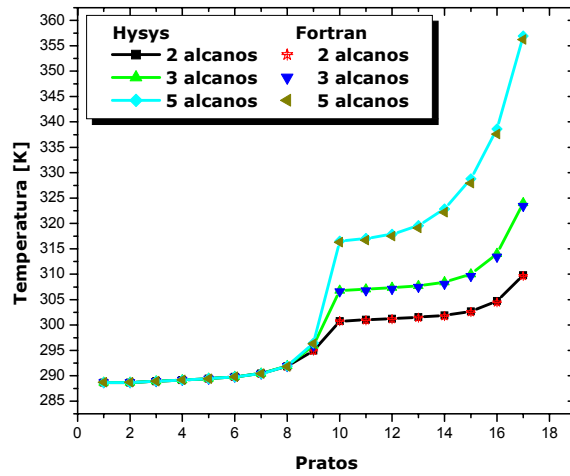
Figura 5.3 – Resultados da validação para coluna de 5 pratos apresentada na Tabela 5.4. Em (a) perfil de temperatura, (b, c, d e e) são apresentados respectivamente o perfil de fração molar de líquido para n-butano, n-pentano, n-hexano e em (e) n-heptano e n-octano em um único gráfico.

Na Figura 5.3 (a) pode-se observar a concordância tanto qualitativa como quantitativa entre o perfil de temperatura obtido pelo simulador e o obtido pelo modelo proposto. Destes resultados, pode-se concluir que o balanço de energia utilizado pelo modelo fenomenológico proposto está de acordo com os resultados encontrados pelo software comercial HYSYS®. Na Figura 5.3 (b,c,d e e) são apresentados os resultados dos perfis de fração molar. Nos mesmos também foi

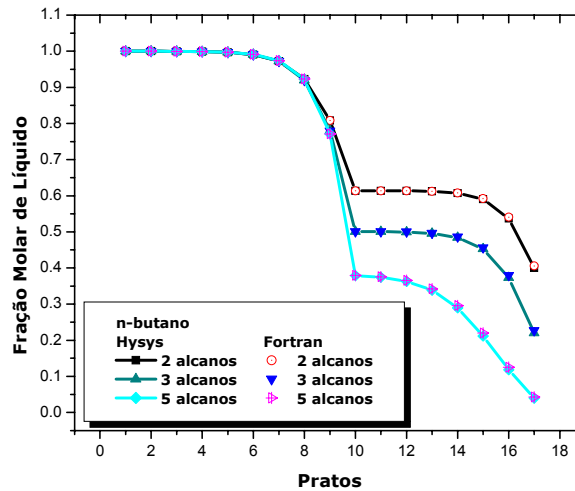
possível obter uma validação quantitativa e qualitativa dos resultados obtidos. Os perfis de fração molar de vapor não foram graficados por apresentarem a mesma concordância observada nos perfis da fase líquida.

Os resultados também mostraram que o aumento do número de componentes e conseqüente aumento no número de equações do sistema, não interferiu no desempenho do integrador e na qualidade dos resultados.

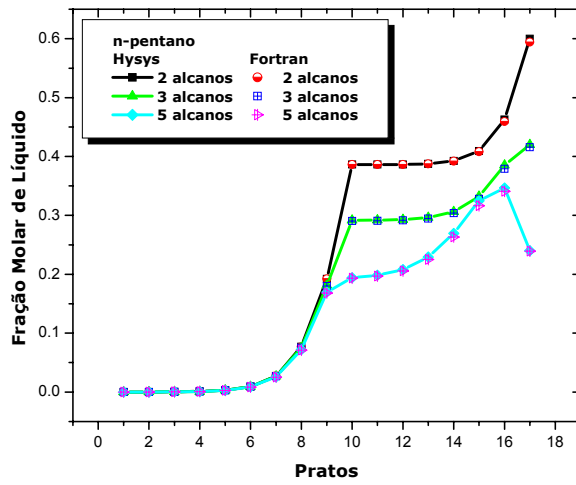
Os perfis encontrados para o sistema com quinze pratos geraram a mesma qualidade dos resultados. A Figura 5.4 abaixo mostra os perfis encontrados para a coluna de 15 pratos.



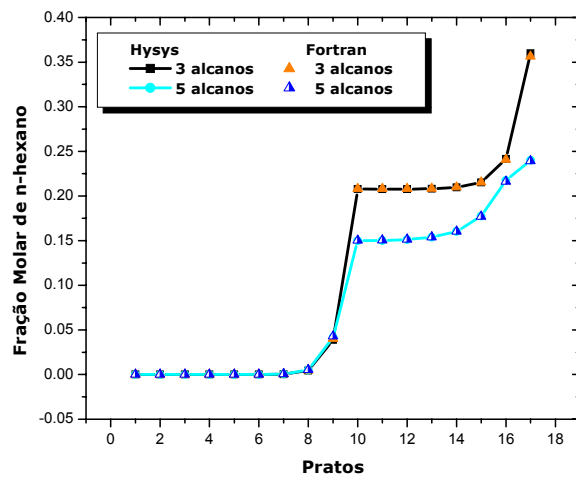
(a)



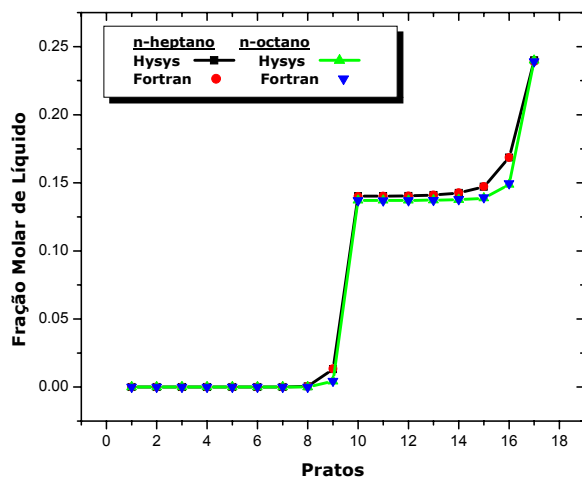
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.4 – Resultados da validação para coluna de 15 pratos apresentada na Tabela 5.4. Em (a) perfil de temperatura, (b, c, d e e) são apresentados respectivamente o perfil de fração molar de líquido para n-butano, n-pentano, n-hexano e em (e) n-heptano e n-octano em um único gráfico.

Observa-se pela Figura 5.4 (a,b,c,d e e) que o aumento do número de equações gerado pela consideração de uma coluna de quinze pratos não interferiu na qualidade dos resultados. A Figura também mostra que mesmo quando este aumento é aliado à inclusão de mais componentes na mistura, os resultados não são afetados.

Os gráficos também mostraram que a modelagem fenomenológica implementada representou de forma qualitativa e quantitativa o processo em estudo quando comparado com o modelo utilizado pelo HYSYS®. As simplificações consideradas não geraram diferenças significativas, não causando prejuízos no comportamento quantitativo.

5.4 Resultados da Validação para Etanol e Água

O modelo também foi validado para o sistema etanol-água. Os principais objetivos desta validação são de observar o comportamento do sistema simulando uma mistura não-ideal e, pela possibilidade de implementação do modelo no sistema experimental montado no Laboratório de Controle de Processos. As condições utilizadas nos testes são descritas nas Tabela 5.5 e Tabela 5.6.

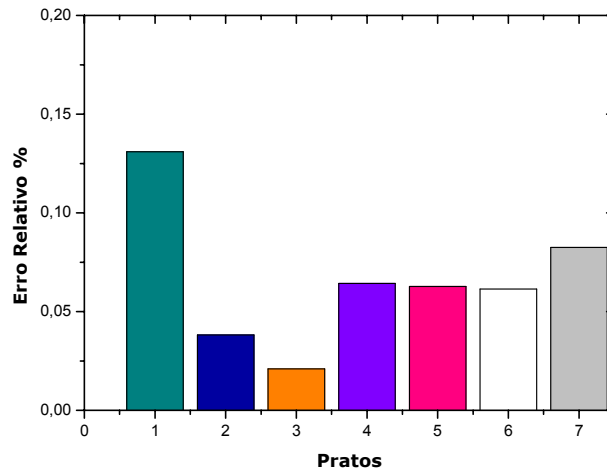
Tabela 5.5 - Condições de simulação para o sistema etanol-água.

Método de Resolução			
Modified HYSIM Inside-Out			
Numeração da Coluna			
Topo → Base			
Condensador Total			
Alimentação			
Líquido Saturado			
Propriedades			
GCEOS			
Parâmetros geométricos			
Volume do condensador [m ³]		Volume do refeedor [m ³]	
2,00		2,00	
Dados Operacionais			
Pressão na Base [bar]	Pressão no Topo [kPa]	Razão de Refluxo	Vazão Molar na Alimentação [kgmol/h]
1,04	1,025	5	180,0

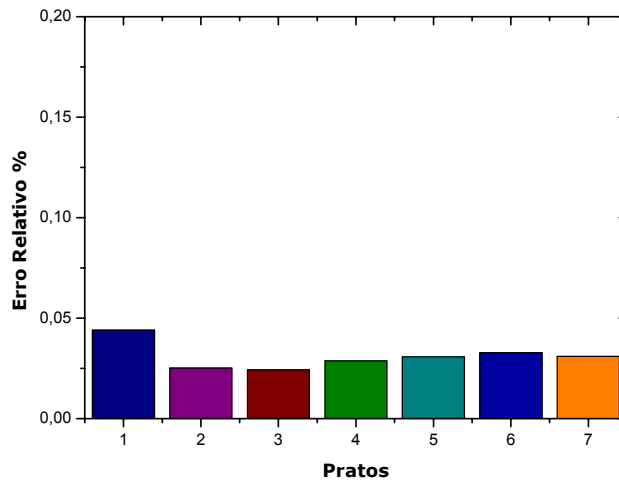
Tabela 5.6 - Condições da alimentação para o sistema etanol-água.

Número do teste	Propriedades	Condições da alimentação		
		Temperatura	Fração Molar	
		[°C]	etanol	água
1	GCEOS	100	0,1	0,9
2	Wilson	85	0,3	0,7
3	Wilson	85	0,7	0,3

Serão apresentados os gráficos, Figura 5.5 (a e b) para os casos onde se utilizou a equação de Wilson e realizou-se modificações na composição da alimentação, ou seja, casos 2 e 3 da Tabela 5.6. Os gráficos mostram que apesar dos desvios apresentados os resultados dos perfis de temperatura são também satisfatórios.



(a)

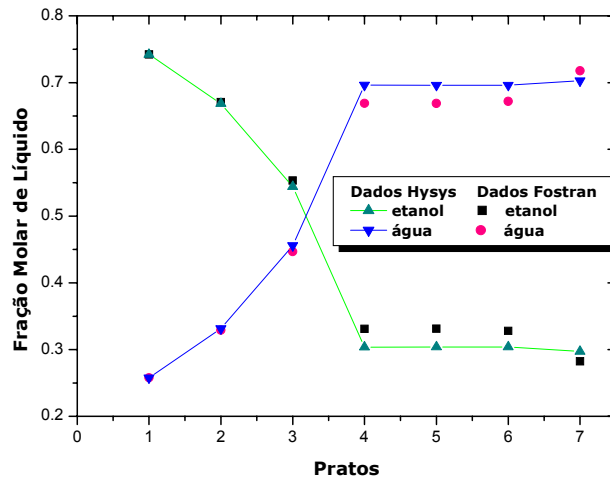


(b)

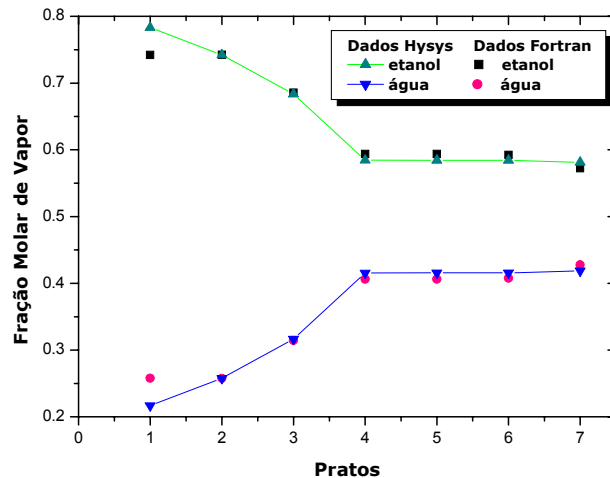
Figura 5.5 – Erro relativo entre os resultados encontrados pelas simulações no software HYSYS[®] e pelo modelo proposto. Em (a) resultados para 0,3 de etanol e em (b) resultados para 0,7 de etanol.

Os resultados apresentados mostram, na Figura 5.5 (a) um erro de 0,13% entre os valores de temperatura obtidos pelo software comercial e pelo modelo

proposto, sendo que este foi obtido no condensador. Este desvio se explica pelo fato que do condensado implementado no modelo fenomenológico proposto, apenas condensa a fase vapor, não havendo resfriamento. Muitas vezes não foi possível realizar uma condensação sem resfriamento no HYSYS[®], sendo que esse foi um dos casos. Entretanto, a diferença nos resultados de temperatura não interferiu na boa predição no perfil de fração molar. A Figura 5.6 (a e b) mostra o perfil de fração molar das fases líquida e vapor.



(a)



(b)

Figura 5.6 – Perfil de fração molar para fração de 0,3 de etanol. Em (a) resultados para fase líquida e em (b) resultados para fase vapor.

Conforme se pode observar o modelo também foi validado para simulações com o sistema etanol e água. Para este sistema foi possível confirmar o funcionamento das rotinas de consideração de não-idealidade.

5.5 Resultados da Validação para Etanol e Água Utilizando dados de Planta Piloto.

O modelo proposto foi também validado com dados experimentais provenientes de uma unidade piloto. A unidade está localizada nas dependências do laboratório de controle de processos (LCP) da faculdade de engenharia química da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC). As características da unidade são descritas na Tabela 5.7 abaixo, maiores detalhes podem ser encontrados em MARANGONI (2005).

Tabela 5.7 – Características da unidade piloto.

Material		
Aço inox 304		
Estrutura modular	Altura [m]	Diâmetro [m]
	0,15	0,20
Número de estágios – numerados da base para o topo		
13		
Pratos perfurados	Altura do vertedouro [m]	Comprimento do vertedouro [m]
	0,03	0,10
Medidas disponíveis		
Temperatura em todos os pratos		

As condições operacionais com as quais os resultados foram confrontados estão descritas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Condições operacionais da unidade piloto.

Validação Experimental – Unidade Piloto			
Mistura binária – etanol/água			
Condições da corrente de alimentação			
Fração molar de etanol	Prato de alimentação	Temperatura [°C]	Vazão Molar [gmol/s]
0,20	4	81	5,35
Condições gerais da coluna			
Pressão no topo [bar]	Pressão na base [bar]	Carga térmica do refeedor [j/s]	Refluxo [gmol/s]
1,03	1,06	0,455	0,16

Um esquema da coluna de destilação piloto está reproduzido na Figura 5.7 onde é possível observar as características de um sistema fechado, ou seja, produto de fundo é coletado em um tanque pulmão e novamente alimentado na coluna.

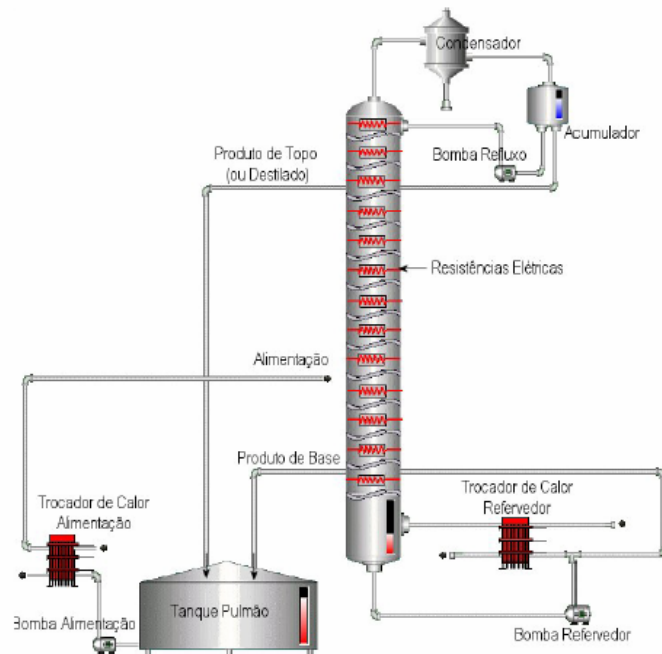


Figura 5.7 – Ilustração esquemática da unidade piloto. Imagem cedida por MARANGONI (2005).

Os resultados encontrados quando as mesmas condições são simuladas no fortran estão graficados na Figura 5.8 abaixo. É possível observar uma pequena diferença entre os dados experimentais e os dados simulados.

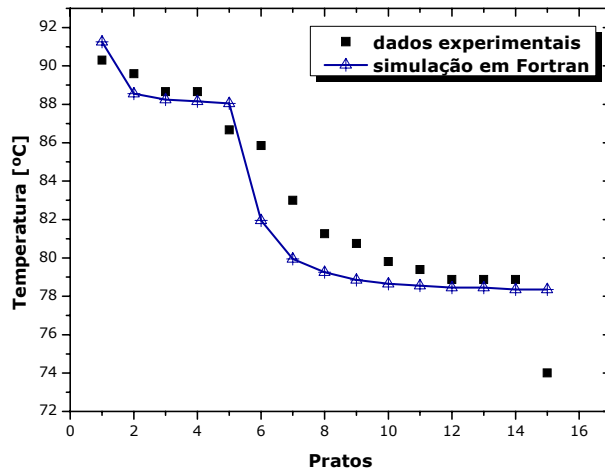


Figura 5.8 – Perfil de temperatura – comparação dos resultados com dados experimentais, HYSYS[®] e modelo em Fortran.

Para melhor visualização da adequação dos resultados do modelo quando confrontados com os resultados experimentais foi calculado o erro relativo, a equação 5.1 foi utilizada.

$$Erro_relativo = \left(\frac{T_{exp} - T_{fort}}{T_{exp}} \right) * 100 \quad (5.1)$$

Na Figura 5.9 os resultados obtidos são graficados.

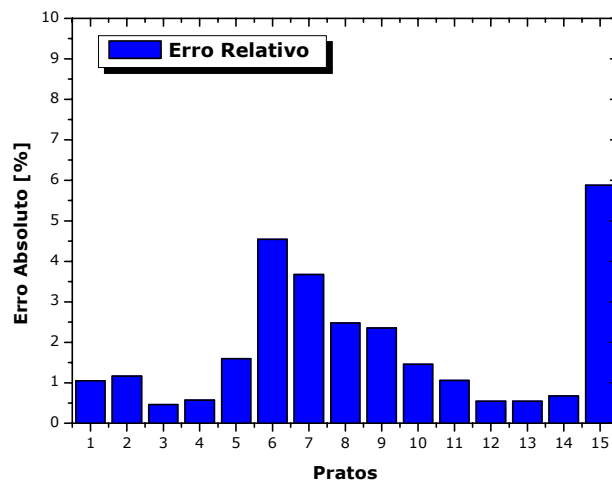


Figura 5.9 – Erro relativo entre os dados experimentais e resultado da simulação em Fortran.

Conforme é possível observar a média do erro encontrado fica em torno de 2% (1,8693%) e o desvio padrão é de 0,000478 °C, fato que caracteriza uma pequena dispersão entre os dados.

Desta forma, o resultado encontrado na simulação em Fortran é promissor, de forma, que não existem evidências contrárias à qualidade do modelo. Entretanto, seria interessante coletar mais dados experimentais de forma a simular um maior número de condições operacionais. Outro ponto, seria avaliar a disponibilidade experimental de coletar outras variáveis como, por exemplo, a composição, possibilitando assim, avaliar o modelo para essas novas medidas.

5.6 Conclusões da Validação do Modelo em Estado Estacionário

Os resultados apresentados mostram a coerência física do modelo tanto para sistemas ideais, nos casos dos alcanos, como para sistemas com não-idealidades, representado pelo sistema etanol-água. Na comparação com dados experimentais retirados da unidade piloto construída no Laboratório de Controle de Processos (LCP) pôde-se validar o modelo com suas simplificações e considerações termodinâmicas. Pode-se observar também que o integrador foi capaz de resolver o sistema para casos com aumento do número de equações sem prejuízos na qualidade dos resultados.

5.7 Análise de Sensibilidade

Neste item será analisado o comportamento, ou a importância relativa de algumas variáveis através da *análise de sensibilidade*. A principal vantagem dos métodos utilizados é que proporcionam ao analista uma melhor caracterização do problema, fornecendo um cenário mais transparente da importância das variáveis dentro de determinadas condições. A análise de sensibilidade, embora uma análise estacionária, é uma ferramenta importante uma vez que fornece alguma informação sobre a sensibilidade da coluna.

Conforme já citado, serão avaliados os resultados obtidos por quatro métodos diferentes. Para a análise foram realizadas perturbações na composição da alimentação e avaliado o comportamento do perfil de temperatura da coluna. As perturbações foram de $\pm 10\%$ na composição de n-pentano. A mistura utilizada para a análise foi binária de n-butano e n-pentano. O Tabela 5.9 abaixo mostra as condições simuladas.

Tabela 5.9 – Condições operacionais das simulações para análise de sensibilidade.

Composição da Alimentação		
Mistura Binária	n-butano e n-pentano	
Fração molar	0,5 de n-butano e 0,5 de n-pentano.	
Condições da Alimentação		
Temperatura [°C]	35	
Líquido Saturado		
Vazão Molar [kgmol/h]	180	
Dados Operacionais		
Pressão na Base [kPa]	Pressão no Topo [kPa]	Razão de Refluxo
200,0	180,0	4

A Figura 5.10 mostra os três perfis de temperatura obtidos para os casos referência e perturbações de $\pm 10\%$. A análise dos resultados pelo método dos pratos sucessivos, apresentada na Figura 5.11, mostra que os pratos 5 e 6 foram os que obtiveram um maior Δ de temperatura.

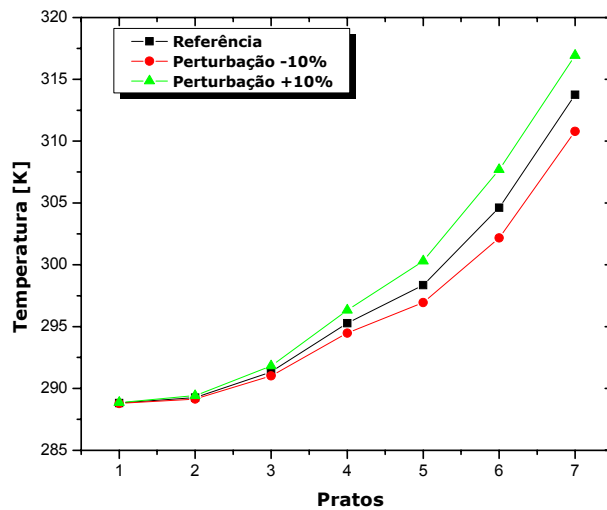


Figura 5.10 – Perfil de temperatura para caso referência e perturbações +10% e -10%.

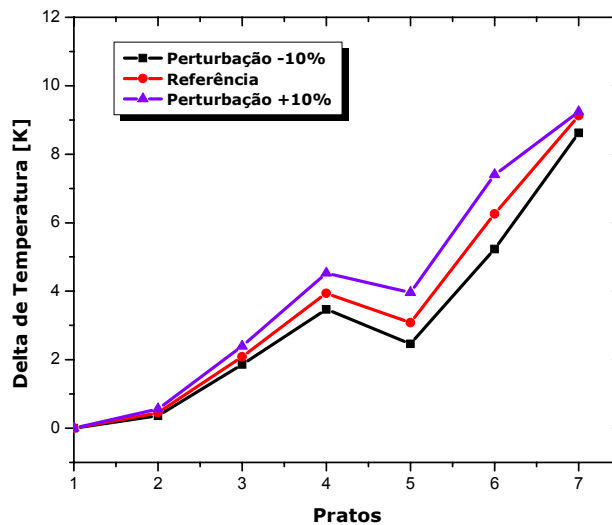


Figura 5.11 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método dos pratos sucessivos.

Nos resultados obtidos pelo método de simetria de sensibilidade, mostrado na Figura 5.12, mostra uma simetria na região da retificação da coluna. Pode-se dizer que os pratos 1,2 e 3 foram os que apresentaram maior simetria nos resultados, sendo mais especificamente o prato 1 o mais simétrico deles. Na região de esgotamento o prato 7 foi o mais simétrico.

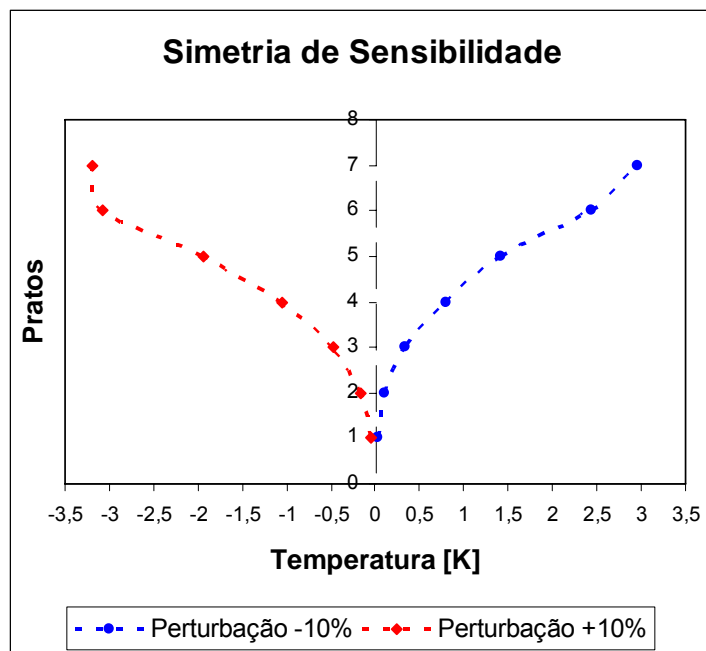


Figura 5.12 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método da simetria de sensibilidade.

No método de máxima sensibilidade, onde foi analisado o maior valor da derivada, os pratos 5 e 6 também aparecem como os mais sensíveis às perturbações na composição da alimentação. A Figura 5.13 mostra os resultados obtidos.

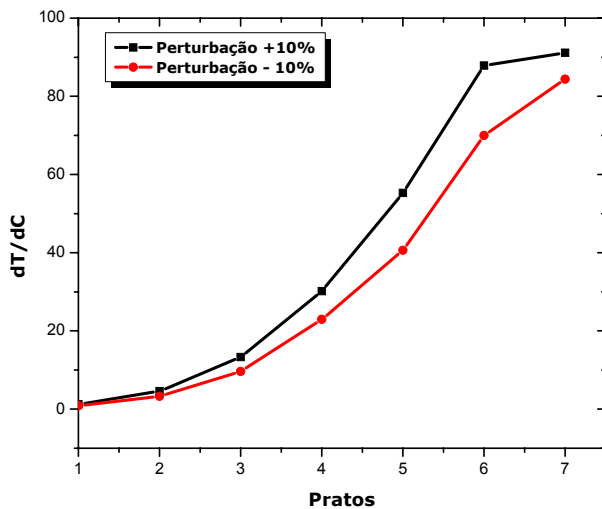


Figura 5.13 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método da máxima sensibilidade.

Para o método da SVD (decomposição por valores singulares) da matriz de sensibilidade, a matriz entre a variável medida (temperatura) em relação a variável manipulada (composição da alimentação), a seguinte matriz foi montada, conforme equação 5.2:

$$\text{Matriz Sensibilidade} = \left[\frac{dT}{dC} \right] \quad (5.2)$$

quando decomposta por SVD gera as matrizes U , Σ e V . Analisando os pratos que possuem maiores valores absolutos no primeiro vetor da matriz U chegou-se aos resultados apresentados na Figura 5.14.

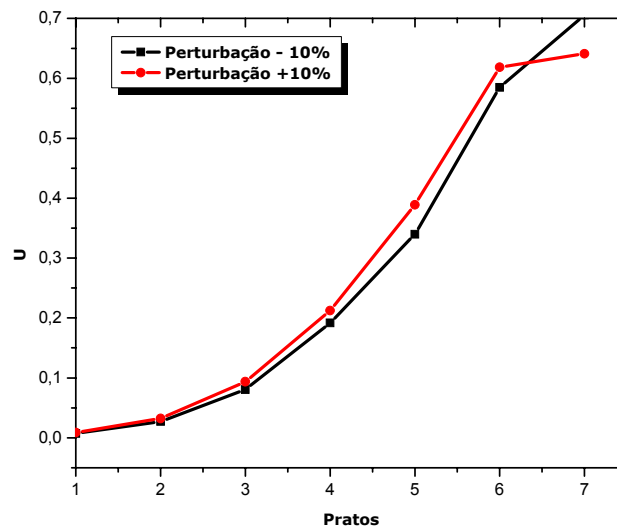


Figura 5.14 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método da decomposição por SVD.

Os resultados apontam para os pratos mais sensíveis 5 e 6. A Tabela 5.10 abaixo mostra um resumo dos resultados obtidos pelos métodos empregados.

Tabela 5.10 – Resultados dos métodos utilizados para análise de sensibilidade.

Método	Pratos Recomendados	Região da Coluna
Pratos sucessivos	5 e 6	esgotamento
Simetria de sensibilidade	1 e 7	esgotamento e refervedor
Máxima sensibilidade	5 e 6	esgotamento
SVD da matriz de sensibilidade	5 e 6	esgotamento

Todos os resultados também mostraram a sensibilidade do prato sete – refervedor, quando a coluna foi submetida as perturbações na composição da

alimentação. Os resultados também mostraram a relação direta entre temperatura e composição em uma mistura binária. Observou-se que a adição de mais componentes leves na mistura da alimentação, referenciada como perturbação negativa, diminuiu o perfil de temperatura da coluna, uma vez que a tendência do componente leve é ir para o topo. Comportamento simétrico foi observado para o caso da perturbação positiva, onde a corrente de alimentação era mais rica em componente pesado, gerando um aumento de temperatura na coluna.

Os resultados encontrados na análise de sensibilidade serão um guia para a escolha dos melhores pratos para tomadas de temperaturas.

5.8 Transientes da Partida da Coluna

Conforme já mencionado, o procedimento de partida da unidade obedeceu uma seqüência de eventos: acionamento do refeedor, alimentação e razão de refluxo. Este procedimento foi baseado na literatura conforme mostrado no capítulo de revisão bibliográfica.

Inicialmente, considera-se que a coluna está aquecida a uma temperatura predeterminada. Considera-se também que os pratos estão com holdup de 10%, condensador e refeedor estão com nível em 50%. A composição dos pratos foi considerada como sendo a mesma da corrente de alimentação.

Foi então realizada a seqüência de acionamento dos equipamentos de forma a não inundar nem secar os pratos da coluna. Como a base da coluna estava com nível em 50% foi necessária uma estratégia de forma a observar se o acionamento da alimentação com o refeedor ligado não inundaria a coluna. Inversamente, ligar o refeedor e não acionar a alimentação poderia secar os pratos. O refeedor ligado, segundo uma perturbação degrau, secou os pratos parando imediatamente a simulação. Uma forma de contornar a situação foi encontrar um perfil de acionamento do refeedor e alimentação de forma a não gerar os problemas citados acima. Criou-se, então, um fator de multiplicação do refeedor referenciado como $fatQN$, e uma outra variável de tempo de perturbação - $tpertQN$, ou seja, definiu-se com isso o momento de ligar o refeedor. A equação implementada e os parâmetros para o refeedor foram:

$$tpertQN = 0$$

$$fatQN = 0$$

$$se (tempo)tpertQN$$

$$fatQN = 1 - \exp\left(\frac{-(tempo-tpertQN)}{1000}\right) \quad (5.3)$$

A Figura 5.15 mostra os resultados da dinâmica do condensador e refeedor com o procedimento proposto.

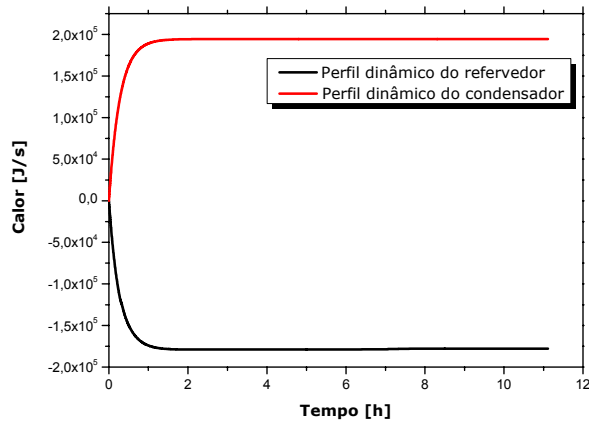


Figura 5.15 – Dinâmica do condensador e refeedor.

O mesmo procedimento, com as mesmas variáveis criadas, foi utilizado para alimentação e razão de refluxo, sendo:

$$tpertF = 1000$$

$$tpertRR = 10000$$

$$fatF = 0$$

Para alimentação:

$$se(tempo)tpertF)$$

$$fatF = 1 - \exp\left(-\frac{(tempo - tpertF)}{1000}\right) \quad (5.4)$$

O procedimento gera uma dinâmica da alimentação segundo a Figura 5.16 abaixo.

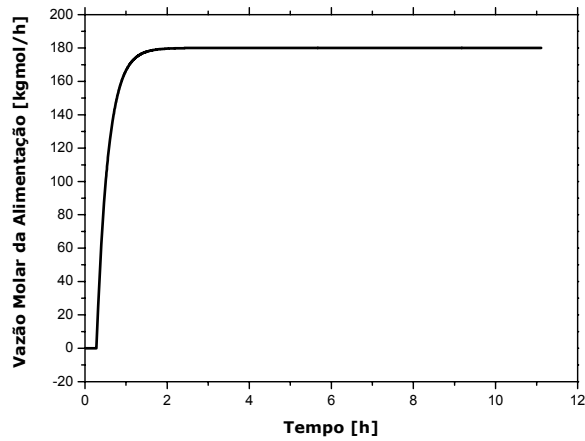


Figura 5.16 – Dinâmica do acionamento da alimentação.

Para razão de refluxo o mesmo procedimento foi adotado:
 $se(tempo)tpertRR)$

$$RR = 10^8 \cdot \left(\exp\left(-\frac{(tempo - tpertRR)}{1000}\right) \right) + 4 \quad (5.5)$$

A Figura 5.17 mostra o perfil da razão de refluxo obtido. Na curva em azul, da mesma figura, encontra-se um zoom cuja finalidade é mostrar que o valor final da razão de refluxo é de 4.

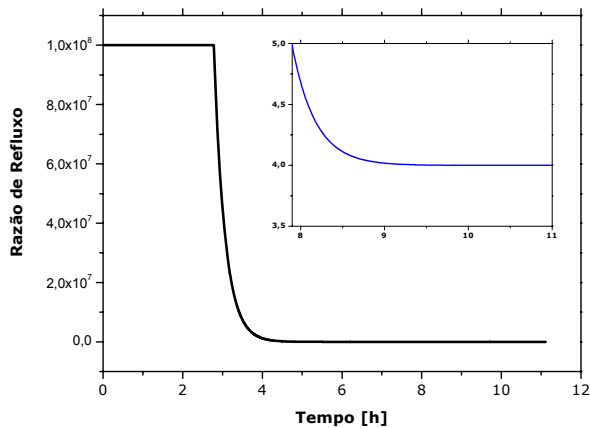


Figura 5.17 – Perfil de razão de refluxo. A curva em azul representa um *zoom* no perfil para visualização do valor de razão de refluxo de 4.

As Figuras anteriores, de 5.15 a 5.17, ilustraram os perfis gerados no procedimento de partida implementado no modelo fenomenológico dinâmico.

A Figura 5.18 a seguir mostra o comportamento da base durante a seqüência de eventos. Conforme se observa, a queda no holdup molar do refervedor foi principalmente devido ao acionamento do mesmo. Até 0,28h a corrente de alimentação estava fechada, ocorrendo apenas evaporação da quantidade de produtos pré-existentes na coluna. Com a evaporação o holdup sofre uma queda que logo após a alimentação ser acionada é reestabelecida.

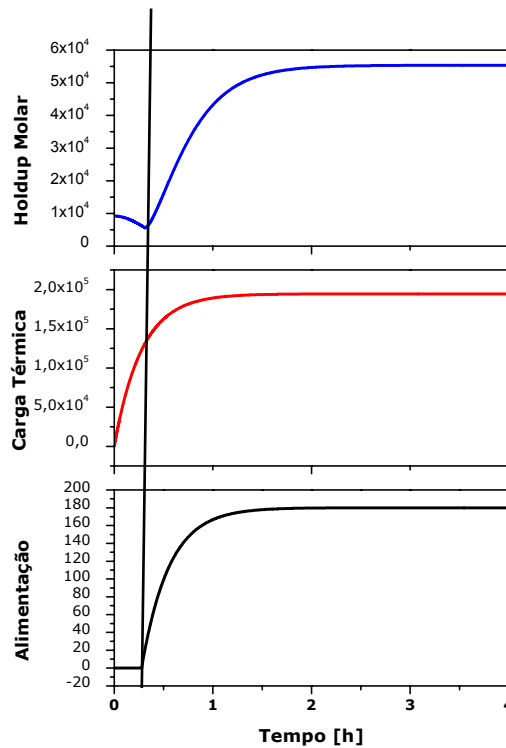
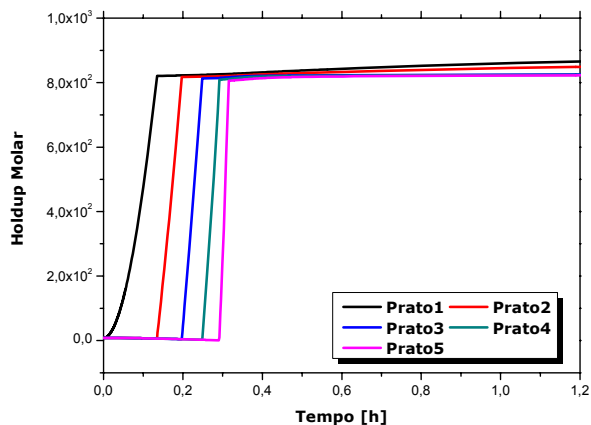
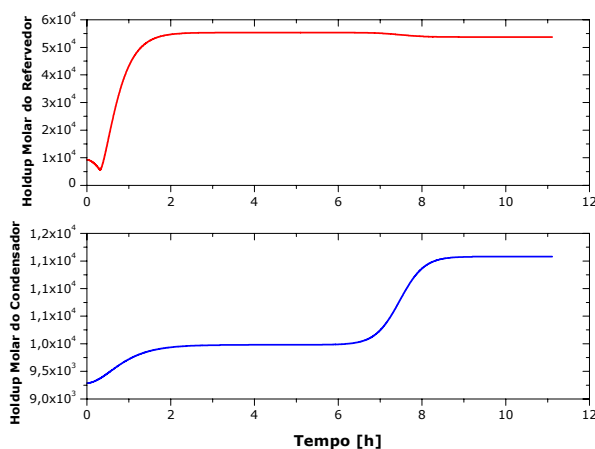


Figura 5.18 – Perfis da alimentação, carga térmica do refervedor e holdup molar no refervedor.

Na Figura 5.19(a) observa-se o comportamento do holdup molar nos pratos. É possível perceber a influência da razão de refluxo tendendo ao infinito no início da partida. Percebe-se o preenchimento dos pratos do topo para a base da coluna. Na Figura 5.19(b) são graficados os perfis do holdup molar no refervedor e no condensador, podendo-se notar um perfil diferente dos demais no condensador.



(a)



(b)

Figura 5.19 – Holdup molar de líquido. Em (a) perfil obtido nos pratos e em (b) perfis do refervedor e condensador.

Conforme se observa na Figura 5.20, ao abrir a válvula da alimentação juntamente com uma razão de refluxo alta, tendendo a infinito, provoca-se um aumento do holdup do condensador e da vazão de líquido na coluna. No momento em que a razão de refluxo diminui, indo ao valor determinado para o processo, o holdup do condensador aumenta ainda mais e conseqüentemente a vazão molar de líquido no topo diminui.

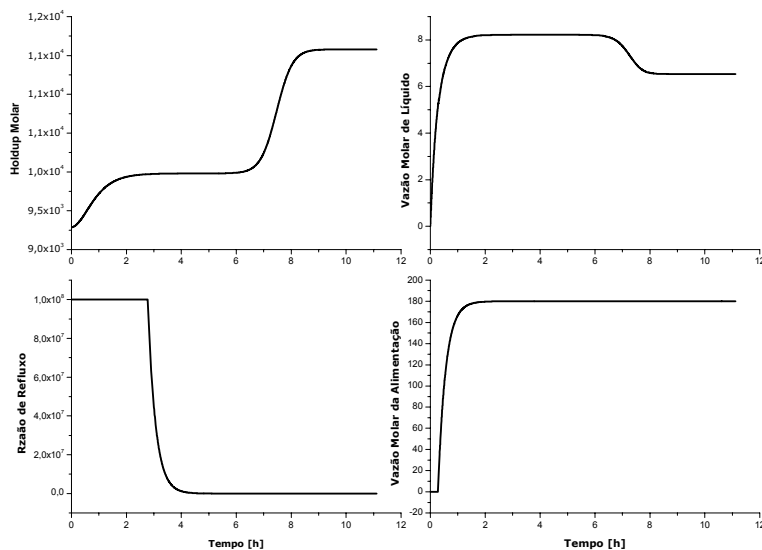


Figura 5.20 – Análise dos resultados no condensador.

Na Figura 5.21 foi feito um esquema do topo da coluna modelada para facilitar o entendimento do fenômenos ocorridos no condensador e citados acima.

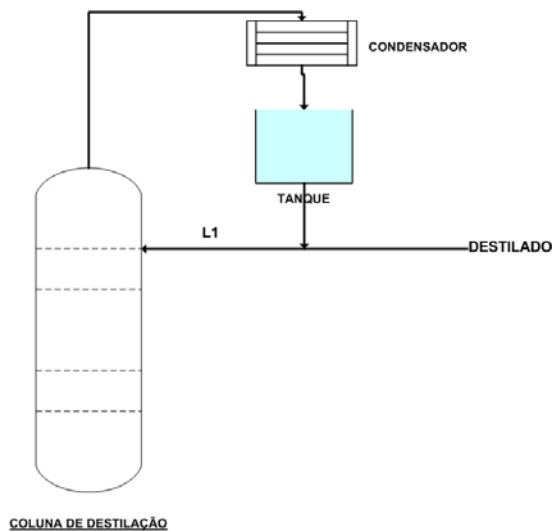


Figura 5.21 – Esquema do topo da coluna.

Enquanto a coluna de destilação opera com razão de refluxo infinita, nada de destilado é retirado, conseqüentemente todo o líquido retorna à coluna na forma da corrente chamada de “vazão molar de líquido”, representada por L1 da Figura 5.21. No momento em que a razão de refluxo começa a passar de infinito para o valor desejado, destilado começa ser produzido e conseqüentemente menor será a

quantidade de líquido que retornará a coluna, perfil representado também na Figura 5.19.

A Figura 5.22 mostra que finalizados todos os procedimentos de partida adotados (acionamento do refeedor, acionamento da alimentação e modificação da razão de refluxo), em aproximadamente 5 horas, devido ao tempo de resposta do processo o estado estacionário é obtido apenas, em aproximadamente, 9,7 horas. Nesta figura também se observa a influência da modificação na razão de refluxo. Iniciando-se a retirada de destilado parte do calor que era retirado no condensador é transferido a esta corrente, gerando assim, um aumento no perfil de temperatura.

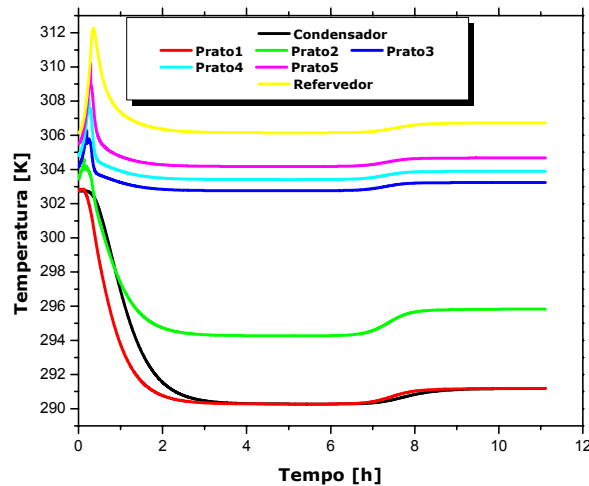


Figura 5.22 – Perfil de temperatura durante a partida da coluna.

A diferença observada no perfil de temperatura na região de retificação e esgotamento pode ser explicada, principalmente, pelo calor cedido pelo refeedor uma vez que este aquecimento possui uma dinâmica mais rápida do que o resfriamento do condensador na seção de esgotamento. Desta forma, observa-se os picos de temperatura nos pratos de 3 a 5 e no próprio refeedor.

5.9 Análise Qualitativa do Modelo Transiente

O estado estacionário de uma coluna de destilação representa o processo em um determinado instante, não fornecendo informações que permitam fazer um acompanhamento e prever as mudanças ocorridas nas variáveis do processo quando

este é perturbado de alguma forma. Para que se possa compreender o comportamento temporal destas variáveis no chamado regime transiente é necessário realizarmos um estudo da dinâmica do sistema. Nesta etapa, e também em sua utilização na rede neural, é que o desenvolvimento do modelo fenomenológico implementado em Fortran é crucial.

Na avaliação dos transientes do modelo, três diferentes perturbações foram realizadas: perturbação na composição, vazão molar da alimentação e na razão de refluxo.

Na mistura binária de n-butano e n-pentano as perturbações na fração molar da alimentação foram realizadas da seguinte forma: escolheu-se um caso referência com 50% de cada componente, em seguida, em 11 horas perturbou-se o sistema mudando a fração da alimentação para 70% de n-butano. Os resultados foram então graficados e analisados. A Figura 5.23 mostra o perfil obtido após perturbação. Procedimento semelhante foi realizado em um segundo caso. Neste, em 11 horas a fração molar de n-butano na alimentação passou para 30%. Todas as perturbações foram de grau. Os resultados obtido são graficados na Figura 5.24 A Tabela 5.11 resume o procedimento de perturbação utilizado.

A perturbação na fração molar da alimentação é uma das mais significativas em uma coluna de destilação, uma vez que, modificando a composição desta corrente as características termodinâmicas do sistema são alteradas. Pode-se aumentar a quantidade de leves, menos ponto de bolha, ou de pesados com maior ponto de bolha.

Tabela 5.11 – Perturbações na fração da corrente de alimentação.

Componentes	Referência	Perturbação 1	Perturbação 2
n-butano	0,5	0,7	0,3
n-pentano	0,5	0,3	0,7

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os resultados encontrados.

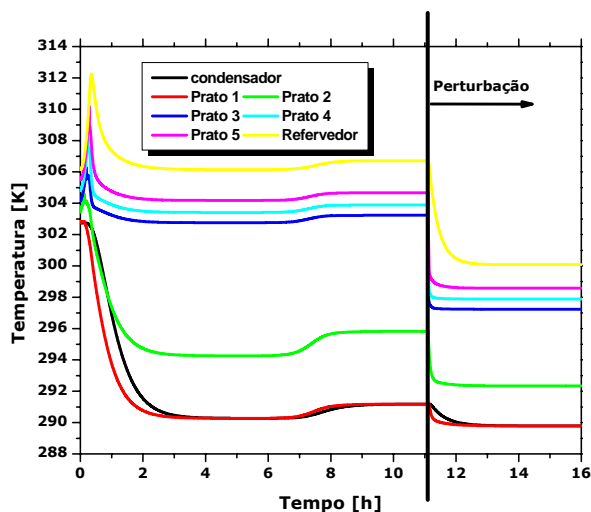


Figura 5.23 – Perfil de temperatura após perturbação 1.

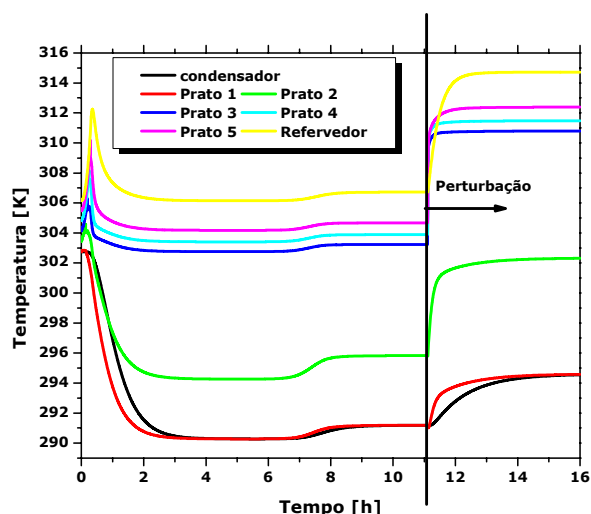


Figura 5.24 – Perfil de temperatura após perturbação 2.

Os resultados da Figura 5.23 mostram o novo perfil da coluna quando é acrescentado ao sistema componente mais leve. A maior volatilidade faz com que o componente tenha a tendência a ir ao topo da coluna. A adição de um componente com menor ponto de ebulição (maior volatilidade) modifica o ponto de bolha nos pratos, gerando um perfil de temperatura inferior ao encontrado antes de perturbar o sistema.

Comportamento inverso é obtido pela introdução de um componente mais pesado, que está representado pela Figura 5.24, com conseqüente aumento no

ponto de ebulição e no ponto de bolha, gerando um aumento no perfil de temperatura. Comportamento qualitativo semelhante foi encontrado em MARANGONI (2005).

A perturbação degrau na vazão molar da alimentação foi de 60%, sendo escolhido este valor para facilitar a visualização do comportamento. O valor passou de 180,0 para 288,0 kgmol/h, a Figura 5.25 mostra o perfil de holdup molar, no condensador e refeedor, obtido após a perturbação.

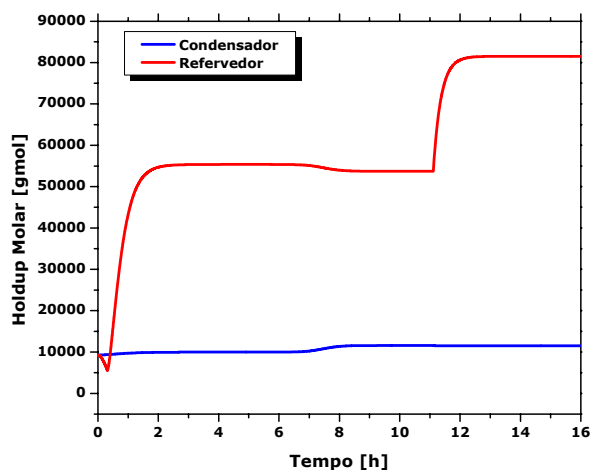
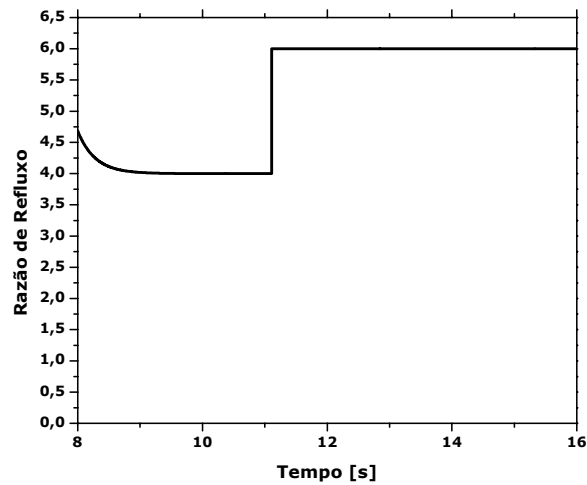


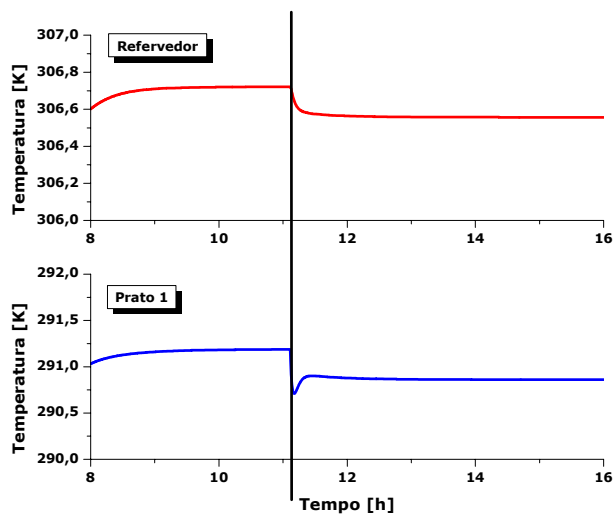
Figura 5.25 – Perfil de holdup após perturbação na vazão da alimentação.

Os resultados mostram a grande influência de variações nesta variável no refeedor, e a pouca influência no condensador. Este fato pode ser explicado devido ao aumento da quantidade de líquido na seção de esgotamento, uma vez que a vazão de líquido da alimentação aumentou. O comportamento qualitativo do sistema foi semelhante ao encontrado por REZENDE (2005).

No último teste realizado, para avaliar o comportamento foram realizadas perturbações na razão de refluxo. Foi realizado um degrau no valor de 4,0 para 6,0. A Figura 5.26 mostra os resultados encontrados.



(a)



(b)

Figura 5.26 – Perfil dinâmico obtido com perturbação na razão de refluxo. Em (a) degrau na razão de refluxo de 4 para 6 e em (b) perfil de temperatura no refervedor e prato 1.

O aumento da razão de refluxo pode ser traduzido como um aumento na corrente de componentes com menores valores de entalpia, causando alterações na composição do vapor nos pratos abaixo, diminuindo assim o perfil de temperatura. Para a perturbação realizada, a mudança no perfil foi levemente modificada.

5.10 Conclusões da Validação do Transiente

Houve, durante os testes de partida da unidade, uma coerência física nos resultados obtidos. Pôde ser observado o comportamento da coluna enquanto os eventos que representavam a partida prosseguiam. A diferença entre o comportamento do perfil de temperatura na base da coluna, devido a influência do refeedor, representado por picos é importante ser notada. Esse comportamento, se não bem avaliado, pode ser responsável por um secamento dos pratos da base.

O modelo da partida pode, então, ser utilizado para avaliar diferentes procedimentos de partida antes de uma coluna experimental ser efetivamente colocada em operação.

Na avaliação qualitativa da dinâmica da coluna observou-se que os perfis foram todos condizentes com os comportamentos encontrados na literatura, sendo então considerado um modelo coerente.

A forma de construção do modelo e o integrador utilizado foram também avaliados durante a dinâmica do processo de partida. Nestes casos, a rotina para realizar o teste de inicialização, já citada anteriormente, teve um papel crucial. Detectadas as variáveis com problemas de inicialização foi possível modificar seus valores, diminuindo então erros no integrador.

5.11 Aplicação de Rede Neural Wavelet como Sensor por Software

O modelo dinâmico pode ser empregado em inúmeros casos para estudos teóricos e complementares aos reais e aos experimentais. Entretanto, um procedimento de partida real e/ou piloto pode não ter disponível todas as variáveis necessárias para o modelo. Outro problema pode ser o tempo computacional para resolução destes casos. Colunas com maior número de pratos e multicomponente possui um elevado número de equações para serem resolvidas, e com isso, o tempo computacional para as análises pode não ser viável na prática.

Um sensor por software pode, com suas restrições, substituir o modelo em alguns casos. A maior rapidez de solução pode ser interessante quando é necessário enviar dados de uma determinada variável para um sistema de controle. Neste item do trabalho avaliou-se o potencial de uma rede neural wavelet ser utilizada como sensor por software.

Dentre as inúmeras ferramentas disponíveis na literatura, alguns critérios para seleção desta rede foram criados, sendo:

1. simplicidade de implementação, como não é objetivo desenvolver uma nova estrutura para o sensor, considerou-se como importante na seleção a simplicidade de implementação;
2. fundamentação, foi avaliado o quanto a ferramenta é utilizada na literatura, o grau atual de conhecimento da técnica e, a possibilidade de assistência por parte do autor do trabalho original, cuja tese já foi citada;
3. conhecimento dos limites de aplicação, este item inclui conhecer o grau de generalidade da ferramenta.

A rede neural wavelet possui a mesma generalização de qualquer rede neural, onde é necessária uma clara definição dos limites de aplicação. A rede aqui utilizada foi avaliada para um caso específico, porém capaz de indicar o grau de utilização da rede.

5.11.1 Geração de Dados Pseudo-Experimentais

Finalizadas todas as etapas de análise do modelo fenomenológico proposto, iniciou-se a geração dos dados pseudo-experimentais. Conforme mostrado no capítulo IV item 4.11.3 foram simuladas diferentes condições de partida de uma coluna de destilação. As condições da fração molar da alimentação variaram de 30 a 90% de n-pentano, formando um conjunto de 31 diferentes condições de partida. Cada simulação representou uma operação diferente. As demais condições da coluna foram mantidas constantes em todos os testes, e as condições simuladas são apresentadas na Tabela 5.12 abaixo.

Tabela 5.12 – Condições fixas da coluna de destilação.

Condições da Alimentação			
Mistura utilizada	Binária de n-butano e n-pentano		
Prato de Alimentação	4		
Condição	Líquido Saturado		
Vazão Molar	180 kgmol/h		
Condições da Coluna de Destilação			
Número de pratos	5		
Pressão na Base	2,0 bar	Pressão no Topo	1,8 bar
Carga Térmica do Refervedor	1,9444*10 ⁵ J/s		
Volume do Condesador	2,0 m ³	Volume do Refervedor	2,0 m ³
Temperatura	25°C		

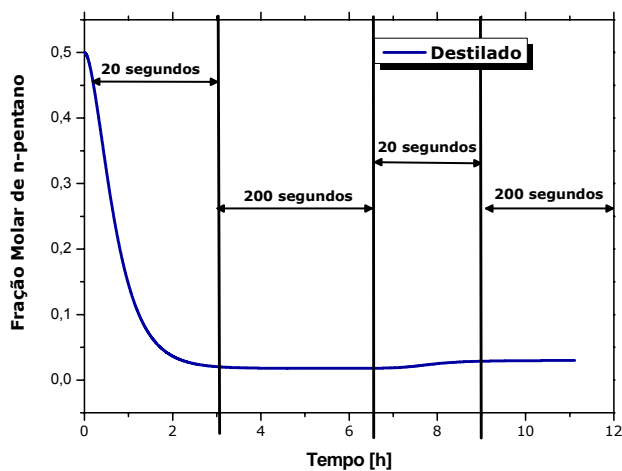
Do conjunto de 31 testes, 21 foram selecionados para comporem o conjunto de dados de treinamento. A estrutura da rede exige que os dados sejam representados por uma matriz. Desta forma, todos os 21 testes selecionados foram concatenados em uma matriz chamada de "matriz de treinamento". Os dados da matriz de treinamento estão dispostos de forma crescente segundo a variação da fração molar da alimentação. A Figura 5.27 esquematiza o procedimento empregado.

MATRIZ DE TREINAMENTO				
Simulação % de n-pentano na alimentação	Variáveis de Entrada			
30%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
32%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
40%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
88%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
90%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
Variáveis de saída				
30%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
32%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
40%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
88%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL n
90%	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	●●●●●●●●	VARIÁVEL 1

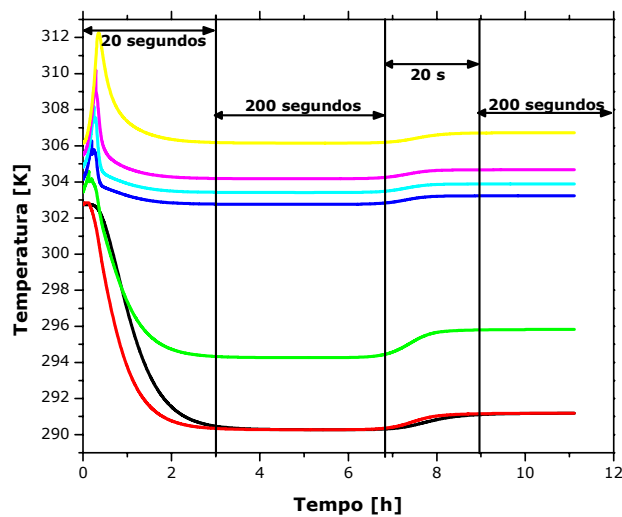
Figura 5.27 – Esquema ilustrativo da matriz de treinamento formada.

5.11.1.1 Freqüência de Amostragem

Conforme observa-se nas figuras apresentadas a seguir foi utilizado um tempo de simulação de 11 [h] com a finalidade de representar bem a dinâmica do processo e o estado estacionário. Entretanto, os resultados obtido via simulação em Fortran são gerados a cada segundo, onde se considerado integralmente geraria um conjunto de dados com muitos pontos para a rede neural, tornando-a lenta. Observando-se os resultados apresentados pelas Figuras 5.28 (a e b) notá-se que é possível, sem perder transientes, se definir diferentes freqüências de amostragem. Para as regiões dos transientes uma maior freqüência de amostragem foi considerada e, para os estados estacionários definiu-se uma freqüência menor.



(a)



(b)

Figura 5.28 – Tempos de amostragem. Em (a) para medidas de composição e em (b) para temperatura.

Com este procedimento o número de pontos do conjunto de dados para treinamento foi reduzido e não foram perdidas as características o processo.

Gerados os conjuntos de dados de treinamento, validação e selecionada a freqüência de amostragem dos dados, iniciou-se o treinamento da rede neural.

5.11.2 Treinamento da Rede Neural

Neste item, será avaliada a melhor configuração da rede neural. Como se pretende prever composição de topo e fundo, será realizada uma série de testes para concluir se há necessidade de uma rede localizada no fundo da coluna, para prever composição de fundo e, uma no topo para prever composição de destilado, ou se apenas uma rede pode prever topo e fundo. Foi sempre levado em consideração performance e tempo de CPU.

A análise de sensibilidade para o caso estudo, como já apresentado, mostrou que os pratos mais sensíveis da coluna são, no geral, os pratos 5 e 6 além do refeedor. Desta forma, uma série de testes foram realizados variando-se a localização e o número de tomadas de temperatura que poderiam ser utilizadas, avaliando o comportamento da resposta desejada.

Séries de testes foram realizadas com a finalidade de obter o melhor desempenho da rede recorrente, ou seja, melhor representação do processo, e avaliar o tempo de CPU gasto, prevendo a possibilidade futura de implementação em linha do sistema. A Tabela 5.13 mostra a seleção das variáveis de entrada e saída para treinamento da rede neural para uma coluna de 5 pratos. Para colunas com um número n de pratos deve-se refazer o procedimento de análise de sensibilidade observando-se os pratos mais sensíveis e posteriormente testando-os.

Tabela 5.13 - Testes para seleção de variáveis para rede neural.

Testes para Seleção das Variáveis da Rede Neural				
Número do caso	Número de entradas	Variáveis Temperatura	Número de saídas	Variáveis
1	1	Prato 5	1	Fração Molar do topo
2	1	Prato 2	1	
3	2	Prato 2 e Prato 3	1	
4	2	Prato 2 e Prato 5	1	
5	3	Prato 2, 3 e 5	1	
6	1	Prato 3	1	Fração Molar da base
7	1	Prato 4	1	
8	1	Prato 5	1	
9	1	Carga térmica do refervedor	1	
10	2	Prato 4 e Prato 5	1	
11	1+ 1 auxiliar	Prato 3 e carga térmica do refervedor	1	
12	1+ 1 auxiliar	Prato 4 e carga térmica do refervedor	1	
13	1+ 1 auxiliar	Prato 5 e carga térmica do refervedor	1	
14	1+ 1 auxiliar	Prato 6 e carga térmica do refervedor	1	
15	1	Prato 2	2	Fração Molar da base e Fração Molar do topo
16	2	Prato 2 e Prato 3	2	
17	2	Prato 2 e Prato 5	2	
18	3	Prato 2, 3 e 5	2	
19	1 + 1 auxiliar	Prato 3 e carga térmica do refervedor	2	

Para cada caso apresentado na Tabela 5.13 acima, uma série de análise foi realizada, testando-se os parâmetros ajustáveis da rede. Os testes foram separados em casos e avaliados o erro médio quadrático, o erro máximo, o coeficiente de correlação (R) e o tempo de CPU, sabendo-se que este último é apenas uma "média" do tempo gasto para rodar um caso. A Figura 5.29 mostra a variação realizada nos parâmetros livres da rede.

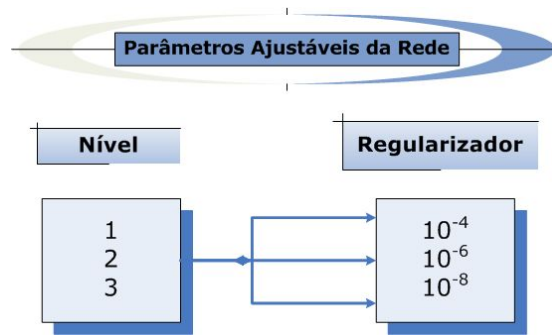


Figura 5.29 – Variações nos parâmetros livres da rede.

Estas variações resultam em um conjunto de nove combinações de testes. A Tabela 5.14 abaixo mostra as variações no nível e no parâmetro de regularização (regularizador), sendo que para cada caso todos os testes foram realizados.

Tabela 5.14 – Seqüência de testes realizados na rede neural.

Número do Teste	nível	regularizador
1	1	$1*10^{-8}$
2	1	$1*10^{-6}$
3	1	$1*10^{-4}$
4	2	$1*10^{-8}$
5	2	$1*10^{-6}$
6	2	$1*10^{-4}$
7	3	$1*10^{-8}$
8	3	$1*10^{-6}$
9	3	$1*10^{-4}$

5.11.3 Avaliação dos Parâmetros Livres da Rede Neural

Em todos os casos testados, foram avaliados o comportamento dos parâmetros livres da rede; nível e regularizador. Os testes foram realizados fixando os valores de um dos parâmetros, variando o outro e observado juntamente com o

comportamento o tempo de CPU gasto. A Figura 5.30 mostra esquematicamente como foram realizados os testes.

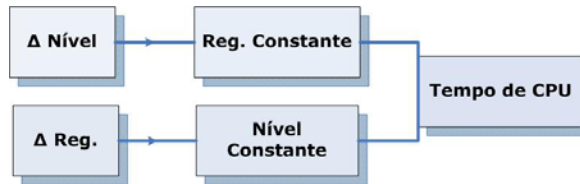


Figura 5.30 – Parâmetros livres observados.

O caso 2 da Tabela 5.13 foi o escolhido para mostrar o comportamento dos parâmetros livres, por ter sido o que representou melhor a previsão da composição do topo. A Tabela 5.15 mostra os resultados encontrados para o caso 2, podendo-se também observar as variações no erro médio quadrático, no erro máximo, no coeficiente de correlação e no tempo de CPU com as variações nos valores de nível e do regularizador.

Tabela 5.15 - Resultados do EMQ, EM, R e CPU para as condições de nível e regularizador do caso 2.

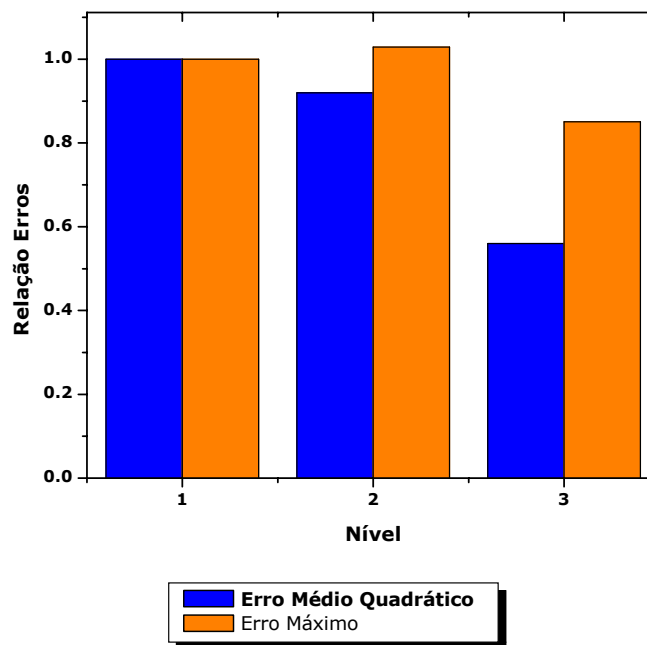
Caso 2						
Número do Teste	nível	Regularização (reg)	Erro médio Quadrático (emq)	Erro Máximo (emax)	R	Tempo de CPU [s]
1	1	$1*10^{-8}$	$4,2817*10^{-8}$	0,0017185	100	1,7970
2	1	$1*10^{-6}$	$2,1199*10^{-7}$	0,0042309	99,999	1,3130
3	1	$1*10^{-4}$	$1,3471*10^{-5}$	0,0427940	99,955	1,3120
4	2	$1*10^{-8}$	$3,9278*10^{-8}$	0,0017699	100	3,2340
5	2	$1*10^{-6}$	$4,5319*10^{-8}$	0,0018855	100	3,2190
6	2	$1*10^{-4}$	$5,3933*10^{-7}$	0,0076879	99,998	3,2190
7	3	$1*10^{-8}$	$2,3953*10^{-8}$	0,0014628	100	7,2810
8	3	$1*10^{-6}$	$2,4210*10^{-8}$	0,0014777	100	7,2660
9	3	$1*10^{-4}$	$1,0004*10^{-7}$	0,0030152	100	7,2500

Com os dados retirados da Tabela 5.15 acima calculou-se uma relação entre os erros (erro médio quadrático e erro máximo). A Tabela 5.16 mostra a forma de cálculo.

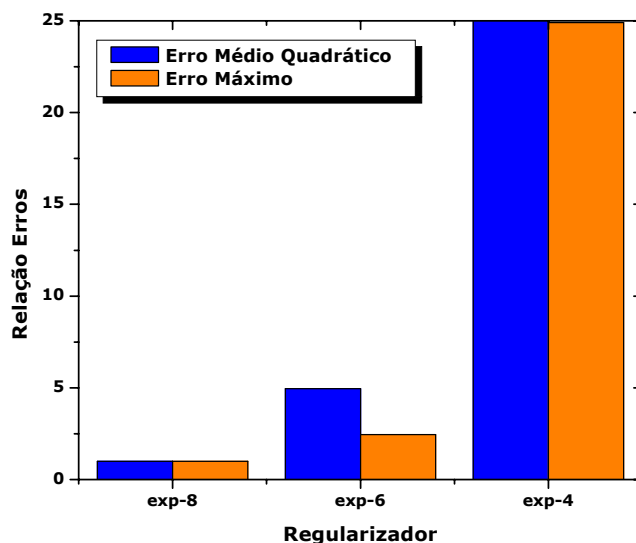
Tabela 5.16 – Dados para cálculo da relação dos erros.

Regularizador 10^{-8}				
nível	emq	emax	ERROemq	ERROemax
1	$4,2817 \cdot 10^{-8}$	0,00172	1	1
2	$3,9278 \cdot 10^{-8}$	0,00177	$3,9278 \cdot 10^{-8} / 4,2817 \cdot 10^{-8}$	0,00177/0,00172
3	$2,3953 \cdot 10^{-8}$	0,00146	$2,3953 \cdot 10^{-8} / 4,2817 \cdot 10^{-8}$	0,00146/0,00172
Nível 1				
Regularizador	emq	emax	ERROemq	ERRemax
10^{-8}	$4,2817 \cdot 10^{-8}$	0,0017185	1	1
10^{-6}	$2,1199 \cdot 10^{-7}$	0,0042309	4,95	2,46
10^{-4}	$1,3471 \cdot 10^{-5}$	0,0427940	314,62	24,90

Com esses dados observa-se, pelas Figuras 5.31 (a e b) que o sistema é mais sensível às modificações no parâmetro de regularização, uma vez que este modifica de forma mais intensa os valores dos erros.



(a)



(b)

Figura 5.31 – Influência dos parâmetros nível e regularizador no erro médio quadrático e no erro máximo.

Foi também feita uma análise para se avaliar o tempo de CPU quando variações no nível e no parâmetro de regularização são realizadas. A Tabela 5.17 mostra um casos escolhidos para representarem o comportamento destas modificações, uma vez que, neste caso foram encontrados os maiores tempo de CPU.

Tabela 5.17 – Caso selecionado para representar variações no tempo de CPU.

Entradas	Temperaturas nos pratos 2, 3, 5 e 6	
Saída	Fração molar da corrente de topo	
Variação no nível de resolução – Figura 5.31		
caso	nível	Tempo de CPU [s]
1	1	41,6250
2	2	337,297
3	3	infinito
Variação no regularizador – Figura 5.32		
caso	regularizador	Tempo de CPU [s]
1	10^{-8}	41,0620
2	10^{-6}	41,6250
3	10^{-4}	40,6570

As seguintes variações foram graficadas:

1) variação do nível com $\text{reg}=1 \times 10^{-6}$

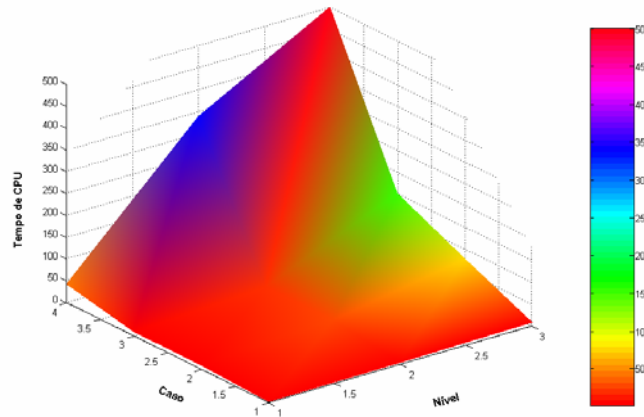


Figura 5.32 – Variação do tempo de CPU com variações no nível mantendo-se o regularizador constante.

2) variação de reg com nível=1

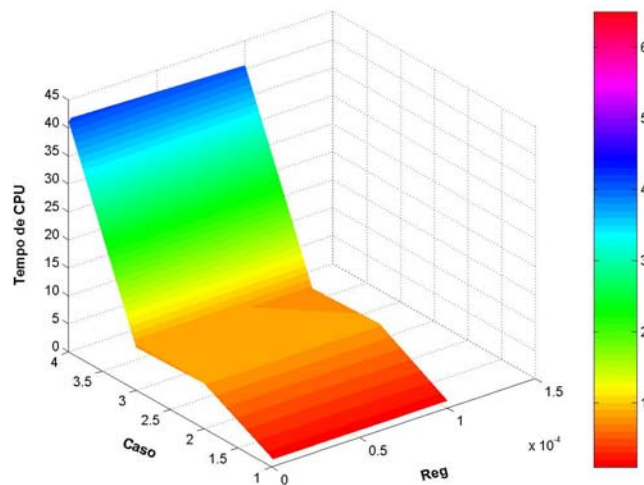


Figura 5.33 – Variação do tempo de CPU com variações no regularizador mantendo-se o nível constante.

A Figura 5.32 e a Tabela 5.15 mostram que um aumento no valor do nível gera um aumento do tempo de CPU sem entretanto modificar o coeficiente de correlação e variando muito pouco o erro médio quadrático e o erro máximo.

Já os resultados da Figura 5.33 mostram que o tempo de CPU também aumenta com a diminuição dos valores do regularizador. Pelos resultados da Tabela 5.15 entretanto, observa-se que o sistema é mais sensível a estas modificações, uma vez que o valor do parâmetro de regularização interfere tanto no coeficiente de correlação como modifica de forma mais intensa os valores dos erros máximo e médio quadrático.

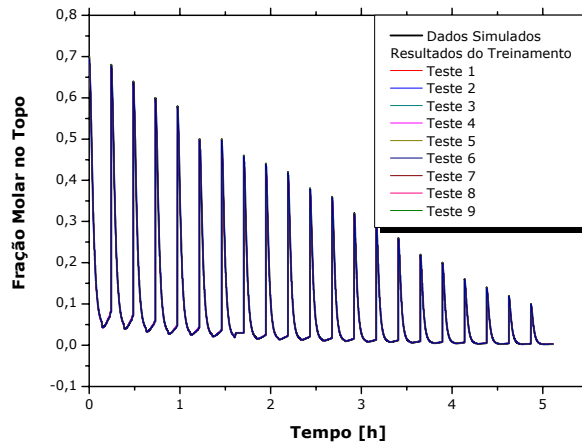
Todas as análises mostraram a influência desses dois parâmetros no tempo computacional gasto no treinamento dos casos. Também foi possível concluir que a solução é bem determinada pelo conjunto de dados selecionado, uma vez que o termo de regularização é um valor relativamente pequeno (10^{-8}). Ao mesmo tempo, observou-se que não houve necessidade em se aumentar o número de funções da rede, pois para nível 1 o sistema foi bem representado.

5.11.4 Previsão para Fração Molar de Topo e Base da Coluna

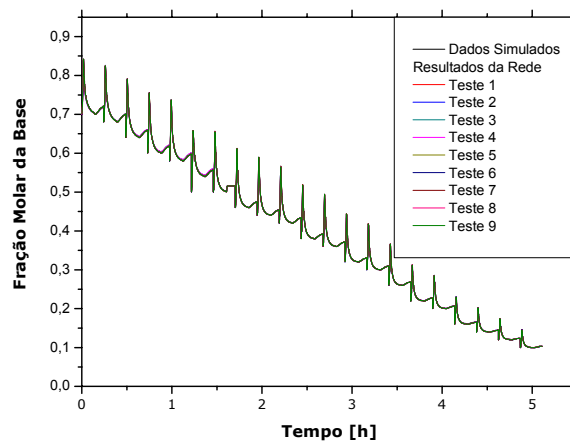
Para o treinamento da rede neural, conforme mostrado na Tabela 4.3 do capítulo IV, uma série de condições de composição de alimentação foram simuladas. Obteve-se assim um conjunto com 21 distintas condições de partida. Estes dados foram concatenados em uma matriz formando o conjunto de dados de treinamento. Primeiramente, foram realizados testes procurando representar composição de topo e fundo com apenas uma rede neural. O conjunto de variáveis selecionadas para representar as composições são representadas na Tabela 5.13 pelos casos de 15 a 19. Para todos os casos (15 a 19) foram realizadas uma série de 9 testes, variando-se o nível e o regularizador conforme Tabela 5.14.

Na Figura 5.34 (a e b) os resultados da união dos dados simulados, para o caso selecionado para previsão de fração molar de topo e base, são apresentados. As melhores previsões foram obtidas pelo caso 15 da Tabela 5.13.

Conforme explicado no item "geração de dados pseudo-experimentais" a matriz de treinamento quando graficada gera os perfis apresentados pela Figura 5.34 (a e b). Nos gráficos não é possível se distinguir diferenças entre os dados simulados e os obtidos via rede neural, uma vez que todas as curvas estão sobrepostas.



(a)



(b)

Figura 5.34 – Resultados do treinamento para rede com duas saídas. Em (a) resultados para fração molar no topo e em (b) para fração molar na base. As curvas representado os dados simulados e os testes estão sobrepostas, não permitindo sua visualização.

Na Figura 5.34 (a e b) não é possível observar que os dados utilizados para treinamento representam o processo até seu estado estacionário, uma vez que, a união de todos os casos de partida simulados prejudicou a visualização. A Figura 5.35 mostra um zoom em uma das curvas da Figuras 5.34 (a e b), podendo-se assim, observar que o processo foi representado até seu estado estacionário.

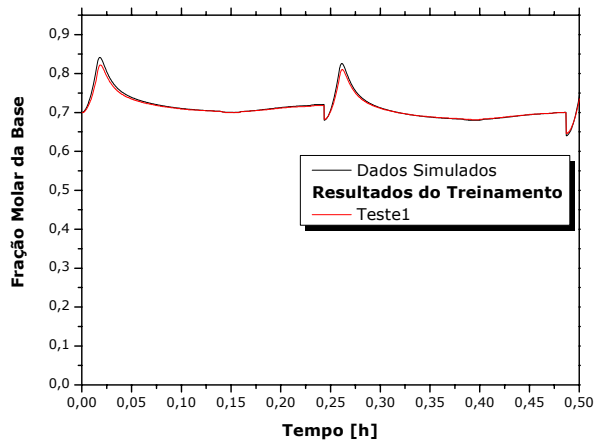
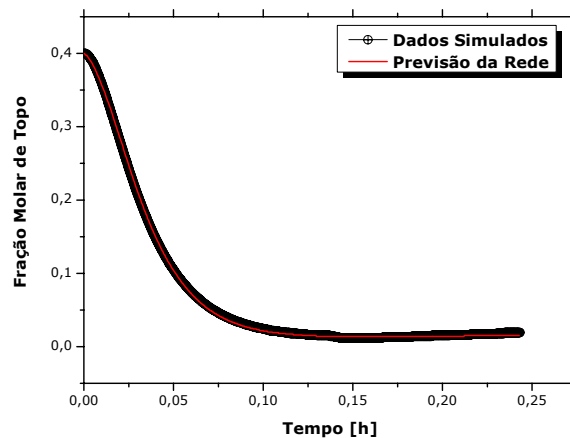


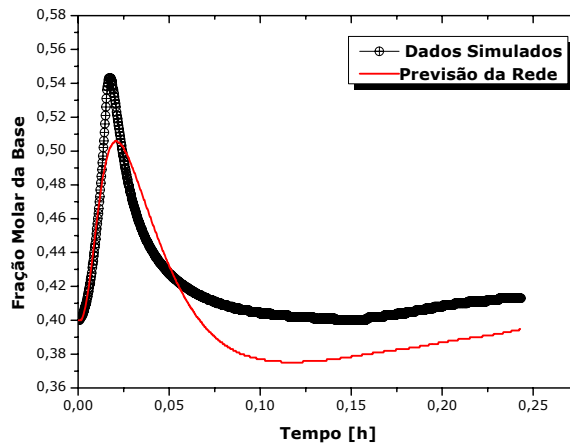
Figura 5.35 – Representação dos dados até estado estacionário.

Conforme se pôde observar na Figura 5.34 e Figura 5.35 o treinamento da rede gerou resultados excelentes. Observou-se que utilizando o prato 2 como variável medida, nível 1 e regularizador de 10^{-8} o ajuste entre modelo e rede foi aceitável.

Ao se realizar a validação da rede recorrente observou-se que esta foi capaz de representar muito bem a composição de topo porém, a composição da base foi extremamente prejudicada. Na Figura 5.36 são apresentados os resultados para o caso selecionado (variável medida: temperatura no prato 2, nível 1 e regularizador 10^{-8}) para realizar a validação da rede.



(a)



(b)

Figura 5.36 – Validação da rede para o caso com duas saídas. Em (a) fração molar no topo e em (b) fração molar na base.

Acredita-se que o motivo principal para não validação do modelo é devido ao porte do problema. Como o número de neurônios da rede cresce exponencialmente à medida que se aumenta o número de entradas, o suporte das funções de ativação diminui de forma acentuada em relação ao domínio do problema, ou seja, as funções de ativação podem se tornar muito localizadas, diminuindo a capacidade de generalização da rede treinada.

Desta forma, foi preciso determinar duas redes distintas, uma prevendo composição de base e outra composição de topo.

5.11.5 Previsão da Fração Molar de Topo

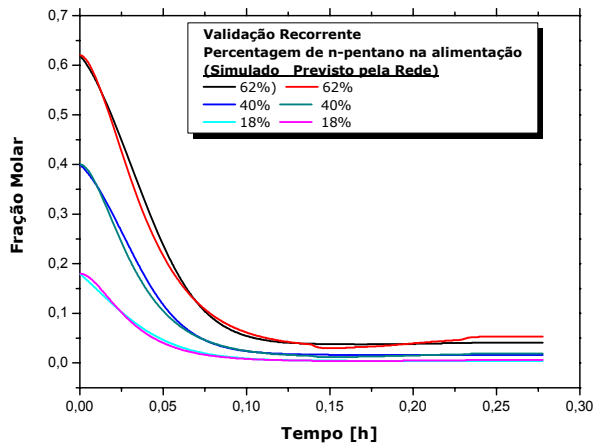
Para previsão da composição do topo primeiramente os pratos foram testados individualmente e em seguida a adição de um ou mais pratos. Pela análise de sensibilidade realizada os pratos mais sensíveis são os localizados na região de esgotamento. As variáveis selecionadas são apresentadas na Tabela 5.18 abaixo.

Tabela 5.18 – Simulações feitas para previsão da fração molar do topo.

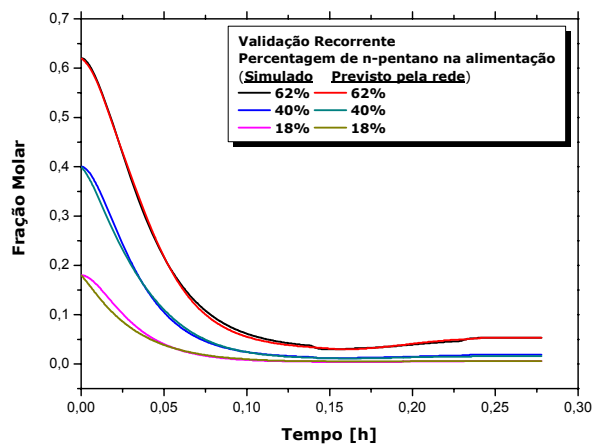
Número do caso	Número de entradas	Variáveis Temperatura	Número de saídas	Variáveis
1	1	Prato 5	1	Fração Molar do topo
2	1	Prato 2	1	
3	2	Prato 2 e Prato 3	1	
4	2	Prato 2 e Prato 5	1	
5	3	Prato 2, 3 e 5	1	

Mais uma vez no processo de treinamento todos os casos foram extremamente bem validados com coeficientes de correlação variando de 99,958% a 100%. A grande diferença ocorreu na validação da rede recorrente, uma vez que a estrutura da rede é diferente conforme já apresentado. Nesta validação apenas o primeiro ponto do conjunto de dados, ou seja, a condição inicial e se for o caso, os dados das variáveis auxiliares são apresentados a rede. Faz-se, então, a realimentação das saídas da rede, chamada de previsão recorrente. A rede neural para este caso, funciona conforme um simulador, onde apenas as condições iniciais são apresentadas. Este procedimento é o principal responsável pela diferença dos resultados entre o treinamento e a validação.

Apesar da análise de sensibilidade apresentar a temperatura do prato 5 como sendo um dos mais sensíveis a variações da composição da corrente de alimentação, os melhores resultados na validação da rede recorrente foram os obtidos quando utilizada a temperatura no prato 2. Os resultados comparando os dois pratos são graficados na Figura 5.37.



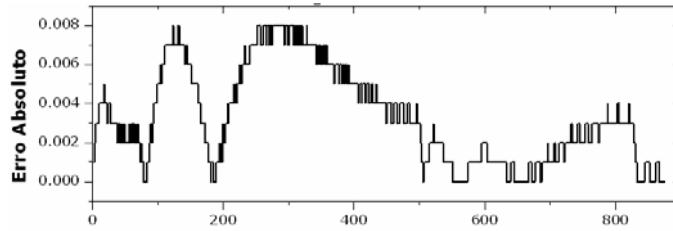
(a)



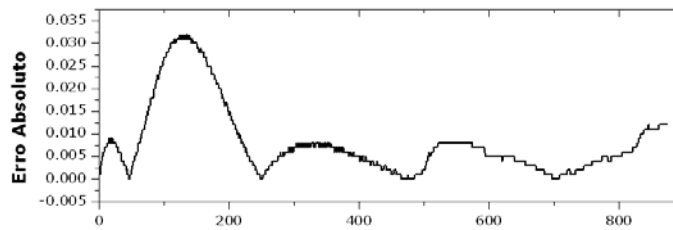
(b)

Figura 5.37 – Resultados da validação recorrente. Em (a) variável medida foi a temperatura no prato 5 e em (b) a variável medida foi a temperatura no prato 2.

Observa-se na Figura 5.37 (a) que houve um desvio já próximo ao estado estacionário que não houve nos resultados utilizando a temperatura do prato dois como variável medida. Devido à dificuldade em observar as diferenças no gráfico entre a utilização do prato 5 ou 2 como variável medida, nas Figuras 5.38, 5.39 e 5.40 foram graficados os erros para cada caso.

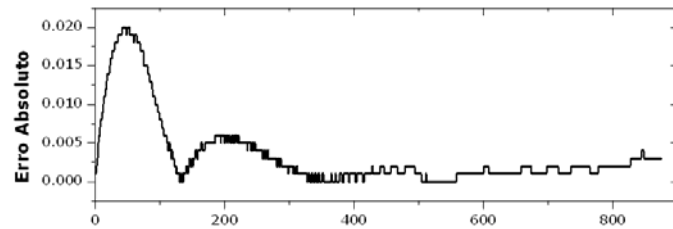


(a)

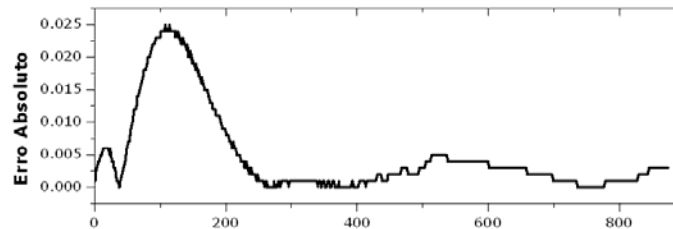


(b)

Figura 5.38 – Gráficos do erro absoluto da validação da rede com 62% de n-pentano na alimentação. Em (a) a variável medida é o prato 2 e em (b) a variável medida é o prato 5.

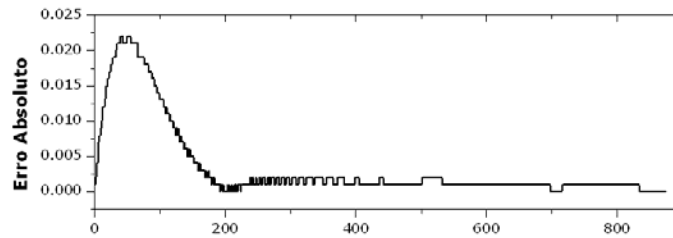


(a)

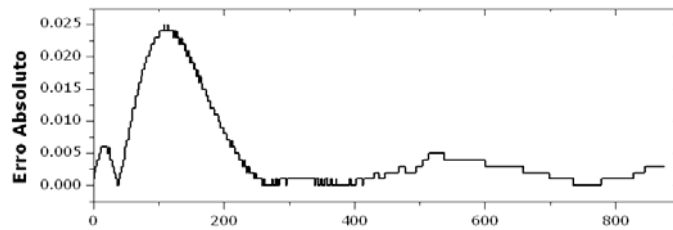


(b)

Figura 5.39 – Gráficos do erro absoluto da validação da rede com 40% de n-pentano na alimentação. Em (a) a variável medida é o prato 2 e em (b) a variável medida é o prato 5.



(e)



(f)

Figura 5.40 – Gráficos do erro absoluto da validação da rede com 18% de n-pentano na alimentação. Em (a) a variável medida é o prato 2 e em (b) a variável medida é o prato 5.

Pelos gráficos das Figuras de 5.38 a 5.40 acima, pode-se confirmar que as previsões para composição de topo utilizando o prato 2 são ligeiramente melhores do que quando utilizado o prato 5. É provável que a influência na razão de refluxo seja melhor quantificada no prato 2, razão pela qual os resultados foram melhores, enquanto que a influência desta variável não foi tão bem representada quando utilizado o prato 5.

5.11.6 Previsão da Fração Molar da Base

Da mesma forma que o procedimento para seleção da melhor estrutura da rede realizada para previsão da composição de topo, primeiramente foram testadas as redes com apenas uma entrada. Buscou-se sempre analisar a utilização de temperaturas na seção de esgotamento e na retificação, mesmo a análise de sensibilidade apontando apenas para região de esgotamento. Um dos principais motivos em se realizar novos testes não sugeridos pela análise de sensibilidade, está no fato dela ser realizada em estado estacionário e a coluna operar no transiente. Desta forma, deve haver também um julgamento de engenharia envolvido na seleção das variáveis que vão alimentar o analisador. Os testes realizados são descritos na Tabela 5.19.

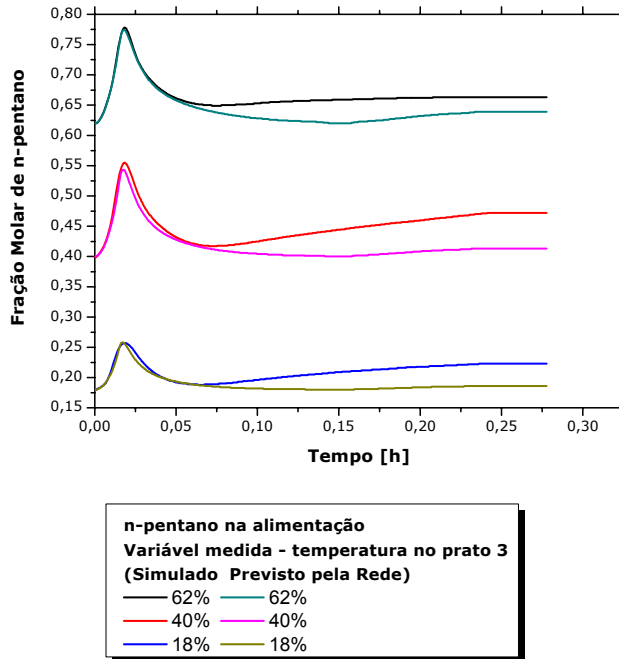
Tabela 5.19 – Casos testados para fração molar da base.

Número do caso	Número de entradas	Variáveis Temperatura	Número de saídas	Variáveis
6	1	Prato 3	1	Fração molar da base
7	1	Prato 4	1	
8	1	Prato 5	1	
9	1	carga térmica do refervedor	1	
10	2	Prato 4 e Prato 5	1	
11	2	Prato 3 e carga térmica do refervedor	1	
12	2	Prato 4 e carga térmica do refervedor	1	
13	2	Prato 5 e carga térmica do refervedor	1	
14	2	Prato 6 e carga térmica do refervedor	1	

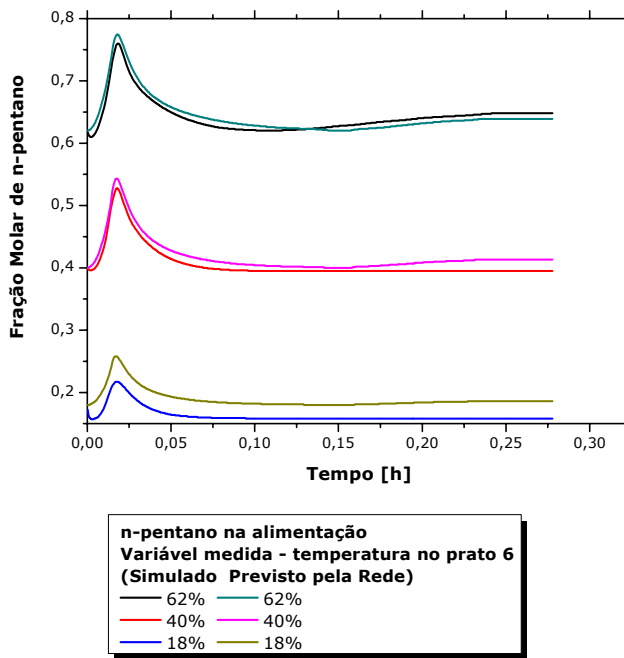
Novamente no treinamento todas as configurações apresentaram coeficiente de correlação variando de 99,97% a 100%. Na validação recorrente os resultados não foram tão consistentes. Testadas todas as configurações acima, as que representaram de forma mais precisa o comportamento do processo foram os casos:

- temperatura no prato 3 como variável medida e carga térmica do refervedor como entrada adicional e,
- temperatura no prato 6 e carga térmica do refervedor.

A Figura 5.41 (a e b) mostra os resultados da validação recorrente



(a)



(b)

Figura 5.41 – Resultados da validação recorrente para previsão da fração molar da base. Em (a) a variável medida é a temperatura no prato 3 e em (b) a temperatura no prato 6.

Os resultados mostram que considerar como variável de entrada a temperatura no prato 6 é a melhor opção, uma vez que os erros encontrados são consideravelmente menores do que com a opção do prato 3.

A diferença do comportamento do perfil de temperatura entre a seção de esgotamento e de retificação é responsável pela maior dificuldade em se obter uma rede tão eficaz como no caso da retificação. A inclusão de uma entrada adicional para melhor definir o problema mostra que esta seção não é bem representada por dados apenas de temperatura, fato que mostra que existe uma fenomenologia que não está sendo representada pelas variáveis selecionadas.

Concluiu-se com este estudo que para previsão da corrente de base apenas o sensor por software, neste caso, representado por uma rede neural wavelet, não é capaz de gerar previsões aceitáveis. Acredita-se que para este caso seria necessário desenvolver um observador de estados, onde existiria uma realimentação do erro e correções, a partir de medidas reais, seriam feitas às previsões.

5.12 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os resultados da validação quantitativa do estado estacionário do modelo fenomenológico proposto, análise qualitativa dos transientes da coluna, o procedimento de partida e a utilização da rede neural para previsão das frações molares de topo e fundo da coluna implementada.

Os diferentes testes realizados para validação do estado estacionário mostraram que o modelo foi capaz de representar diferentes configurações da coluna e sistemas, sendo que um deles não-ideal. Desta forma, validaram-se as rotinas de não idealidade implementadas no modelo fenomenológico. A importância da validação do sistema etanol e água é devido à possibilidade do modelo ser utilizado na unidade piloto construída nas dependências do Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa.

O procedimento de partida mostrou um perfil de temperatura com características bastante diferentes entre a região de retificação e esgotamento. Acredita-se que estas dinâmicas distintas foram responsáveis pela impossibilidade de utilizar apenas uma rede para prever topo e fundo, além é claro de que nesse caso existe um aumento no porte do problema e, conseqüentemente, maior dificuldade de previsão da rede. A qualidade das predições de topo e base também foram afetadas pelos perfis diferentes. Enquanto a rede de previsão de topo foi validada de forma recorrente com sucesso, conseguindo captar a dinâmica de interesse, fato importante

para utilização como sensor por software, o mesmo não ocorreu na previsão da composição da base.

De forma geral, a rede captou toda a dinâmica envolvida no processo de partida de uma unidade de destilação, e pode ser utilizada juntamente com um sistema de controle preditivo de forma a minimizar o tempo para coluna entrar em regime permanente. A rede neural também é vantajosa uma vez que o tempo requerido para simulação foi em torno de 10s, enquanto que o tempo para simular o processo com o modelo fenomenológico ficou em torno de 220s. Uma outra característica importante da rede neural é sua convergência. O modelo fenomenológico, com suas equações, alta não-linearidade, necessidade de boa inicialização e utilização de um integrador pode, no decorrer do procedimento de partida, não convergir.

Uma desvantagem de rede neural, que é sua incapacidade de extrapolação, pode não ser tão problemática. Na prática a extrapolação tem pouco interesse.

Capítulo VI

Conclusões e Sugestões

“Até cortar os próprios defeitos pode ser perigoso. Nunca se sabe qual é o defeito que sustenta nosso edifício inteiro.”
Clarice Lispector

Durante o desenvolvimento do trabalho para se chegar ao objetivo final, várias etapas foram necessárias e com elas algumas conclusões puderam ser obtidas.

A modelagem dinâmica da coluna de destilação mostrou-se um trabalho árduo com resultados promissores.

O modelo foi escrito de forma que as equações foram resolvidas simultaneamente. Esta forma de escrita facilita a modelagem do processo e simplifica a etapa de implementação computacional. O modelo, composto por um sistema de equações algébrico-diferenciais de índice superior, foi resolvido sem ser realizada a redução do índice, procedimento, até então, utilizado em modelos de coluna de destilação. O desempenho da rotina de integração foi avaliado quando diferentes misturas e configurações de coluna foram testadas. Não houve problemas numéricos em nenhum dos casos. A rotina de teste de inicialização implementada foi uma aliada para previsão de possíveis problemas de integração. Na medida em que as variáveis mal inicializadas são mostradas ao usuário, é possível modificar seus valores evitando-se assim futuros erros. Assim, a forma de escrita do modelo e a utilização de uma rotina de integração, capaz de resolver o sistema sem redução de índice, iniciam uma nova etapa na modelagem dinâmica de colunas de destilação. É possível, com os procedimentos utilizados nesta tese, modelar de forma mais simples, flexível e com rápida implementação computacional.

Obteve-se assim, um modelo flexível de simples modificação em suas rotinas e testado em diferentes condições, onde se modificou o número de pratos, número de componentes e características termodinâmicas do sistema. O modelo teve seu estado estacionário validado com um simulador comercial, onde foram observados resultados excelentes. Estes foram também comparados com dados de uma unidade piloto de destilação de etanol e água, obtendo-se resultados promissores. A comparação dos resultados obtidos por simulação com os dados experimentais,

oriundos de uma unidade piloto com um sistema não-ideal, validou as rotidas de não-idealidade da fase líquida.

A dinâmica foi avaliada qualitativamente por comparação com trabalhos publicados através de diferentes perturbações, obtendo-se também ótimos resultados. Todos os perfis gerados pelas perturbações foram fisicamente coerentes, o que mostra um modelo adequado para representar a dinâmica da coluna. Não foi possível observar o tempo morto do processo, uma vez que a coluna utilizada para analisar a dinâmica do processo continha apenas 5 pratos. Finalmente, o procedimento de partida e sua dinâmica puderam ser analisados e comentados. Todos os perfis obtidos foram fisicamente coerentes. Foi possível, via modelo, observar o comportamento das vazões internas de líquido e vapor da coluna na medida em que o procedimento de partida ocorria.

O modelo dinâmico desenvolvido é uma ferramenta poderosa na medida em que fornece informações internas do processo, detalhando sua dinâmica e conseqüentemente seu comportamento. O modelo pode ser utilizado para melhorar projeto, operação, segurança e a produtividade ao minimizar custos.

A rede neural wavelet, utilizada como sensor por software, obteve um treinamento rápido para poucas variáveis sendo que este tempo aumentou com o número de variáveis de entrada. Paralelamente, obteve-se dois comportamentos distintos para treinamento e validação recorrente. Em quase todos os treinamentos realizados foram obtidos coeficientes de correlação próximos a 100% e muitas vezes esses casos, na etapa de validação recorrente, não foram satisfatórios. Como na rede recorrente são informadas apenas as condições iniciais e o conjunto da variável auxiliar, a rede utiliza as próprias previsões anteriores para calcular as seguintes. Desta forma, qualquer erro pode ser propagado e comprometer os resultados.

Neste trabalho foi necessário configurar uma rede para previsão de fração molar de topo e outra para base. A rede foi capaz de captar a dinâmica envolvida no procedimento de partida, sendo que isso não seria possível com a utilização de um cromatógrafo, cujo tempo de análise pode chegar aos 30 minutos. Com a utilização da rede, toda a dinâmica pôde ser captada e poderia ser enviada a um sistema de controle, tornando possível a antecipação das ações e conseqüente minimização do tempo de partida. Desta forma, o trabalho testou uma configuração de rede neural capaz de captar os mais rápidos transientes do processo e prever com certa exatidão a fração molar da corrente de topo. Os resultados obtidos para previsão de fração molar de produto de base mostrou que, nesta região da coluna, as

informações contidas nas medidas de temperatura não são suficientes para uma boa previsão. Possivelmente alguma fenomenologia não foi captada, comprometendo assim os resultados obtidos. Para este caso, provavelmente, seria necessário um sistema de realimentação do erro, assim, o sensor por software passaria a ser um observador de estados.

Durante a realização do trabalho algumas sugestões para estudos futuros foram sendo observadas, podendo ser divididas em temas,

Modelagem:

1. comparação entre as formas de escrever o modelo, forma sequencial, tradicionalmente utilizada e a forma simultânea que foi utilizada nesta tese,
2. validar o modelo para diferentes condições de partida da unidade piloto de produção de etanol e água construída no Laboratório de Controle de Processos,
3. utilizar o modelo para realizar um planejamento experimental de procedimento de partida,
4. avaliar o comportamento do modelo quando simuladas misturas multicomponentes não-ideais,
5. procurar validar alguns transientes, tanto com dados da literatura como experimentais,
6. observar o tempo morto do processo simulando colunas com um número maior de pratos.

integrador utilizado:

1. avaliar o comportamento do integrador quando o modelo é inicializado com variáveis reais para um procedimento de partida – mais uma vez, utilizar dados da unidade piloto já referenciada,
2. testar o comportamento do integrador para outros sistemas.

sensor por software:

1. implementar o sensor na unidade piloto (já referenciada),
2. utilizar a rede como sensor por software na unidade piloto e antecipar valores de fração molar para o sistema de controle e desta forma, tentar minimizar o tempo do transiente de partida,

3. implementar um sistema de realimentação do erro, ou seja, a rede neural utilizada como um observador de estados,
4. outra aplicação do sensor por software pode ser na reconciliação dos dados. Para se tomar decisões corretas são necessários dados confiáveis do processo. Muitas vezes esses dados são confiáveis porém, se forem inseridos erros de calibragem, transmissores defeituosos e medidas incorretas, decisões erradas podem ser tomadas. Desta forma, o sensor por software previamente testado e validado pode ser uma ferramenta utilizada para reconhecer problemas em medidas do processo, tornando-se uma técnica simples para comparar as condições esperadas com as medidas, e
5. utilizar as previsões da rede para fração molar de topo e utilizá-las como uma das entradas para previsão da fração molar base.

Como uma sugestão, que engloba todos os temas, seria observar o tempo de simulação quando condições reais de um transiente de uma coluna industrial são fornecidas e, comparar este tempo quando a rede neural é empregada como modelo. Nesta sugestão seria possível observar a influência da forma do modelo (simultânea), a performance do integrador e a maior rapidez de solução da rede neural.

“Deus criou o infinito para vida ser sempre mais”

Capítulo VII

Referências

- ALVES FARIA, R.R. **“Aplicação de wavelets na análise de gestos musicais em timbres de instrumentos acústicos tradicionais”**. 1997. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- AZNAR MARTIN. **“Termodinâmica do Equilíbrio de Fase”**. 1995. 111 f. Apostila – Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- BAI S., **“Assessment of Controller Performance with Embedded Data Reconciliation”**, M.A.Sc., Thesis, University of Ottawa, Canada, 2003.
- BAI S., THIBAUT J. e McLEAN D.D. **“Dynamic data reconciliation: alternative to Kalman filter”** Journal of Process Control , vol. 16, p. 485–498, 2006.
- BAKSHI, B. R. e STEPHANOPOULOS. G – **“Wave- Net: a Multiresolution, Hierarchical Neural Network with Localized Learning”**. AIChE J., vol. 39, nº 1, p.57-81, 1993.
- BAO J., GAO B., WU X., YOSHIMOTO M., NAKAO K. **“Simulation of industrial catalytic-distillation process for production of methyl *tert*-butyl ether by developing user’s model on Aspen plus platform”** Chemical Engineering Journal, vol. 90, p.253–266. 2002.
- BARATTI R., BERTUCCO A., DA ROLD A., MORBIDELLI M. **“Composition estimator for multicomponent distillation columns – development and experimental test on ternary mixtures”** Chemical Engineering Science, Vol 53, Issue 20, p. 3601-3612, 1998.
- BARATTI R., BERTUCCO A., DA ROLD A., MORBIDELLI M. **“Development of a composition estimator for binary distillation columns. Application to a pilot plant”** Chemical Engineering Science, vol. 50, nº 10, p. 1541-1550, 1995.
- BAROLO, M., GUARISE, G.B., RIENZI, S.A., TROTTA, A. **“Nonlinear model-based start-up and operation control of a distillation column: an experimental**

- study.”** Industrial and Engineering Chemistry Research, v.33, p. 3160-3167, 1994.
- BISCAIA Jr. E.C., VIEIRA R.C. **“Heuristic optimization for consistent initialization of DAEs”** Computers and Chemical Engineering, vol. 24, p. 2183-2191, 2000.
- BORGES, MÁRCIO. **“Analisadores de processo”**. WNAP 2004 – Workshop nacional sobre analisadores de processos em linha, Salvador, Bahia : UFBA, 2004. 37p.
- BOSTON, J.F; SULLIVAN JR, S.L. **“An improved algorithm for solving the mass balance equations in multistage separation processes”**. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 50, p. 663-671, 1972.
- BRENAN K.E., CAMPBELL S.L., PETZOLD L.R. **“Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential–Algebraic Equations”**, North-Holland, New York, 1989.
- BROSILOW CB, MERLUZZI P, **“[Nearly optimal control of a pilot-plant distillation column](#)”** AICHE JOURNAL 18, 4, 1972
- BROSILOW, C.B., TONG M., **“The structure and dynamic of inferential control system”**. AIChE Journal, vol. 24, p. 492-499, 1978.
- CABALLERO J. A., GROSSMANN I. E., **“Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems.”** Computers and Chemical Engineering, vol. 28, p. 2307–2329, 2004.
- CAMERON, I.T.; RUIZ,C.A.; GANI R., **“A Generalized Model for Distillation Columns II- Numerical and Computational Aspects”** , Computers & Chemical Engineering vol.10, no3, pp 199-211, 1986b.
- CAMERON, I.T.; RUIZ,C.A.; GANI R., **“A Generalized Model for Distillation Columns I- Model description and Applications”** , Computers & Chemical Engineering vol.10, no3, pp 181-198, 1986a.
- CARRILHO F.S. **“Controle otimizador aplicado a uma unidade de fracionamento de xilenos”**. 2003. 108 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia) – Escola Politécnica de Engenharia – Universidade Federal da Bahia – Salvador, 2003.

ÇELIK E., BAYRAM M., **“Numerical solution of differential–algebraic equation systems and applications”**. Applied Mathematics and Computation, vol. 154 p. 405–413, 2004.

CERVANTES, A. M.; BIEGLER, L. T. **“Large-Scale DAE Optimization Using a Simultaneous NLP Formulation”**, *AIChE Journal*, vol. 44, n° 5, p. 1038, 1998.

CLAUMANN, C.A. **“Desenvolvimento e aplicações de redes neurais wavelets e da teoria de regularização na modelagem de processos”**. 2003. 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COHN, P. **“Introdução aos analisadores de processo, ou analisadores contínuos”**. In: Workshop nacional sobre analisadores de processos em linha, 2004, Salvador, Bahia : UFBA, 2004. 95p.

DAUBECHIES, I. **“Ten Lectures on Wavelets”**, SIAM, 1992.

“Dynamic Modeling HYSYS® 3.1”, Aspen Technology, Inc, Cambridge, Massachussets, USA, 2002.

ELGUE, S., PRAT, L., CABASSUD, M., Le LANN, J.M., CÉZERAC, J. **“Dynamic models for start-up operations of batch distillation columns with experimental validation”** In: Computers and Chemical Engineering, v. 28, p. 2735-2747, 2004.

FABRO, J.A., ARRUDA, L.V.R., NEVES JR., F. **“Startup of a distillation column using intellingent control techniques”** Computers and Chemical Engineering, vol. 30, p. 309-320, 2005.

FIEG G. WOZNY G. **“Experimental and theoretical studies of the dynamics of startup and product switchover operations of distillation columns”** Chemical Engineering and Processing, v.32, p.283-290, 1993.

FIEG G., WOZNY G., JEROMIN L. **“Design, Analysis and Realization of a State**

- Control System for an Industrial Distillation Column"** Journal of Process Control, vol. 2, nº4, 179-187, 1992.
- FIEG, G. **"Composition control of distillation columns with a sidestream by using gas chromatographs"** Chemical Engineering and Processing, v.41, p.123-133, 2002.
- FORTUNA L., GRAZIANI S., XIBILIA M.G. **"Softsensor for product quality monitoring in debutanizer distillation columns"** Control Engineering Practice, vol. 13, p.499-508, 2005.
- FOUST A. S., WENZEL L., CLUMP C. MAUS C.W., ANDERSEN L.B. **"Princípios das operações unitárias"**, Editora LTC, 2ª ed., Rio de Janeiro, p.670, 1982.
- FUENTE R. L.-N. and TLACUAHUAC A. F. **"Optimal Start-Up and Product Transition Policies of a Reactive Distillation Column"** *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, p. 2092-2111, 2007.
- GALLUN, S. E. and HOLLAND, C. D., **"Gears procedure for the simultaneous solution of differential and algebraic equations with application to unsteady state distillation problems"** Computers and Chemical Engineering, 6(3):231-244, 1982.
- GUEDES, L.R.S. **"Controle robusto em colunas de destilação de alta pureza"**. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo – São Paulo, 2002.
- HAIRER E., WANNER G. **"Solving ordinary differential equations II- stiff and differential algebraic problems"**. 1º Ed., Springer Berlin, 1991.
- HAN M., PARK S. **"Startup of distillation columns using non-linear wave model based control."** IFAC ADCHEM'97, p.616-622, Banff, Canada, 1997.
- HENLEY, E.J., SEADER J.D. **"Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering."** John Wiley & Sons, Canada, 1981.
- HOLLAND, C. D. and LIAPIS, A. I., **"Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems."** McGraw-Hill, 1983.

- HOWARD, G. M., **"Unsteady State Behavior of Multi-component Distillation Columns"**, AIChE Journal, November, 1970.
- HWAN K.C., AGGARWAL R. **"Wavelet transform in power systems: part 1 – General introduction to the wavelet transform"**. IEEE Power Engineering Journal. Vol. 14, nº2, p.81-87, 2000.
- "HYSYS® 3.2 Simulation basis"**, Aspen Technology, Inc, Cambridge, Massachussets, USA, 2003.
- JANA A.K., SAMANTA A.N., S. GANGULY **"Globally linearized control system design of a onstrained multivariable distillation column"** Journal of Process Control, vol. 15 p. 169–181, 2005.
- JESUS, W.M., NEVES JR, F., ARRUDA, L.V.R., FABRO, J.A. **"Controle de uma coluna de destilação no software Hysys através de algoritmos em C++"**. VIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica. 2003. Curitiba Anais do seminário, 4 f. 2003.
- KALID, R.A., **"Controle de colunas de destilação"** Disponível em: <http://www.eng.ufba.br/cecapi/ccd.html>. Último acesso em: Janeiro 2007.
- KISTER, H. **"DISTILLATION DESIGN"** NEW YORK, MCGRAW-HILL, 1992.
- KRUSE C., FIEG G., WOZNY G. **"A new time-optimal strategy for column startup and product changeover."** Journal of Process Control, vol. 6, p.187-192, 1996.
- KUMAR A., DDAOUTIDIS P. **"Control of nonlinear differential algebraic equation systems"** Editora Chapman & Hall/CRC research notes in mathematics. London, United States of America, p.168, 1999.
- LANG L., GILLES E.D. **"Nonlinear Observers for Distillation Columns"** Computers Chemical Engineering, vol. 14, nº.11, 1297-1301, (1990)
- LANGERHOST, M. **"Projeto de uma Estrutura de Controle para uma Unidade de Fracionamento de Aromáticos com Integração Energética"**. Dissertação de Mestrado em www.LACOI.ufba.br. 2000.

- LANGSTON P., HILAL N., SHINGFIELD S., WEBB S. **"Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent."** Chemical Engineering and Processing, Vol 44, Issue 3, Pages 345-351, 2005.
- LEE J., DUDUKOVIC M.P., **"A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column"** Computers and Chemical engineering, vol. 23, p/ 159-172, 1998.
- LIOEN, W.M., SWART J.J.B., VAN DER VEEN **"PSIDE User's Guide"**, version 1.3, 1998.
- LUYBEN, W.L. **"Process modeling, simulation and control for chemical engineers"** McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1989.
- MALLAT, S. A. - **"A Theory for Multiresolution Signal Decomposition: The Wavelet Representation"**. IEEE Trans. Pat. Anal Mach. Intel., 11, 7, p. 674-693, 1989.
- MARANGONI, C. **"Implementação de uma estratégia de controle com ação distribuída em uma coluna de destilação"**. 2005. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- MARSHALL W.R., PIGFORD R.L., **"The Applications of Differential Equations to Chemical Engineering Problems"**, University of Delaware Press, Newark, Delaware pp159, 1947.
- MOURA, L.G. **"Modelagem empírica de colunas de destilação utilizando redes neurais de wavelets para otimização e controle de processos"**. 2003. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- MORRIS A.J., MONTAGUE G.A., THAM M.T. **"Soft-Sensors in Industrial Process Control"** Applied Developments in Process Control, IEE Colloquium, pp.1-3, 1989.
- MUJTABA I.M., MACCHIETTO S. **"An optimal policy for multicomponent batch**

- distillation**" *Computers and Chemical Engineering*, vol. 12, S273-S280, 1992.
- OISIOVICI R.M., CRUZ S.L. "**State estimation of batch distillation columns using an extended Kalman**" *Chemical Engineering Science*, vol. 55, p.4667-4680, 2000.
- PARK S., HAN C. "**A Nonlinear Soft Sensor Based on Multivariate Smoothing Procedure for Quality Estimation in Distillation Columns**" *Computers and Chemical Engineering* 24, 871-877, 2000.
- PASCAL F. van Lith, BEN H.L., BRIAN R. "**Combining prior knowledge with data driven modeling of a batch distillation column including start-up**" *Computers and Chemical Engineering*, vol. 27, p. 1021-1030, 2003.
- PETZOLD, L.R. "**DASSL code**", version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA 94559
- PINHEIRO V. G.R. "**Redes neurais aplicadas na inferência de propriedades de derivados de petróleo**" 1996. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- POLING B.E., PRAUSNITZ J.M., O'CONNELL J.P. "**The Properties of Gases & Liquids**" 5ª Edição, McGraw-Hill, 2000.
- QUINTERO-MARMOL E., LUYBEN W.L. "**Inferential Model-Based Control of Multicomponent Batch Distillation**" *Chemical Engineering Science*, vol. 47, nº 4, pp. 887-898, 1992.
- QUINTERO-MARMOL E., LUYBEN W.L., GEORGARKIS C. "**Applications of an extended Luenberger observer to the control of multicomponent batch distillation**" *Industrial Engng. Chem. Res.* Vol. 30, p.1870-1880, 1991.
- RAMASWAMY R.C., SARAF D.N. "**Reduced order modeling of a crude distillation unit for online applications**" *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 35, nº 8, pp. 714-728, 2002.

- REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E. **"The Properties of Gases & Liquids"** 4ª Edição, McGraw-Hill, 741p (1987)
- REZENDE, D.R., SEIXAS, M. e OLIVEIRA-LOPES, L. C. **"Projeto simultâneo para colunas de destilação"**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, São Paulo, p. 1-6, 2005.
- ROQUEIRO, NESTOR. **"Redes de Wavelets para modelagem de processos não lineares"**. 1995. 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- ROSE, A. ; WILLIAMS, T. J., **"Automatic Control in Continuous Distillation"**, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 47, nº 11, 1955.
- ROSENBROCK, H. H., British Chemical Engineering, 3: 364-7, 432-5, 491-449, 1958.
- ROSENBROCK, H. H., **"An Investigation of the Transient Response of a Distillation Column Part I: Solution of the Equations"**, Trans. Instn. Chemical Energy, vol. 35, 1957.
- ROSENBROCK, H.H. **"The Control of Distillation Columns"** Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol.40, 1962.
- RUIZ C., CAMERON I., GANI R. **"A Generalized Dynamic Model for Distillation Columns Part.III: Study of Startup Operations"** Computers Chemical Engineering, nº. 12, vol. 1, pp. 1-14, 1988.
- SAFAVI A.A. , NOORAI A. , ROMAGNOLI J.A. **"A hybrid model formulation for a distillation column and on-line optimisation study"** Journal of Process Control, vol. 9,. p. 125-134, 1999.
- SAFAVI A.A. **"Application of wavelets to density estimation for process monitoring"** Proceeding of IFAC, San Francisco, p. 247-252, 1996.
- SAFAVI A.A., ROMAGNOLI J.A., **"Application of wave-nets to modelling and optimisation of a multidimensional chemical process"**, IEEE Conference on Neural Networks, Perth, Australia, Vol. 4, pp. 1724-1728, 1995.

- SAFAVI A.A., ROMAGNOLI, J.A. **"Application of wavelet-based neural networks to the modeling and optimization of an experimental distillation column"**. Engng. Applic. Artif. Intell. Vol. 10, nº.3, p 301-313, 1997.
- SANDLER, S.I. **"Chemical and Engineering Thermodynamics"**. 3. ed. John Wiley & Sons, 772 p. 1999
- SANTOS MORENO, M. **"Cromatógrafos para controle e otimização de processos"** WNAP 2004 – Workshop nacional sobre analisadores de processos em linha, Salvador, Bahia : UFBA, p. 44, 2004.
- SCENNA N.J., RUIZ C.^a, BENZ S.J. **"Dynamic Simulation of Start-up Procedures of Reactive Distillation Columns"** Computers Chem. Engng. Vol. 22, Suppl. Pp.S719-S772, 1998.
- SCHLEMM GUEDES, LUIZ ROBERTO. **"Controle Robusto de Coluna de Destilação de Alta Pureza."** 2002. 133 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- SECCHI, A.R. **"DASSLC: User's Manual, a differential-algebraic system solver"**. Technical Report at Chemical Engineering Department, UFRGS, Porto Alegre, RS, p.49, disponível em: <http://www.eng.ufrgs.br/enqlib/numeric/numeric.html> , último acesso em 2007.
- SINGH V., GUPTA I. e GUPTA H.O. **"ANN based estimator for distillation–inferential control"**. Chemical Engineering and Processing, vol. 44, p. 785–795, 2005.
- SINGH V., GUPTA I. e GUPTA H.O. **"ANN-based estimator for distillation using Levenberg–Marquardt approach"**. Engineering Applications of Artificial Intelligence, vol. 20 p. 249–259, 2007.
- SNESBY M.G., TADÉ M.O., SMITH T.N. **"Two-Point Control of a Reactive Distillation Column for Composition and Conversion"** Journal of Process Control, vol. 9, pp. 19-31, 1999.
- SORENSEN E., SKOGESTAD S. **"Comparison of regular and inverted batch**

- distillation"** Chemical Engineering. vol. 51, nº22, p.4949-4962, 1996.
- SORENSEN E., SKOGESTAD S. **"Optimal startup procedures for batch distillation"** Computers and Chemical engineering, vol. 20, p.S1275-S1262, 1996.
- STEPHANOPOULOS, G. , **"Chemical Process Control – An Introduction to Theory and Practice"**, Prentice-Hall, Inc ;1984.
- STRANG, G. e NGUYEN, T. – **"Wavelets e Filter Banks"**, 1996.
- SZIGETI' F. RIOS-BOLIVAR A., RENNOLA L.. **"Dual composition control of a binary distillation columns based on nonlinear state observer"**. Proceedings of the 39th IEEE Conference on Decision and Control Sydney, Australia December, 2000.
- SZIGETI F., RIOS-BOLIVAR A., RENNOLA L. **"Dual composition control of a binary distillation columns based on nonlinear state observer."** Proceedings of the 39th IEEE Conference on Decision and Control, Sydney, Australia December, 2000.
- TADÉ M.O., TIAN Y-C. **"Conversion Inference for ETBE Reactive Distillation"** Separation and Purification Technology, vol. 19, pp. 85-91, 2000.
- TAYLOR R., KRISHNA R. **"Modelling reactive distillation – Review"** Chemical Engineering Science, nº 55, p. 5183-5229, 2000.
- THAM, MING T., MONTAGUE, GARY A., MORRIS, A. JULIAN, LANT, PAUL A. **"Soft-sensors for process estimation and inferential control"** Journal of Process Control, vol. 1, nº 1, 3-14, 1991.
- THOMPSON M.L., KRAMER M.A., **"Modeling chemical processes using prior knowledge and neural networks"** American Institute of Chemical Engineering Journal, vol. 40, nº8, p. 1328-1340, 1994.
- TYREUS et al. (1975) Tyreus, B. D. et al., **"Stiffness in Distillation Models and the Use of an Implicit Integration Method to Reduce Computation Times"**, IEC. Proc. Des. Dev., 14:427, 1975.

- Van der HOUWEN P.J., de SWARTJ.J.B. **"Parallel Linear System Solvers for Runge-Kutta Methods"** Disponível em: <http://ftp.cwi.nl/CWIREports/NW/NM-R9616.pdf> Acesso em: 06 de agosto de 2003.
- VIEIRA R.C., BISCAIA Jr. E.C. **"Direct Methods for Consistent Initialization of DAE Systems"** Computers Chem. Engng. Vol. 25, pp. 1299-1311,2001.
- WALAS S.M. **"Phase Equilibria in Chemical Engineering"** Butterworth Publishers, 671p. 1985.
- WANG L., LI P., WOZNY G., WANG S. **"A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state"** Computers and Chemical Engineering, vol. 27, p. 1485-1497, 2003.
- WANG X., RONGFU L., HUIHE S. **"Designing a Soft Sensor for a Distillation Column with the Fuzzy Distributed Radial Basis Function Neural Network"** 35th Conference on Decision and Control, 1714-1719, 1996.
- WILSON J.A., MARTINEZ L.M. **"State Estimation in the Control fo Integrated Batch Reaction with Distillation Processes"** Trans IchemE, vol. 75, part A, pp.603-608, 1997.
- WISNIEWSKA-GOŁOWSKA, BARBARA, MALANOWSK, STANISŁAW K. **"A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters"** Fluid Phase Equilibria 180, p.103-113, 2001.
- WOSNY, G. and JEROMIN, L., **"Dynamic Process Simulation in Industry"**, International Chemical Engineering, vol. 34, nº 2, 1994.
- WOZNY G, LI P. **"Optimization and experimental verification of startup policies for distillation columns"** Computers and Chemical Engineering, vol. 28, p.253-265, 2004.
- YANG E. **"Implementation and Performance Evaluation of Composition Controllers for Distillation Columns"** IEEE, 1989.
- YU J.-J., ZHOU C.-H *, TAN S., HANG C.-C. **"An On-line Soft-Sensor for Control and Optimization of Crude Distillation Column"** Computers & Chemical

Engineering, vol. 24, nº 2-7, p. 871-877, 2000.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Modelo com Redução de índice

Apêndice 2 – Equações de Estado Cúbicas

Apêndice 3 – Propriedades

APÊNDICE 1 – MODELO COM REDUÇÃO DE ÍNDICE.

Neste apêndice será apresentado o procedimento matemático necessário para redução de índice do problema proposto. Serão apresentadas as manipulações realizadas para os pratos, sendo que procedimento semelhante deve ser realizado para condensador e refulvedor.

Redução de Índice

Para um dado sistema de *equações-álgebraico-diferenciais* na forma (1)

$$\begin{aligned} \bullet \\ \dot{x} &= f(x) + b(x)z + g(x)u \\ 0 &= k(x) + l(x)z + c(x)u \\ y_i &= h_i(x) \quad i = 1, \dots, m \end{aligned} \tag{1}$$

sendo $x \in X \subset \mathfrak{R}^n$ como sendo um vetor das variáveis diferenciais com equações algébricas explícitas, $z \in Z \subset \mathfrak{R}^p$ um vetor de variáveis algébricas e $u(t) \in \mathfrak{R}^m$ é um vetor de entradas manipuladas ou de controle.

Caso a matriz $c(x)$ for igual a zero, tem-se um sistema de índice superior, ou seja, existe uma variável algébrica nas equações diferenciais e não se possui uma equação algébrica para a mesma.

Segundo KUMAR e DAOUTIDIS (1999) o índice de um sistema DAE é o número mínimo de vezes que a equação algébrica e seu subconjunto precisa ser diferenciado para obter um conjunto de equações diferenciais para z :

$$\bullet \\ z = F(x, z, t)$$

Em processos químicos as equações de balanço de massa e energia são equações diferenciais explícitas, enquanto as relações termodinâmicas, relações empíricas etc. são as equações algébricas.

A seguir será apresentada a manipulação matemática realizada para se efetuar a redução do índice do sistema.

Equações do modelo para os pratos da coluna

$$\frac{dM}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - V_j - L_j \Rightarrow aux \quad (A-1)$$

$$rhs1 = V_{j+1}y_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} + F_jz_{i,j} - V_jy_{i,j} - L_jx_{i,j} \quad (A-2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{rhs1 - x \cdot aux}{M} \quad (A-3)$$

$$rhs2 = H_{j+1}^V V_{j+1} + H_{j-1}^L L_{j-1} + H_j^F F_j - H_j^V V_j - H_j^L L_j \quad (A-4)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{rhs2 - H \cdot aux}{M} \quad (A-5)$$

$$y_{i,j} = \frac{\gamma \cdot P^{sat} \cdot x_{i,j}}{P} \quad (A-6)$$

$$L = \frac{385.82}{\rho_i} * L_w - (hs_j)^{1.5} \quad (A-7)$$

$$hs_j = \frac{M_j}{\rho_j \cdot A_c \cdot 0.3048} - \frac{hw}{0.3048} \quad (A-8)$$

$$\sum_j x_{i,j} = 1 \quad (A-9)$$

$$\sum_j y_{i,j} = 1 \quad (A-10)$$

A capacidade calorífica C_{pL} foi calculada segundo um ajuste polinomial, ficando na forma:

$$C_{pL} = A_4 \cdot x^4 + A_3 \cdot x^3 + A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \quad (A-11)$$

Procedimento:

(1) equação de pressão de saturação, segundo Antoine:

$$P_{sat} = P_c \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T[K] + C}\right) \quad (A-12)$$

(2) multiplicando a pressão de saturação pela composição:

$$EQ1 = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot P_c \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \quad (A-13)$$

(3) diferenciando EQ1

$$diff(EQ1) = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{dx}{dt} P_{sat} + x_i \frac{dP_{sat}}{dt} \right) \quad (A-14)$$

(4) lembrar que:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{rhs1 - x \cdot aux}{M} \quad (A-15)$$

(5) lembrar que:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{rhs2 - H \cdot aux}{M} \quad (A-16)$$

(6) calcular a derivada de P^{sat} :

$$\frac{dP_{sat}}{dt} = \frac{P_c \cdot B \cdot \frac{dT}{dt} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right)}{(T + C)^2} \quad (A-17)$$

(7) lembrando que a expressão para cálculo de C_{pL}

$$C_{pL} = A_4 \cdot x^4 + A_3 \cdot x^3 + A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \quad (A-18)$$

(8) lembrando que:

$$HI = \int_{T_{ref}}^T C_{pL} \cdot dT \quad (A-19)$$

(9) por regra de mistura:

$$H = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot HI \quad (A-20)$$

(10) derivando a entalpia:

$$\frac{dH}{dt} = \sum \frac{dx}{dt} \cdot H + x \cdot \frac{dHI}{dt} \quad (A-21)$$

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{dx}{dt} \cdot H + x \cdot C_{pL} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (A-22)$$

(11) chegando-se a uma expressão para o cálculo de T

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\frac{dH}{dt} - \sum H \cdot \frac{dx}{dt}}{x \cdot C_{pL}} \quad (A-23)$$

(12) expressão para o cálculo do resíduo de V

$$resV = x_{i,j} \cdot \frac{dP_{sat}}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} + P_{sat} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (A-24)$$

A mesma manipulação matemática dever ser feita para condensador e refeedor.

APÊNDICE 2 – EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Neste apêndice são apresentadas as equações de estado implementadas no modelo. São também descritas as regras de mistura que foram utilizadas no modelo.

Equações de Estado

As equações de estado com suas respectivas expressões descritas abaixo foram retiradas de WALAS (1985).

van der Waals

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Parâmetros

$$a = \left(\sum y_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad b = \left(\sum y_i b_i \right)$$

coeficiente de fugacidade

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{V - b} - \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{2\sqrt{a\alpha_i}}{RTV}$$

Redlich-Kwong

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)}$$

Parâmetros

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$A = 0,42748 \frac{Pr}{Tr^{2.5}} \quad B = 0,08664 \frac{Pr}{Tr}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

coeficiente de fugacidade

$$\ln \phi_i = \frac{B}{B_i} (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - 2\sqrt{\frac{A_i}{A}} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$$

parâmetros

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} \qquad B = \frac{bP}{RT}$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2 \right) \left(1 - Tr^{0.5} \right) \right]^2$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

coeficiente de fugacidade

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B} (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right)$$

Peng-Robinson

Os parâmetros desta equação de estado são os mesmos da equação de Soave, apenas os coeficientes de a são ligeiramente diferentes.

$$\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,542261\omega - 0,26992\omega^2 \right) \left(1 - Tr^{0.5} \right) \right]^2$$

Todas as correlações utilizam regras de misturas expressas da seguinte forma:

$$a\alpha = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \qquad A = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} \qquad B = \sum_i y_i B_i$$

APÊNDICE 3 - PROPRIEDADES

Neste apêndice estão todas as propriedades termodinâmicas dos compostos simulados. Os valores das propriedades foram obtidos em POLING, PRAUSNITZ, O'CONNELL. (2000).

Propriedades críticas dos compostos utilizados em simulações

COMPONENTES	FÓRMULA	MASSA MOLECULAR	TEMP. CRÍTICA	PRESSÃO CRÍTICA	VOLUME CRÍTICO	COMPRES. CRÍTICA	FACTOR ACÊNTRICO	H VAPORIZ. (TB)
		[kg/kmol]	[K] (T _c)	[bar] (P _c)	[cm ³ /mol] (V _c)	- (Z _c)	- ω	[kJ/mol] (H _v)
ETANOL	C ₂ H ₆ O	46,069	513,92	61,48	167,00	0,240	0,649	38,560
N-BUTANO	C ₄ H ₁₀	58,123	425,12	37,96	255,00	0,274	0,200	22,440
N-PENTANO	C ₅ H ₁₂	72,150	469,70	33,70	311,00	0,268	0,252	25,790
N-HEXANO	C ₆ H ₁₄	86,177	507,60	30,25	368,00	0,264	0,300	28,850
N-HEPTANO	C ₇ H ₁₆	100,204	540,20	27,40	428,00	0,261	0,350	31,770
N-OCTANO	C ₈ H ₁₈	114,231	568,70	24,90	492,00	0,259	0,399	34,410
N-NONANO	C ₉ H ₂₀	128,258	594,60	22,90	555,00	0,257	0,445	36,910
AGUA	H ₂ O	18,015	647,14	220,64	55,95	0,229	0,344	40,660

Coefficientes para cálculo do C_p do gás ideal – Equação sugerida por POLING, PRAUSNITZ, O’CONNELL (2000).

COMPONENTES	CAPACIDADE CALORÍFICA GÁS IDEAL				
	C _p =A+B*T+C*T ² +D*T ³ +E*T ⁴				
T em [K], C _p em [J/mol K]					
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
ETANOL	4,3960E+00	6,2800E-04	5,5460E-05	-7,0240E-08	2,6850E-11
N-BUTANO	5,5470E+00	5,5360E-03	8,0570E-05	-1,0571E-07	4,1340E-11
N-PENTANO	7,5540E+00	-3,6800E-04	1,1846E-04	-1,4939E-07	5,7530E-11
N-HEXANO	8,8310E+00	-1,6600E-04	1,4302E-04	-1,8314E-07	7,1240E-11
N-HEPTANO	9,6340E+00	4,1560E-03	1,5494E-04	-2,0066E-07	7,7700E-11
N-OCTANO	1,0824E+01	4,9830E-03	1,7751E-04	-2,3137E-07	8,9800E-11
N-NONANO	1,2152E+01	4,5750E-03	2,0416E-04	-2,6777E-07	1,0465E-10
AGUA	4,3950E+00	-4,1860E-03	1,4050E-05	-1,5640E-08	6,3200E-12

Coeficientes do polinômio de ajuste para cálculo da entalpia do líquido

COMPONENTES	Coeficientes					Coeficiente de correlação - R
	A	B	C	D	E-4 ^a	
ETANOL	616,45	3314,00	8971,60	-10687,00	4722,60	0,9911
N-BUTANO	221,70	1093,10	3508,20	-4526,30	2154,50	0,9944
N-PENTANO	254,77	1261,00	4110,00	-5240,50	2454,60	0,9962
N-HEXANO	296,61	1430,80	4676,10	-5902,10	2731,60	0,9969
N-HEPTANO	340,29	1606,90	5264,00	-6590,70	3020,10	0,9973
N-OCTANO	382,86	1774,70	5836,60	-7264,80	3302,90	0,9976
N-NONANO	422,32	1925,60	6379,10	-7910,20	3574,10	0,9978
AGUA	373,19	1946,30	5313,50	-6534,50	2991,30	0,9923

Coeficientes para cálculo da pressão de vapor segundo correlação de Antoine

COMPONENTES	Coeficientes de Antoine			Condições para Equação de Antoine			
				T MIN.	Pvp MIN	T MAX.	
	(A)	(B)	(C)	[K] (T _{MIN})	[bar] (P _{VD MIN})	[K] (T _{MAX})	[bar] (P _{VD MAX})
ETANOL	5,33675	1648,22000	230,91800	276,5	0,02	369,5	2,0
N-BUTANO	3,93266	935,77300	238,78900	200,5	0,02	292,0	2,0
N-PENTANO	3,97786	1064,84000	232,01400	228,7	0,02	330,8	2,0
N-HEXANO	4,00139	1170,87500	224,31700	254,2	0,02	365,3	2,0
N-HEPTANO	4,02023	1263,90900	216,43200	277,7	0,02	396,5	2,0
N-OCTANO	4,05075	1356,36000	209,63500	299,4	0,02	425,2	2,0
N-NONANO	4,07356	1438,03000	202,69400	319,6	0,02	451,6	2,0
AGUA	5,11564	1687,53700	230,17000	273,2	0,01	473,2	16,0

Coeficientes para cálculo da pressão de vapor segundo correlação sugerida em PRAUSNITZ (2000).

COMPONENTES	P^s em [kPa], T em [K]					$(P_{VD\ MAX})$ [bar]	(T_{MAX}) [K]
	T_c	a	b	c	d		
ETANOL	513,920	-8,69	1,178	-4,876	1,588	61,320	513,920
N-BUTANO	425,250	-7,02	1,678	-1,974	-2,172	37,920	425,250
N-PENTANO	469,800	-7,31	1,758	-2,163	-2,913	33,750	469,800
N-HEXANO	507,900	-7,54	1,838	-2,544	-3,163	30,350	507,900
N-HEPTANO	540,150	-7,77	1,856	-2,830	-3,507	27,350	540,150
N-OCTANO	568,950	-8,05	2,039	-3,312	-3,648	24,900	568,950
N-NONANO	594,900	-8,33	2,257	-3,826	-3,732	22,900	594,900
AGUA	647,300	-7,77	1,457	-2,719	-1,41336	221,000	647,300