UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

CATHARINE QUITO DA SILVA

Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando os softwares PRO/II e o ROmeo

PEI
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

SALVADOR
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

Catharine Quito da Silva

Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando os softwares PRO/II e o ROmeo

SALVADOR
2016

Catharine Quito da Silva

Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando os softwares PRO/II e o ROmeo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Karen V. Pontes

Salvador
2016

Silva, Catharine Quito da.
Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando os softwares PRO/II e o Romeo / Catharine Quito da Silva. – Salvador, 2016.
133 f.: il. color.
Orientadora: Karen V. Pontes

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2016.
1. Trem de Destilação. 2. Simulação. 3. Análise de Sensibilidade. 4. Otimização.
I. Karen V. Pontes. II. Universidade Federal da Bahia. IV. Modelagem, Simulação e Otimização de um Trem de Destilação utilizando Softwares Comerciais.

"MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO UTILIZANDO SOFTWARES COMERCIAIS".

CATHARINE QUITO DA SILVA

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Márcio André Fernandes Martins, Márcio André Fernandes Martins
Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), Brasil, 2014

Prof ª. Paula Bettio Staudt, Paula Bettio Staudt
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, 2010.

Prof. Édler Lins de Albuquerque Édler Lins de Albuquerque
Doutor em Engenharia Química pela Universidade de Campinas (UNICAMP), Brasil, 2007.

Salvador, BA - BRASIL
Outubro/2016

Dedicatória

À minha mãe, Jane Quito, ou melhor,
Dudinha, por me ensinar que o meu
maior bem é o conhecimento.

Agradecimentos

“É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos” (Fernando Pessoa). Mas com certeza, não teria alcançado o sucesso dessa realização sem os esforços de todos que direta ou indiretamente me ajudaram. Por isso, primeiramente agradeço a Deus, meu guia espiritual que me devolveu o equilíbrio nos momentos de instabilidade.

À minha mãe, o meu maior anjo da guarda, que mesmo em outro plano continua me apoiando, que sempre fez o possível e impossível pelo meu crescimento profissional e pessoal, e que faz de seu orgulho, meu maior incentivo.

À toda minha família, em especial meu pai e meus irmãos, pelo amor incondicional e pelo apoio. “Dissertação não se termina, se entrega” (Fernando Quito).

À amiga Priscilla Rey, por estar sempre presente, sempre disposta a me ouvir e me aconselhar.

À Sidinê, por ter se tornado meu porto seguro, entendendo meus momentos de maior tensão emocional.

À minha orientadora Karen Pontes, pessoa fundamental na realização desse trabalho, obrigada pela dedicação em me guiar não permitindo que me desviasse, pela paciência e pelo incentivo nos momentos mais críticos da elaboração desse trabalho. Me permitindo, assim, superar meus limites.

Aos amigos do PROTEC, que desempenharam um importante papel na construção desse trabalho. Em especial agradeço a Idelfondo Bessa (o Portuga), Daniel Diniz, Leandro Jader, Marcos Narciso, Raony Fontes, Reiner Requião, Francisco Matos, Robson Pessoa, por sempre se mostrarem dispostos a ajudar, além das palavras de apoio e amizade.

Agradeço também à BRASKEM, que generosamente forneceu informações necessárias para a elaboração desse trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

“Para examinar a verdade, é necessário,
uma vez na vida, colocar todas as coisas em dúvida
o máximo possível.”
René Descartes (1596-1650)

Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Simulação e Otimização de um Sistema de Recuperação de Solvente utilizando os softwares PRO/II e o ROmeo

Catharine Quito da Silva

Outubro/2016

Orientador: Prof[a]. Karen V. Pontes

Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial

O processo de polimerização do eteno em solução utiliza uma quantidade significativa de solvente. Por questões econômicas e ambientais, este solvente é recuperado em um trem de destilação, composto por três colunas. A grande flexibilidade operacional do reator de polimerização de eteno traz desafios à área de recuperação de solvente, uma vez que o trem de destilação, em especial a primeira coluna, deve ser capaz de absorver as rápidas mudanças de vazão e composição da corrente de alimentação. Apenas o conhecimento de operadores e engenheiros não é suficiente para maximizar a lucratividade mantendo a qualidade desejada do produto. Faz-se necessário aplicar estratégias baseadas em modelagem e otimização. O objetivo desta dissertação é, portanto, modelar este trem de destilação para determinar a condição operacional que maximize o lucro operacional, respeitando as restrições de processo. As colunas foram modeladas no PRO/II, software comercial. Os dados de processo foram tratados e os valores de vazão foram reconciliados. O modelo foi validado para diferentes condições operacionais com dados de planta, garantindo, assim, a elaboração de um modelo confiável e representativo do processo. Foi realizada uma análise de sensibilidade para análise do processo e para determinar os graus de liberdade para a otimização. Esta etapa, por sua vez, foi realizada no Romeo (*Rigorous On-line Modeling and equation-based optimization*), software comercial que permite a importação do modelo no PRO/II. Os resultados indicam que é possível aumentar o lucro da operação, levando em consideração cada restrição, limitação e tolerância do processo.

Índice

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO 1
1.2 OBJETIVO GERAL 2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 2
1.4 JUSTIFICATIVA 3
1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 3
1.6 CONCLUSÃO 4

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 5

2.1 INTRODUÇÃO 5
2.2 DESTILAÇÃO 6
2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA 13
2.4 SELEÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO 20
2.5 ANÁLISE DE GRAUS DE LIBERDADE 23
2.6 RECONCILIAÇÃO DE DADOS 27
2.7 OTIMIZAÇÃO 30
2.8 CONCLUSÃO 40

3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO 41

3.1 INTRODUÇÃO 41
3.2 DESCRIÇÃO DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE 41
3.3 CONCLUSÃO 48

4 CONDICIONAMENTO DE DADOS 49

4.1 INTRODUÇÃO 49
4.2 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS 51
4.3 PRÉ-TRATAMENTO DOS DADOS 65
4.4 CONCLUSÃO 73

5 MODELAGEM E VALIDAÇÃO 75

5.1 INTRODUÇÃO 75
5.2 DADOS DE PROCESSO 76
5.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO 78
5.4 VALIDAÇÃO DO MODELO 79
5.5 CONCLUSÃO 89

6 OTIMIZAÇÃO 91

6.1 INTRODUÇÃO 91
6.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO 92
6.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE 95

6.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE OTIMIZAÇÃO 103
6.5 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO 111
6.6 CONCLUSÃO 113

7 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 115

7.1 CONCLUSÃO 115
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 116

BIBLIOGRAFIA 117

Abstract of Dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Simulation and Optimization of a Solvent Recovery System using the softwares PRO/II and ROMeo

Catharine Quito da Silva

Outubro/2016

Advisor: Prof[a]. Karen V. Pontes

Industrial Engineering Graduate Program

The ethene polymerization in solution uses significant amount of solvent. Due to economic and environmental issues, this solvent is recovered in a distillation train consisting of three columns. The operational flexibility of the reactor brings challenges to the solvent recovery section, especially to the first column which has to undergo frequent operational changes as flow and feed stream composition. Just the knowledge of operators and engineers are not enough to maximize the profit while keeping the desired product quality. Strategies based on modeling and optimization are, then, suggested. The goal of this dissertation is to model this distillation train and to determine the operational conditions that maximize the operational profit, satisfying the processes constraints. The columns were model in PRO/II, commercial software by Invensys. The process data were treated and the flow values were reconciled. The model was validated for different operational conditions with plant data, ensuring thereby, the elaboration of a reliable model, which is representative of the process. A sensibility analysis was performed to investigate the process behavior and to determinate the degrees of freedom to the optimization. This step was performed in ROMeo (*Rigorous On-line Modeling and equation-based optimization*), commercial software that allows the importation of the model from PRO/II. The results indicate that it is possible to increase the operational profit, taking into account each constraint, tolerance and limits of the process.

Lista de Figuras

FIGURA 2 - 1 DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO (ADAPTADO DE DOMINGUES, 2005) ---- 5
FIGURA 2 - 2 ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA. ---------- 8
FIGURA 2 - 3 RELAÇÃO ENTRE NÚMERO DE ESTÁGIOS E RAZÃO DE REFLUXO (ADAPTADO DE KOEHLER ET AL., 1995) ---------- 10
FIGURA 2 - 4 DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM ESTÁGIO NA FORMA GENÉRICA ---------- 15
FIGURA 2 - 5 DETALHES DA REPRESENTAÇÃO DE UM PRATO SEGUNDO ELGUE *ET AL*. (2004). ---------- 19
FIGURA 2 - 6 ÁRVORE DE SELEÇÃO PARA MODELO TERMODINÂMICO APROPRIADO A DEPENDER DA NATUREZA DA MISTURA (ADAPTADO DE CARLSON, 1996) ---------- 21
FIGURA 2 - 7 CLASSES DE PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO. ---------- 32
FIGURA 3 - 1 ESQUEMA DO PROCESSO (AGUIAR, C., 2012) ---------- 42
FIGURA 3 - 2 FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DA ÁREA DE RECUPERAÇÃO (ADAPTADO DE AGUIAR, C., 2012) ---------- 43
FIGURA 3 - 3 DIAGRAMA DAS MALHAS DE CONTROLE DA COLUNA A. ---------- 44
FIGURA 3 - 4 DIAGRAMA DAS MALHAS DE CONTROLE DA COLUNA D. ---------- 46
FIGURA 3 - 5 DIAGRAMA DAS MALHAS DE CONTROLE DA COLUNA E. ---------- 48
FIGURA 4 - 1 CONDICIONAMENTO DE DADOS E APLICAÇÕES (FARIAS, 2009) ---------- 50
FIGURA 4 - 2 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA A PARA RESINA 02. ---------- 52
FIGURA 4 - 3 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DO DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA D PARA RESINA 02 ---------- 53
FIGURA 4 - 4 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DO DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA E PARA RESINA 02 ---------- 54
FIGURA 4 - 5 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA A PARA RESINA 03 ---------- 57
FIGURA 4 - 6 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA D PARA RESINA 03. ---------- 58
FIGURA 4 - 7 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA E PARA RESINA 03 ---------- 59
FIGURA 4 - 8 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA A PARA RESINA 04 ---------- 60
FIGURA 4 - 9 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA D PARA RESINA 04 ---------- 61
FIGURA 4 - 10 PERFIL DE TEMPERATURA (A) E VAZÃO (B) PARA AS CORRENTES DA ALIMENTAÇÃO, DESTILADO, REFLUXO E FUNDO DA COLUNA E PARA RESINA 04 ---------- 62
FIGURA 4 - 11 NÓS DO TREM DE DESTILAÇÃO ---------- 69
FIGURA 4 - 12 CÓDIGO COM CÁLCULO DA RECONCILIAÇÃO DE DADOS DO TREM DE DESTILAÇÃO ---------- 72
FIGURA 5 - 1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO EM PRO/II ---------- 79
FIGURA 5 - 2 PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA A – RESINA 01 ---------- 81
FIGURA 5 - 3 DESVIOS COLUNA A - RESINA 01. ---------- 82
FIGURA 5 - 4 PERFIL DE TEMPERATURA COLUNA A: A) RESINA 02; B) RESINA 03; C) RESINA 04 ---------- 85
FIGURA 5 - 5 PERFIL DE TEMPERATURA COLUNA D; A) RESINA 02; B) RESINA 03; C) RESINA 04 ---------- 86
FIGURA 5 - 6 PERFIL DE TEMPERATURA COLUNA E: A) RESINA 02; B) RESINA 03; C) RESINA 04 ---------- 87
FIGURA 6 - 1 DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE ---------- 93
FIGURA 6 - 2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA RESINA 01 ---------- 96
FIGURA 6 - 3 COMPORTAMENTO DA CARGA TÉRMICA DOS REFERVEDORES E DA FUNÇÃO OBJETIVO DEVIDO À VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE TOPO DA COLUNA A ---------- 98

FIGURA 6 - 4 COMPORTAMENTO DAS RESTRIÇÕES DEVIDO À VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE TOPO DA COLUNA A---------- 99
FIGURA 6 - 5 COMPORTAMENTO DA RESTRIÇÃO DE FRAÇÃO MÁSSICA DE CICLOHEXANO NO FUNDO DA COLUNA E. ---------- 100
FIGURA 6 - 6 COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO MÁSSICA DE CICLOHEXANO DEVIDO À VARIAÇÃO NA RAZÃO DE REFLUXO EXTERNA DA COLUNA D---------- 100
FIGURA 6 - 7 COMPORTAMENTO DAS CARGAS TÉRMICAS DOS REFERVEDORES E DA FUNÇÃO OBJETIVO DEVIDO À VARIAÇÃO NA RAZÃO DE REFLUXO EXTERNA DA COLUNA D---------- 101
FIGURA 6 - 8 COMPORTAMENTO DAS CARGAS TÉRMICAS DOS REFERVEDORES E DA FUNÇÃO OBJETIVO DEVIDO À VARIAÇÃO NA VAZÃO DE REFLUXO DA COLUNA E---------- 102
FIGURA 6 - 9 COMPORTAMENTO DAS CARGAS TÉRMICAS DOS REFERVEDORES E DA FUNÇÃO OBJETIVO DEVIDO À VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE FUNDO DA COLUNA E---------- 103
FIGURA 6 - 10 TREM DE DESTILAÇÃO IMPLEMENTADO NO ROMEO.---------- 104
FIGURA 6 - 11 JANELA DE MUDANÇAS DE CONFIGURAÇÃO---------- 107
FIGURA 6 - 12 UNIDADE DE CUSTOMIZAÇÃO. ---------- 108
FIGURA 6 - 13 GERENCIAMENTO DA FUNÇÃO OBJETIVO ---------- 108
FIGURA 6 - 14 JANELA MODE MANAGER ---------- 110
FIGURA 6 - 15 JANELA *MODEL* DO TANQUE DE PRODUTO DO DESTILADO DA COLUNA A ---------- 110

Lista de Tabelas

TABELA 2 - 1 VARIÁVEIS NOS ESTÁGIOS TEÓRICOS ---------- 25
TABELA 2 - 2 EQUAÇÕES DO MODELO. ---------- 26
TABELA 4 - 1 FRAÇÕES MÁSSICAS DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA A, RESINA 01 ---------- 63
TABELA 4 - 2 FRAÇÕES MÁSSICAS DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA A, RESINAS 02, 03 E 04, CENÁRIO 2014. ---------- 64
TABELA 4 - 3 RESTRIÇÕES DAS CORRENTES DE SAÍDA DO TREM DE DESTILAÇÃO. ---------- 65
TABELA 4 - 4 FUNDO DE ESCALA DOS INSTRUMENTOS MEDIDORES DE VAZÃO MÁSSICA. ---------- 66
TABELA 4 - 5 INCERTEZAS ASSOCIADAS AOS INSTRUMENTOS, TRANSMISSORES E SDCD. ---------- 67
TABELA 4 - 6 INCERTEZAS TIPO A, TIPO B E COMBINADA. ---------- 68
TABELA 4 - 7 DESVIOS RELATIVOS ENTRE VALOR MÉDIO E VALOR RECONCILIADO. ---------- 73
TABELA 5 - 1 DADOS DE PROCESSO. ---------- 78
TABELA 5 - 2 VALORES DA EFICIÊNCIA DOS PRATOS (H) ---------- 80
TABELA 5 - 3 DESVIOS RELATIVOS ENTRE TEMPERATURA EXPERIMENTAL E CALCULADA ---------- 82
TABELA 5 - 4 DESVIOS RELATIVOS ENTRE VAZÃO MÁSSICA EXPERIMENTAL E CALCULADA ---------- 83
TABELA 5 - 5 DESVIOS RELATIVOS ENTRE RESTRIÇÕES PREDITAS E CALCULADAS ---------- 89
TABELA 6 - 1 DESVIOS RELATIVOS MÁXIMOS (ΔMÁX) ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PELO ROMEO E PRO/II ---------- 105
TABELA 6 - 2 PARÂMETROS PARA A FUNÇÃO OBJETIVO. ---------- 106
TABELA 6 - 3 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO ---------- 113

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas

IPS	*Intermediate pressure separator*
LPS	*Low pressure separator*
MESH	*Material Equilibrium Summ and Heat*
NLP	*Non-Linear Programming*
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEL	Polietileno Linear
PEMD	Polietileno de Média Densidade
RD	Reconciliação de dados
ROMeo	*Rigorous On-line Modeling and equation-based optimization*
SQP	*Sequential Quadratic Programming*

Símbolos

a	Vetor de desvios absolutos
C_p	Capacidade Térmica
FD_A	Vazão de destilado da coluna A
FD_D	Vazão de destilado da coluna D
FD_E	Vazão de destilado da coluna E
FF_A	Vazão de fundo da coluna A
FF_D	Vazão de fundo da coluna D
FF_E	Vazão de fundo da coluna E
FL	Vazão da corrente de líquido
FMB	Vazão da corrente de make-up de buteno
FR_A	Vazão de refluxo da coluna A
FR_D	Vazão de refluxo da coluna D
FR_E	Vazão de refluxo da coluna E
FV	Vazão da corrente de vapor
p	Vetor dos desvios percentuais
PF_A	Pressão do fundo da coluna A
PF_D	Pressão do fundo da coluna D
PF_E	Pressão do fundo da coluna E

PT_A	Pressão do topo da coluna A
PT_D	Pressão do topo da coluna D
PT_E	Pressão do topo da coluna E
h	Restrições
QR_A	Carga térmica do refervedor da coluna A
QR_D	Carga térmica do refervedor da coluna D
QR_E	Carga térmica do refervedor da coluna E
RRE	Razão de refluxo externa da coluna D
TD_A	Temperatura do destilado da coluna A
TD_D	Temperatura do destilado da coluna D
TD_E	Temperatura do destilado da coluna E
TF_D	Temperatura do fundo da coluna D
TF_E	Temperatura do fundo da coluna E
TL	Temperatura da corrente de líquido
Tp_41	Temperatura do prato 41 da coluna A
TSC_A	Temperatura da saída do condensador da coluna A
TT_A	Temperatura de topo da coluna A
TT_D	Temperatura de topo da coluna D
TT_E	Temperatura de topo da coluna E
TV	Temperatura da corrente de vapor
u	Incertezas
W_t	Peso atribuído
w	Fração mássica
$\hat{\boldsymbol{x}}$	Vetor das estimativas
$\boldsymbol{y}$	Vetor das variáveis
y	Fração molar

Subscritos

a	Tipo a
A	Coluna A
b	Tipo b
c	Combinada
CH	Ciclohexano
CM	Comonômero
D	Vazão de destilado
E	Coluna E
ET	Eteno
V	Vapor
Z	Vazão de carga

Sobrescritos

nc	Número de correntes
nr	Número de refervedores

Símbolos Gregos

α	Volatilidade relativa
$\boldsymbol{\alpha}$	Custo unitário
ΔT	Diferencial de temperatura
λ	Multiplicador de Lagrange
η	Eficiência do prato
ϕ	Função objetivo

1 Introdução

1.1 Contextualização

A competitividade do mercado global associada ao aumento dos custos de energia, à escassez de matérias-primas, além de regulamentações ambientais, exigem processos cada vez mais eficientes. Isso significa utilizar ao máximo os recursos disponíveis com processos que demandem o mínimo de energia. O solvente é um recurso utilizado em larga escala nos processos do setor bélico, de alimentos, farmacêutico, e principalmente nas indústrias de tintas, resinas, plásticos, cosméticos, entre outras. O montante de solvente utilizado nesses processos é realmente significativo, provocando um problema de cunho econômico devido ao alto custo da carga.

A polimerização do eteno em solução é um dos processos realizados pela Braskem na planta PEL (Polietileno Linear), unidade capaz de produzir PEAD (Polietileno de Alta Densidade) e PEMD (Polietileno de Média Densidade), a depender da quantidade e tipo de comonômero (1-buteno e 1-octeno) adicionado no reator. Na polimerização em solução, a reação ocorre na presença de um solvente no qual o monômero e o polímero são solúveis. Tal solvente possui a função de reduzir a viscosidade do meio reacional, melhorando a processabilidade da mistura reacional. Processos de polimerização em solução utilizam uma quantidade significativa de solvente. Assim, por questões econômicas e ambientais, a melhor alternativa é sempre a recuperação deste. O ciclohexano é o solvente presente em grande quantidade nesse processo de polimerização de eteno em solução (processo Sclairtech), sendo recuperado em um trem de destilação constituído por 3 (três) colunas. Para garantir a pureza do solvente recuperado, o consumo enérgico do trem de destilação tem grande impacto no custo do processo, exigindo atenção da empresa.

Em todo o mundo, cerca de 95% das separações são feitas através das destilações. Só nos Estados Unidos, existem aproximadamente 40 mil colunas de destilação, representando um investimento de capital ao redor de 8 bilhões de dólares e utilizando energia equivalente à aproximadamente 1 milhão de barris por dia de óleo cru, que representam aproximadamente 15% de toda energia consumida nas indústrias dos

Estados Unidos (DOMINGUES, 2005). Em uma operação de destilação convencional, a energia requerida para separação de espécies é adicionada na forma de calor através do refervedor na base da coluna, onde a temperatura é mais elevada. Assim, esta é uma das operações que mais demanda energia dentre os processos químicos. A destilação foi responsável por 11% do gasto de energia em indústrias dos EUA no ano de 1991, conforme Humphrey e Siebert (1992 apud KOEIJER, 2004). De acordo com Shinskey (1977 apud BRIGNOLE *et al*., 1990) esse mesmo processo pode ser responsável por 40% do consumo de energia da planta. Com o custo tão significativo desse recurso, é natural o interesse no aprimoramento desse processo, já que, até mesmo pequenas melhorias podem significar uma economia significativa nos custos do processo.

Segundo Engell (2007), minimizar o custo operacional mantendo o padrão de qualidade desejado para o produto não pode ser alcançado usando apenas os conhecimentos de operadores experientes e gerentes de planta. Surge, então, a oportunidade e a necessidade de aplicar estratégias que ofereçam uma melhor performance ao processo, como a maximização da produção e/ou minimização das perdas, sendo a otimização de processos uma das estratégias que podem ser aplicadas. Diante disto, frente ao alto custo energético desse processo, o foco deste trabalho está atrelado, então, à diminuição do consumo deste recurso e ao aumento da recuperação do solvente, resumindo-se a um critério econômico de maximização do lucro. Para isto, portanto, é imprescindível o conhecimento do comportamento do processo, com a elaboração de um modelo representativo da realidade e uma análise de sensibilidade deste modelo a fim de formular um problema de otimização que, para assegurar a viabilidade do ponto ótimo, considere as limitações do processo, fazendo com que suas restrições sejam rigorosamente satisfeitas.

1.2 Objetivo Geral

Otimizar um trem de colunas de destilação de um processo de polimerização industrial visando máxima lucratividade da área de recuperação de solvente.

1.3 Objetivos Específicos

- Realizar modelagem fenomenológica em estado estacionário do trem de destilação;

- Elaborar uma base de dados confiável através da reconciliação dos dados industriais;
- Realizar a análise de sensibilidade das variáveis do modelo;
- Caracterizar condições operacionais do processo para maximização do lucro.

1.4 Justificativa

A recuperação de solvente na planta tem grande impacto no custo variável da mesma, já que o inventário de ciclohexano é grande quando comparado com os demais compostos, e ainda, pelo fato de o processo possuir um alto consumo energético. A Braskem garante que as condições atuais de operação são diferentes daquelas de projeto e com maior custo, motivando este estudo. Visando ao aumento da recuperação do solvente e à redução do consumo energético, portanto, sugere-se a formulação e solução de um problema de otimização. Para tanto, faz-se necessário um modelo representativo do processo.

Este trabalho implementou a modelagem no simulador de processos PRO/II e a otimização no ROMeo (*Rigorous On-line Modeling and equation-based optimization*), ambos softwares comerciais da INVENSYS. A utilização de simuladores comerciais é uma alternativa comum para modelagem de processos de destilação, pela simplicidade em relação a linguagens de computação, e ainda, pela gama de modelos de colunas pré-existentes na biblioteca desses softwares. Muitos trabalhos apresentam a modelagem de colunas de destilação em softwares comerciais, e muitos simuladores de processo não somente representam rigorosamente o processo químico como também permitem que o usuário otimize as condições operacionais sem lidar com as equações matemáticas. Interfaces como as de programação, por outro lado, tornam-se uma barreira comercial, uma vez que há resistência da parte de operadores e engenheiros no meio industrial em lidar com ambientes de programação. Assim, o maior domínio por parte da equipe de processo nos simuladores comerciais faz dessas ferramentas as melhores escolhas para o desenvolvimento deste trabalho.

1.5 Estrutura da Dissertação

Este capítulo, Capítulo 1, visa apresentar o trabalho em questão, introduzindo assim o tema, os objetivos, a justificativa, a motivação e a relevância da realização do mesmo,

além de sintetizar o objetivo geral e os específicos.

O Capítulo 2 apresenta conceitos teóricos sobre o processo de destilação, além da modelagem matemática dessa operação unitária, contemplando assim, todo o equacionamento matemático e a escolha do modelo termodinâmico. Além disso, mostra a análise do grau de liberdade do processo, permitindo determinar quais são as variáveis de projeto do modelo. Ainda neste capítulo, é introduzida a teoria de otimização, e em seguida, um estado da arte para casos aplicados nessa área.

O Capítulo 3 apresenta detalhadamente o processo, descrevendo separadamente cada coluna do trem de destilação, contemplando assim, a funcionalidade e as restrições que cabe a cada uma delas. No Capítulo 4 são apresentados os dados de processo e a reconciliação dos dados.

Já no Capítulo 5 é feita a implementação do modelo no software PRO/II. Os dados de processo para quatro diferentes condições operacionais são apresentados para fundamentar a validação do modelo.

O Capítulo 6 mostra a formulação do problema de otimização, definindo a variável de decisão desse problema através da realização de uma análise de sensibilidade. Mostra-se o procedimento para exportação do modelo do PRO/II para o ROMeo, onde o problema de otimização é resolvido. Os resultados da otimização são discutidos. E por último, o Capítulo 7 apresenta as conclusões desta dissertação, bem como aponta sugestões para trabalhos futuros.

1.6 Conclusão

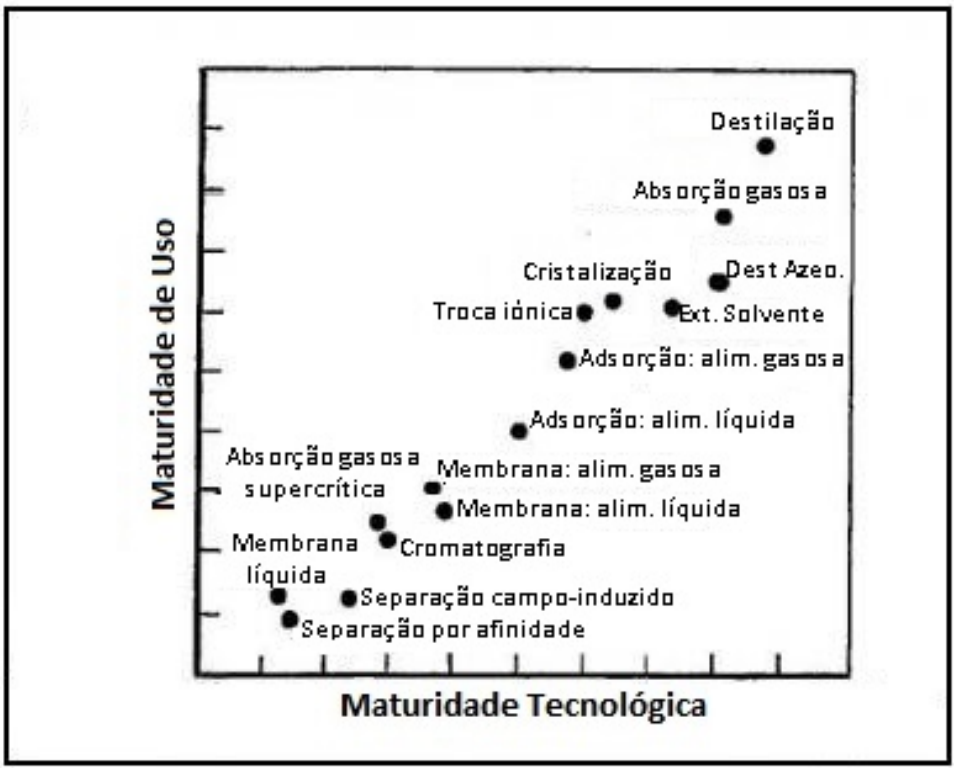
A busca de uma maior eficiência do processo de recuperação do ciclohexano motiva a formulação de um problema de otimização, considerando aspectos econômicos. Assim, espera-se obter com este trabalho um simulador capaz de representar o processo de recuperação de ciclohexano de forma confiável em diferentes condições operacionais acoplado à um otimizador que conduza o processo sempre à condição de máximo lucro. Além de trazer benefícios econômicos à indústria, este trabalho favorece a consolidação do uso de simuladores comerciais para melhorias em processos, a formação de mais mão-de-obra especializada, e ainda, serve como estímulo para a aplicação desta metodologia e ferramentas em unidades industriais com processos similares.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

Processos que ocorrem em solução, por exemplo, usualmente exigem a separação do solvente para purificação do produto. Esta é uma etapa que impacta significativamente os custos variáveis da planta, logo a primeira alternativa é recuperá-lo, seja por razões econômicas ou ambientais. Para a recuperação de solvente na produção de polietileno em uma planta da Braskem, utiliza-se um trem de separação composto por três colunas de destilação, que são o objeto deste estudo. A destilação é a mais importante tecnologia de separação utilizada em processos industriais e, conforme ilustra a Figura 2 - 1, este é o processo de separação com maior maturidade de uso e maturidade tecnológica (DOMINGUES, 2005; apud GARCIA; FAIR, 2000).

Figura 2 - 1 Desenvolvimento dos processos de separação (Adaptado de Domingues, 2005)



Tendo em vista que o objetivo desta dissertação é a modelagem e otimização de um trem de destilação para recuperação de solvente, este capítulo se dedica a apresentar os conceitos fundamentais a serem abordados. Inicialmente a seção (2.2) relaciona algumas definições sobre destilação que embasam a seção seguinte (2.3) sobre a modelagem dessa operação unitária da indústria. Já a seção (2.4) lista os modelos termodinâmicos para diferentes tipos de mistura, direcionando assim a escolha daquele usado para este caso de estudo específico. A seção (2.5) aborda a análise do grau de liberdade do processo, uma vez que se torna imprescindível saber se o problema está determinado ou não. A seção (2.6) define otimização, classifica métodos e apresenta a ferramenta de otimização aqui aplicada. Além disso, relaciona trabalhos que abordam modelagem e, principalmente, otimização em colunas de destilação. Por fim, a seção (2.7) conclui o capítulo deixando clara a importância dos tópicos abordados no mesmo.

2.2 Destilação

A destilação se baseia na diferença de volatilidade entre as substâncias que se deseja separar. A volatilidade relativa, α_{AB}, é descrita como a facilidade de uma substância passar do estado líquido ao estado de vapor, dada por:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_{Ae}/x_{Ae}}{y_{Be}/x_{Be}} \qquad \text{Equação 2-1}$$

onde y_{Ae} e y_{Be} são as frações molares de A e B na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida, cujas frações molares são dadas por x_{Ae} e x_{Be}. Quanto maior a volatilidade relativa, maior a tendência de um dos componentes vaporizar em relação ao outro, facilitando a separação.

Para que a separação ocorra à temperatura e pressão constantes, deve existir uma diferença de potencial químico entre as fases. Esta força motriz, por sua vez, provoca transferência de massa na interface entre as fases em contato, de forma que o vapor se enriquece com o componente mais volátil e o líquido, com o componente menos volátil, até que o equilíbrio termodinâmico é atingido, ou seja, que os potenciais químicos tenham se igualado.

Segundo Van Ness et al. (2000), equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem mudanças nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. O equilíbrio

líquido-vapor para um sistema isolado verifica-se quando os potenciais mecânico, térmico e químico são iguais nas duas fases. Como o potencial químico é uma variável de difícil medição, as quantidades intensivas de um sistema líquido-vapor observadas para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases líquido e vapor. Em uma destilação, um estágio de equilíbrio ocorre em um prato. Logo, quanto maior o número de estágios, maior é a separação entre os componentes. Para colunas recheadas, em que não há pratos, considera-se o número equivalente de estágios para os cálculos de separação.

A maior separação possível com uso de pratos é atingida quando a fase vapor e a fase líquida, que saem do mesmo prato, estão em equilíbrio. A este estágio dá-se o nome de estágio ideal ou prato teórico. Na prática, as condições de equilíbrio entre o vapor e o líquido são raramente atingidas. As eficiências são usadas para comparar a separação de um prato real da separação de um prato teórico inserindo as não-idealidades nos modelos de separação por estágios de equilíbrio. A modelagem do estágio de equilíbrio será abordada mais adiante.

A pressão de operação da coluna, em caso de projeto, é escolhida de acordo com os fluidos para troca térmica no condensador e no refervedor. A pressão deve ser tal que as temperaturas do vapor a ser condensado no topo, e do líquido a ser vaporizado no fundo, exijam os mínimos gastos energéticos relacionados aos fluidos, que, geralmente, são água líquida e vapor, respectivamente (KISTER, 1990).

Na destilação fracionada, o contato entre fase líquida e gasosa é feito em contracorrente, em colunas de pratos ou recheios, como pode ser visto na Figura 2-2. No topo da coluna encontra-se um condensador, que pode ser parcial, condensando parte do vapor proveniente da coluna, ou total, quando todo o vapor é condensado. Na base da coluna encontra-se um refervedor, que vaporiza parte da corrente de líquido da base, para o prato superior, onde entra sob a forma de vapor, e a outra parte deixa a coluna como resíduo ou produto de fundo.

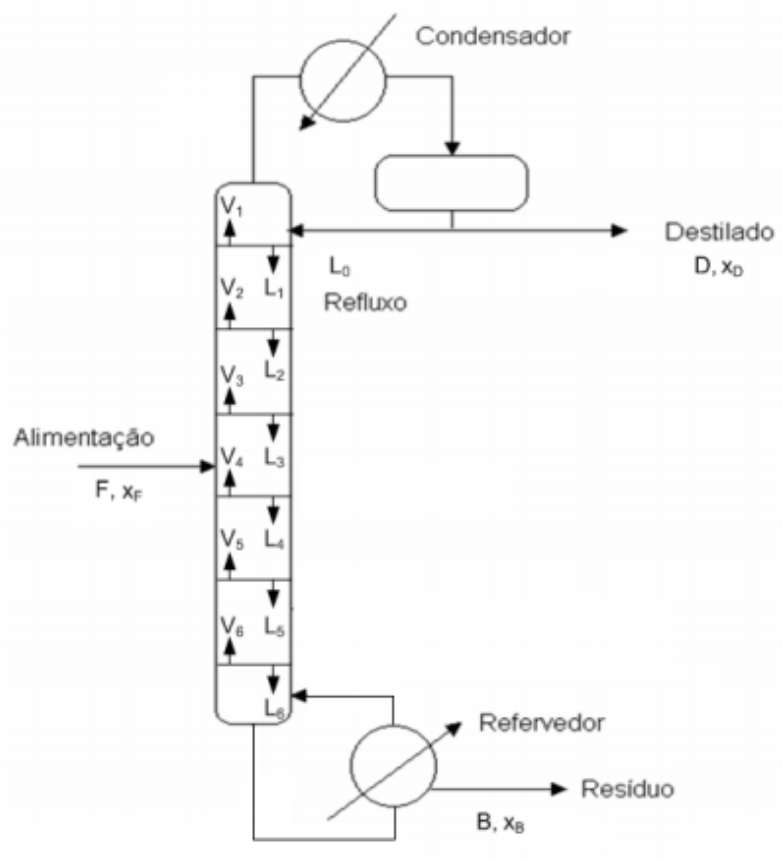
Para manter o nível de líquido nos pratos, ou seja, o *hold up*, e melhorar a separação das frações desejadas, utiliza-se o retorno de parte do destilado na forma de refluxo, garantindo uma vazão descendente de líquido na coluna. Então, esse refluxo aumenta a concentração de leves no topo, através da transferência de massa da fração de

componentes pesados presente na corrente vapor que ascende a coluna, consequentemente aumentando a pureza do destilado.

A parte da coluna compreendida entre o prato de alimentação e o topo é denominada seção de retificação. Nela, são concentradas as substâncias mais voláteis, ou seja, nos pratos acima do prato de alimentação, a percentagem de compostos leves é maior que na carga.

Abaixo do prato de alimentação está a chamada seção de esgotamento da torre. Nesta seção são concentradas as frações mais pesadas, ou seja, em todos os pratos abaixo do prato de alimentação, a percentagem de compostos mais pesados é maior do que na carga.

Figura 2 - 2 Esquema representativo de uma coluna de destilação fracionada (FU, 2013).



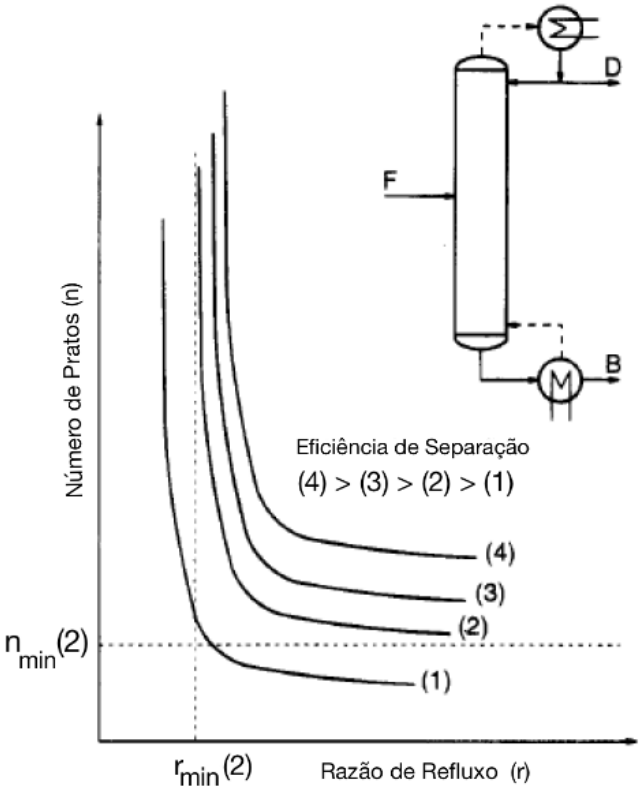
2.2.1 Razão de Refluxo e Número de Estágios

O aumento do número de pratos e da razão de refluxo, dada pela razão entre as vazões de refluxo líquido e destilado, favorece a distribuição dos componentes entre as fases, como já foi mencionado. Os dois fatores, entretanto, são interligados, e o número de estágios requerido para determinada separação depende da razão de refluxo utilizada, como pode ser observado na Figura 2-3, para quatro diferentes condições de separação.

Nota-se que, quando a razão de refluxo diminui, é necessário maior número de estágios para atingir uma separação específica. Isso deve ser observado na etapa de projeto da coluna. Para o equipamento em operação, se a razão de refluxo diminui, a separação não atinge as concentrações desejadas. Um maior refluxo no interior da torre, embora proporcione uma separação mais fina, através de uma maior eficiência termodinâmica do processo, exige maiores cargas térmicas no refervedor e no condensador, gerando maiores gastos energéticos. Além disso, a capacidade máxima de carga processada torna-se menor.

Nota-se que, por um lado, a razão mínima de refluxo corresponde a um número infinito de estágios para que a separação requerida seja atingida. Por outro lado, a condição de refluxo total corresponde ao número mínimo de estágios. Em tal condição, todo o condensado retorna para a coluna como refluxo, não há retirada de produtos nem alimentação. Geralmente isso ocorre na partida da coluna, até que seja atingido o estado estacionário. Os conceitos de refluxo mínimo e número mínimo de estágios a refluxo total são úteis para estimar a dificuldade de separação, estabelecer as condições operacionais e analisar o desempenho da coluna.

Figura 2 - 3 Relação entre número de estágios e razão de refluxo (Adaptado de Koehler et al., 1995)



No caso de projeto, a razão de refluxo e o número de estágios são definidos de modo a se ter a combinação mais econômica entre custos com equipamento e custos energéticos. Quanto maior for o número de estágios, maiores são os custos de equipamentos. Por outro lado, o aumento de razão de refluxo requer maior carga térmica, o que implica em maiores custos energéticos. Na prática, considera-se o ponto ótimo de operação das colunas, em termos de custos gerais, entre 1,1 e 1,5 vezes o valor da razão mínima de refluxo (KOEHLER; POELLMANN; BLASS, 1995).

2.2.2 Componentes-chave

O objetivo do processo de destilação é separar uma corrente de alimentação em correntes de elevada pureza, seja ela a corrente de destilado, a de produto de fundo, ou ambas. Em um processo de destilação binária, a pureza é geralmente definida pela especificação da concentração de um dos componentes nas correntes de destilado e de

produto de fundo. Fixando essas concentrações, os fluxos das duas correntes de saída estarão automaticamente determinados, de acordo com:

$$D/F = (x_F - x_B)/(x_D - x_B) \qquad \text{Equação 2-2}$$

onde D é a vazão mássica do destilado, F é a vazão mássica da carga, x_F é a concentração da carga, x_B é a concentração da corrente de fundo e x_D é a concentração da corrente de destilado (KING, 1980).

Para o caso de destilação fracionada multicomponente, existem três ou mais componentes presentes na mistura a ser separada, bem como nas correntes de produto. Portanto, especificar a concentração de um dos componentes nas correntes de produto não é suficiente para determinar todas as outras concentrações e os valores dos fluxos dessas correntes.

Desta forma, os cálculos de colunas de destilação fracionada multicomponente geralmente incluem a escolha de dois componentes, chamados de componentes-chave, cujas frações de recuperação nas correntes de destilado e produto de fundo representam que um bom nível de separação foi alcançado.

Esses componentes devem possuir valores razoavelmente diferentes de volatilidade, portanto, o mais volátil, é comumente chamado de componente leve e é indicado pelo subscrito L, enquanto o componente menos volátil é chamado de componente pesado e é identificado pelo subscrito H. Após a escolha dos componentes-chave, o cálculo realizado deve ter como condição norteadora a definição de baixas concentrações para o componente leve na corrente de fundo e para o componente pesado na corrente de topo. Ou seja, definir x_{DH} e x_{BL} como valores bem pequenos é definir que a separação desejada precisa produzir uma corrente de topo praticamente pura no componente mais volátil e uma corrente de fundo composta em sua grande maioria pelo componente menos volátil.

As principais exceções a esta generalização são encontradas quando os componentes a serem separados através do processo de destilação possuem pontos de bolha muito próximos, como o caso de substâncias isômeras e substâncias consecutivas em séries homólogas de hidrocarbonetos.

Na maior parte dos casos, embora quaisquer dois componentes da mistura a ser destilada possam ser definidos como os componentes-chave, é comum observar que os componentes-chave escolhidos possuem volatilidade consecutivas na escala de volatilidade de todos os componentes da mistura em questão. Quando tal escolha dos componentes-chave é realizada, a operação de separação é chamada de separação nítida.

2.2.3 Eficiência de Prato

A eficiência de prato é um fator crucial no projeto e na análise de colunas de destilação porque relaciona o número de estágios teóricos com o número de pratos reais. O procedimento normal de projeto é calcular o número de estágios teóricos com ajuda de modelos rigorosos, disponíveis nos pacotes de simuladores comerciais. A conversão para pratos reais requer a predição da eficiência local (eficiência do ponto, E_{OG}), seguida pela transformação deste valor para o prato inteiro (eficiência de Murphree, E_{MV}). Deste último valor, o número requerido de pratos reais na coluna é rapidamente calculado, através da eficiência global (E_{OC}) (DOMINGUES, 2005).

Enquanto muito esforço tem sido feito para determinação do número de estágios teóricos de uma coluna, relativamente pouca atenção tem sido dada para a sua conversão para números de estágios ou pratos reais. Em parte, isto resulta do problema complexo de entendimento dos fenômenos de duas fases que existem na zona de contato, onde a transferência de massa ocorre. A predição de eficiência de ponto (E_{OG}) é um problema de transferência de massa líquido-vapor, enquanto a conversão de eficiência de prato (E_{MV}) é um problema de geometria e hidráulica do prato (GARCIA; FAIR, 2000).

Cada vez menos dados e métodos para a estimativa da eficiência de prato são publicados pelos detentores de tecnologia de fabricação de bandejas. Além disso, os métodos existentes ainda são relativamente imprecisos (KLEMOLA; ILME, 1996). É um desafio conseguir a melhor sequência de métodos e correlações para a estimativa da eficiência global de uma coluna, sabendo que uma operação unitária tão bem estudada quanto a destilação sofra de uma quantidade grande de problemas de predição de eficiência não resolvidos.

2.2.4 Energia Mínima

Durante a avaliação econômica o requisito de energia mínima também pode servir como um indicador dos custos de investimento, uma vez que as dimensões de coluna tais como diâmetro e áreas de transferência de calor são alguns dos fatores que determinam a entrada de energia. O requisito mínimo de energia de uma destilação define um menor limite de operação, termodinamicamente definido, que é cada vez mais importante na prática, devido ao crescente interesse na redução de energia. Durante a fase de projeto conceitual esta informação de energia também pode ser usada para rapidamente comparar as configurações de destilação.

Não se pode ignorar o fato de que os mínimos fluxos dentro da coluna são também valores numéricos muito úteis para a inicialização de cálculos de simulações rigorosas, especialmente quando o objetivo é otimizar colunas com relação a determinadas especificações do produto (KOEHLER; POELLMANN; BLASS, 1995). O cálculo rápido e confiável do mínimo consumo de energia para uma separação refinada específica é, portanto, uma tarefa importante nas várias fases do desenvolvimento de um processo químico.

2.3 Modelagem Matemática

Um modelo é a retratação do sistema em seus níveis de abstração, através de uma representação matematicamente confiável. O termo modelagem se refere à representação dos equipamentos e fenômenos físico-químicos através de equações matemáticas que correlacionam as variáveis de entrada e saída e que precisam ser validadas com os valores experimentais. Dessa forma, os modelos podem prever a dinâmica do processo, detectando ainda comportamentos que dificilmente seriam percebidos ou entendidos se baseados apenas na experiência da operação da planta (PONTES, 2012).

Muitos modelos podem ser implementados em colunas de destilação e estes podem ser classificados em três grandes grupos: modelos fundamentais ou fenomenológicos, os quais são derivados de balanços de massa, energia e momento; modelos empíricos, os quais são derivados de dados de processo de entrada e saída e modelos híbridos os quais combinam ambos modelos, fundamental e empíricos.

Abdullah et al. (2007) explanaram detalhadamente esses três grupos, apontando as vantagens e limitações de cada um. Sua revisão revela que ao longo da última década modelos empíricos são os mais utilizados no desenvolvimento de modelos não lineares de coluna de destilação e que o modelo de rede neural é a estrutura mais popular para o desenvolvimento do modelo empírico. Este tipo de modelo é incapaz de prever os resultados além das condições em que ele é derivado. Os modelos fundamentais, por outro lado, em geral, são mais precisos, envolvendo muitas equações.

O modo mais comum de modelagem fenomenológica de colunas de destilação é o equacionamento prato-a-prato. Uma vez que cada estágio pode ser analisado como um sistema particular, cada prato pode ser modelado como um tipo de *flash* em que a entrada de um estágio é a saída do seguinte e vice-versa, causando uma interdependência entre as equações.

Assim, o modelo é descrito por um conjunto acoplado de equações algébrico-diferenciais (*Differential Algebraic Equations* - DAE) para cada estágio. As equações diferenciais representam os balanços de energia e os balanços de massa global e por componente. As equações algébricas são compostas por equações constitutivas como relações de equilíbrio líquido-vapor, restrição de composições, cálculo de propriedades físicas, etc (ELGUE *et al.*, 2004).

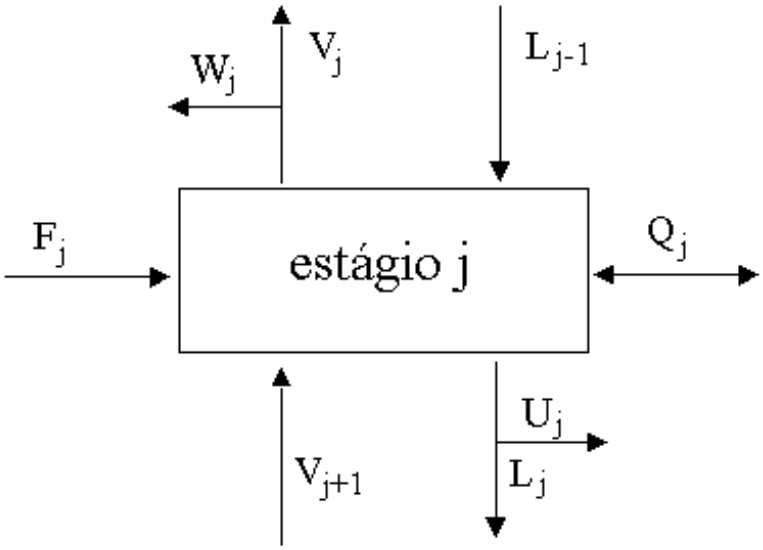
Assim, um modelo de uma torre de destilação é o resultado da combinação das equações de balanço de massa, balanço de energia, soma das frações molares e equilíbrio de fases. Estas equações, conhecidas como equações MESH (*Mass Equilibria Sum Heat* – Massa Equilíbrio Soma Calor), são usadas para descrever uma série de estágios de equilíbrio em contracorrente como ocorre nas colunas de destilação (HENLEY; SEADER, 1981).

Na literatura os modelos rigorosos de colunas de destilação já foram assuntos bastante discutidos por autores como Henley e Seader (1981), Luyben (1996) e Smith e Corripio (1985). Na modelagem de colunas de destilação, usualmente algumas hipóteses são assumidas de forma a simplificar o modelo: o líquido e o vapor estão idealmente misturados; a pressão e a temperatura no prato são uniformes; o arraste e o gotejamento de líquido é ignorado; um valor de eficiência por prato é considerado; o acúmulo molar da fase vapor é negligenciado frente ao acúmulo de líquido. Esta última simplificação é razoável para a maioria dos sistemas que operam em pressões baixas e moderadas, visto

que a massa específica do vapor é consideravelmente menor que a massa específica do líquido. Neste trabalho todas essas hipóteses foram assumidas.

Para uma coluna com N estágios, o primeiro corresponde ao condensador, o N-ésimo, ao refervedor e os $N-2$ estágios intermediários, aos pratos. A Figura 2-4 apresenta um esquema genérico de um estágio, utilizado como base para o desenvolvimento do modelo (LUYBEN, 1996).

Figura 2 - 4 Desenho Esquemático de um Estágio na Forma Genérica



Modelar e solucionar um problema de cálculo de um sistema multicomponente, multifásico e de múltiplos estágios implica em resolver um sistema de equações algébrico-diferenciais. A primeira equação a ser escrita é o balanço de massa global. Assumindo que o acúmulo de massa na fase vapor é desprezível, se comparado com o da fase líquida, devido à sua baixa densidade, o balanço de massa global de um estágio j é dado por:

$$\frac{dN_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - L_j - V_j - U_j - W_j \qquad \text{Equação 2-3}$$

onde N_j é o número de moles de líquido acumulado em kgmol, L_j é a vazão da fase líquida em $\mathrm{kgmol/s}$, V_j é a vazão da fase gasosa em $\mathrm{kgmol/s}$, F_j é a vazão externa de entrada na coluna em $\mathrm{kgmol/s}$, W_j e U_j são vazões de retirada, de vapor e líquido respectivamente, em $\mathrm{kgmol/s}$.

No balanço de massa por componente é assumido, em cada estágio, que o líquido é perfeitamente misturado, ou seja, que o valor das propriedades do líquido na saída do estágio é igual ao valor das propriedades do líquido no estágio. Sem essa aproximação, seria necessário considerar as variações espaciais em cada estágio, o que resultaria em uma equação diferencial parcial.

No último estágio (refervedor) a mesma consideração de uniformidade é feita, tendo em vista que a vazão de recirculação é alta, quando comparada com a vazão de fundo da coluna. O balanço de massa do componente i no estágio j é dado por:

$$\frac{d(N_j x_{i,j})}{dt} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} \qquad \text{Equação 2-4}$$

onde x é a fração molar na fase líquida, y é a fração molar na fase gasosa e z é a fração molar da corrente de alimentação F.

A Equação 2-4 deve ser aplicada para $N-1$ componentes, já que a soma das frações molares na fase líquida e na fase vapor é igual à unidade, respectivamente dadas por:

$$\sum_{i=1}^{N} x_{i,j} = 1 \qquad \text{Equação 2-5}$$

$$\sum_{i=1}^{N} y_{i,j} = 1 \qquad \text{Equação 2-6}$$

Desprezando as perdas de calor para o ambiente, o balanço de energia no estágio j pode ser dado por:

$$\frac{d(N_j h^L{}_j)}{dt} = L_{j-1}h^L{}_{j-1} + V_{j+1}h^V{}_{j+1} + F_j h_j^F - (L_j + U_j)h^L{}_j - (V_j + W_j)h^V{}_j + Q_j \qquad \text{Equação 2-7}$$

onde $h^L{}_j$ é a entalpia molar da vazão líquida em J/kgmol, $h^V{}_j$ é a entalpia molar do vapor que sai em J/kgmol, h_j^F é a entalpia molar da corrente F de alimentação em

J/kgmol e Q_j é o calor fornecido ou retirado em J/kgmol. Na Equação 2-7 é usada a hipótese anterior de que a massa da fase vapor é desprezível e são feitas as considerações usuais de incompressibilidade da fase líquida, o que resulta na utilização da entalpia do líquido no termo de acúmulo, $h^L{}_j$, ao invés de sua energia interna, que seria a abordagem mais rigorosa.

Como o modelo desenvolvido neste trabalho não leva em consideração a dinâmica do processo, as derivadas das equações 2-3, 2-4 e 2-7 são nulas. Sendo assim, o sistema passa a ser de equações algébricas não lineares, representando um modelo estático. A fim de completar o sistema de equações MESH existe outro conjunto de equações, as equações de equilíbrio, essas derivadas de relações termodinâmicas ou de outras relações empíricas necessárias para descrever a partição dos componentes entre as fases.

O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando são satisfeitas as condições de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases (HENLEY; SEADER, 1981), de acordo com:

$$\hat{f}_i^{\,L} = \hat{f}_i^{\,V} \qquad (i = 1,2,\dots,c)$$ Equação 2-8

$$T^L = T^V$$ Equação 2-9

$$P^L = P^V$$ Equação 2-10

onde $\hat{f}_i$ é a fugacidade da espécie ou componente i na mistura, o sobrescrito L é utilizado para o líquido e V para o vapor, T e P são a temperatura e a pressão, respectivamente, e c é o número de componentes. A igualdade de fugacidades, como apresentada acima, frequentemente é representada utilizando coeficientes de fugacidade. O coeficiente de fugacidade de um componente i, em uma mistura gasosa, é definido como:

$$\hat{\phi}_i^V \equiv \frac{\hat{f}_i^{\,V}}{P y_i} \qquad (i = 1,2,\dots,c)$$ Equação 2-11

Embora mais usual para gases, o coeficiente de fugacidade também está definido para líquidos, gerando o coeficiente $\hat{\phi}_i^L$:

$$\hat{\phi}_i^L \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{Px_i} \qquad (i = 1, 2, \dots, c) \qquad \text{Equação 2-12}$$

Isto permite escrever a igualdade de fugacidades da seguinte forma:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \qquad (i = 1, 2, \dots, c) \qquad \text{Equação 2-13}$$

É importante notar que, embora a Equação 2-13 envolva o coeficiente de fugacidade, ela é geral o suficiente para tratar os casos onde modelos de atividade são utilizados. Isto pode ser verificado utilizando-se a definição do coeficiente de atividade de um componente i em uma solução líquida, como desvio em relação à regra de Lewis-Randall (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010a):

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^L} \qquad (i = 1,2, \dots, c) \qquad \text{Equação 2-14}$$

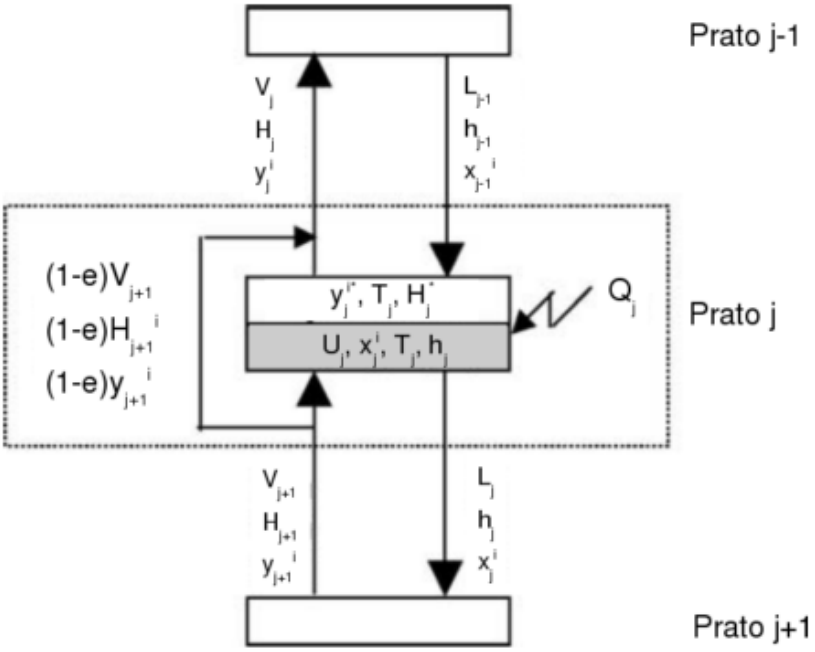
onde f_i^L é a fugacidade da espécie pura. Das relações acima, pode-se demonstrar que $\hat{\phi}_i^L = \gamma_i \phi_i^L$, com ϕ_i^L sendo o coeficiente de fugacidade do líquido i puro, ou seja, $f_i^L = \phi_i^L P$. Assim, para determinar o valor de $\hat{\phi}_i^L$ basta associar um modelo de atividade (cálculo de γ_i) com uma equação de estado (cálculo de ϕ_i^L). Contudo, este trabalho se limita a abordagem $\phi - \phi$, não sendo necessário um modelo de atividade.

A descrição do comportamento dos fluidos em um prato, apresentada na Figura 2-5, considera que o líquido do prato j escoa para o prato abaixo $(j + 1)$ através do *downcomer*. O vapor que sobe para o prato j é dividido em duas partes: uma correspondente à vazão $e \cdot V_{j+1}$ que atinge o prato j e contribui para o equilíbrio no estágio; e a outra parte, correspondente à vazão $(1 - e)V_{j+1}$ que passa diretamente para o prato $j - 1$ não interagindo com o fluido do prato considerado. A constante que particiona o vapor, e, representa a Eficiência de Murphree (LUYBEN, 1996):

$$e = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y^*_{i,j} - y_{i,j+1}}$$ Equação 2-15

onde $y^*_{i,j}$ é a composição do vapor em equílibrio com a composição no *hold up* da mistura líquida. Este parâmetro é usado para o ajuste da não-idealidade, isto é, como uma medida da distância da condição de equilíbrio termodinâmico e da condição real, dos pratos da coluna (ELGUE *et al.*, 2004).

Figura 2 - 5 Detalhes da representação de um prato segundo Elgue *et al*. (2004).



Uma vez que o modelo apresentado neste trabalho é de regime estacionário, o sistema de equações MESH, descrito anteriormente, é suficiente para especificar matematicamente o problema. As correlações de momento, portanto, não são consideradas já que decide parâmetros como o diâmetro e profundidade do prato (SANGAL; KUMAR, V.; MISHRA, 2012).

2.4 Seleção do Modelo Termodinâmico

Como discutido anteriormente, para descrever o equilíbrio termodinâmico faz-se necessário um modelo termodinâmico. Estes se dividem em categorias gerais: equação de estado, modelos de coeficiente de atividade e modelos de sistemas de eletrólitos aquosos. Entender o comportamento de moléculas nas fases de vapor e líquido pode ajudar a determinar a qual categoria deve pertencer o modelo. Às vezes, categorias distintas são necessárias para representar cada uma das fases da mistura. O primeiro passo é listar os produtos químicos que se espera encontrar na mistura.

A seleção do modelo termodinâmico é fundamental para uma estimação precisa das propriedades físicas (CARLSON, 1996). Para tanto, deve-se considerar a natureza das propriedades, a composição da mistura, o intervalo de temperatura e pressão e a disponibilidade dos parâmetros, uma vez que não existe um único modelo que atenda todos os sistemas. Uma vez que há muitos modelos termodinâmicos diferentes, a utilização do modelo errado ou a estimativa de uma propriedade física de forma incorreta pode levar a resultados imprecisos para a simulação.

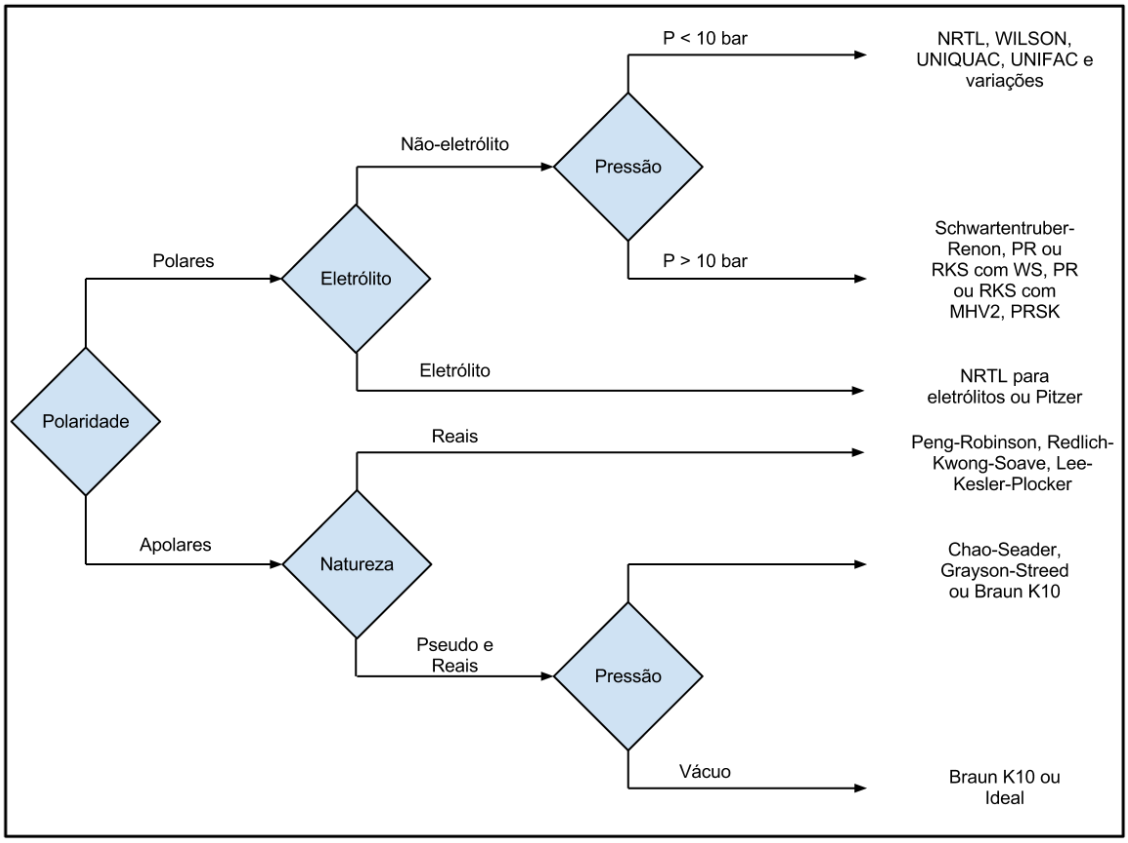
Hill (2011) apresentou uma revisão de como selecionar e validar um modelo de equilíbrio líquido-vapor para simulações de processos. Ele explana os tipos de misturas coerentes a cada categoria e dentro desta qual o modelo mais comumente utilizado. O modelo mais comum nem sempre é o ideal, contudo é a melhor escolha para a primeira iteração.

Assim, com a intenção de determinar o pacote termodinâmico deste trabalho, primeiramente foi analisado um algoritmo de determinação do modelo termodinâmico apresentado por Carlson (1996), ilustrado na Figura 2 - 6. O algoritmo inicia tendo que definir a polaridade da espécie. Tendo em vista que a mistura presente no processo apresentado é composta por hidrocarbonetos, então a escolha segue pela linha de espécies apolares. Logo após, é preciso decidir quanto à natureza dessa mistura. Em muitas aplicações em que não apenas moléculas polares estão presentes, a mistura é tão complexa que, em vez de representa-la por todos os componentes conhecidos, é mais fácil agrupar os constituintes por algumas propriedades úteis, tais como ponto de ebulição. Deste modo, uma mistura de centenas de constituintes pode ser reduzida para 30 ou menos.

As propriedades desses componentes agrupados, chamados pseudo-componentes, são representadas por um ponto médio de ebulição, densidade e peso molecular. Caso não se utilize dos pseudos-componentes, os constituintes devem ser descritos por uma fórmula molecular e são referidos como componentes reais (CARLSON, 1996).

Sendo assim, a mistura em questão é de natureza real, ou seja, possui poucos elementos e estes com propriedades bem definidas, dispensando a representação por grupos com propriedades médias. Mesmo definindo tais pontos, o algoritmo ainda fornece três opções de modelos: Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong-Soave (SRK), Lee-Kesler-Plocker (LKP).

Figura 2 - 6 Árvore de seleção para modelo termodinâmico apropriado a depender da natureza da mistura (adaptado de CARLSON, 1996).



Entre muitas equações de estado propostas para prever o comportamento de fase de sistemas não polares, as equações de estado cúbicas têm sido amplamente utilizadas por causa de sua simplicidade e precisão. Entre as equações cúbicas de estado, duas equações que têm desfrutado ampla aceitação nas indústrias de refino e processamento

de gás são as equações de estado de Soave e de Peng-Robinson (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010b).

A fim de consolidar a escolha do pacote termodinâmico deste trabalho, o manual do simulador PRO/II foi consultado. Este manual descreve a equação cúbica de Peng-Robinson (PR) como a modificação da equação de Redlich-Kwong, sendo similar à equação de SRK (Soave-Redlich-Kwong) em muitos aspectos e sendo designada para melhorar as predições falhas da densidade na fase líquida pelo método de Soave. Esta observação concorda com Pedersen e Christensen (2007), que escreveram um livro apenas sobre o comportamento das fases dos fluidos petroquímicos e dedicaram um capítulo para as equações cúbicas de estado. Nele eles explicam que as densidades previstas na fase líquida, utilizando a equação SRK, são em geral muito baixas. Assim, a equação de PR foi desenvolvida para dar previsões precisas para misturas não-polares de hidrocarbonetos, sendo ineficiente para previsões de componentes polares.

Assim como a equação de SRK, o termo $\frac{a}{T^{0,5}}$ na equação de Redlich-Kwong foi substituído por um termo geral dependente da temperatura, $a(T)$. A expressão da equação de PR é dada por (INVENSYS, [s.d.]):

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{[V(V+b)+b(V-b)]} \qquad \text{Equação 2-16}$$

onde $a(T)$ e b são equações referentes a regra de mistura, sendo $a(T)$ um termo atrativo e b um termo de co-volume, ambos tendo valores específicos para cada substância. Geralmente, estes parâmetros são determinados através de correlações generalizadas, baseadas em propriedades críticas e fator acêntrico das substâncias. Para a regra de mistura de van der Waals:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$b_i = 0{,}0778R\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}$$

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j \, (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \left(1 - k_{ij}\right)$$

$$a_i = a_{c_i} \alpha_i$$

$$a_{c_i} = \frac{0{,}45724\left(RT_{c_i}\right)^2}{P_{c_i}}$$

$$\alpha^{0,5} = 1 + n_i(1 - T_{r_i}^{0,5})$$

$$n_i = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega_i - 0{,}26992\omega_i^2$$

onde T_{c_i}, P_{c_i} são a temperatura e a pressão crítica do componente i, respectivamente, ω_i é o fator acêntrico do componente i e k_{ij} é a constante de interação binária para os componentes i e j. A introdução do termo α foi uma tentativa para melhorar a predição de pressão de vapor dos componentes puros. A fórmula combinada para o cálculo de $a(T)$ com a introdução do termo k_{ij} se destina a melhorar a previsão das propriedades da mistura.

A formulação de Peng-Robinson para previsão de propriedades de mistura envolve duas etapas. Em primeiro lugar, o fator acêntrico do componente, é "afinado" para cada um dos componentes de tal modo que a pressão de vapor do componente seja prevista com precisão. Em segundo lugar, o termo k_{ij} é determinado a partir de dados experimentais para o sistema binário com componentes i e j de tal modo que o equilíbrio de fases seja encontrado. O PRO/II contém correlações para k_{ij}'s para sistemas com hidrocarbonetos e N_2, H_2S e CO_2. O comportamento de fase do hidrogênio é aproximado por Peng-Robinson por modificação do fator de acêntrico. A equação de PR é utilizada pelo PRO/II para prever as entalpias, entropias e densidades para as fases líquida e vapor deste trabalho.

2.5 Análise de Graus de Liberdade

A determinação precisa dos graus de liberdade (GL) é de grande importância na modelagem e otimização de processos químicos (LOSHCHEV; CARDONA; PISARENKO, 2010). Com a análise dos GL é possível inferir se o problema pode ser solucionado ou se ainda é preciso especificar alguma variável para garantir que o sistema está totalmente especificado e, portanto, possui uma solução.

Dessa maneira, para definição do número de graus de liberdade (N_{GL}) do modelo de sistemas não reativos, deve-se enumerar todas as variáveis usadas na descrição do

objeto (N_v) e subtrair o total de equações independentes que constituem o modelo matemático (N_{eq}), de acordo com:

$$N_{GL} = N_v - N_{eq} \qquad \text{Equação 2-17}$$

A modelagem ou o projeto de uma coluna de destilação envolve diversas variáveis, entre as quais: condições da carga, composição e vazões dos produtos, pressão de operação, número total de pratos, localização da alimentação, razão de refluxo, calor cedido no refervedor, calor removido no condensador, diâmetro e altura da coluna. É necessário analisar as equações e variáveis para que seja possível determinar quantas e quais variáveis independentes devem ser especificadas para definir o sistema por completo (LUYBEN, 1996).

No uso de modelos matemáticos para simulação de processo, o número de variáveis desconhecidas deve ser igual ao número de equações independentes do modelo para que o sistema seja determinado. Uma forma equivalente é dizer que o grau de liberdade deve ser igual a zero.

Em 2013, Wozny (2013) apresentou um curso sobre uma ferramenta de simulação e modelagem, destacando a análise dos GL como uma etapa importante do desenvolvimento de um modelo matemático. Assim, o exemplo dado por Wozny (2013) na modelagem de uma unidade destiladora serviu como base para a construção dos GL do trem de destilação, aqui estudado, admitindo sua mesma premissa de que os dados de alimentação, pressão de topo e diferencial de pressão para cada prato são conhecidos.

Em termos de volume de controle, as três colunas, objeto de estudo deste trabalho, são bem parecidas por todas possuírem condensador e refervedor totais e estágios de equilíbrio adiabáticos, diferindo, contudo, na quantidade de alimentações. Contudo, Wozny (2013) considera o condensador, o refervedor e as alimentações como estágios de equilíbrio sem diferenciação. Sendo assim, N_{GL} para cada uma das colunas será o mesmo.

Então, considerando uma coluna com N_T pratos e N_C componentes, condensador total e refervedor total (Figura 2-2), primeiramente relaciona-se as variáveis envolvidas para cada estágio, como mostra Tabela 2-1. O índice j indica um prato e o índice i indica o componente.

Tabela 2 - 1 Variáveis nos Estágios Teóricos

Estágio	Variáveis	N_v
Pratos	T_j, L_j, V_j, $x_{j,i}$, $y_{j,i}$	$3N_T+2N_TN_C$
Condensador	T_C, L_0, D, $x_{C,i}$, Q_C	N_C+4
Refervedor	T_R, V_{NT+1}, B, $x_{R,i}$, Q_R	N_C+4
		$\boldsymbol{N_v = N_T(3+2N_C)+8+2N_C}$

As equações do sistema foram apresentadas anteriormente na modelagem matemática. A Tabela 2-2 resume as equações de cada coluna.

Tabela 2 - 2 Equações do Modelo.

Descrição	Equações	N_{eq}
	Para cada prato:	
Balanço material por componente	(Equação 2-4)	$N_C N_T$
Equações de Soma por prato:		
(fração líquida)	(Equação 2-5)	N_T
(fração vapor)	(Equação 2-6)	N_T
Balanço de Energia	(Equação 2-7)	N_T
Relação de Equilíbrio	(Equação 2-13)	$N_C N_T$
	Condensador:	
Balanço de Massa	$V_1 - (L_0 + D) = 0$	1
Balanço de Energia	$V_1 H_1 - (L_0 + D) h_0 = Q_C$	1
Equilíbrio	$y_{1,i} = x_{C,i}$	N_C
Soma	$\sum_{i=1}^{N_C} x_{C,1} = 1$	1
	Refervedor:	
Balanço de Massa	$L_{NT} - (V_{NT+1} + B) = 0$	1
Balanço de Energia	$(L_{NT} - B) h_{NT} - V_{NT+1} H_{NT+1} - Q$	1
Equilíbrio	$y_{NT+1,i} = x_{R,i}$	N_C
Soma	$\sum_{i=1}^{N_C} y_{NT+1,i} = 1$	1
		$\boldsymbol{N_{eq} = N_T(3 + 2N_C) + 2N_C + 6}$

Substituindo o número de variáveis e número de equações na Equação 2-17, obtém-se:

$$N_{GL} = [\boldsymbol{N_T(3 + 2N_C) + 8 + 2N_C}] - [\boldsymbol{N_T(3 + 2N_C) + 2N_C + 6}] = \boldsymbol{2} \qquad \text{Equação 2-18}$$

Este resultado está de acordo com Wozny (2013), que afirmou que para uma coluna adiabática com condensador e refervedor e admitindo as premissas mencionadas, os graus de liberdade são iguais a dois. Portanto, após a análise dos graus de liberdade do trem de destilação, é conhecido o número total de variáveis que precisam ser especificadas.

A especificação de quais serão essas variáveis dependerá da solução que se pretende alcançar e dos dados que se dispõem. Dessa maneira, as variáveis que foram especificadas como entrada na modelagem das colunas do trem de destilação serão apresentadas no capítulo 4 desta dissertação.

2.6 Reconciliação de Dados

Na formulação geral, o modelo do processo é dado por um conjunto de equações algébrico-diferenciais, representando as leis de conservação de massa e energia. A motivação para a utilização das leis de conservação é que estas são essenciais para qualquer sistema e existem poucas chances de existirem falhas na sua estrutura (CROWE, 1996), mesmo que ainda possam existir erros em parâmetros. Este conjunto de restrições pode ser composto de balanços lineares (conservação de massa), balanços por componentes (bi-lineares), balanços de energia (não lineares) e estes podem ser dependentes do tempo, das variáveis de estado e de parâmetros (determinísticos ou aleatórios). Assim, o tipo de restrição define a técnica utilizada para a solução do problema.

A necessidade da reconciliação de dados (RD) surge quando, ao se tentar utilizar os dados experimentais, verifica-se que estes não obedecem às equações de balanço. Isso se deve ao fato de que as entradas e saídas dos equipamentos de processo estão sempre em uma situação de balanço matemático, mas as medidas coletadas não, ou seja, os dados colhidos são muitas vezes inconsistentes.

Farias (2009) fez uma extensa avaliação de estratégias para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros, assim o equacionamento que segue foi baseado nesse trabalho. Então, inicia-se, definindo o erro aleatório como uma variável aleatória:

$$\varepsilon = y - x \qquad \text{Equação 2-19}$$

onde y é o valor medido, x é o valor verdadeiro e ε é o erro aleatório. Assim pode-se desenvolver o modelo estatístico da medição na presença de erros aleatórios como sendo:

$$y = x + \varepsilon, \qquad \varepsilon \sim N(0, V) \qquad \text{Equação 2-20}$$

onde $\varepsilon \in \Re^n$ é o vetor dos erros aleatórios caracterizado pela matriz de variância V,

Reconciliação de dados, enfim, é um método ou algoritmo que permite ajustar os valores das medidas realizadas para que as equações de balanço de massa sejam obedecidas. Assim, o problema geral de reconciliação é definido formalmente como (BAGAJEWICZ, 2000): “Dado um conjunto de variáveis medidas $\{y_1, \dots, y_m\}$ referente

a um conjunto de variáveis do modelo $\{x_1, \dots, x_m\}$, deseja-se obter as melhores estimativas para estas variáveis medidas, $\hat{x}$, que satisfaçam as relações essenciais dadas pelo modelo do processo."

Desta forma, o problema de otimização é definido tradicionalmente como um problema de minimização do erro quadrático entre as variáveis medidas e as do modelo, sujeitas às restrições, do tipo mínimos quadrados ponderados:

$$\min_{\hat{\boldsymbol{x}}} \boldsymbol{S} = (\boldsymbol{y} - \hat{\boldsymbol{x}})^{\boldsymbol{T}} \boldsymbol{W}^{-\mathbf{1}} (\boldsymbol{y} - \hat{\boldsymbol{x}}) \qquad \text{Equação 2-21}$$

$$s.a.:$$

$$\boldsymbol{h}(\hat{\boldsymbol{x}}, \boldsymbol{p}) = 0$$

$$\boldsymbol{g}(\hat{\boldsymbol{x}}, \boldsymbol{p}) \leq 0$$

onde $\boldsymbol{W}$ é uma matriz de ponderação,associada às incertezas das variáveis medidas, $\boldsymbol{y}$ são os dados medidos, $\hat{\boldsymbol{x}}$ a predição do modelo para $\boldsymbol{y}$, ou seja, as variáveis reconciliadas, $\boldsymbol{h}$ é um conjunto de equações de igualdade que corresponde ao modelo matemático do processo, $\boldsymbol{g}$ é um conjunto de equações de desigualdade representando limites operacionais e de validade, os quais as estimativas devem satisfazer.

Apesar das equações de restrições do presente trabalho contemplarem equações lineares e não-lineares, acredita-se que uma aplicação da reconciliação envolvendo a parte não-linear do modelo fugiria do objetivo do mesmo, por se tratar de uma metodologia muito mais complexa. Assim, apenas os dados referentes às equações lineares foram reconciliados neste trabalho. Desse modo, as equações de restrição do problema de reconciliação de dados aqui apresentado resumem-se aos balanços de massa e qualquer outra relação linear entre as observações, as variáveis do modelo e qualquer outro parâmetro desejado. Então, as restrições do problema de otimização geral de reconciliação de dados (Equação 4-5) podem ser simplificadas para:

$$\mathbf{A}\hat{\boldsymbol{x}} = \mathbf{0} \qquad \text{Equação 2-22}$$

$$\boldsymbol{A} \in \Re^{m,n}, \hat{\boldsymbol{x}} \in \Re^{m}$$

Ou ainda

$$\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{c} \qquad \text{Equação 2-23}$$

onde $\hat{\boldsymbol{x}}$ corresponde ao vetor de m vazões do modelo do processo, $\boldsymbol{A}$ é uma matriz n x m, também chamada de matriz de incidência, onde n é o número de nós. No caso da reconciliação estacionária linear, a matriz de incidência é formada pelas equações do balanço de massa onde seus elementos são iguais a 1, -1 ou 0, dependendo se a corrente associada à restrição é de entrada, saída ou não participa do balanço. Caso alguma variável seja exatamente conhecida, a equação pode ser igualada a um valor **c** constante como mostra a Equação 4-7 .Assim, o problema de reconciliação de dados linear em estado estacionário aplicado apenas para o balanço de massa pode ser expresso por:

$$\min_{\hat{x}} \boldsymbol{S} = (\boldsymbol{y} - \hat{\boldsymbol{x}})^{\boldsymbol{T}} \boldsymbol{W}^{-\boldsymbol{1}} (\boldsymbol{y} - \hat{\boldsymbol{x}}) \qquad \text{Equação 2-24}$$

$$s.a.:$$

$$\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{x}} = 0$$

$$\boldsymbol{g}(\hat{\boldsymbol{x}}, \boldsymbol{p}) \leq 0$$

onde **W** é uma matriz quadrada, de ponderação. Este problema pode ser resolvido por diferentes técnicas, sendo que a mais utilizada é a solução analítica do problema de otimização sem restrições obtida pelo o Método dos Multiplicadores de Lagrange (FARIAS, 2009).

Adotando o critério dos mínimos quadrados, uma função a ser minimizada correspondendo à soma ponderada dos quadrados dos erros é definida, escolhendo como peso para cada erro o inverso do desvio padrão (σ). Finalmente a função objetivo, $l(\hat{\boldsymbol{x}})$ a ser minimizada será:

$$l(\hat{\boldsymbol{x}}) = \sum_1^n \frac{1}{\sigma^2} (y_i - \hat{\boldsymbol{x}}_i)^2 \qquad \text{Equação 2-25}$$

O método dos multiplicadores de Lagrange transforma o problema de otimização com restrições em um problema sem restrições. Para isto, expressa-se o problema de otimização pela função auxiliar $\mathrm{L}(\hat{\boldsymbol{x}}, \lambda_\mathrm{i})$, dada por:

$$L(\hat{\boldsymbol{x}}, \lambda_i) = l(\hat{\boldsymbol{x}}) + \lambda_i h_i(\hat{\boldsymbol{x}}) \qquad \text{Equação 2-26}$$

onde λ_i são os multiplicadores de Lagrange, $h_i(\hat{\boldsymbol{x}}) = 0$ são as restrições de igualdade e $l(\hat{\boldsymbol{x}})$ a função objetivo.

As condições necessárias para o ponto ótimo fornecem as equações:

$$\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \frac{\partial L}{\partial \hat{\boldsymbol{x}}} = 0 \qquad \text{Equação 2-27}$$

2.7 Otimização

Os sistemas de processo e produção requerem uma profunda compreensão de influências para alcançar um desempenho desejável. A utilização dos recursos disponíveis para um cenário de máxima rentabilidade é a chave para o sucesso (BASAK *et al.*, 2002). Logo, uma tomada de decisão eficiente e sistemática requer o uso de estratégias de otimização. No entanto, em muitos casos, esta tarefa é realizada por tentativa e erro, abordagem que não garante que a melhor solução será encontrada. A determinação sistemática de soluções ótimas, por outro lado, requer métodos e algoritmos mais precisos. Aplicações de otimização podem ser encontradas em quase todas as áreas da engenharia como projeto de processos, controle de processos, desenvolvimento de modelo, identificação do processo e em otimização em tempo real.

A literatura sobre otimização é dinâmica, com muitos artigos publicados a cada mês em dezenas de revistas. Pesquisas em otimização podem ser observadas em diferentes áreas que, necessariamente, se sobrepõem, apesar de serem frequentemente considerados por comunidades separadas (BIEGLER, Lorenz T., 2010). Biegler (2010) dedica um capítulo do seu livro para falar de otimização de processos, trazendo sua definição, seus elementos e suas classificações. Assim, baseando-se em Biegler (2010), de um ponto de vista prático, otimização pode ser definida da seguinte forma: seja um dado sistema ou processo, encontrar a melhor solução para este processo dentro das restrições. Esta tarefa exige três elementos principais: uma função objetivo, um modelo confiável e variáveis de decisões. A função objetivo é necessária por fornecer uma medida de desempenho quantitativo escalar, a qual tem que ser minimizada ou maximizada. Essa pode ser uma função de custo, do rendimento do sistema, ou do lucro, por exemplo.

A formulação da função objetivo é um dos passos cruciais na aplicação de otimização de um problema prático. Ela exige a capacidade de traduzir uma indicação verbal ou conceito do objetivo desejado em termos matemáticos. Em indústrias de processos químicos, a função objetivo é frequentemente expressa em unidades de moeda corrente porque o objetivo da empresa é minimizar custos ou maximizar lucros sujeito a uma

variedade de restrições. Já o modelo, esse é um conjunto de equações e inequações necessário para descrever o comportamento do sistema e que, para o problema de otimização, representa as restrições de igualdade. Essas restrições compreendem uma região viável que define limites de desempenho para o sistema.

Quanto ao último elemento, as variáveis de decisão, essas devem ser ajustadas para maximizar ou minimizar a função objetivo, satisfazendo as restrições.

Há vários possíveis valores de variáveis de decisão que satisfazem as restrições, conduzindo a uma região viável que é determinada por um subespaço destas variáveis. Em muitos problemas de engenharia, este subespaço pode ser caracterizado por um conjunto de variáveis de decisão que podem ser interpretadas como graus de liberdade no processo. Uma etapa necessária para especificar um problema de otimização é a análise de sensibilidade da função objetivo em relação às variáveis de entrada do modelo a fim de definir quais são as variáveis de decisão.

Low e Sorensen (2004) fazem uma análise cuidadosa, verificando como cada uma das variáveis afeta a função objetivo. Neste trabalho, eles obtém, através da otimização utilizando um algoritmo genérico e uma função de penalidade, projetos de coluna rentáveis e viáveis para muitos cenários de projeto. Para isso, vários estudos de caso de projetos são apresentados e uma comparação de modelos ideais para vários cenários de projeto são discutidos. Dessa maneira a função objetivo pretendida é analisada levando em consideração variáveis como diferentes horários de produção, custos de capital, alocação de processo e características de mistura.

Outra etapa muito importante para conhecer como a função objetivo e as restrições se comportam em relação às variáveis de decisão é o mapeamento da função objetivo (Kalid, 2002). Esta etapa, entretanto, normalmente não abordada na literatura, é uma ótima prática e que confere maior segurança sobre o comportamento do ponto ótimo.

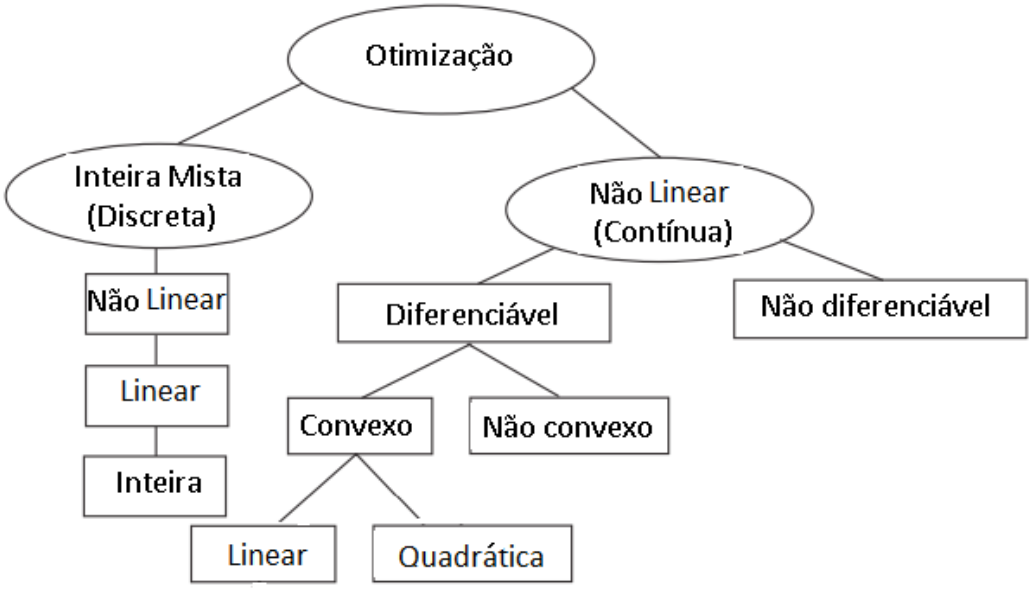
Quanto à classificação, como mostrado na Figura 2-7, problemas de otimização na engenharia química podem ser definidos em termos de variáveis contínuas ou discretas. Quando representado em forma algébrica, a formulação de problemas de otimização contínuos, como é o caso do problema aqui em estudo, pode ser escrita de maneira geral de acordo com:

$$\min_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) \quad \text{s.a.:} \quad \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \quad \mathbf{g}(\mathbf{x}) \geq 0$$

Equação 2-28

onde $\mathbf{x}$ é o vetor de números reais, $f(\mathbf{x})$ é a função objetivo, **h** é um conjunto de equações de igualdade que corresponde ao modelo matemático do processo, **g** é um conjunto de equações de desigualdade representando limites operacionais e de validade, os quais a solução deve satisfazer.

Figura 2 - 7 Classes de problemas de otimização.



As técnicas de otimização dispõem de modelos analíticos e numéricos. O primeiro caso trata geralmente de um modelo mais simples, onde, por técnicas diferenciais analíticas, é possível encontrar o ótimo da função. No segundo caso, geralmente há ocorrência de equações difíceis de solucionar analiticamente, exigindo assim, uma ferramenta numérica ou computacional. No entanto, a maioria dos processos químicos envolve equações não-lineares, para as quais a adoção de métodos numéricos e computacionais torna-se indispensável.

Embora seja importante no nível de programação matemática desenvolver o algoritmo de otimização de forma correta, no nível de engenharia é ainda mais importante resolver a formulação do problema de otimização. Por outro lado, como os engenheiros precisam considerar as tarefas de otimização em uma base regular, uma abordagem sistemática

com conhecimentos fundamentais de formulações de otimização e algoritmos é essencial (BIEGLER, Lorenz T., 2010). Isto requer não só o conhecimento do *software* existente, o qual pode ter aplicação limitada a problemas particularmente difíceis, mas também o conhecimento de métodos numéricos.

Conforme Himmelblau e Edgar (1988), não existe método ou algoritmo de otimização que possa ser aplicado a todos os problemas. A escolha do método de otimização para qualquer caso particular dependerá fundamentalmente das características da função objetivo e se ela é conhecida explicitamente, da natureza das restrições e do número de variáveis independentes e dependentes.

O método de Programação Quadrática Seqüencial (SQP – *Sequencial Quadratic Programing*) é o algoritmo de programação não-linear Quasi-Newton, considerado por muitos o mais eficiente para problemas não lineares (HIMMELBLAU; EDGAR, 1988). É um método indireto, pois faz uso de derivadas para chegar ao ponto ótimo. Ele pode convergir cálculos de balanço, igualdades e inequações de restrições simultaneamente com o problema de otimização.

O SQP é um algoritmo em que a função objetivo é localmente aproximada a uma função quadrática e as restrições a uma função linear, de modo que a programação quadrática possa ser usada recursivamente. O método SQP usualmente converge em poucas iterações (BAZARAA; SHERALI; SHETTY, 1993). Biegler e Grossmann (2004) colocam o SQP como o primeiro método a se considerar quando o sistema for não-linear. Kyriakopoulou e Kalitventzeff (1998) testam o SQP para um esquema de destilação para separação de benzeno-tolueno-xileno e o consideraram robusto e eficiente. Algoritmos SQP com aplicações em processos de otimização foram apresentados por Berna et al. (1980), Locke et al. (1983), Vasantharajan et al. (1990) e Vasantharajan e Biegler (1988) que compararam o desempenho entre SQP e um pacote de otimização do software Fortran (MINOS - *Modular In-core Nonlinear Optimization System*), este último sendo uma implementação de um algoritmo lagrangiano adequado para grandes problemas de programação não-linear, inventado por Bruce Murtagh e Michael Saunders. Os resultados indicaram que a estratégia SQP requer um número menor de funções de validação e é menos sensível à estimativa inicial comparado ao MINOS.

Apesar dos constantes e consideráveis avanços nas velocidades de processamento e capacidade de armazenamento dos computadores, a necessidade de resolver problemas cada vez mais complexos cresce em uma velocidade acentuada. Com a evolução da computação com o uso dos processamentos vetorial e paralelos, muitos algoritmos de otimização tiveram que ser adaptados ou até mesmo reescritos para estes novos sistemas. E, apesar de nos últimos anos ter ocorrido um crescimento na utilização de softwares de otimização na indústria química, estes recursos ainda não permearam com a devida intensidade, seja pela falta de treinamento, de softwares amigáveis, de recursos financeiros, ou mesmo de interesse ou necessidade. Talvez seja esta, não uma fronteira, mas uma barreira a se vencer nos próximos anos, para continuar aplicando as técnicas de otimização nas novas fronteiras da Engenharia Química (VIEIRA; SECCHI; BISCAIA JR., 2005).

Algoritmos de otimização tem sido amplamente incorporados a uma variedade de plataformas de modelagem incluindo MATLAB®, GAMS e AMPL, assim como em simuladores comerciais de processos químicos como ASPEN, gPROMS, HYSYS, EMSO e ROMeo, módulo de otimização utilizado neste trabalho e discutido com mais detalhes no tópico a seguir.

2.7.1 Software de Otimização

O ROMeo é uma ferramenta projetada para permitir que engenheiros e gestores modelem unidades de processo e otimizem as operações em uma planta base. Além da interface amigável, o ROMeo também apresenta facilidade de integração com outros softwares de modelagem e simulação da mesma empresa, Invensys. Além disso, o ROMeo possui oito subsistemas, dentre eles alguns responsáveis por captação de dados de fontes externas em tempo real o que possibilita esse software a realizar otimizações em tempo real (RTO).

ROMeo é uma ferramenta de otimização econômica que emprega cálculos rigorosos a fim de capturar o máximo benefício econômico de plantas de operações química e petroquímica. ROMeo permite que seu operador explore as relações econômicas entre as especificações das unidades de processo, as condições operacionais reais, as correntes que passam na planta e as suas composições. A plena exploração do potencial de ROMeo envolve três etapas: modo de simulação, modo de reconciliação de dados e modo de otimização.

O Romeo utiliza métodos de cálculos baseados no SQP para resolver instâncias de problemas de programação não-linear, método esse intitulado Opera. Ele faz uso do solver linear MA-48 ou alternativamente do MA-28, e está associado a rotinas do Harwell para resolver problemas no sistema linear subjacentes. O Opera é usado para resolver problemas não lineares padrão que pode ser configurado em todos os modos do ROMeo (INVENSYS, [s.d.]). Como já foi explicado, o método sistemático de cálculo SQP possui atributos suficientes para ser aplicado, através do ROMeo, ao problema aqui proposto. O ROMeo oferece três modos de operação :

- Modo simulação, quando se deseja apenas encontrar uma solução exequível para o modelo de processo, especificando as variáveis independentes. O problema de programação não-linear (NLP) é reduzido a um sistema de equações não-lineares, $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0$, com alguns limites simples sobre as variáveis, $\mathbf{g}(\mathbf{x}) \geq 0$;

- Modo de reconciliação de dados, o qual não foi utilizado neste trabalho, uma vez que, sabendo que cada modo de operação no Romeo necessita de uma metodologia específica, isso tornaria a metodologia geral deste trabalho muito mais extensa no sentido do aprendizado de uma nova ferramenta para um objetivo que não é um dos principais focos aqui estudado. Assim, o Capítulo 4 detalha como foi feita a reconciliação de dados neste trabalho;

- Modo de otimização: os *setpoints* das unidades controladas são automaticamente alterados de variáveis independentes para graus de liberdade da otimização. No caso de modelos estacionários, ou seja, modelos sem controladores, os graus de liberdade precisam ser definidos manualmente através da ferramenta auxiliar de customização. A forma geral da função objetivo para este problema é (INVENSYS, [s.d.]):

$$\Phi = \sum_{Sinks} SinkEcon - \sum_{Sources} SourceEcon + \sum_{UserAdded} Wt.UserAdded \qquad \text{Equação 2-29}$$

onde *Sources* representam as entradas do processo, os *Sinks* representam as saídas do processo, os *UserAdded* são os termos determinados pelo usuário, *SourceEcon*,

SinkEcon são as contribuições econômicas dos respectivos *Sources* e *Sinks* para a função objetivo e Wt é o peso atribuído pelo usuário a cada *UserAdded*, este último referente ao termo customizado pelo usuário.

2.7.2 Aplicações de Técnicas de Otimização a Colunas de Destilação

A necessidade da diminuição dos custos de operação em colunas de destilação não é uma questão recente. Por essa razão, muitos trabalhos nessa área podem ser encontrados datados de mais de 50 anos. Trabalhos como Al-Hag-Ali et al. (1979), Jafarey et. al (1979), Martin et al. (1981) Morari et al. (1978), por exemplo, aplicaram técnicas de otimização baseadas em cálculos analíticos nesse sistema de separação. Com a necessidade de maior poder computacional e melhores algoritmos de soluções de otimização, abordagens baseadas em técnicas de programação matemática começaram a ser utilizadas para lidar de forma mais efetiva com o projeto e operação de colunas de destilação. A seguir será apresentada uma revisão da literatura sobre problemas de otimização com funções objetivo em termos do lucro ou custo, tendo como principal variável independente a vazão de refluxo.

Wozny et al. (1997), através de um programa desenvolvido na TU-Berlin, modelaram e validaram com dados de processo uma planta industrial com três colunas de destilação. O programa serviu de plataforma de análise para propor estruturas alternativas para esse trem, alcançando um modelo ótimo de arranjo, o qual foi validado a partir de dados obtidos por uma planta piloto. Outros trabalhos de problemas de otimização aplicados a trens de destilação, a exemplo do de Proios et al. (2005), Caballero e Grossmann (2004) e Masoumi e Kadkhodaie (2012) normalmente abordam a otimização do ponto de vista de integração energética na fase de projeto.

Na fase de projeto também há outras abordagens de otimização, como a utilização de novos equipamentos e métodos como os refervedores internos (KISTER, 1992; GADALLA, 2003; IFP, 2003), novos pratos (KISTER, 1992; IFP, 2003), bombeamento e ajuste de cargas (KISTER, 1992; GADALLA , 2003), aumentando vapores no topo através da diminuição da pressão (HERBERT, 1999; KISTER, 1992; BRIONES, 1999), e o uso de pré-flashes (HERBERT, 1999; IFP, 2003).

Quando o foco é a otimização da condição operacional, Langston et al. (2005) analisaram a sensibilidade de um trem de destilação utilizando o Hysys® como

plataforma. Após as simulações, uma função objetivo de caráter econômico foi otimizada, encontrando assim a razão de refluxo ótima para a primeira coluna e o número de estágios ótimo para a segunda coluna. Ou seja, este caso trata-se de uma otimização discreta, onde um problema de caráter combinatório foi resolvido.

Muñoz et al. (2006) também usaram o Hysys® como plataforma de simulação e otimização com o objetivo de avaliar duas alternativas para a recuperação de solvente, entre destilação extrativa (DE) e destilação com pressão oscilante (DPO). Primeiramente realizaram uma análise de sensibilidade, onde a variação do número de estágios e da carga térmica do refervedor (CTR) em função da razão de refluxo foram analisadas, com a finalidade de especificar o número ideal de pratos e o prato de alimentação na DPO. Já na DE, o número de pratos ideal foi variado para cinco casos distintos, selecionando para cada um a melhor entrada de alimentação e solvente. Essa análise mostrou que a razão solvente por alimentação possui efeito significativo sobre a vazão de refluxo em ambas colunas e consequentemente sobre a CTR. Assim, foram realizadas otimizações parciais para cada configuração, onde ambas tinham como função objetivo a minimização da CTR, sendo a razão solvente por alimentação a variável de decisão. Contudo, para o caso da DE o valor mínimo da CTR encontrado, requeria um grande número de estágios, o que torna a solução economicamente inviável. Então, uma otimização global com base no custo anual total foi realizada, a qual definiu que através da DPO o processo torna-se mais viável.

Cho e Jeon (2006) modelaram um processo de destilação azeotrópica responsável pela produção de álcool de isopropil anídrico (IPA) utilizando o PRO/II®. O processo é constituído por três colunas, onde a primeira aumenta a concentração do IPA, a segunda realiza a destilação azeotrópica e retira o produto desejado pelo fundo e a terceira é uma coluna de *stripper* que fornece um reciclo de volta para a segunda coluna. A concentração de IPA no topo da primeira coluna que minimiza a função objetivo dada pela carga térmica total dos três refervedores (QR3) foi determinada por análise de sensibilidade. Assim, respeitando a única restrição de produzir um produto com no mínimo uma concentração de 99,9% de IPA o ponto mínimo da função da QR3 foi definido como o ponto ótimo de operação.

Rahman et al. (2008) aplicaram o algoritmo Evolução Diferencial (ED) para a resolução de um problema de otimização discreto aplicado ao processo de produção de ácido

lático puro, um processo industrial com um reator CSTR seguido de coluna de destilação com hidrólise de lactato de metila. O objetivo foi o de minimizar o custo total, dadas as variáveis de decisão: temperatura de reação de esterificação, o número de estágios, localização da alimentação, taxa de refluxo, massa de catalisador, e o número e posição dos estágios com reação.

López et al (2009) otimizaram um processo que compreende três unidades de destilação de petróleo bruto com o objetivo de maximizar o lucro do sistema, para isso desenvolveram metamodelos das unidades industriais a partir de prévios modelos rigorosos do PRO/II®. A otimização foi realizada uma vez que esses modelos foram integrados ao GAMS IDE 22.2 - algoritmo de otimização baseado nas condições de operação para cada torre de destilação atmosférica. As variáveis de decisão foram aquelas dadas como entradas no metamodelo. Assim, melhores resultados econômicos foram atingidos.

Fazlali et al. (2009) apud Hosseini (2006), desenvolveram um trabalho, onde uma coluna de destilação atmosférica foi modelada utilizando dois simuladores, Aspen Plus 10.3 e Provision 5.61. Notou-se que o aumento da produção do produto não era o único objetivo, mas também a minimização do consumo de energia. Ambos modelos foram validados com base nas condições operacionais e dados reais de planta, e então comparados. As condições operacionais ótimas foram calculadas nos próprios simuladores.

Lee et al. (2011) realizaram uma análise computacional através de simulações e otimizações utilizando o simulador comercial PRO/II® em um processo de destilação com pressão diferenciada que separa uma mistura binária de tetrahidrofurano (THF) e água através de duas colunas. A vazão de reciclo, a qual é adicionada à alimentação da primeira coluna vindo do destilado da segunda coluna foi variada considerando seis diferentes razões de refluxo, onde a carga do refervedor foi analisada. Assim, através da análise de sensibilidade, determinou-se a razão de reciclo para carga mínima do refervedor. Considerando essa nova condição operacional, na segunda coluna o estágio de alimentação foi variado para quatro diferentes estágios de alimentação para a primeira coluna, até minimizar a carga do refervedor. Assim, uma segunda condição operacional, onde a soma da carga energética dos refervedores fosse mínima, foi encontrada, e definida como ponto ótimo operacional.

Mores et al. (2012) realizaram uma otimização simultânea das condições operacionais e das dimensões de uma unidade regeneradora de amina na pós-combustão do processo de captura de CO_2. O resultado do modelo matemático, simulado no software Hysys® e validado com dados experimentais publicados, foi implementado no ambiente de otimização conhecido como Sistema de Modelagem Algébrica Geral. Três otimizações distintas foram realizadas. Na primeira, a função objetivo a ser minimizada foi a carga térmica do refervedor e a variável de decisão, a temperatura de alimentação da coluna, em contraste com os outros dois casos de estudo que consideraram a recuperação de CO_2 como variável de decisão e como função objetivo a carga térmica específica do refervedor. As famílias de soluções ótimas apresentadas para os três problemas mostram claramente que as funcionalidades das mais importantes variáveis do processo (condições de operação e dimensões) em relação à concentração de recuperação de CO_2 são suaves (linear, polinomial, decaimento exponencial, crescimento exponencial) e, portanto, podem ser aproximadas corretamente de uma forma simples, sem a necessidade de modelos detalhados.

Ochieng et al. (2013) mostraram como uma otimização multi-objetivo *bare-bone* por enxame de partículas (MOBBPSO) pode ser efetivamente utilizada no ajuste de parâmetros de processo e análise de desempenho para uma unidade de adoçamento de gás natural através da maximização da recuperação de hidrocarbonetos e minimização da energia. Os dois objetivos são combinados e resolvidos como um único problema, através do método da soma ponderada. O modelo foi simulado e validado no simulador de processo ProMax®, e nele um estudo da sensibilidade paramétrica foi realizado, sendo possível a determinação das seis variáveis de decisão. O código de otimização foi desenvolvido no *Visual Basic for Application* (VBA) e, em seguida, integrado ao ProMax® para sintonizar as vazões de circulação de solvente, cargas térmicas do refervedor e pressões de regeneração da unidade de adoçamento de gás, de modo que o consumo de energia e recuperação dos hidrocarbonetos são otimizados.

Abolpour et al. (2013) desenvolveram um trabalho que incluiu três etapas. Primeiramente, desenvolveram um código no Matlab® para o modelo matemático da coluna. O segundo passo foi validar o modelo utilizando um modelo simulado no Hysys® v.3.2. O terceiro passo foi o cálculo da razão de refluxo ótima para minimizar o custo operacional. O fator de refluxo ótimo (razão de refluxo sobre razão mínima de refluxo) foi definido como uma função dos preços da energia e dos custos de

depreciação dos equipamentos. Através das simulações obteve-se uma curva do custo operacional que acusa um ponto de mínimo, definindo então, a razão de refluxo ótima. Concluiu-se que, a preços de energia baixos ou altos custos de depreciação de equipamentos, o fator de refluxo ideal é alto, enquanto que a baixo custo de depreciação de equipamentos ou altos preços da energia, o fator de refluxo ideal é baixo.

Javaloyes-Antón et al. (2013) abordaram o projeto ótimo de processos de destilação individuais e complexos usando um modelo rigoroso prato-a-prato. A abordagem utiliza um simulador de processo comercial (Aspen Hysys®) e a heurística de otimização por enxame de partículas (PSO – *Particle Swarm Optimization*). A ferramenta implementada forneceu a configuração ideal de sistemas de colunas de destilação, que incluiu variáveis contínuas e discretas, através da minimização do custo anual total.

Com base na pesquisa bibliográfica realizada, pôde-se observar a importância de se efetuar uma análise energética dos sistemas de destilação, considerando também os aspectos econômicos por meio de um procedimento de otimização, baseada nos custos inerentes ao processo. Observou-se ainda que os métodos de otimização variam entre os processos, contudo a análise da sensibilidade, etapa que antecede a otimização e estuda o comportamento do processo é fundamental para qualquer sistema que visa ser otimizado. Foi possível perceber, assim, que muitos dos problemas de otimização formulados foram solucionados na própria análise de sensibilidade, uma vez que a função objetivo mostrou um ponto de mínimo viável. Já os sistemas que precisaram utilizar uma ferramenta de otimização, normalmente incluíram outros critérios relacionados à configuração do processo como o número de pratos ou prato ótimo de alimentação. Finalmente, essa pesquisa mostrou a necessidade da otimização energética em colunas de destilação, a importância de obter um modelo representativo do processo e de realizar uma análise de sensibilidade coerente.

2.8 Conclusão

Este capítulo apresentou a modelagem matemática rigorosa de uma coluna de destilação com a respectiva análise de graus de liberdade. Além disso, foi feita uma revisão da literatura sobre estudos de otimização aplicados a processos de destilação. Os fundamentos aqui apresentados constituem, portanto, o embasamento necessário para os demais capítulos desta dissertação.

3 Descrição do Processo

3.1 Introdução

Para aplicar com êxito a metodologia proposta neste trabalho, é fundamental o conhecimento detalhado da configuração física do processo, assim como das condições de operação do mesmo. Assim, este capítulo apresenta a descrição detalhada do processo em estudo com base nas informações dos manuais de operação da planta e em atas geradas a partir das reuniões com os engenheiros de processo da planta. Para garantir a confidencialidade dos dados, todas as variáveis de processo, sejam elas obtidas por medição ou no manual de operação, são apresentadas aqui de forma normalizada.

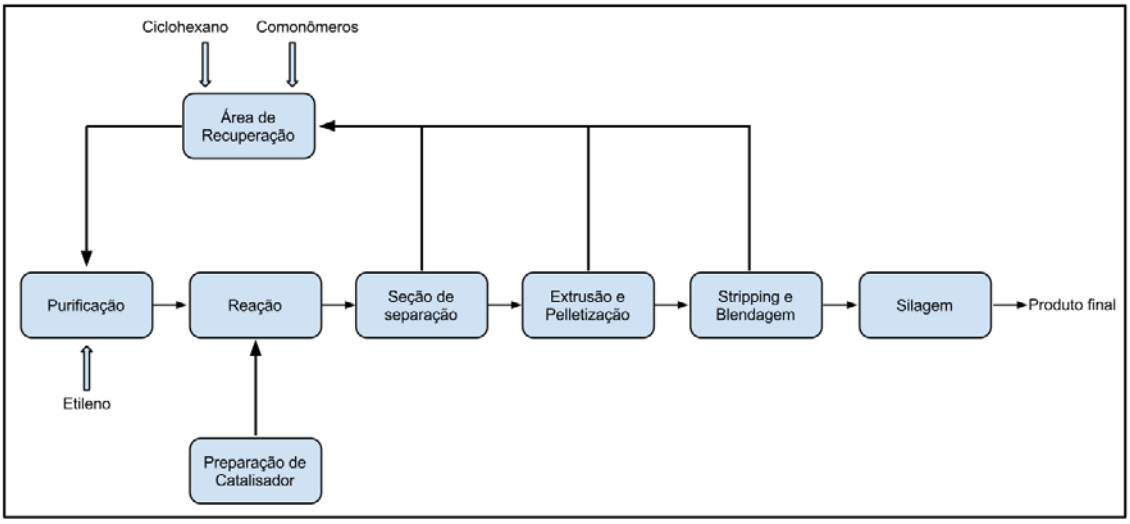
3.2 Descrição da Unidade de Recuperação de Solvente

A unidade em estudo é a seção de recuperação de solvente de uma planta industrial de polimerização de eteno em solução. O processo é realizado em solução, onde o ciclohexano é o solvente. O etileno (monômero) pode ser co-polimerizado com 1-buteno ou 1-octeno (comonômeros), em diferentes quantidades, a depender do produto desejado. Assim, dois tipos de famílias podem ser produzidas, sendo elas, a família buteno e família octeno. A família buteno é o processo mais expressivo desta unidade, produzindo 21 resinas distintas, divididas em cinco grupos, rotomoldagem, filme buteno, injeção de baixa, injeção de alta e ráfia. Assim, este trabalho considera os dados apenas da família buteno.

A Figura 3-1 ilustra o fluxograma do processo de forma genérica. Após a reação, a solução polimérica segue para a seção de separação, onde é despressurizada em vários estágios para remover uma mistura de solvente, eteno, comonômeros, *grease* ou cera (polímero de baixo peso molecular) e impurezas (carbonilas e cetonas) não reagidos, além de outros compostos formados durante a reação e desativação. Na seção de separação, a solução passa primeiramente por adsorvedores para remoção do catalisador e, em seguida, segue para um dos separadores em série, onde os componentes não reagidos são removidos da resina. O separador de pressão intermediária (IPS,

intermediate pressure separator) é o primeiro e realiza uma separação preliminar dos compostos. O polímero, ainda contaminado com aproximadamente 60% em massa de solvente, sai pelo fundo do equipamento e é, então, enviado a um separador de baixa pressão (LPS, *low pressure separator*), onde o restante dos leves é retirado pelo topo. Uma massa polimérica pastosa restante sai pelo fundo do separador e segue para extrusão e pelletização. Então, a resina fundida flui por gravidade até uma extrusora/pelletizadora, que resfria os grânulos obtidos com água e os envia para uma coluna "*Stripper*". Nessa coluna o solvente residual é retirado dos pellets que, após secagem, são enviados para silos de mistura (*Blenders*), silos de armazenamento e ensaque. (AGUIAR, 2012; BRASKEM S.A., 2012).

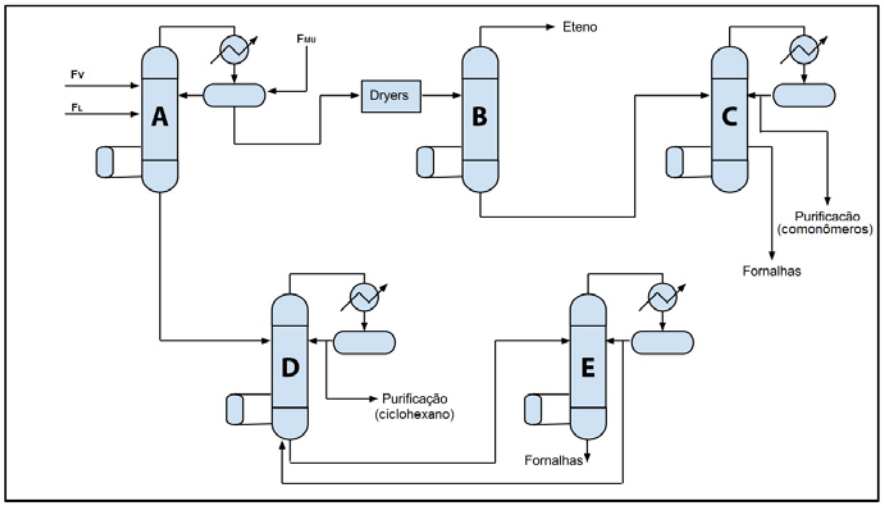
Figura 3 - 1 Esquema do processo (Aguiar, C., 2012)



Uma seção de recuperação de solvente, monômero e comonômero realiza a separação destes componentes, já que o solvente e os comonômeros recuperados são reenviados para a purificação. O monômero recuperado não é reutilizado, sendo devolvido à unidade que o fornece. A área de recuperação envolve um sistema de recuperação de vapor de baixa pressão, que recebe as correntes provenientes dos separadores e remove a água livre existente na mistura. Após a condensação parcial de tais correntes e geração de vapor pelo sistema citado, um vaso recebe a mistura bifásica contendo principalmente ciclohexano, monômero, comonômeros e *grease*. Tal mistura é enviada para o trem de destilação da planta, chegando primeiramente ao tambor de alimentação, onde acontece uma separação de fases. Dessa separação saem duas correntes com distintas composições, uma vapor e outra líquida, que seguem para a primeira coluna.

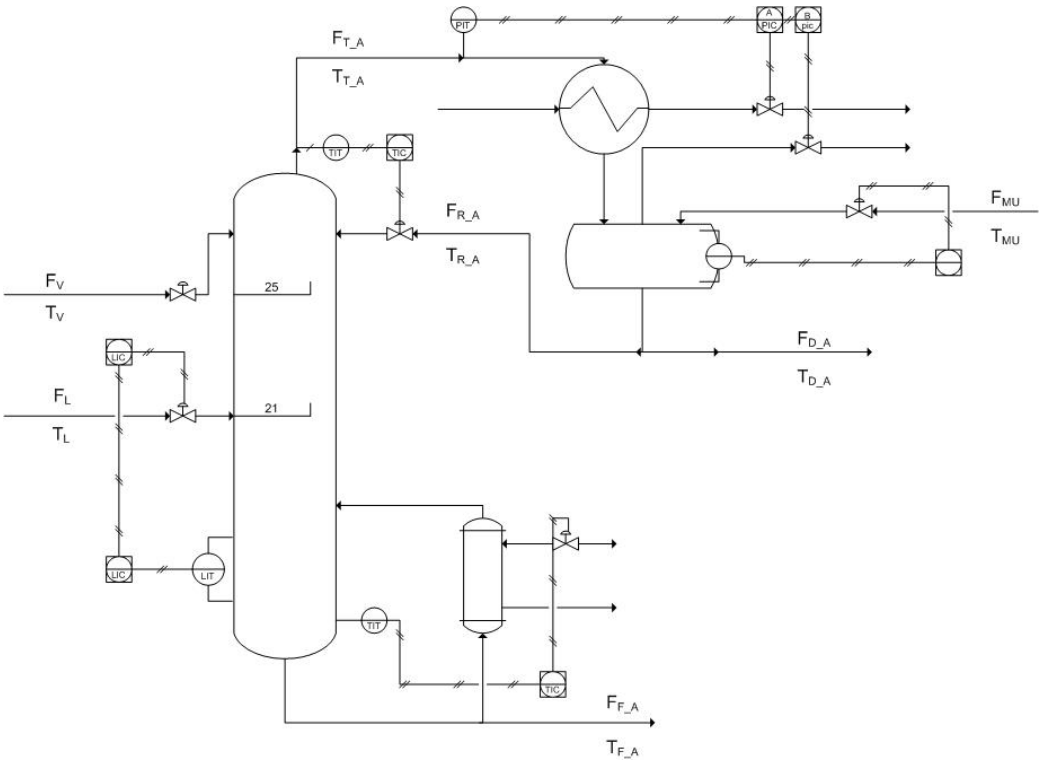
A área de destilação é constituída por cinco colunas como representa a Figura 3-2. A primeira coluna, coluna A, separa a corrente de solvente dos mais leves (monômero e comonômeros). Todo monômero e comonômero alimentados saem no topo e seguem para as duas torres em série: coluna B, responsável por remover eteno; coluna C, a qual recupera o comonômero no topo. Já as colunas D e E são responsáveis pela purificação da corrente rica em solvente oriunda da coluna A. A coluna D recupera o solvente pelo topo e a coluna E, praticamente uma extensão da anterior, concentrará o *grease* para purgá-lo para a fornalha, como combustível. Assim, como o objetivo deste trabalho está atrelado à recuperação deste solvente, o modelo aqui proposto considera as colunas A, D e E.

Figura 3 - 2 Fluxograma esquemático da área de recuperação (Adaptado de AGUIAR, C., 2012)



A coluna A, como mostra a Figura 3 - 3, é uma torre com 42 pratos, contados de baixo para cima. Esta é a primeira coluna do trem de destilação, logo recebe a carga do separador de baixa pressão e opera a uma pressão manométrica em torno de 0,41 a 0,42 kgf/cm², variação esta que afeta diretamente toda a composição ao longo da coluna. Essa torre possui três alimentações: uma de vapor (FV), que entra no vigésimo quinto prato; e outra de líquido (FL), que entra no vigésimo primeiro prato, ambas provenientes do vaso de alimentação da coluna; e uma terceira alimentação, make-up de buteno (FMU), proveniente do vaso de refluxo da coluna C, que entra no tambor de refluxo da coluna A.

Figura 3 - 3 Diagrama das malhas de controle da coluna A.



Os leves, monômero e comonômero, saem pelo topo dessa coluna, são condensados e bombeados para as colunas B e C, em série. Os pesados saem no fundo como mistura líquida quente para posterior destilação com o objetivo de remover os oligômeros (cera) e cetonas, provendo um solvente reutilizável para a área de purificação. Assim, a função da coluna é separar eteno e buteno que não reagiram e algumas impurezas tais como cetonas de baixo peso molecular, que saem juntos pelo topo por serem mais leves. Os mais pesados saem pelo fundo, sendo esses o ciclohexano, os oligômeros, os resíduos de catalisador e algumas outras impurezas. A coluna possui um condensador total e um refervedor cuja carga térmica deve garantir uma alta taxa de vaporização para que a corrente de fundo saia praticamente livre de buteno. Essa carga térmica é fornecida por uma vazão de vapor a pressão de 0,6 kgf/cm^2.

Os perfis de temperatura e pressão para todas as resinas da família de buteno são os mesmos. A temperatura de topo sempre está em torno de 0,27°C e a temperatura de fundo, sempre em torno de 0,73°C, temperatura que garante uma corrente de fundo com um máximo de 240 ppm de buteno para alimentar a coluna D. Isto previne principalmente interferência no controle de densidade em resinas de alta densidade e condições de sobrepressão na coluna D e coluna E, as quais são projetadas para pressão

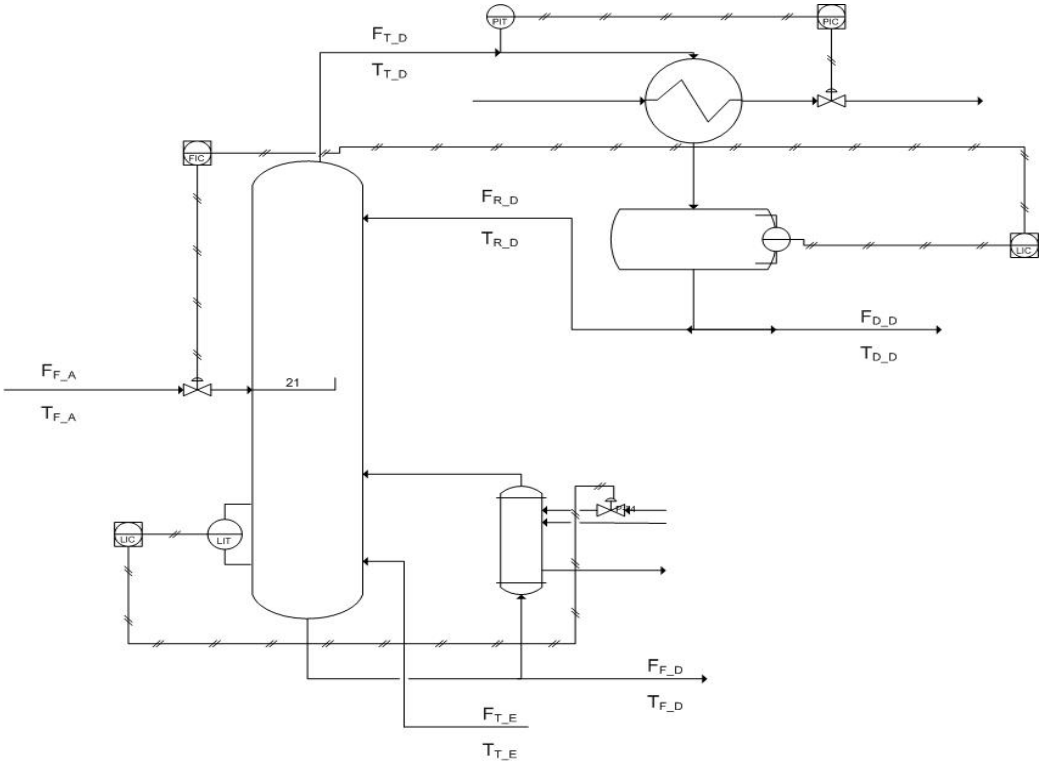
de operação significativamente mais baixa. A corrente de topo deve ter em torno de 10% em massa de ciclohexano restringindo a perda, porém garantindo o nível da coluna B seguinte, já que o eteno é muito volátil e seria difícil manter o hold up na coluna. O ciclohexano que sai no fundo da coluna B, após passar por outra separação, retorna à reação, logo não é perda do processo.

A coluna A possui cinco malhas principais de controle, como ilustra a Figura 3 - 3. A primeira malha é de **pressão da coluna**, essa é controlada por duas possíveis estratégias: controle primário de pressão, variando o fluxo de água para o condensador e controle secundário de pressão, ventando o vaso de refluxo para o *flare*, garantindo a despressurização da coluna já que o eteno é o principal responsável por manter a pressão desta. Contudo, aumentar a vazão de make-up de buteno do tambor de refluxo pode ser considerada uma manobra de operação para diminuir a sobrepressão da coluna. Nessas condições, o buteno desta corrente ajuda a pressurizar o tambor de refluxo, auxiliando na condensação do eteno dentro do tambor e, por consequência, reduzindo a pressão da coluna à medida que retorna mais eteno condensado para a mesma. Outra variável que interfere na pressão dessa coluna é a vazão de vapor para o refervedor. A relação entre a quantidade de buteno e eteno no topo da coluna precisa ser mantida em pelo menos 6:1, já que valores menores reduzem a eficiência do condensador. Para manter a diferença de pressão entre a coluna e seu vaso de alimentação, o operador pode atuar na vazão de alimentação de vapor. Além disso, é a coluna A que previne a sobrepressão da coluna D que foi projetada para trabalhar com pressões mais baixas.

A segunda malha é a de **nível da coluna**, essa sendo de estratégia de controle tipo cascata com o controlador de vazão de alimentação de líquido. Outras manobras também são realizadas para manter o controle de nível, como ajuste da vazão da corrente de fundo ou da vazão de vapor no refervedor. A terceira malha é para o **controle de temperatura do topo**, tendo como variável manipulada a vazão de refluxo. Como alternativa, o operador pode ajustar a temperatura da alimentação através do sistema de aquecimento da carga. Esta manobra pode, contudo, aumentar o consumo de vapor. A quarta malha é para **controle do nível do tambor de refluxo**, manipulando a vazão de make-up de buteno. A quinta e última malha **controla a temperatura de fundo** da torre manipulando a vazão de vapor para o refervedor. O operador pode ainda controlar esta temperatura de fundo da coluna através da vazão de alimentação de líquido.

A segunda coluna do trem de destilação é a coluna D, a qual é responsável por separar o solvente de componentes mais pesados, representada na Figura 3 - 4. A alimentação dessa coluna é oriunda do fundo da coluna A e sua pressão de operação varia entre 0,14 e 0,16 kgf/cm². Essa coluna possui 29 pratos de separação valvulados, sendo que o prato de alimentação pode ser o prato 17 ou o prato 21, esse último escolhido para o caso de resinas da família buteno. Além disso, o diferencial de temperatura desta coluna não deve ser superior a 6°C. Para a família de filme buteno, recomenda-se manter esse diferencial entre 4,5 e 5°C, o que, indiretamente, mantém a pureza.

Figura 3 - 4 Diagrama das malhas de controle da coluna D.



A coluna D possui o maior gasto energético com o consumo de vapor para a carga do refervedor, operando também com vapor de alta pressão, a um custo de R$130,00/ton. A corrente de destilado da coluna D está a uma temperatura entre 0,38°C e 0,54°C, e é preciso garantir que esta tenha praticamente 100% de ciclohexano, ou seja, ausência de *grease*, pois esta corrente é reciclada para o purificador de ciclohexano. A presença de cera neste purificador provoca oscilações na reação de forma que os operadores aumentam o catalisador ou reduzem a produção.

Além disso, essa corrente, quando carrega carbonilas e outras impurezas, prejudica a área de purificação, pois reage com os leitos de sílica, ou seja, é importante manter essa corrente o máximo possível livre de impurezas. Essa pureza é determinada pela razão de refluxo externo, a qual é definida pela equipe de operação como sendo a razão entre a vazão de refluxo e a de alimentação da coluna. Para as resinas de filme buteno, esta razão é de 0,5; resinas rotomoldagem a razão é de 0,45; resinas de injeção de alta e baixa a razão é de 0,45; e por último para as resinas ráfia é de 0,45.

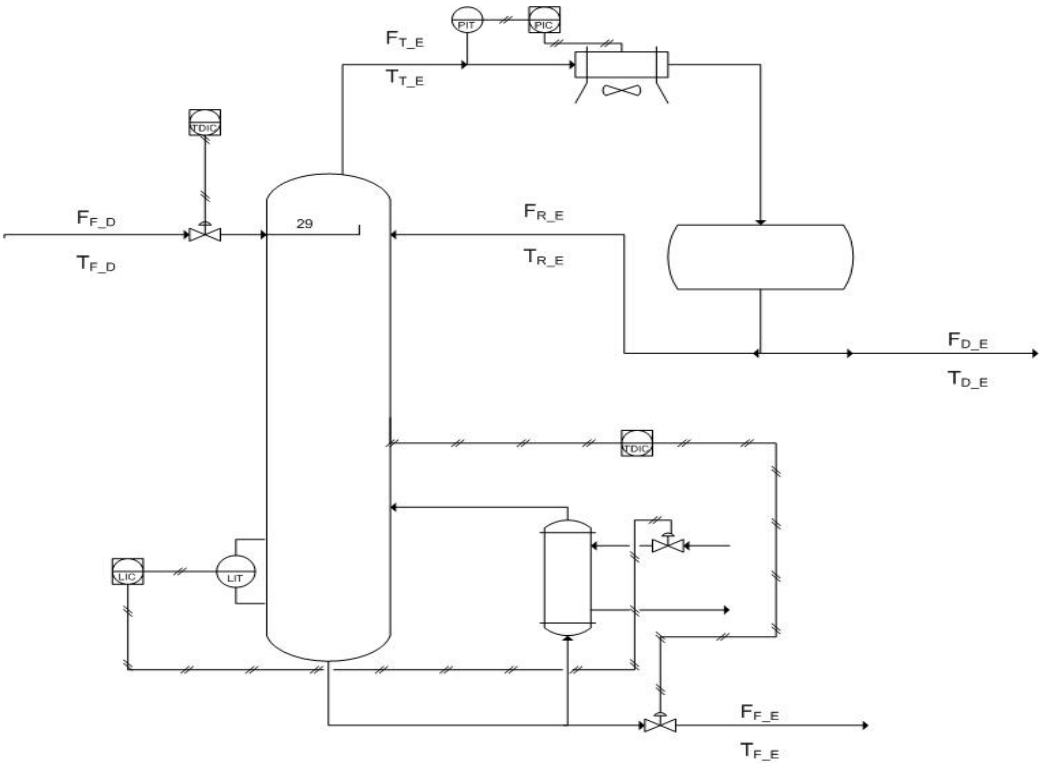
Quanto às malhas de controle desta coluna, são três, como mostra a Figura 3 - 4. A primeira é do **nível da coluna**, que é controlado pelo make-up de vapor de alta pressão para o refervedor. A segunda malha é de **pressão**, a qual é controlada pelo vapor de baixa pressão que deixa o condensador. Por último, uma **malha de nível** do vaso de refluxo, em cascata com o controlador de vazão de alimentação dessa coluna. Contudo, a manipulação da vazão de alimentação dessa coluna, vinda do fundo da coluna A, torna-se uma alternativa, como manobra de operação, para o controle do nível dessa coluna.

A última coluna do trem de destilação, coluna E, esquematizada na Figura 3-5, é responsável por separar praticamente todo o ciclohexano oriundo da coluna D dos componentes pesados, os quais são concentrados para posterior queima nas fornalhas, por causa do seu alto poder calorífico. Sua alimentação vem do fundo da coluna D e entra no último de 29 pratos de separação, contados de baixo pra cima. A pressão de operação dessa torre varia entre 0,07 e 0,08 kgf/cm². Seu destilado é enviado para o fundo da torre D. O *grease* e os pesados são enviados para as fornalhas como combustível alternativo. A coluna E precisa ter uma vazão mínima de fundo de 0,53 kg/h, de acordo com o histórico do processo, com 85 a 90% de cera e um mínimo de 10% em massa de ciclohexano, este para garantir a fluidez da corrente. Essa purga precisa ser mantida em uma quantidade tal que garanta que a corrente de topo da coluna D esteja livre de impurezas, consideradas veneno para o catalisador, como já discutido.

O **controle do diferencial de temperatura** (ΔT) da coluna é feito pela manipulação da vazão de fundo: se ΔT da coluna ultrapassar 60°C, a válvula para a fornalha abre acima de 0,53 kg/h para desconcentrar a coluna, o que significa perda de ciclohexano, que possui um valor de R$ 7.000,00/ton. Essa é uma das quatro malhas de controle desta coluna. A segunda malha é a de **pressão** da coluna, a qual é controlada através do

variador de velocidade de um dos ventiladores no topo da coluna. O outro ventilador com rotação fixa minimiza o risco de sobrepressão na coluna. A terceira malha é de **nível** da coluna controlada pela vazão de vapor para o refervedor. A última malha de controle é para a **vazão** da alimentação.

Figura 3 - 5 Diagrama das malhas de controle da coluna E.



3.3 Conclusão

Esse capítulo apresentou uma visão detalhada do processo, incluindo as estratégias de controle e as restrições de operação da família de resina em estudo. Todas essas informações são imprescindíveis para determinar as condições de operações, graus de liberdade e especificações do modelo. Além disso, a validação do modelo é outra etapa que depende dessa descrição, uma vez que as restrições do processo precisam ser minuciosamente respeitadas para que o modelo seja representativo do sistema real. Então, com base nessa descrição, a modelagem do sistema será apresentada no próximo capítulo.

4 Condicionamento de Dados

4.1 Introdução

Para monitorar efetivamente uma planta industrial, controlar a produção e garantir sua operação, é necessário que se saiba o estado real da planta em qualquer momento desejado. Com este propósito, um grande número de variáveis de processo são medidas e seus valores armazenados em banco de dados em tempo real. Com o avanço das técnicas de medição e modelagem, atreladas ao avanço das técnicas computacionais, a quantidade de dados de processo armazenada só tende a aumentar (KONGSJAHJU, R., ROLLINS D. K., BASCUÑANA, 2000). O uso racional de grandes volumes de dados requer a aplicação de técnicas adequadas para aumentar a sua precisão.

Segundo Bascur e Linares (2006), um dos maiores desafios para análise de desempenho operacional é a aquisição, validação e reconciliação da informação do processo. Informações confiáveis e validadas sobre o processo são necessárias para qualquer tomada de decisão sobre o mesmo. Os autores afirmam que os problemas típicos com dados de processos de plantas industriais são: absurda quantidade de dados; pouca confiança nos dados disponíveis e falta de consistência violando as restrições conhecidas (balanços de massa e energia).

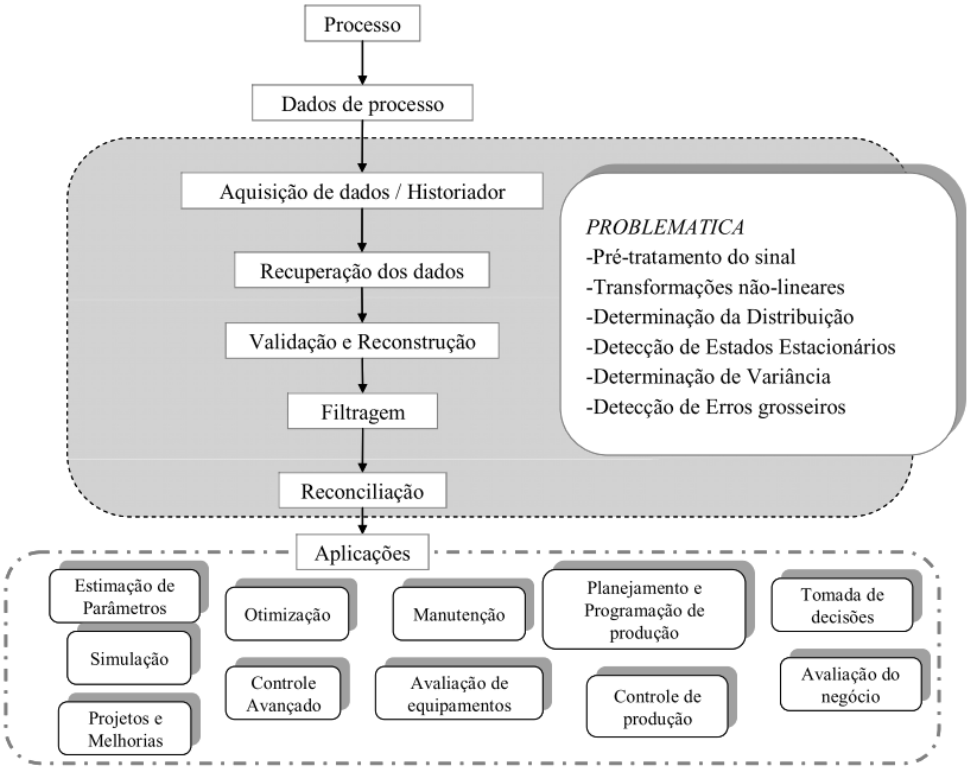
A baixa qualidade dos dados pode resultar em tomadas de decisão baseadas em dados pouco confiáveis em todos os níveis da organização e, consequentemente, prejuízos financeiros. Como todas as medições de processo estão sujeitas a algum tipo de incerteza, todos estes dados armazenados podem estar corrompidos de alguma maneira, seja com pequenos erros aleatórios ou com erros grosseiros. Desta forma não se pode esperar que os dados obedeçam às leis de conservação de massa ou de energia.

Erros de medição são gerados por diferentes fontes (WANG, D., ROMAGNOLI, 2003):

- Relacionadas aos instrumentos, como irreprodutibilidade, degradação, mau funcionamento, aferição ou instalação imprópria, falha completa;
- Erros humanos;
- Variabilidade relacionadas ao processo.

As técnicas de redução de erro podem ser aplicadas a qualquer processo industrial, fazendo parte de uma estratégia conhecida como condicionamento de dados (ou ainda retificação de dados), na qual a reconciliação de dados está incluída. Esta estratégia envolve uma série de etapas, podendo ser baseadas em modelos do processo ou não. Na Figura 4 - 1 são mostradas as principais etapas e os principais tópicos relacionados ao condicionamento de dados.

Figura 4 - 1 Condicionamento de Dados e Aplicações (FARIAS, 2009)



Este capítulo apresentará as etapas do condicionamento que são necessárias para o estudo de caso em questão, a fim de tornar este enorme banco de dados do processo mais preciso, de menor dimensão, e para que todas as informações relevantes estejam presentes. Isto acontece, pois se deseja reconstruir o estado da planta a partir das variáveis armazenadas.

Além disso, é importante ressaltar que todos os dados apresentados neste trabalho foram normalizados por questões de confidencialidade das informações.

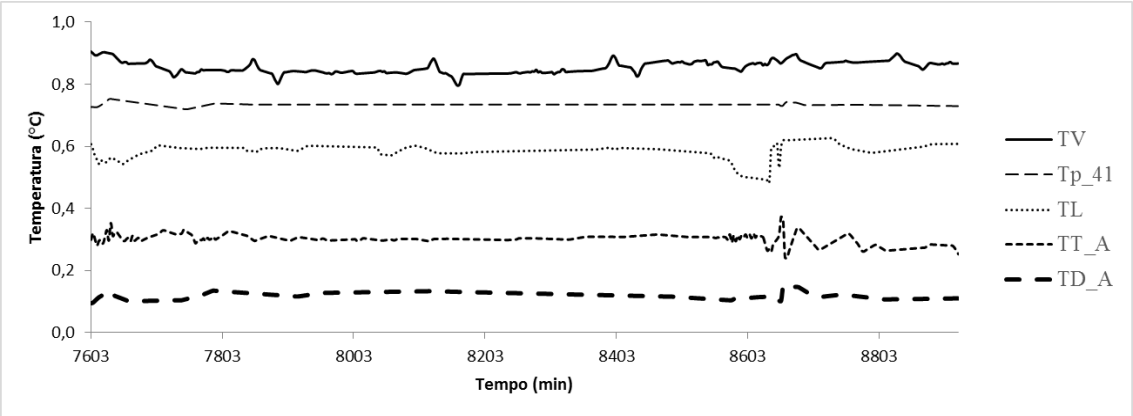
4.2 Aquisição e Análise de Dados

Aguiar (2012) fez a modelagem estacionária da coluna A no Hysys, considerando apenas uma resina da família buteno, aqui denominada resina 01. Os dados de processo, já tratados e reconciliados pelo autor, foram adotados no presente estudo para um primeiro cenário de validação, esse considerado como um teste preliminar. A empresa forneceu informações de processo como o manual de operação, os fluxogramas de engenharia, telas do supervisório, além de dados de processo, coletados durante trinta dias corridos do ano de 2014, a cada três minutos, cobrindo a produção de 25 resinas. Tais informações foram obtidas através do software de acompanhamento de processo da unidade (*Process Information*, do fabricante OSI). Dentre essas diferentes condições operacionais, as que correspondem às três resinas com maior impacto para a planta, conforme informação dos engenheiros de processo, foram aquelas escolhidas para serem modeladas, neste contexto de 2014. As resinas são de injeção de baixa, rotomoldagem e injeção de alta, aqui representadas como resina 02, resina 03 e resina 04, respectivamente.

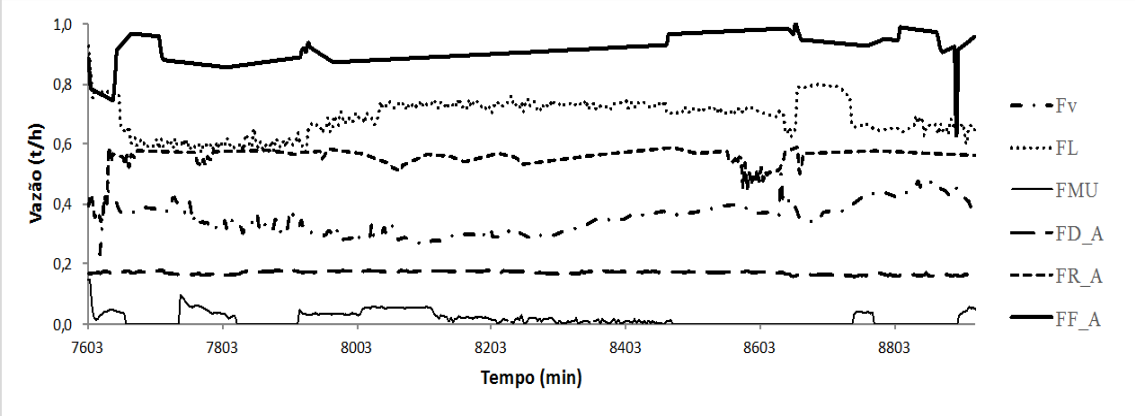
Os dados foram plotados de acordo com o momento de operação para as três resinas aqui escolhidas. A resina 02 começou sua operação dia 06, mês 01, às 06:42h, já a resina 03 teve início 12 horas depois do término desta e por último a resina 04, cerca de quatro dias após a segunda. A Figura 4 - 2, a Figura 4 - 3 e a Figura 4 - 4 ilustram os dados dinâmicos referentes à resina 02, mostrando o perfil de temperatura e vazão das principais correntes, para as colunas A, D e E, respectivamente.

Em geral, os perfis variam bastante no começo devido à mudança de *grades*, ou seja, ao se partir para a produção de outra resina, é necessário em torno de uma hora para que o processo estabilize. Porém, mesmo após o estado estacionário ser alcançado, algumas perturbações continuam ocorrendo, essas causadas por diversos fatores como: erro de medição aleatório, instrumento descalibrado, erro de transmissão do sinal, não linearidade do instrumento, ou até mesmo influência ambiental. As malhas de vazão possuem maiores ruídos, comparadas às malhas de temperatura, o que é esperado, por causa da menor sensibilidade dos medidores.

Figura 4 - 2 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna A para resina 02, onde TV e TL são as temperaturas das correntes de alimentação vapor e líquido, respectivamente, Tp_41 é a temperatura do prato 41, o de fundo, TT_A e TD_A são as temperaturas de topo e destilado, FV, FL e FMU são as vazões de alimentação vapor, líquida e de make-up de buteno, respectivamente, FD_A, FR_A e FF_A são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

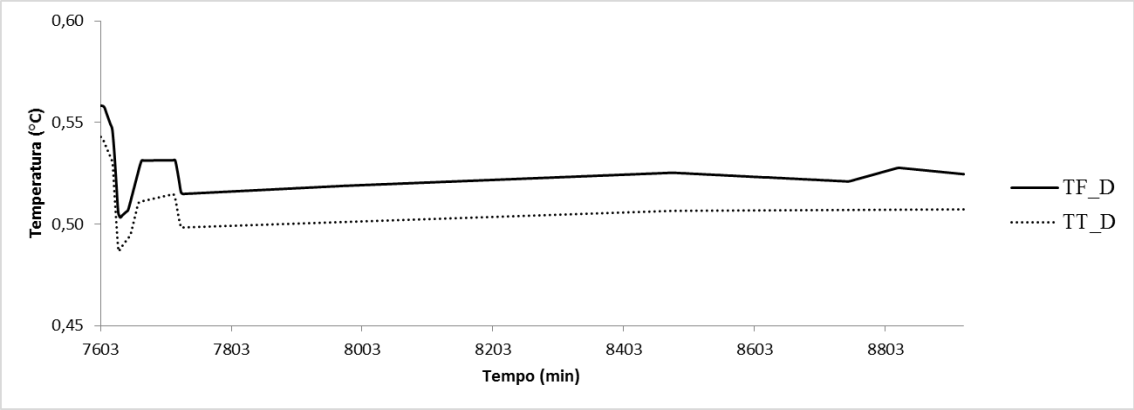


(a)

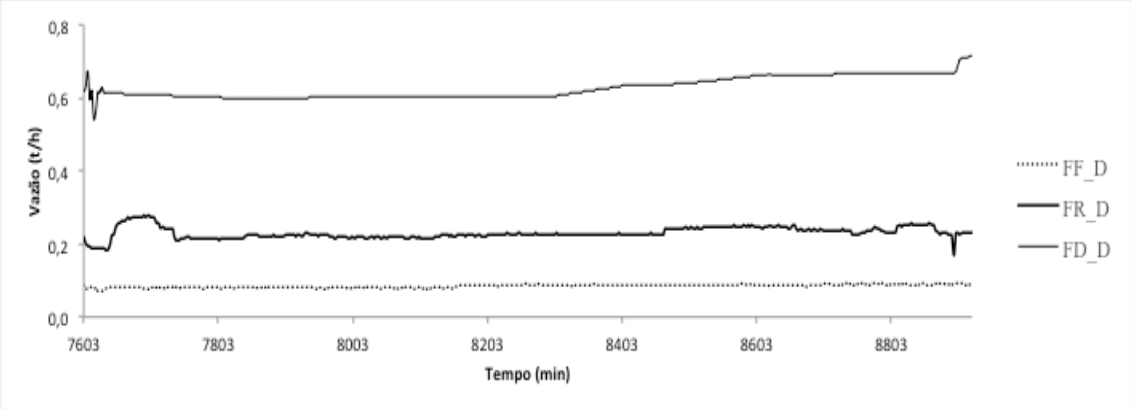


(b)

Figura 4 - 3 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes do Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna D para resina 02, onde TF_D e TT_D são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_D, FR_D e FF_D são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

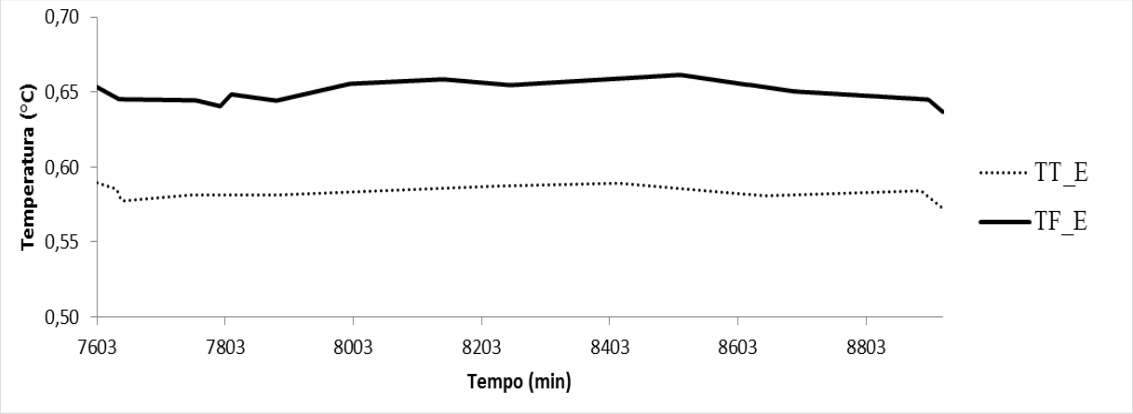


(a)

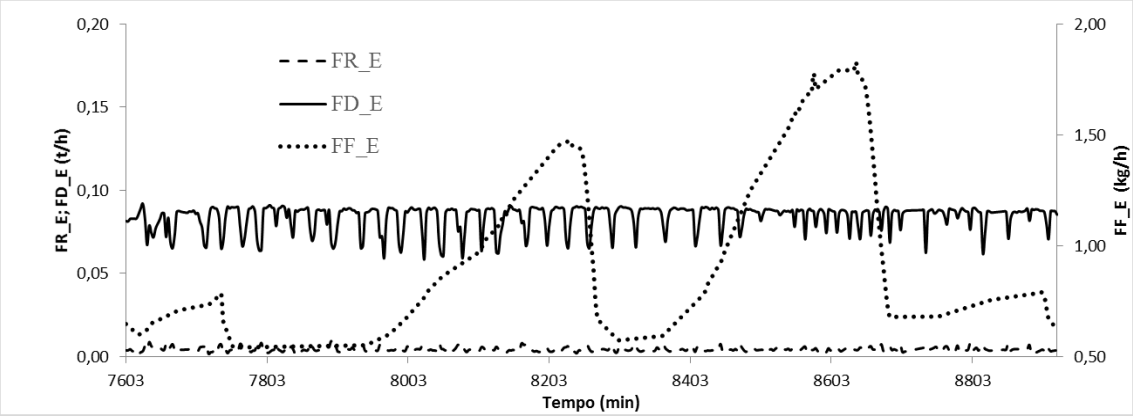


(b)

Figura 4 - 4 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes do Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna E para resina 02, onde TF_E e TT_E são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_E, FR_E e FF_E são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.



(a)



(b)

As vazões de alimentação de vapor (FV) e líquido (FL) da coluna A vêm de um vaso separador de fases, logo são complementares, quando uma aumenta, a outra diminui, cada uma com sua respectiva temperatura TV e TL (Figura 4 - 2). A alimentação FM refere-se ao make-up de buteno, sendo apenas uma reposição para garantir a eficácia da separação. A vazão de destilado da coluna A (FD_A) é a vazão mais constante para todas as condições operacionais evitando, assim, o inundamento da coluna a jusante devido a sua capacidade significativamente inferior.

As vazões de fundo (FF_A) e de refluxo (FR_A) dessa coluna, por outro lado, refletem as flutuações sofridas pela carga. A temperatura de topo da coluna A (TT_A) fica em torno de 0,27°C para evitar a evaporação excessiva do ciclohexano e inundação da

coluna seguinte. Como a corrente de fundo não possui medição de temperatura, a medição do termopar do prato 41 (Tp_41) garante essa informação, sendo esse valor em torno de 0,73°C, o que assegura a evaporação satisfatória dos componentes leves. A temperatura do destilado (TD_A) é mais baixa que a de topo pela condensação da corrente e ainda mais pela adição da corrente de make-up de buteno no tambor de refluxo a uma temperatura de 0,03°C.

Já na coluna D (Figura 4 - 3), as temperaturas de topo (TT_D) e a de fundo (TF_D) seguem o mesmo padrão, variando na mesma proporção. Apesar de esses perfis diferirem entre condições de operação, o padrão entre as temperaturas é mantido. No caso da resina 02, a maior variação ocorreu no começo da campanha, o que é normal para o reajuste à uma nova condição.

Quanto às vazões dessa coluna, a vazão de refluxo (FR_D) e a de destilado (FD_D) são as que apresentam maiores flutuações. Isso se deve ao controle de nível do tambor de refluxo, que manipula a alimentação dessa coluna, provocando maiores variações nas correntes de topo uma vez que essas têm como composição praticamente 100% de ciclohexano. Já a vazão de fundo da coluna (FF_D) apresenta poucas variações.

E, por fim, na coluna E (Figura 4 - 4), sua vazão de destilado (FD_E) possui certo ruído, o qual não ocorre doze horas depois na operação de outra resina, conforme mostra a Figura 4 - 7. Este ruído, contudo, não interfere nas demais variáveis medidas. Isso pode ser um indicativo que a instrumentação está preparada para um tipo de operação, ou seja, a mesma planta é usada para mais do que um tipo de produção. Além disso, para outros pontos operacionais a interferência dessa variável não prejudica o processo.

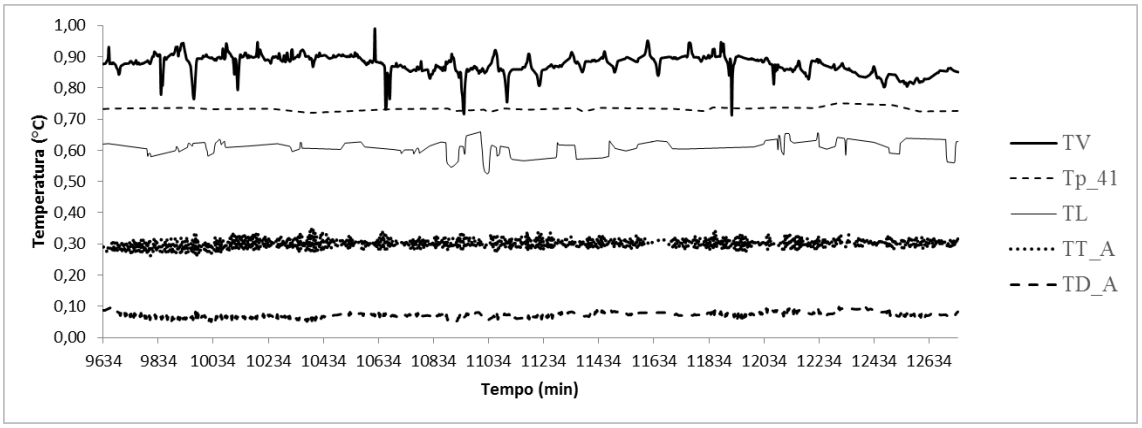
Já a vazão de fundo da coluna E (FF_E) possui uma variação acentuada. Essa corrente é a única medida em kg/h devido à pequena quantidade em comparação ao restante do processo. Essa corrente é considerada pela operação como uma purga, que fica em torno de 0,53 kg/h, valor um pouco diferente do qual o valor medido tenta estabilizar, que seria em torno de 0,87 kg/h. Nessa corrente sai toda a cera que entrou no processo, além de uma pequena quantidade de solvente para garantir a fluidez da corrente. Assim, a mínima quantidade a mais de ciclohexano que saia pelo fundo dessa coluna já causa uma variação significativa no perfil, apesar de não representar muito impacto para o

processo, tendo em vista a sua ordem de grandeza. Esse efeito dessa variável foi observado para os perfis das três resinas (Figura 4 - 7 (b) e Figura 4 - 10 (b)).

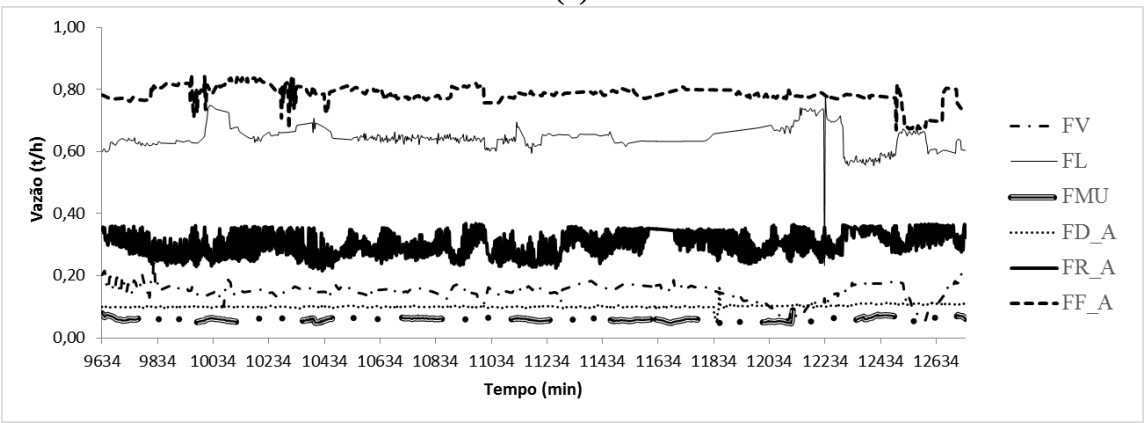
Por último, as temperaturas de topo (TT_E) e de fundo (TF_E) dessa coluna para as resinas 02 e 03 apresentaram perfis praticamente constantes (Figura 4 - 4 (a) e Figura 4 - 7 (a)). Os perfis de temperatura da resina 04 (Figura 4 - 10 (a)), entretanto, variam conforme as flutuações da carga, principalmente as apresentadas na corrente de entrada de líquido, o que será mais detalhado adiante.

A Figura 4 - 5, a Figura 4 - 6 e a Figura 4 - 7 desempenham o mesmo papel, contudo para a resina 03. Para essa resina, os perfis possuem um caráter majoritariamente constante. As vazões da coluna A possuem pequenas variações no final da campanha, mas que parecem não ter influência nas temperaturas dessa coluna. Por outro lado, o perfil de temperatura da coluna D apresenta uma leve oscilação, o que pode ter sido por conta de algum ajuste da pressão pelo controlador, quanto aos picos parecem ser algum erro relacionado ao instrumento, já que não refletem nas outras medidas. No caso das vazões nessa mesma coluna, as maiores variações são vistas para a FR_D que acompanha a alimentação dessa coluna (FF_A), pelo mesmo motivo explicado para a resina anterior. Além disso, esse mesmo comportamento pode ser visto para a resina 04, ao se observar as Figura 4 - 8 e Figura 4 - 9.

Figura 4 - 5 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna A para resina 03, onde TV e TL são as temperaturas das correntes de alimentação vapor e líquido, respectivamente, Tp_41 é a temperatura do prato 41, o de fundo, TT_A e TD_A são as temperaturas de topo e destilado, FV, FL e FMU são as vazões de alimentação vapor, líquida e de make-up de buteno, respectivamente, FD_A, FR_A e FF_A são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

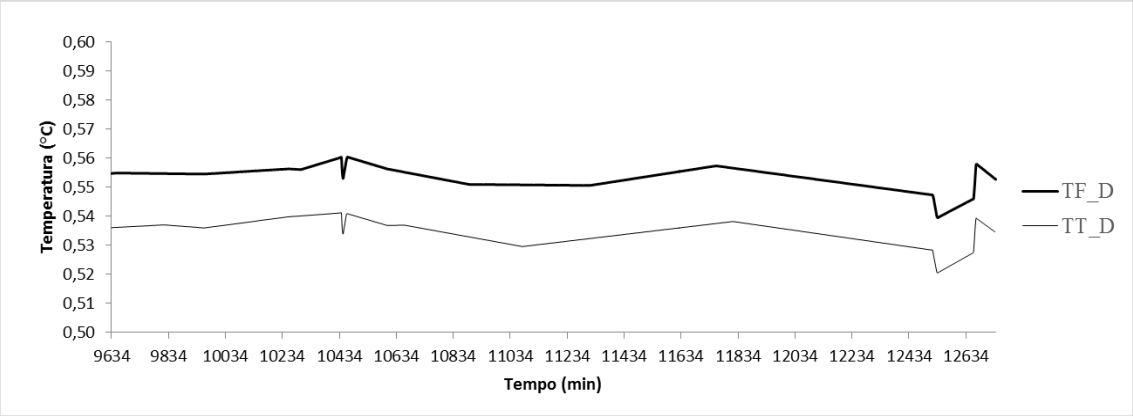


(a)

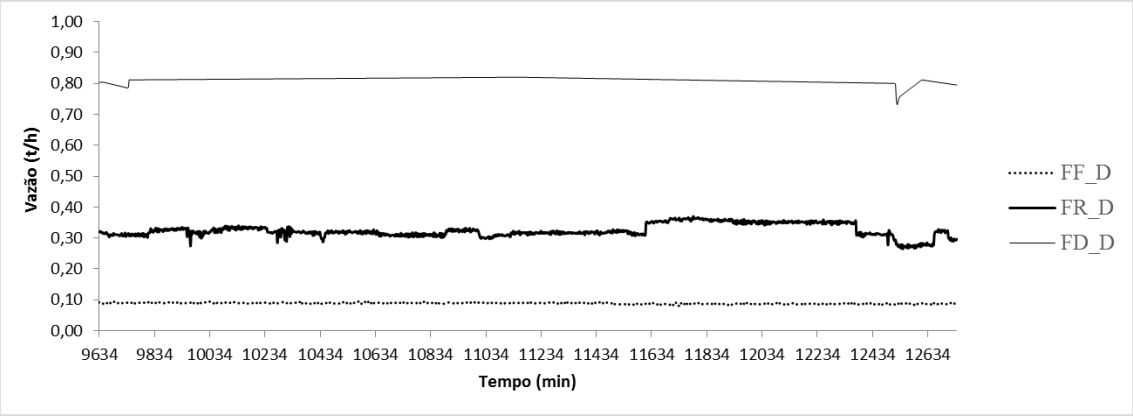


(b)

Figura 4 - 6 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna D para resina 03, onde TF_D e TT_D são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_D, FR_D e FF_D são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

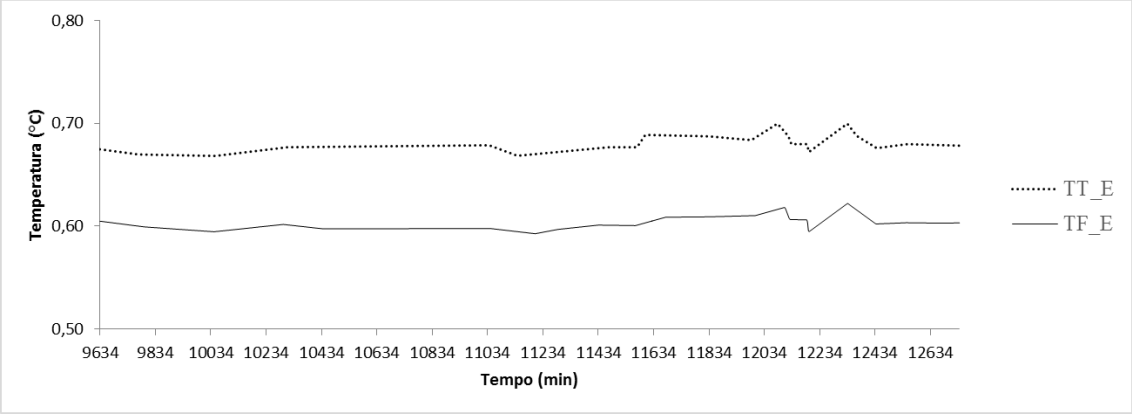


(a)

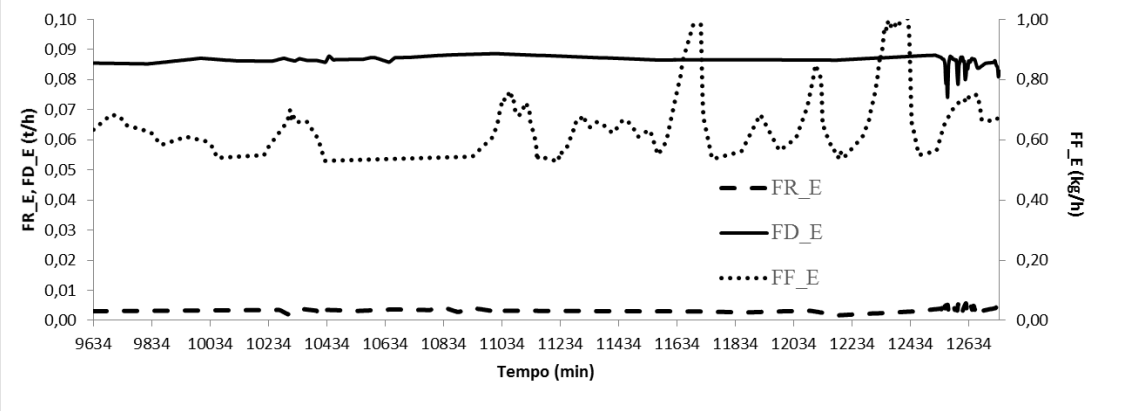


(b)

Figura 4 - 7 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna E para resina 03, onde TF_E e TT_E são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_E, FR_E e FF_E são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.



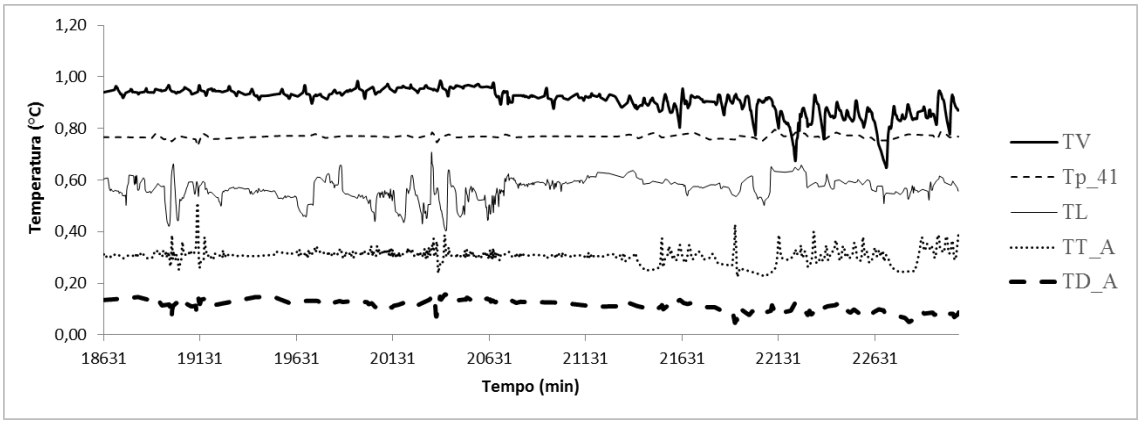
(a)



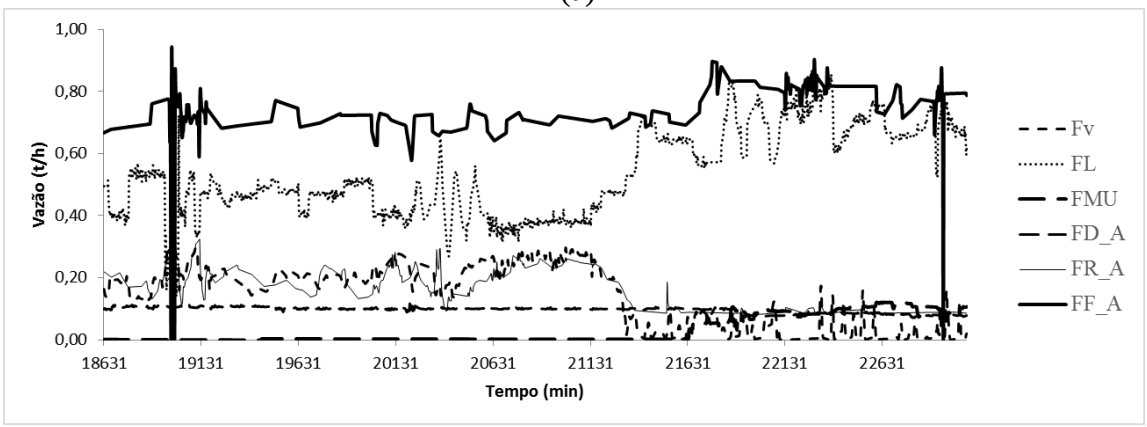
(b)

Por fim, para a resina 04 esses perfis são representados pela Figura 4 - 8, Figura 4 - 9 e Figura 4 - 10. Essas mostram que os dados tiveram bastante ruído. Do meio para o final da campanha observa-se um aumento da vazão da corrente de carga líquida (FL), com consequente redução da carga de vapor (FV). Isso provoca a redução da vazão no topo, diminuindo a corrente de refluxo (FR_A). Os perfis de temperatura das colunas A e D não foram muito influenciados por essas flutuações na carga. Contudo, os perfis de temperatura da coluna E indicam a influência da flutuação da carga.

Figura 4 - 8 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna A para resina 04, onde TV e TL são as temperaturas das correntes de alimentação vapor e líquido, respectivamente, Tp_41 é a temperatura do prato 41, o de fundo, TT_A e TD_A são as temperaturas de topo e destilado, FV, FL e FMU são as vazões de alimentação vapor, líquida e de make-up de buteno, respectivamente, FD_A, FR_A e FF_A são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

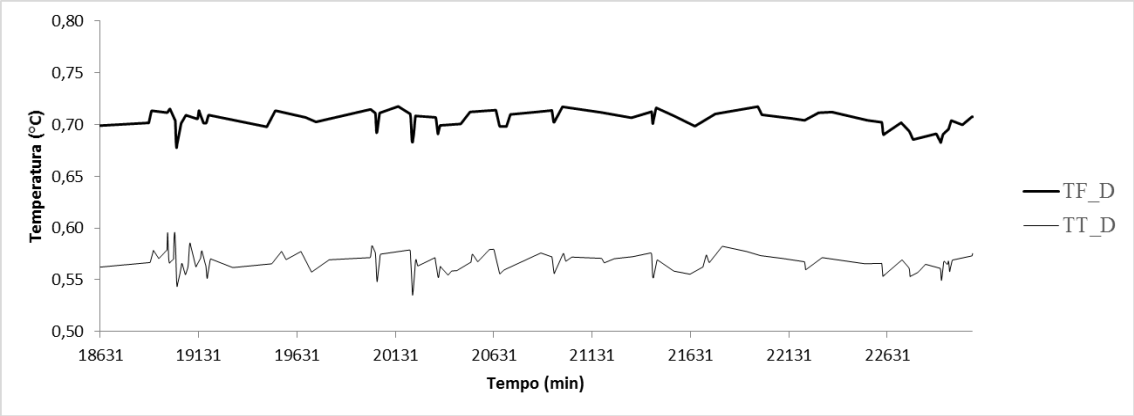


(a)

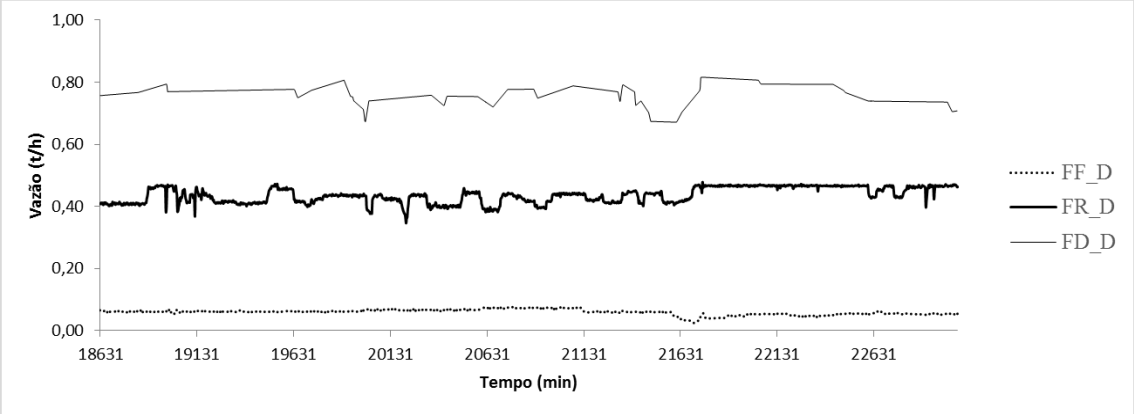


(b)

Figura 4 - 9 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna D para resina 04, onde TF_D e TT_D são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_D, FR_D e FF_D são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.

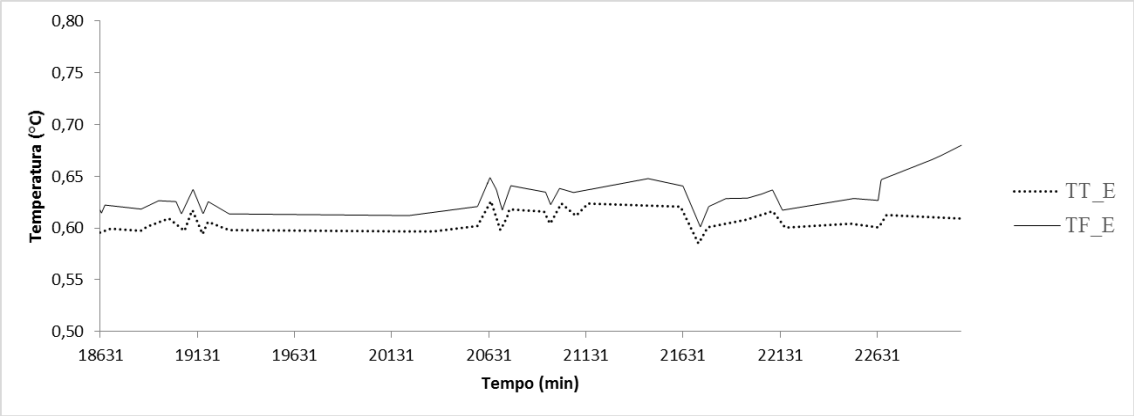


(a)

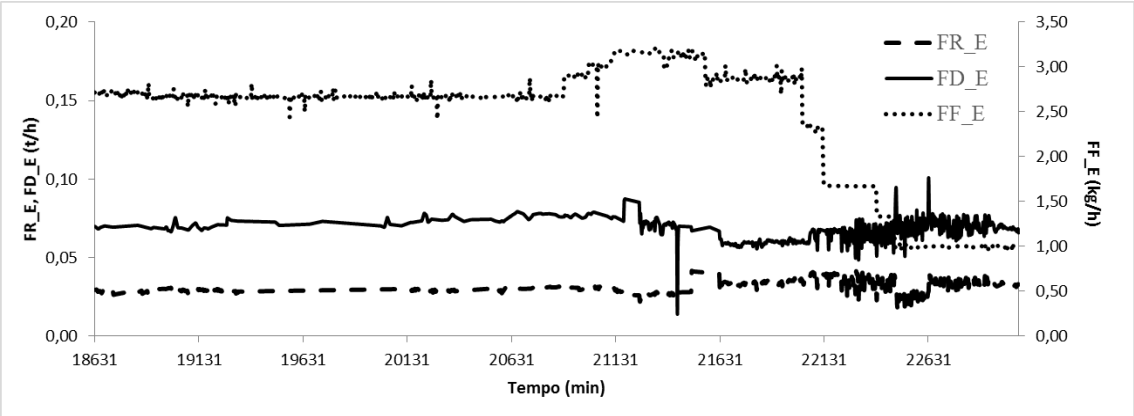


(b)

Figura 4 - 10 Perfil de Temperatura (a) e Vazão (b) para as Correntes da Alimentação, Destilado, Refluxo e Fundo da Coluna E para resina 04, onde TF_E e TT_E são as temperaturas das correntes de fundo e destilado, respectivamente, FD_E, FR_E e FF_E são as vazões de destilado, refluxo e fundo, respectivamente.



(a)



(b)

As correntes do sistema de recuperação não possuem analisadores em linha, os quais permitiriam conhecer a composição das mesmas. A empresa não disponibilizou amostras de análises em laboratório. Assim, as composições das correntes de alimentação da coluna A para a resina 01 foram obtidas do balanço material da planta realizado na década de 90 pela empresa Dupont, conforme apresenta a Tabela 4 - 1 (AGUIAR, 2012). Ressalta-se que o somatório das frações não é igual a 1 devido à normalizaão dos dados e que o mesmo será observado na Tabela 4 - 2. Esse balanço, realizado para cada uma das famílias de resinas, fornece uma boa estimativa das composições, considerando:

1. As correntes não possuem água, carbonilas ou cetonas (valores insignificantes encontrados no balanço material para o caso em questão, e, portanto, desprezados);
2. As correntes possuem apenas eteno, ciclohexano, 1-buteno, oligômeros e 2-buteno;
3. O 2-buteno é uma mistura contendo 50% em massa de cis-2-buteno e 50% de trans-2-buteno, para facilitar cálculos;
4. Os oligômeros são modelados como n-C18, por possuir propriedades similares a esta classe de compostos.

Tabela 4 - 1 Frações mássicas das correntes de alimentação da coluna A, resina 01

Componentes	**Alimentação de Líquido**	**Alimentação de Vapor**	**Alimentação de make-up buteno**
Etileno	0,000	0,030	0,000
Ciclohexano	0,980	0,810	0,000
n-C18	0,000	0,000	0,000
1-Buteno	0,007	0,200	0,100
cis-2-buteno	0,001	0,010	0,030
trans-2-buteno	0,001	0,010	0,030

As resinas 02, 03 e 04 correspondem a um cenário mais atual da planta. A equipe da engenharia de processos forneceu dados mais atuais de composição para cada grupo de resina referente a cada família, como mostra a Tabela 4 - 2. Apesar de a alimentação da coluna ser composta por duas correntes, uma de vapor e outra de líquido, geradas por um vaso de *flash* a montante, os engenheiros da planta sugeriram considear a mesma média para as alimentações de líquido e vapor. A modelagem de um vaso de *flash* alimentado pelas composições fornecidas na Tabela 4 – 2 não forneceu dados coerentes para a operação da coluna. A corrente de make-up de buteno possui a mesma composição mássica para qualquer resina da família de buteno, logo foi mantida para todos os cenários investigados (PONTES; QUITO; EMBIRUÇU, 2014).

Tabela 4 - 2 Frações mássicas das correntes de alimentação da coluna A, resinas 02, 03 e 04, cenário 2014.

Componentes	**Alimentação de Líquido e Vapor**	
	Resina 02 / Resina 03	Resina 04
Etileno	0,035	0,035
Ciclohexano	0,974	0,974
n-C18	0,003	0,003
1-Buteno	0,238	0,238
cis-2-buteno	0,006	0,006
trans-2-buteno	0,006	0,006

Algumas variáveis de processo possuem restrições por diferentes razões, seja por considerações de segurança, restrições do equipamento, considerações econômicas ou por questões de convergência do modelo. Conforme mencionado na descrição do processo, existem restrições operacionais, resumidas na Tabela 4 - 3, que precisam ser satisfeitas a fim de respeitar as especificações do produto desejado. Essas restrições, contudo, foram fornecidas pelo grupo de engenheiros de processo com base na experiência dos mesmos, não tendo assim nenhum documento com valores medidos por instrumentos.

Logo, estas variáveis não foram em momento nenhum consideradas como especificações do modelo, apenas como norteadores para avaliação dos resultados obtidos. O destilado da coluna A requer um teor cerca de 10% em massa de ciclohexano restringindo a perda, porém garantindo o nível da coluna B (Figura 3-2) e, ainda, todo o eteno e buteno alimentado na coluna A sai pelo destilado, admitindo apenas um máximo de 240 ppm de buteno na corrente de fundo, assegurando a máxima recuperação do solvente. Já nas correntes de topo da coluna D e E, o produto é ciclohexano com pequena presença impurezas, que estão sendo desprezadas no modelo como já foi mencionado. Na corrente de fundo da coluna E, onde a cera é concentrada, um percentual mínimo de solvente garante a fluidez dessa corrente.

Tabela 4 - 3 Restrições das Correntes de Saída do Trem de Destilação.

Corrente	Componentes	Restrição (Vazão Mássica)
FD_A	Ciclohexano	em torno de 10%
FF_A	Eteno	0%
	Buteno	máximo de 240 ppm
FD_D	Ciclohexano	100%
FD_E	Ciclohexano	100%
FF_E	Ciclohexano	mínimo de 10%

4.3 Pré-tratamento dos Dados

Em geral, a redução da variação gerada por ruídos aleatórios em medidas de variáveis de processo é classificada como filtragem ou suavização (dependendo do horizonte temporal) mas, quando as estimativas devem satisfazer as restrições físicas, esta tarefa passa a se chamar reconciliação de dados (DEVANATHAN, S., ROLLINS, D. K, VARDEMAN, 2000).

Partindo para o caso em estudo, considerar que o processo está em estado estacionário equivale a dizer que a média das variáveis ao longo do tempo, assim como a sua variância são constantes. Assim, primeiramente os dados referentes a cada variável para cada uma das três resinas foram plotados e através desses gráficos foi possível identificar patamares. O patamar mais evidente comum a todas as variáveis daquela resina foi admitido como estado estacionário. Para a resina 02 o intervalo foi do minuto 7675 ao 7906, totalizando quase 4 horas de operação, para a resina 03 o intervalo foi do minuto 10501 ao 10882, totalizando um pouco mais de 3 horas de operação e, para a resina 04, o intervalo foi do minuto 19441 ao 19627, totalizando 3 horas de operação.

Após a identificação do estado estacionário, componentes com sinais de alta frequência foram admitidos como ruídos e retirados através de um sistema de filtragem simples, ou seja, aqueles pontos que visualmente no gráfico apareciam distantes do patamar caracterizado como estado estacionário foram excluídos, e então os dados espúrios foram retirados através do método dos quartis explicado por Himmelblau (1988).

Após esse tratamento dos dados, foi possível obter a média das variáveis para cada intervalo mencionado, e a partir desta média reconciliar os dados para serem empregados na simulação.

4.3.1 Incerteza dos Instrumentos

Os instrumentos medidores de vazão são todos do tipo placa de orifício (MAGALHÃES, 2010). Tipicamente, a incerteza devido somente à placa de orifício é de 0,6% a 1,0% da vazão máxima medida. Quando se consideram a instalação, tomadas de pressão e condições ambientais, a incerteza do sistema varia tipicamente de 2% a 5% da vazão máxima medida, o que torna necessária uma reconciliação dos dados com base nas informações de cada instrumento e dos desvios entre as diferentes medidas (AGUIAR, 2012).

Os instrumentos medidores de temperatura são do tipo termopar, os quais também apresentam incerteza associada. As medidas de temperatura, entretanto, não foram reconciliadas, assim como as de pressão, visto que isso requer solução dos balanços de energia e momento, que constitui o próprio modelo que está sendo proposto. Além disso, as medidas de temperaturas ao longo das colunas não são confiáveis, apenas o comportamento qualitativo do perfil e as medidas de topo e fundo são confiáveis (PONTES; QUITO; EMBIRUÇU, 2014).

A Tabela 4 - 4 apresenta o fundo de escala de cada medidor de vazão, já a Tabela 4 - 5 apresenta a porcentagem desse fundo de escala referente à incerteza dos elementos envolvidos na medição, como instrumento, SDCD e transmissor para os medidores da coluna A (AGUIAR, 2012).
Contudo, como o restante das incertezas das demais colunas não foram fornecidas, essas foram assumidas como sendo igual a maior incerteza apresentada entre aquelas do sistema A.

Tabela 4 - 4 Fundo de escala dos instrumentos medidores de vazão mássica.

TAG do Instrumento	Tipo de Instrumento	Fundo de Escala (t/h)
FV	Placa de orifício	50,00
FL	Placa de orifício	130,00
FMU	Placa de orifício	18,00
FD_A	Placa de orifício	18,00
FF_A	Placa de orifício	150,00

Tabela 4 - 5 Incertezas associadas aos instrumentos, transmissores e SDCD.

TAG do Instrumento	**Incerteza do Instrumento (2% do Fundo de Escala)**	**Incerteza SDCD (0,1% do Fundo de Escala)**	**Incerteza Transmissor de Pressão Diferencial (0,25% do Fundo de Escala)**
	u_1	u_2	u_3
FV	1,00	0,05	0,13
FL	2,60	0,13	0,33
FMU	0,36	0,02	0,05
FD_A	0,36	0,02	0,05
FF_A	3,00	0,15	0,38

Então a incerteza inerente a cada medidor de vazão denominada avaliação do tipo B da incerteza (u_b) pode ser calculada a partir de (INMETRO, 2008):

$$u_b = \sqrt{{u_1}^2 + {u_2}^2 + {u_3}^2} \qquad \text{Equação 4-1}$$

Ainda há outro tipo de incerteza, aquela referente às diferentes medições, ou seja, diferentes valores que o mesmo instrumento apresenta para uma mesma variável ao longo do tempo. Essa incerteza dada pelo desvio padrão da coleta de dados é denominada avaliação do tipo A da incerteza (u_a) e está relacionada na Tabela 4 - 6, junto com a incerteza combinada (u_c), que é a incerteza resultante, dada por (INMETRO, 2008):

$$u_c = \sqrt{{u_a}^2 + {u_b}^2} \qquad \text{Equação 4-2}$$

A incerteza combinada será enfim considerada na reconciliação de dados a fim de encontrar valores confiáveis que satisfaçam o balanço de massa.

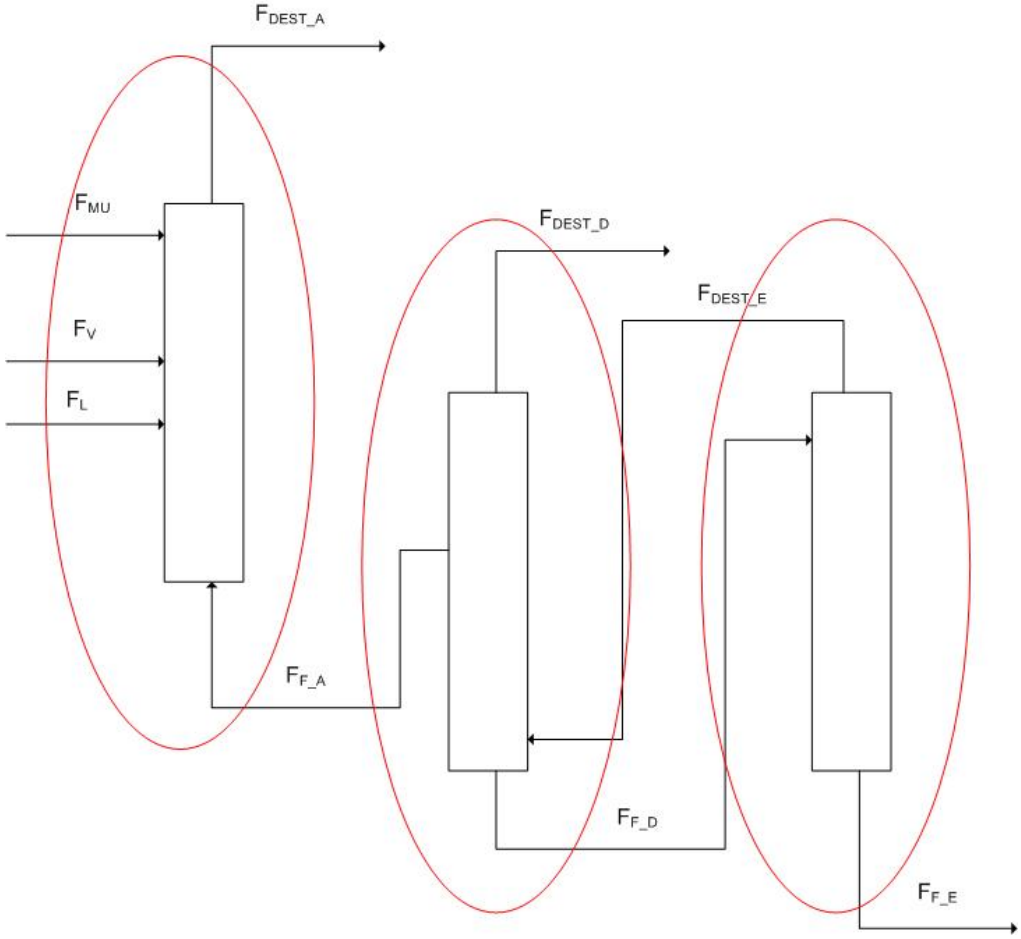
Tabela 4 - 6 Incertezas Tipo A, Tipo B e Combinada.

	Incerteza Tipo A			**Incerteza Tipo B**	**Incerteza Combinada** (u_c)		
Resinas /Correntes	R02	R03	R04	-	R02	R03	R04
FMU	1,08	0,24	0,01	0,36	1,48	1,04	1,01
FV	1,40	1,52	3,66	1,01	2,97	3,03	4,50
FL	1,29	0,88	2,23	2,62	1,34	0,95	2,26
FD_A	0,57	0,25	0,59	0,36	0,68	0,44	0,69
FF_A	0,89	1,11	3,98	3,03	3,16	3,23	5,00
FD_D	0,02	0,02	0,09	3,03	3,03	3,03	3,03
FF_D	0,18	0,23	0,16	3,03	3,04	3,04	3,03
FD_E	1,20	0,03	0,14	3,03	3,26	3,03	3,03
FF_E	0,26	0,10	4,62	3,03	3,04	3,03	5,52

4.3.2 Reconciliação de Dados para o Trem de Destilação

A Figura 4 - 11 esquematiza o trem de destilação indicando as vazões a serem reconciliadas e os três nodos do circuito destacados em vermelho, os quais expressam as restrições do sistema.

Figura 4 - 11 Nós do Trem de Destilação



Assim, considerando a reconciliação de dados para os valores de vazão do estudo de caso deste trabalho, a apresentação do método admite nove variáveis, dadas pelo vetor $\boldsymbol{y}$, sendo o vetor das estimativas $\widehat{\boldsymbol{x}}$, dado por:

$$\boldsymbol{y} = [FMU\ FV\ FL\ FF_A\ \ FD_A\ \ FF_D\ \ FD_D\ \ FF_E\ \ FD_E\ ] \qquad \text{Equação 4-3}$$

$$\widehat{\boldsymbol{x}} = \left[\widehat{FMU}\ \widehat{FV}\ \widehat{FL}\ \widehat{FF_A}\ \widehat{FD_A}\ \widehat{FF_D}\ \widehat{FD_D}\ \widehat{FF_E}\ \widehat{FD_E}\right] \qquad \text{Equação 4-4}$$

As equações que relacionam cada nodo do circuito (Figura A - 6), ou seja, as restrições do problema $h_i(\widehat{\boldsymbol{x}})$, são dadas por:

$$\widehat{\mathrm{FMU}} + \widehat{\mathrm{FL}} + \widehat{\mathrm{FV}} - \widehat{\mathrm{FF_A}} - \widehat{\mathrm{FD_A}} = 0 \qquad \text{Equação 4-5}$$

$$\widehat{\mathrm{FF_A}} - \widehat{\mathrm{FF_D}} - \widehat{\mathrm{FD_D}} + \widehat{\mathrm{FD_E}} = 0 \qquad \text{Equação 4-6}$$

$$\widehat{\mathrm{FF_D}} - \widehat{\mathrm{FF_E}} - \widehat{\mathrm{FD_E}} = 0 \qquad \text{Equação 4-7}$$

Pode-se organizar os coeficientes das equações de restrição em uma matriz A, como pode ser visto abaixo:

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \qquad \text{Equação 4-8}$$

O vetor de incertezas, p_i, é dado pelos valores das incertezas combinas u_c referentes a cada uma das nove medidas, conforme a equação abaixo:

$$p_i = [u_{c1}\ u_{c2}\ u_{c3}\ u_{c4}\ u_{c5}\ u_{c6}\ u_{c7}\ u_{c8}\ u_{c9}] \qquad \text{Equação 4-9}$$

Os desvios absolutos de uma medida y_i, a_i, podem ser calculados como:

$$a_{i_} = y_i * p_i \qquad \text{Equação 4-10}$$

A equação auxiliar (Equação 4-10) aplicada ao problema aqui apresentado pode ser descrita como:

$$L(\hat{\mathbf{x}}, \lambda_i) = \sum_{1}^{9} \frac{1}{a^2}(y_i - \hat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{\iota}})^2 + \sum_{1}^{3} \lambda_i h_i(\hat{\boldsymbol{x}}) \qquad \text{Equação 4-11}$$

De acordo com a Equação 4-20 é possível obter as derivadas parciais referentes a cada variável $\hat{\boldsymbol{x}}$, totalizando 9 equações. Essas, em conjunto com as 3 equações provenientes das derivadas parciais para os multiplicadores de lagrange, que são as próprias equações de restrição, compõem um sistema de 12 equações e 12 incógnitas, logo com solução possível. Por exemplo, a equação a seguir é referente à derivada da primeira variável:

$$\frac{\partial L}{\partial \widehat{FMU}} = \frac{-2}{{a_1}^2}\left(FMU - \widehat{FMU}\right) + \lambda_1 \qquad \text{Equação 4-12}$$

Colocando as 12 equações em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 2/a_1^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2/a_2^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2/a_3^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2/a_4^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2/a_5^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2/a_6^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2/a_7^2 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2/a_8^2 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2/a_9^2 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \widehat{FMU} \\ \widehat{FV} \\ \widehat{FL} \\ \widehat{FF_A} \\ \widehat{FD_A} \\ \widehat{FF_D} \\ \widehat{FD_D} \\ \widehat{FF_E} \\ \widehat{FD_E} \\ \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2FMU/a_1^2 \\ 2FV/a_2^2 \\ 2FL/a_3^2 \\ 2FF_A/a_4^2 \\ 2FD_A/a_5^2 \\ 2FF_D/a_6^2 \\ 2FD_D/a_7^2 \\ 2FF_E/a_8^2 \\ 2FD_E/a_9^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{Equação 4-13}$$

As vazões reconciliadas podem ser portanto calculadas por:

$$\hat{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{P} \qquad \text{Equação 4-14}$$

onde W é a matriz de ponderação e P é a matriz de pesos.

O desenvolvimento desses cálculos foi implementado no Matlab e, uma vez que, o mesmo procedimento é seguido para a reconciliação de dados das três resinas, mudando apenas os dados de entrada e as incertezas, a Figura 4 - 12 apresenta o código desse cálculo referente a resina 02.

Figura 4 - 12 Código com Cálculo da Reconciliação de Dados do Trem de Destilação

```
% reconcilia.m

Nodos = 3;
Medidas = 9;
% Coeficientes das equações de restrição: dimensão: Nodos x Medidas
B = [ 1 1 1 -1 -1 0 0 0 0;

0 0 0 0 1 -1 -1 1 0;

0 0 0 0 0 0  1 -1 -1];

% [ FMU FV FL FF_A FD_A FF_D FD_D FF_E FD_E] ; % Medidas

y =[ 0.57 30.703 56.293 15.891 81.508 90.044 12.079 12.489 0.082];

p=[ 1.48 2.97 1.34 0.68 3.16 3.03 3.4 3.26 3.04]; % Incertezas

a=y.*p; % desvios absolutas

mpeso = 2*[y./(a.*a) zeros(1, Nodos)]'; %Matriz P

Diag1 = 2*inv(diag(a)^2); % Matriz MxM

%Reconciliação e análise de qualidade de dados
% Forma matriz de pesos

Peso= [Diag1 A'; A zeros(Nodos)];

InvPeso = inv(Peso);

% Calcula medidas reconciliadas, multiplicadores de Lagrange

Result = InvPeso * mpeso;

% Medidas reconciliadas

mrec=[Result(1) Result(2) Result(3) Result(4) Result(5) Result(6)
Result(7) Result(8) Result(9)]

lambda1 = Result(10)
lambda2 = Result(11)
lambda3 = Result(12)

%Correcao = m - mrec

n =  Result(1)+ Result(2)+ Result(3)-Result(4)-Result(6)-Result(9)
```

Após a convergência dos algoritmos, os dados reconciliados resultantes foram comparados com os seus valores médios medidos, e os desvios são apresentados na Tabela 4 - 7. Dentre os desvios das correntes de alimentação, a corrente de vapor obteve maior desvio em todos os três casos. Isso se justifica tanto devido à alta incerteza do instrumento de medição dessa vazão quanto pelo desvio padrão desse conjunto de dados, o que pode ser visto na Tabela 4 - 6, pela incerteza do tipo A.

Além disso, em geral, os desvios se mantiveram baixos, chegando a um desvio relativo máximo de 17%, o qual é aceitável, uma vez que se trata de um sistema que apresenta instrumentos antigos que trabalham em diferentes intervalos de valores por causa da produção de diferentes resinas.

Tabela 4 - 7 Desvios Relativos entre Valor Médio e Valor Reconciliado.

	Desvios (%)		
Correntes/ Resinas	R02	R03	R04
FMU	0,1	0,1	0,4
FV	7,6	1,9	12,2
FL	2,9	0,8	7,7
FD_A	0,2	0,0	0,1
FF_A	5,9	4,4	10,9
FD_D	16,1	6,4	17,1
FF_D	2,1	1,4	8,4
FD_E	2,0	1,3	9,7
FF_E	0,3	0,0	1,6

4.4 Conclusão

Neste capítulo foi realizada uma ampla análise dos dados, a qual permitiu a organização de todas as informações coletadas, sejam elas oriundas de medições ou considerações, uma vez que nem todas as variáveis do processo são medidas.

O grande volume de dados de processo traz consigo interferências que atrapalham o conhecimento do valor real. Assim, o pré-tratamento de dados aplicado neste trabalho, baseado na filtragem desses ruídos, evita ao máximo a perda de informações sobre o sistema, garantindo, assim, a diversidade estrutural do dado original. O critério mais importante dessa etapa foi a caracterização do estado estacionário de cada condição operacional. Logo, a filtragem de erros grosseiros associado ao método dos quartis para

a eliminação de dados espúrios permitiu um perfil muito mais uniforme para cada variável.

Além disso, para objetivos mais amplos como modelagem e simulação, após a sistematização de todo o conjunto de dados, foi necessário estabelecer uma conexão entre eles, permitindo lógica nos cálculos, ou seja, dados que respeitem as equações de balanços do processo. Uma reconciliação de dados foi a solução para esta questão, contudo, por motivo de complexidade dos cálculos e a possibilidade de uma fuga do objetivo principal deste trabalho, apenas o balanço de massa foi reconciliado.

Dessa maneira, considerando as incertezas dos instrumentos e das medidas, através do Método dos Multiplicadores de Lagrange foi possível fornecer valores fiéis para os dados de vazões. Além de respeitarem os balanços de massa, esses valores não apresentaram desvio relativo maior que 17% em relação as suas respectivas médias, indicando consistência na representação.

Por último, já que é praticamente impossível representar a realidade em todos os seus aspectos, a complexidade inerente a este processo demandou simplificações. Estas basearam-se em informações fornecidas pelos engenheiros da planta, em dados de projeto e na experiência, sustentando um raciocínio conclusivo diante do comportamento do processo.

Dessa maneira, todas essas informações, compiladas, tratadas e ainda, interpretadas em conjunto com todo o entendimento do processo exposto no Capítulo 3 embasou a implementação de um modelo representativo do processo proposto no Capitulo 5 e por fim, a otimização apresentada no Capítulo 6.

5 Modelagem e Validação

5.1 Introdução

A simulação computacional é uma ferramenta poderosa na resolução de problemas referentes à engenharia química. Ela permite predizer o comportamento de processos usando relações básicas específicas de cada equipamento, tais como balanços de massa, energia e equilíbrio termodinâmico (ASPENTECH, 2001). Desde a década de 60 esta tecnologia vem sendo utilizada e desenvolvida, todavia originalmente, devido a restrições computacionais, a simulação era utilizada somente com finalidades de projeto. Hoje, adicionalmente ao projeto, a simulação é aplicada ao treinamento de operadores, otimizações de processos, apoio a decisões, estudos de sensibilidade e, mais recentemente, no apoio ao controle avançado de processos (ONDREY, 2005). Desta forma, este capítulo apresenta o modelo estacionário, desenvolvido no simulador comercial PRO/II® da empresa *Invensys*, representativo do trem de destilação apresentado no Capítulo 3.

Modelar torna-se valioso porque é uma abstração e ajuda a evitar experimentações e observações repetitivas. No desenvolvimento de um modelo, o usuário deve decidir quais fatores são relevantes e como o modelo deve ser complexo. O modelo matemático sugerido deve partir do levantamento das variáveis e dados empíricos do problema. A fim de implementar um modelo que represente de maneira consistente o comportamento do processo, é necessário obter dados representativos do mesmo. Esses dados foram obtidos do histórico da unidade, em uma condição de certa estabilidade operacional, e apresentados no Capítulo 4. Foram escolhidas para a validação e teste do modelo quatro resinas mais expressivas para a produção da planta.

O presente capítulo se inicia descrevendo a implementação do modelo na ferramenta computacional PRO/II. Em seguida é apresentada e discutida a validação do modelo para as quatro diferentes condições operacionais escolhidas.

5.2 Dados de Processo

Aguiar (2012) fez a modelagem estacionária da coluna A no Hysys, considerando apenas uma resina da família buteno, aqui denominada Resina 01. Dentre os dados coletados em 2014 foram selecionadas três resinas com maior impacto para a planta, conforme informação dos engenheiros de processo. As resinas são de injeção de baixa, rotomoldagem e injeção de alta, aqui representadas como Resina 02, Resina 03 e Resina 04, respectivamente. O Capítulo 4 detalha os dados de processo bem como a reconciliação dos dados. A Tabela 5 - 1 relaciona as variáveis de processo como temperatura, vazão e pressão das correntes de alimentação, topo e fundo do trem de destilação. Todas as medidas aqui apresentadas foram normalizadas por questões de confidencialidade.

Os dados estão apresentados para cada condição operacional, ou seja, para as quatro diferentes resinas, ressaltando-se que os dados da Resina 01 foram obtidos de Aguiar (2012) e os demais de condições de processo medidas em 2014. As composições das correntes de alimentação da coluna A para a Resina 01 foram obtidas do balanço material da planta realizado na década de 90 pela empresa Dupont (MAGALHÃES, 2010) e estão descritas no Capítulo 4. Já as composições de alimentação da coluna A para as demais resinas foram obtidas a partir de informações de engenheiros de processos. Como detalha o Capítulo 4, apesar de se ter uma corrente de alimentação líquida e outra vapor, a empresa não forneceu as composições de cada corrente, sugerindo que se utilizasse uma média. Esta incerteza na composição de alimentação deve se refletir nos desvios do modelo, conforme será discutido na seção seguinte.

O Capítulo 2 detalhou o sistema de equações, composto pelas equações MESH (*Material Equilibrium Summ and Heat* – Material, Equilíbrio, Soma e Calor), que descrevem uma coluna de destilação. Discutiu-se então sobre os graus de liberdade, concluindo-se que uma coluna com condensador e refervedor necessita ter duas variáveis especificadas no modelo, além das condições de alimentação (temperatura, vazão e composição) e perfil de pressão. A escolha dessas especificações baseou-se nas variáveis controladas das malhas de controle de cada coluna, as quais foram detalhadas no Capítulo 3.

A primeira especificação para a coluna A foi a carga térmica do condensador, através da definição das temperaturas de entrada e saída do condensador, já que este equipamento foi desacoplado da coluna para facilitar a convergência. A resina 01 foi simulada no Hysys, tendo o condensador acoplado à coluna, motivo pelo qual a temperatura de saída do condensador não está explicitada na Tabela 5 - 1. A segunda especificação foi a vazão da corrente de destilado ou a razão de refluxo, a depender da convergência do simulador. Para a coluna D especificou-se a vazão da corrente de fundo e a razão de refluxo externa, ou seja, a razão entre a corrente de refluxo e a alimentação da coluna. Para a coluna E especificou-se a temperatura de fundo e a vazão da corrente de refluxo. Essas variáveis estão destacadas em vermelho na Tabela 5 - 1, tendo sido especificadas em uma ferramenta do PRO/II que se baseia na variação de uma variável para atingir aquela especificada. Assim, mesmo especificadas, o resultado de saída ainda possui um pequeno desvio comparado com o valor pré-determinado, como mostra a Tabela 5 - 3.

As condições de entrada de cada corrente (temperatura, vazão e composição), também especificadas na simulação, estão destacadas em azul na Tabela 5 - 1. As demais variáveis, em verde, correspondem às saídas, ressaltando-se que os valores de vazão apresentados já são valores reconciliados, conforme descrito no Capítulo 4. As medições dos termopares ao longo das colunas não são confiáveis, contudo é possível basear-se na tendência do comportamento (Capítulo 4).

Tabela 5 - 1 Dados de Processo.

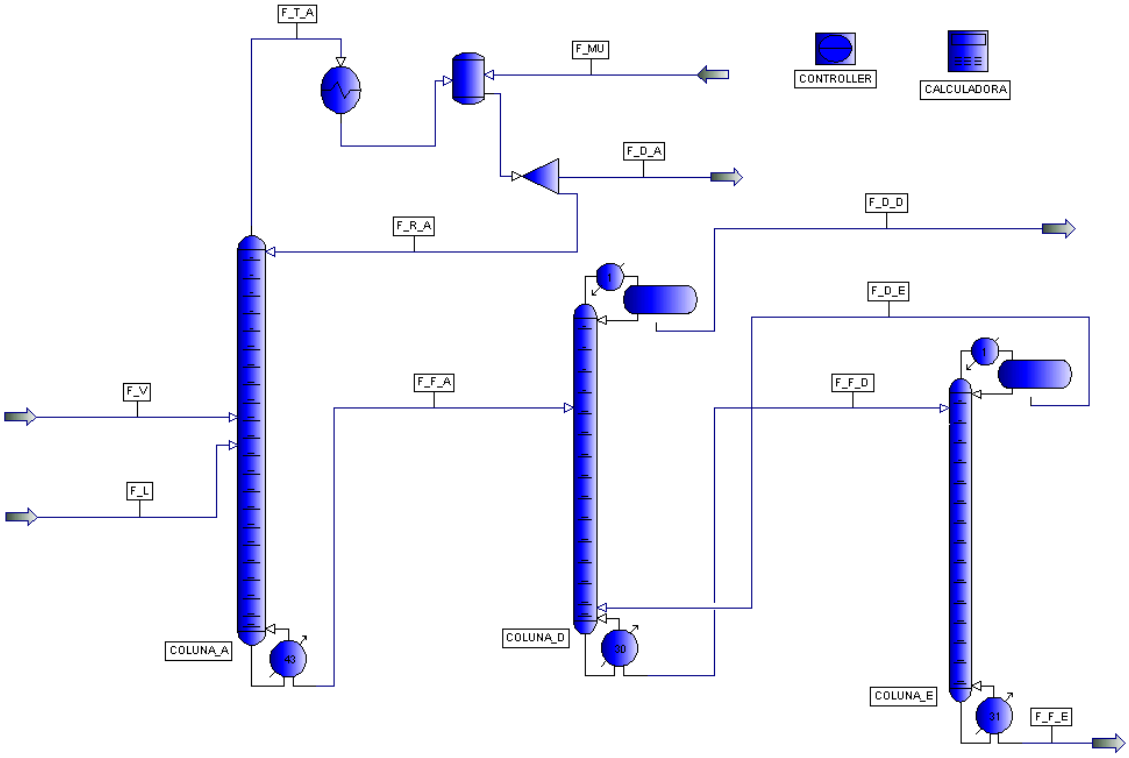
Descrição	Variável	R01	R02	R03	R04
Coluna A					
Vazão da corrente de make-up	FMU	0,007	0,004	0,006	0,093
Vazão da corrente de líquido (ton/h)	FL	0,520	0,386	0,648	0,798
Vazão da corrente de vapor (ton/h)	FV	0,208	0,220	0,155	0,126
Temperatura da corrente de make-	TMU	0,020	0,031	0,031	0,031
Temperatura da corrente de líquido	TL	0,580	0,593	0,622	0,639
Temperatura da corrente de vapor	TV	0,615	0,843	0,899	0,900
Pressão no topo (kgf/cm²)	PT_A	0,407	0,426	0,420	0,418
Pressão no fundo (kgf/cm²)	PF_A	0,419	0,436	0,430	0,424
Temperatura no topo (◦C)	TT_A	0,284	0,312	0,301	0,302
Temperatura no fundo (◦C)	TF_A	0,728	0,736	0,726	0,730
Temperatura da saída do condensador (◦C)	TSC_A	-	0,118	0,078	0,080
Vazão da corrente de fundo (ton/h)	FF_A	0,634	0,511	0,765	0,913
Vazão da corrente de destilado	FD_A	0,101	0,106	0,102	0,103
Razão de Refluxo	RR_A	2,960	3,380	2,90	2,04
Coluna D					
Temperatura do topo (◦C)	TT_D	-	0,500	0,537	0,538
Temperatura no fundo (◦C)	TF_D	-	0,517	0,555	0,561
Vazão da corrente de fundo (ton/h)	FF_D	-	0,082	0,089	0,081
Vazão da corrente de destilado	FD_D	-	0,504	0,764	0,913
Pressão no topo (kgf/cm²)	PT_A	-	0,153	0,182	0,186
Pressão no fundo (kgf/cm²g	PF_A	-	0,163	0,186	0,187
Razão de Refluxo Externa	RR_E	-	0,450	0,450	0,450
Coluna E					
Temperatura no fundo (◦C)	TF_E	-	0,581	0,597	0,594
Temperatura do topo (◦C)	TT_E	-	0,406	0,424	0,422
Vazão da corrente de fundo (ton/h)	FF_E	-	0,001	0,001	0,001
Vazão da corrente de destilado	FD_E	-	0,082	0,088	0,081
Pressão no topo (kgf/cm²)	PT_E	-	0,081	0,095	0,092
Pressão no fundo (kgf/cm²)	PF_E	-	0,091	0,105	0,102
Vazão da corrente de refluxo (ton/h)	FR_E	-	0,670	0,510	0,480

5.3 Implementação do Modelo

O trem de destilação foi modelado no simulador de processos estacionário PRO/II, *software* desenvolvido pela empresa *Invensys*. O PRO/II é uma ferramenta concebida

para desempenhar rigorosos cálculos de balanços de massa e energia para uma ampla gama de processos químicos (INVENSYS, [s.d.]). A escolha do software deve-se à vasta aplicabilidade em estudos anteriores do mesmo com resultados satisfatórios, além da garantia da licença deste para a instituição executora deste trabalho. Além disso, esse *software* pode integrar-se aos outros produtos da mesma empresa, podendo ter seus modelos exportados ou importados por eles sem grandes dificuldades. O fluxograma do processo implementado no PRO/II está representado pela Figura 5 - 1. Para melhor convergência do modelo, foi necessário desacoplar o condensador da coluna A. Devido ao reciclo, inicialmente convergiu-se o modelo da coluna A para, em seguida, implementar os demais equipamentos.

Figura 5 - 1 Fluxograma do Processo em PRO/II



5.4 Validação do Modelo

Para aplicação do modelo, é necessário que o mesmo esteja validado, ou seja, que ele represente o processo real, satisfazendo assim os objetivos do estudo. O domínio de aplicação deste modelo é o conjunto de condições prescritas para as quais o modelo foi

testado, comparado com o sistema real e julgado apto para uso. Dessa maneira, a validação do modelo é realizada comparando-se o comportamento do modelo com o comportamento do sistema real quando ambos são submetidos às mesmas condições de entrada.

Conforme discutido no Capítulo 2, a eficiência do prato relaciona o número de estágios teóricos com o número de pratos reais. O PRO/II fornece a possibilidade de trabalhar com a eficiência de Murphree ou eficiência de vaporização. Entretanto, existem muitas definições diferentes de eficiência de pratos, sendo a de Murphree, de longe, a mais utilizada nos cálculos de processo de separação. A eficiência de estágios é geralmente considerada como 100% ($\eta = 1$) no caso de simulações nas quais seja utilizado o número real de estágios da coluna. Esse número é determinado pelo projetista a partir do número de estágios teóricos calculado e da estimativa da eficiência de cada prato fornecida pelo fabricante.

Observou-se, entretanto, que para 100% de eficiência em todos os estágios, os valores preditos de vazão e temperatura não eram coerentes com os valores reconciliados, em especial os dados de vazão. A fim de minimizar os desvios entre o modelo e os dados, estimou-se o parâmetro de eficiência por prato, considerado uniforme em toda a coluna. Aguiar (2012) ajustou η através de um procedimento tipo tentativa e erro. A utilização do PRO/II nesta dissertação permitiu uma metodologia mais sistemática através do pacote *controller*, que permite determinar η tal que o desvio total entre as temperaturas experimentais e as predições do modelo seja mínimo.

Ou seja, para cada temperatura de topo e fundo utilizada para a validação, que possuía um desvio acima do esperado, foi utilizado um *controller*, o qual a partir da variação do η alcançava um menor desvio entre a predição do modelo e valor experimental. A Tabela 5 - 2 mostra os valores de η obtidos para todas as colunas nas diferentes condições operacionais.

Tabela 5 - 2 Valores da Eficiência dos Pratos (η)

	R01	**R02**	**R03**	**R04**
Coluna A	0,90	0,65	0,75	0,70
Coluna D	-	0,90	0,99	0,80
Coluna E	-	0,80	0,80	0,81

Para a Resina 01, Aguiar (2012) disponibilizou dados apenas para a coluna A. Desta forma, para este conjunto de dados, pôde-se validar apenas esta coluna. A Figura 5 - 2 evidencia a aderência do perfil de temperatura do modelo em PRO/II com os dados de processo e com os resultados da simulação no software Hysys desenvolvida por Aguiar (2012). Pode-se perceber que a temperatura aumenta do condensador ao refervedor, como é de se esperar. De acordo com a Figura 5 - 3, o desvio relativo máximo em relação aos dados experimentais é de 7,7% no segundo prato e o desvio médio é de 2,2%. O alto desvio referente às temperaturas intermediárias pode ser explicado pela falta de confiabilidade nesses termopares, contudo a tendência do comportamento é respeitada. A medida de fundo, a qual possui maior confiança, teve baixo desvio, apresentado na Tabela 5 - 3.

Figura 5 - 2 Perfil de Temperatura da Coluna A – Resina 01

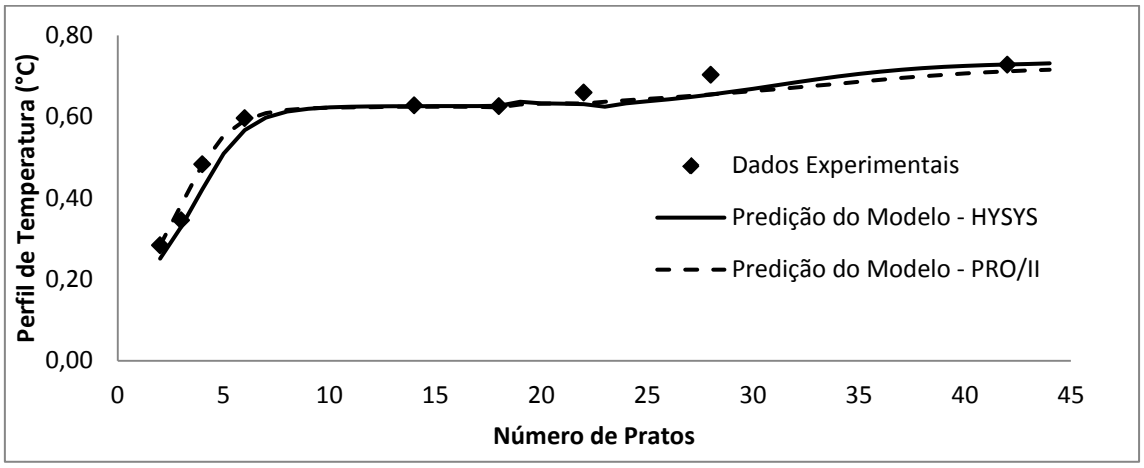


Figura 5 - 3 Desvios Coluna A - Resina 01.

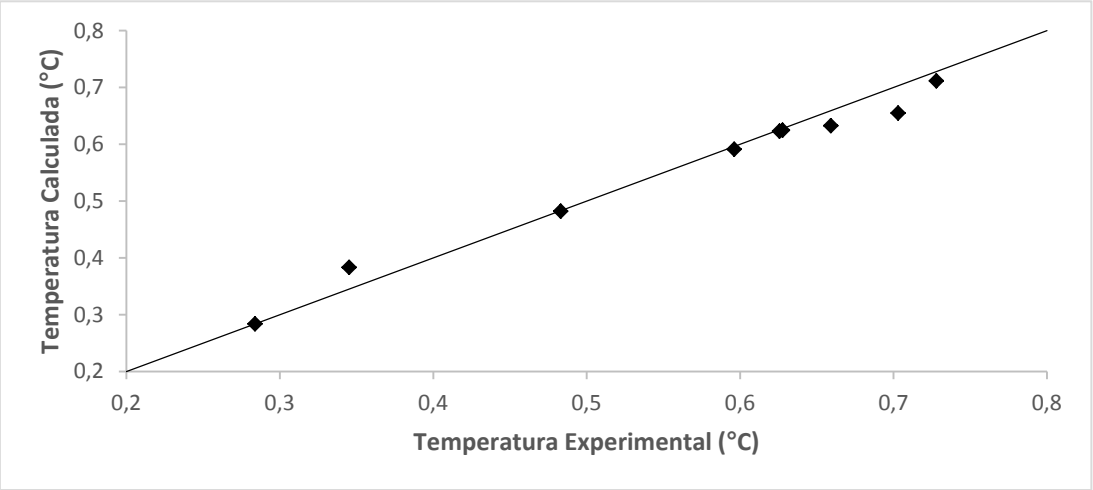


Tabela 5 - 3 Desvios Relativos entre Temperatura Experimental e Calculada

Temperaturas	Δ (%)			
	Resina 01	Resina 02	Resina 03	Resina 04
TT_A	0,022	0,025	0,017	1,204
TF_A	1,864	0,013	0,988	0,014
TT_D	-	0,120	0,078	0,469
TF_D	-	0,115	0,594	0,354
TT_E	-	0,078	0,596	0,097
TF_E	-	0,009	0,010	0,027

Quanto às vazões de saída, de acordo com a Tabela 5 - 4, o maior desvio foi de 0,53%, na corrente de destilado. Considerando as flutuações que ocorrem na planta e as incertezas dos medidores de temperatura (termopares), conclui-se que o modelo aqui desenvolvido consegue descrever satisfatoriamente o perfil de temperatura dessa coluna, consolidando, assim, a validação do modelo para a condição de operação da resina 01.

Tabela 5 - 4 Desvios Relativos entre Vazão Mássica Experimental e Calculada

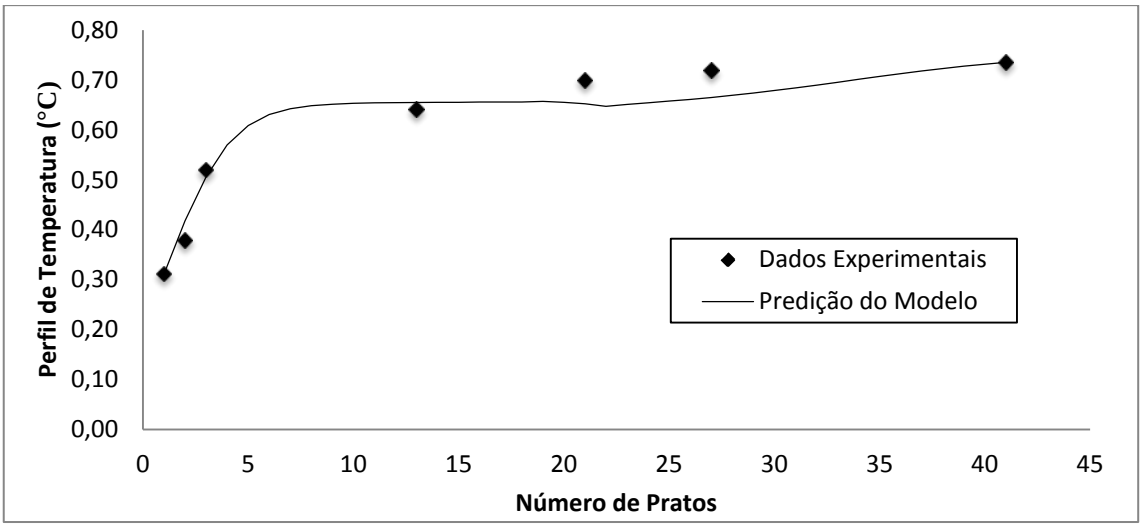
Corrente	Δ (%)			
	Resina 01	Resina 02	Resina 03	Resina 04
FD_A	0,530	1,438	0,001	0,021
FF_A	0,084	1,627	8,640	8,733
FD_D	-	0,455	8,840	8,539
FF_D	-	0,009	0,007	0,006
FD_E	-	0,793	1,689	2,119
FF_E	-	118,445	278,250	224,441

A Figura 5 - 2 também mostra o comportamento do perfil de temperatura da coluna A, distribuído em 9 termopares, para as demais resinas usadas na validação. Ao contrário do descritivo da empresa, o PRO/II realiza a contagem dos seus pratos de cima para baixo, considerando o condensador, que neste caso está acoplado, como o prato um, assim, as alimentações de vapor e líquido entram no simulador nos pratos 19 e 23, respectivamente. No topo da coluna a entrada da corrente de refluxo causa uma diminuição considerável na temperatura, contudo a alimentação de vapor e líquido equilibram a temperatura em torno de 0,62°C desde o prato 8 até próximo ao fundo da coluna, quando volta a aumentar por causa do vapor que retorna do refervedor.

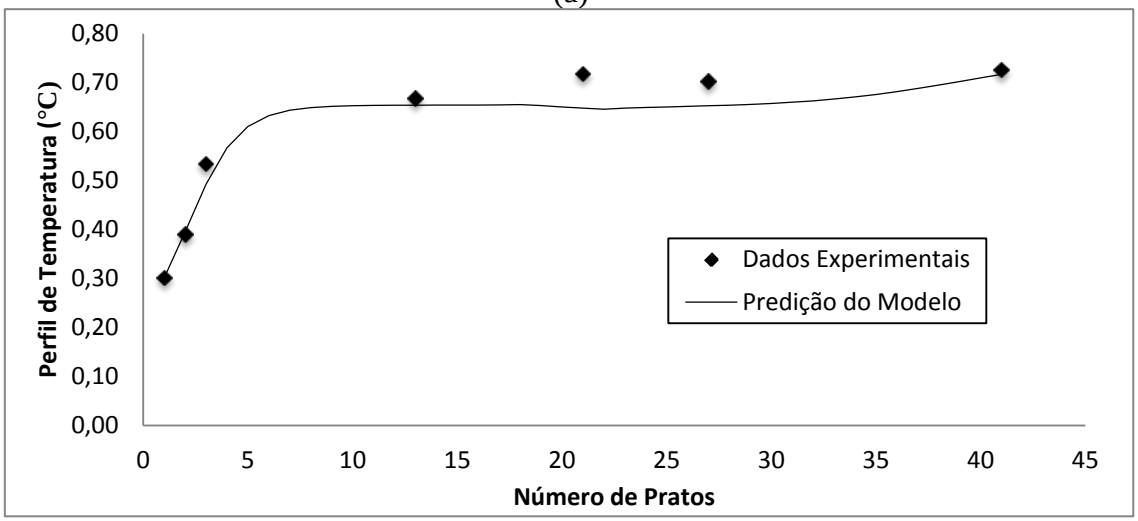
A Figura 5 - 4 apresenta o comportamento do perfil de temperatura para a coluna A para as resinas 02, 03 e 04, todos semelhantes ao perfil da Resina 01 apresentado na Figura 5 - 2, possuem os maiores desvios referem-se aos termopares localizados nos pratos 21 e 27. Os perfis das outras colunas nas diferentes condições operacionais também se assemelham entre si no que se refere à tendência, como pode ser visto na Figura 5 - 5 e Figura 5 - 6. É perceptível, contudo, que em todos os perfis os valores intermediários de temperatura possuam um desvio evidente. Como dito anteriormente, segundo informações baseadas nas experiências dos engenheiros da planta, as medições ao longo da coluna não são confiáveis, então o que está sendo aqui considerado para validação são as medidas de temperatura referentes ao topo e fundo das colunas e suas vazões de saída.

A Tabela 5 - 3 mostra os desvios relativos entre as temperaturas experimentais e calculadas, respectivamente. Dentre os desvios de temperatura, o maior foi de 1,86%, o que é considerado um valor aceitável e pode ser justificado pela falta da realização da reconciliação dos dados ou até mesmo pelas flutuações usuais da planta. Ressalta-se que o ajuste do parâmetro de eficiência dos pratos foi feito considerando os valores de temperatura, já que são eles que determinam a especificação das correntes de saída.

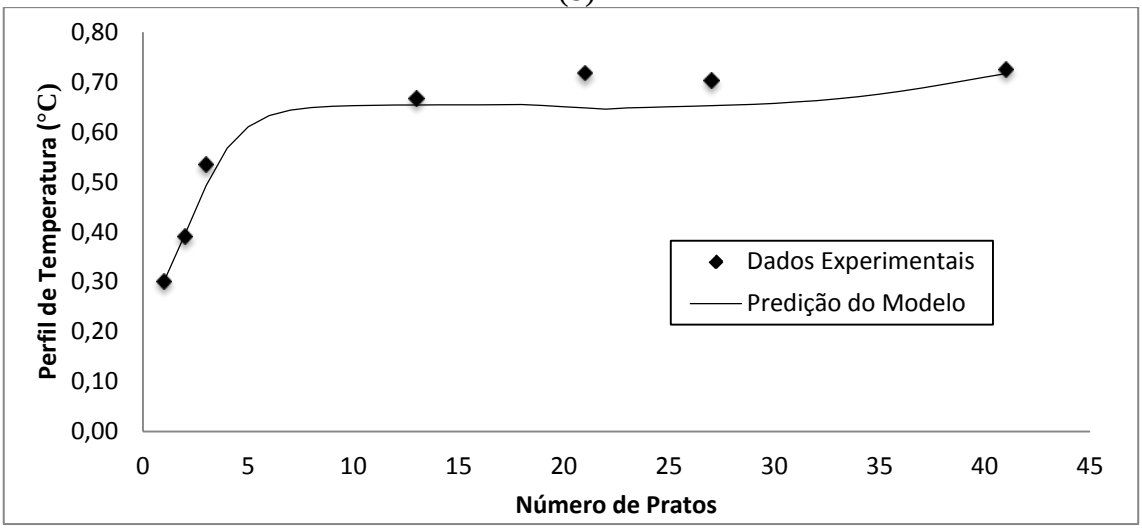
Figura 5 - 4 Perfil de Temperatura Coluna A: a) Resina 02; b) Resina 03; c) Resina 04



(a)

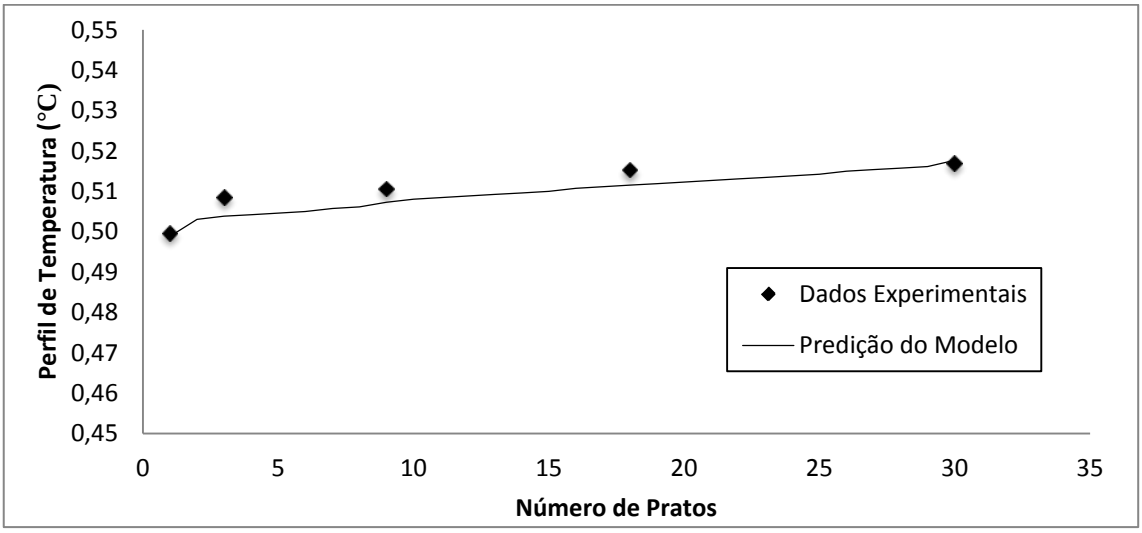


(b)

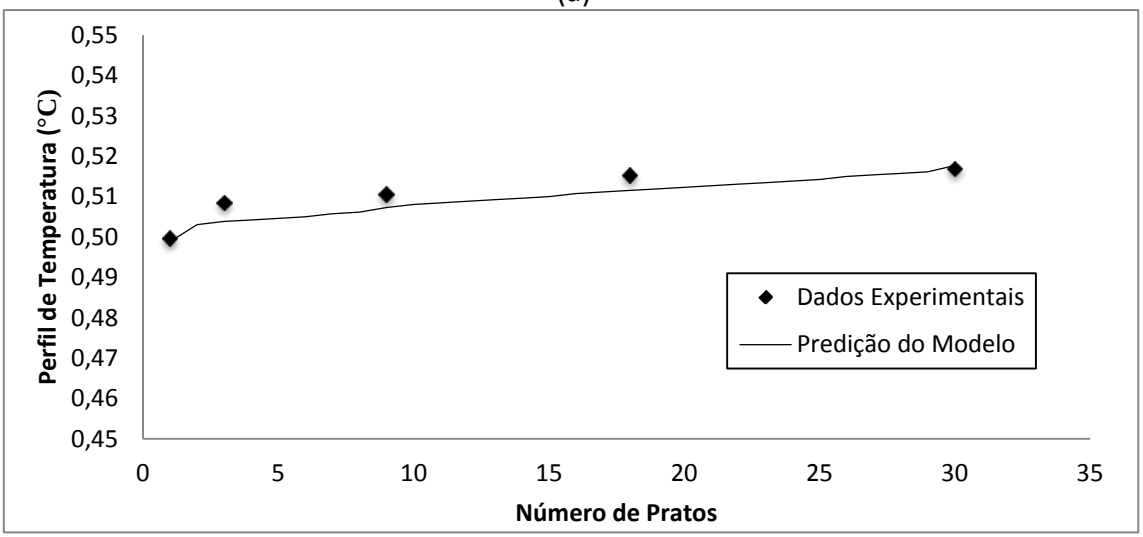


(c)

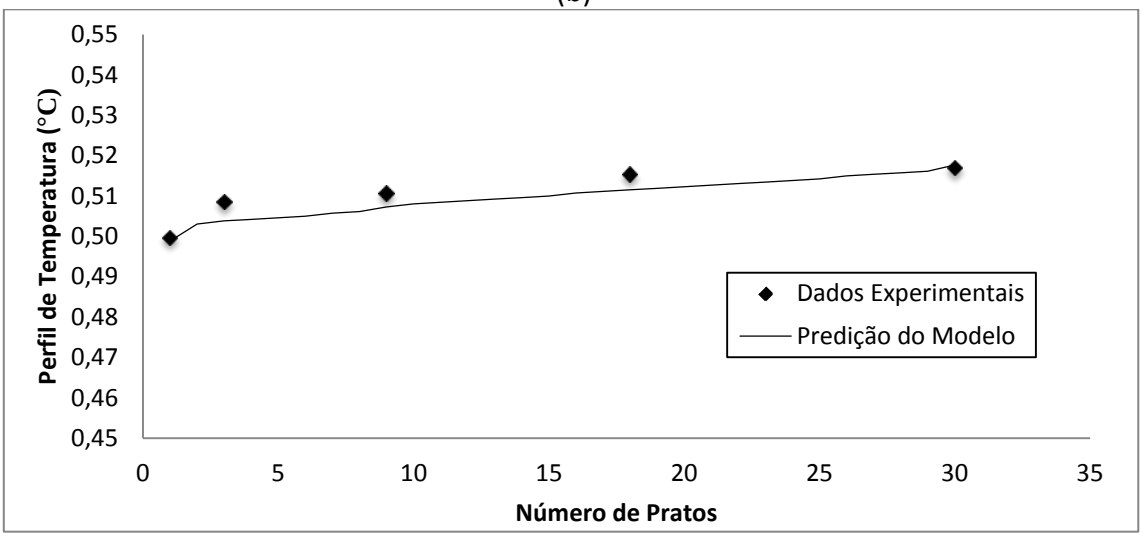
Figura 5 - 5 Perfil de Temperatura Coluna D; a) Resina 02; b) Resina 03; c) Resina 04



(a)

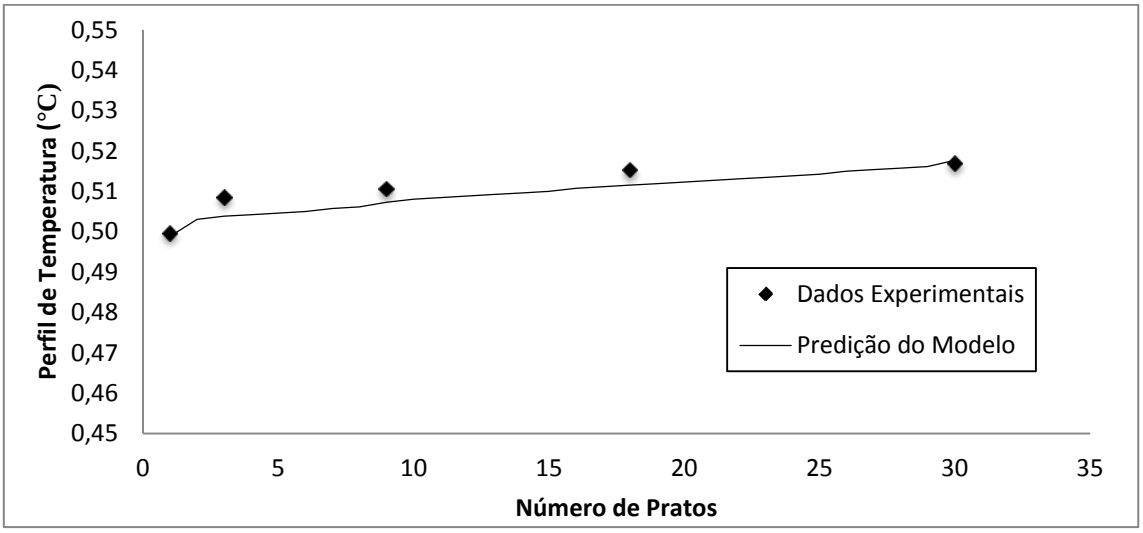


(b)

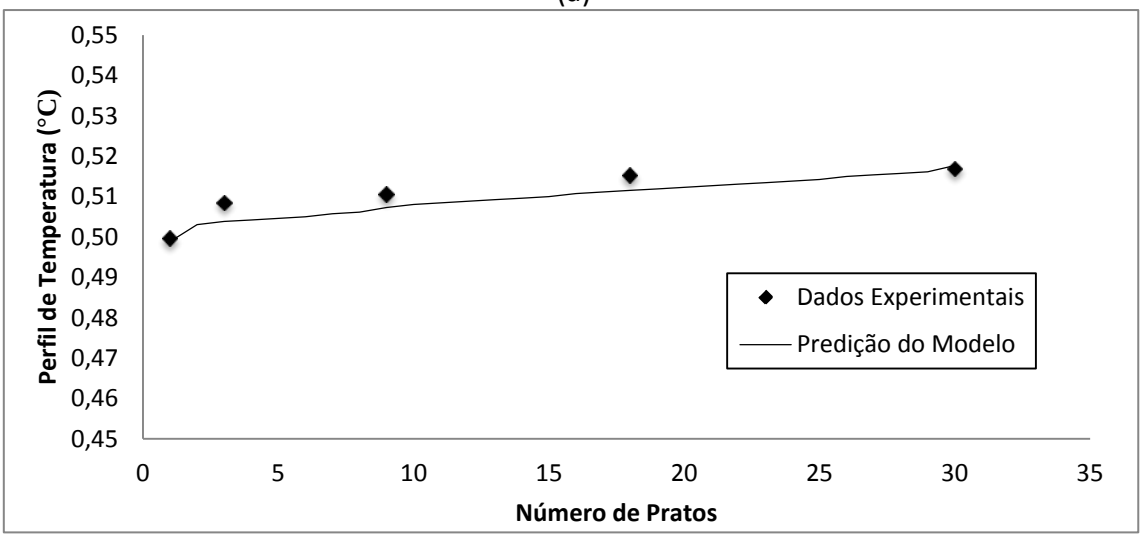


(c)

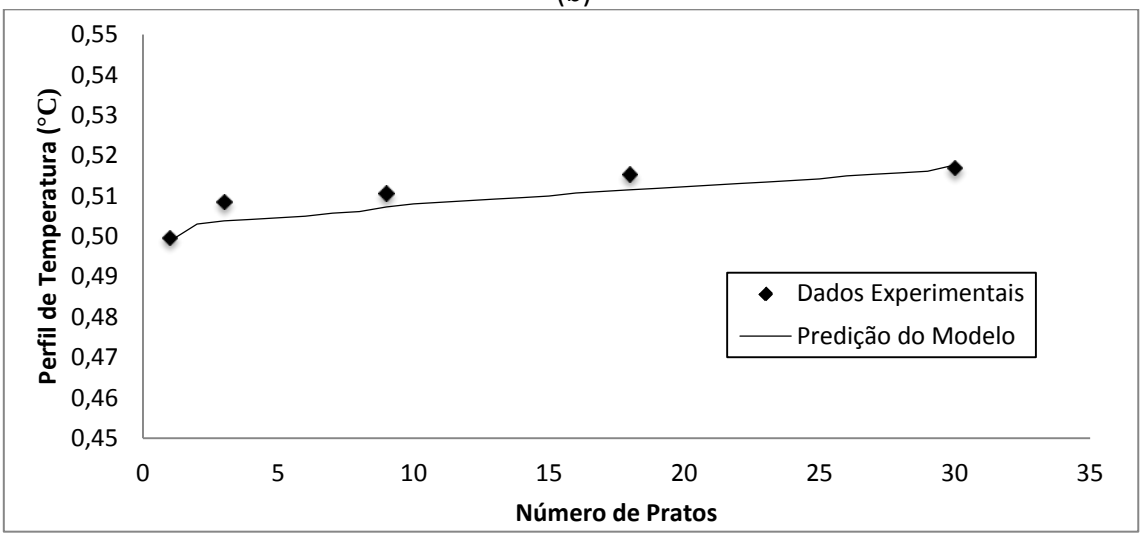
Figura 5 - 6 Perfil de Temperatura Coluna E: a) Resina 02; b) Resina 03; c) Resina 04



(a)



(b)



(c)

A Tabela 5 - 4 apresenta os desvios relativos entre as vazões reconciliadas e as preditas. Os desvios referentes à vazão de fundo da coluna E destoam completamente dos demais. Contudo, considerando que toda a cera que entra na coluna A deve sair pela corrente de fundo da coluna E, e todas as quatro condições operacionais atendem essa restrição, então o balanço mássico da cera encontra-se dentro do esperado, e assim, seria impossível atender ao balanço de massa da cera alcançando o valor de vazão experimental, com as composições de carga dadas. Como por exemplo, na Resina 03 a carga total de cera é de 1,94 kg/h, assim não tem como a corrente de fundo da coluna E apresentar uma vazão de 0,53 kg/h como aponta o dado experimental, uma vez que, toda a cera da carga deixa o trem pela corrente de fundo da coluna E com uma proporção de mínimo de 10% de ciclohexano para garantir a fluidez. Isso contribui para sustentar o fato de que uma média da composição de uma família de resinas não representa fielmente as resinas de uma mesma família. O mesmo motivo justifica os desvios da ordem de 8% apresentados para as vazões das colunas D e E. Logo, este erro é justificado pela falta de confiança da composição fornecida para as Resinas 02, 03 e 04, não interferindo no comportamento geral do trem de destilação e validando o modelo desenvolvido no PRO/II.

O Capítulo 4 apresentou algumas restrições de processo, definidas por projeto e determinantes na especificação do produto, também listadas na Tabela 5 - 5. Como não há medições que comprovem se tais restrições são atendidas, tais variáveis não foram utilizadas como especificações nas simulações. Contudo, seus valores foram comparados com os simulados para avaliar o comportamento do modelo em relação ao desejado. Como pode ser visto na Tabela 5 - 5, praticamente todas as restrições são atendidas, exceto a concentração de ciclohexano no destilado da coluna A para a resina 02. Entretanto, como mencionado, não há medição para comprovar o valor correto desta variável, de forma que tal desvio não pode ser considerado um erro do modelo, sobretudo porque as outras condições de processo foram bem representadas.

Tabela 5 - 5 Desvios Relativos entre Restrições Preditas e Calculadas

Corrente	Componente	Restrição[1]	R01	R02	R03	R04
FD_A	Ciclohexano	w ≈ 0,10	0,10	0,24	0,10	0,12
FF_A	Eteno Buteno	w = 0,00 y ≤ 240ppm	0,00 240ppm	0,00 240ppm	0,00 48,2ppm	0,00 0,48ppm
FD_D	Ciclohexano	w = 1,00	-	0,99	0,99	1,00
FD_E	Ciclohexano	w = 1,00	-	1,00	1,00	1,00
FF_E	Ciclohexano	w ≥ 0,10	-	0,15	0,15	0,15

[1]w: fração mássica; y: fração molar

Após uma comparação minuciosa entre a predição do modelo e os dados de processo, sejam eles oriundos por medições dos instrumentos ou baseados na experiência da operação, é possível concluir que o modelo representa o sistema real. Algumas divergências foram justificadas de forma a não interferir significativamente na confiança do modelo.

5.5 Conclusão

As simulações em estado estacionário implementadas no PRO/II viabilizaram a representação do processo real através de um modelo, tornando o presente capítulo etapa crucial para o objetivo principal deste trabalho. A validação do modelo foi baseada na simulação de quatro condições operacionais distintas, uma referente aos dados de 2012 e as outras três referentes a dados coletados em 2014, cada uma representando uma resina de produção significativa.

Para as condições de processo avaliadas, o modelo apresentou boa predição. Foi possível validar as temperaturas de topo e fundo das colunas com desvios relativos não superiores a 1,86%. Desvios mais altos observados nos pratos intermediários, por exemplo, não foram considerados significantes tendo em vista a baixa confiança nas medidas. As vazões mássicas de saída apresentaram um desvio máximo de 8,84%, entretanto tal desvio está associado à utilização de uma concentração de alimentação média para toda a família de resinas de buteno, não para as condições de processo investigadas. Apenas a corrente de fundo da última coluna, ou seja, a corrente que é considerada a purga do processo, rica em cera, teve um desvio realmente alto e extrapolado. Contudo, a imprecisão da composição de alimentação do trem de destilação para cada condição investigada pode ser a principal causa dessa divergência,

não prejudicando a validade do modelo. Além disso, a especificação do produto atendeu às restrições impostas pela equipe de engenharia de processos. Portanto, concluiu-se que o modelo desenvolvido está validado com as condições de processo para as resinas da família buteno. Assim, em posse de um modelo condizente com o comportamento real do processo, é possível então aplicar no mesmo uma metodologia que visa a otimização do sistema. O próximo capítulo apresenta o objetivo principal desse trabalho, a otimização do trem de destilação, onde a metodologia e os resultados da integração entre o PRO/II e o módulo de otimização de processos ROMeo® serão detalhados.

6 Otimização

6.1 Introdução

A competitividade no mercado global impulsiona a otimização econômica dos processo (HINOJOSA; ODLOAK, 2013). Devido ao aumento dos custos de energia, escassez de matérias-primas, regulamentos ambientais rigorosos, o principal objetivo para a indústria tornou-se a melhoria da eficiência das instalações existentes. A chave tem sido o uso de recursos disponíveis para o cenário de máxima rentabilidade onde a otimização pode desempenhar um papel crucial (BASAK *et al.*, 2002).

A torre de destilação é um dos equipamentos mais importantes de uma indústria química, assim sendo, a otimização da operação deste equipamento é uma meta constante, pois possibilita retornos financeiros bastante atrativos. A otimização desses processos arrecada benefícios tais como: maior rendimento de produto, redução do consumo energético, aumento do intervalo entre paradas, redução de rejeito etc. (HIMMELBLAU; EDGAR, 1988).

Os capítulos anteriores discutiram detalhes do trem de destilação, objeto de estudo deste trabalho, mostrando sua importância no processo de recuperação do solvente, além do alto consumo de vapor pelos refervedores. Este caso de estudo foi selecionado com base em uma necessidade real da indústria por melhorias econômicas e/ou ambientais do processo.

Assim, o presente capítulo tem como objetivo a otimização das condições operacionais, mostrando como é possível, através da correta manipulação das variáveis independentes do processo, alcançar uma condição de operação que maximize o lucro da unidade. Para isto, inicialmente formulou-se uma função objetivo apropriada, para então implementar o problema em um *software* apropriado à solução do problema a fim de obter as condições ótimas de operação.

Após ter alcançado um modelo representativo do processo real no capítulo 4, a formulação da função objetivo (FO) é um dos passos cruciais na aplicação da

otimização a um caso de estudo prático. Uma função objetivo expressa um determinado critério que se busca otimizar, seja no sentido de maximização ou minimização, e que se encontra sujeito, geralmente, a determinadas restrições: de projeto, operacionais e mercado. Entre os diversos critérios que podem balizar o estabelecimento de uma função objetivo existem dois bastante utilizados: a minimização dos custos e/ou perdas e a maximização dos ganhos. Essa função matemática define a qualidade de solução em função das variáveis de decisão. Em indústrias de processos químicos, a função objetivo é frequentemente expressa em unidades de moeda corrente porque o objetivo da empresa é minimizar custos ou maximizar lucro sujeito a uma variedade de restrições.

Uma condição necessária à otimização é a existência de graus de liberdade, ou seja, devem existir variáveis independentes cujos valores não são pré-especificados e que interfiram diretamente na função objetivo, sendo estas as variáveis de decisão.

Este capítulo inicialmente define em termos matemáticos o problema proposto de acordo com as necessidades do processo e a viabilidade da metodologia de otimização, gerando assim, uma função objetivo com base no lucro do processo a ser maximizada. Além disso, a fim de melhor formular esse problema de otimização, foi preciso entender o comportamento das variáveis que interferem nessa FO, para isso foi necessário realizar uma etapa preliminar à otimização, sendo ela a análise de sensibilidade das variáveis de processo, podendo, assim, definir quais dessas variáveis seriam as independentes ou dependentes do problema.

A partir deste ponto, ainda neste capítulo, é mostrado como o modelo foi exportado do simulador PRO/II para o módulo de otimização ROMeo, e ainda, a busca deste software pela solução ótima dentre as diversas soluções possíveis segundo o critério estabelecido.

6.2 Formulação do Problema de Otimização

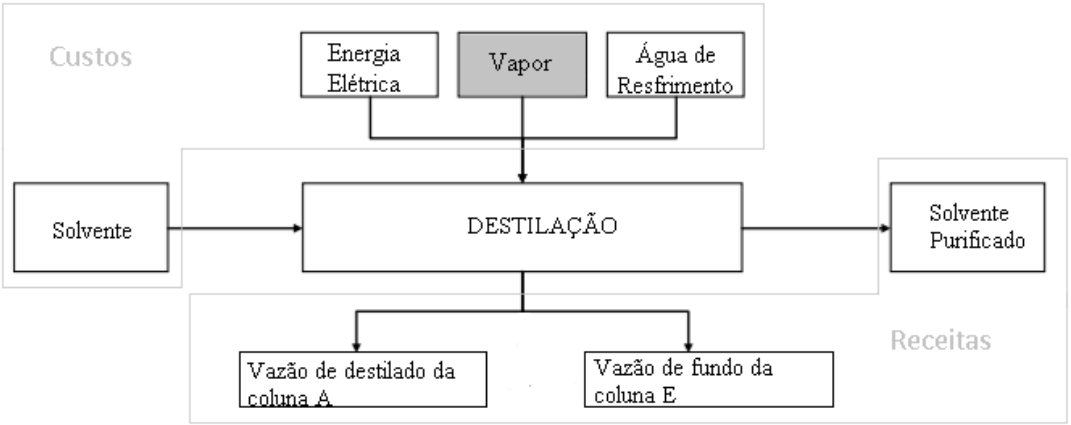
A primeira etapa de um estudo de otimização é a formulação da função objetivo, considerando ainda as possíveis restrições do processo. No presente trabalho, a área de recuperação de solvente visa garantir solvente com concentração especificada para reutilização na etapa de polimerização. Assim, a otimização aqui apresentada tem por objetivo garantir essa purificação do solvente utilizando o menor consumo de energia, recuperando os subprodutos com qualidade comercial e minimizando as perdas de

solvente para os subprodutos.

Uma coluna de destilação envolve custos de instalação com componentes internos, instalação dos trocadores de calor e equipamentos auxiliares, além do custo operacional relacionado ao consumo de insumos e utilidades. Este último é a parcela do custo relevante para este trabalho. Então, conforme apresentado na Figura 6-1, os insumos do sistema de purificação são: energia elétrica através dos motores elétricos; vapor utilizado nos refervedores e água de resfriamento utilizada nos condensadores.

Para garantir um produto especificado, o processo precisa respeitar algumas restrições, conforme listado no Capítulo 5 (Tabela 5 - 5). Estas restrições limitam o teor máximo de solvente de 10% em massa na vazão do destilado da coluna A (FD_A) e um mínimo de 15% também em massa na vazão do fundo da coluna E (FF_E). Além disso, a coluna A deve recuperar todo eteno no topo e apresentar no máximo 240ppm de buteno na vazão de fundo da coluna A (FF_A).

Figura 6 - 1 Diagrama de Blocos do Processo de Recuperação de Solvente



De acordo com a experiência da operação do processo por engenheiros da planta, o maior custo para operação do trem de destilação é o consumo de vapor nos refervedores, assim, a seção de destilação é a parte mais onerosa de toda a planta. Então, o alto custo dessa utilidade estimula esforços no sentido de redução do consumo do mesmo. Além disso, atualmente o trem de destilação opera em condições além da especificação inicial, ou seja, o consumo de vapor atual é maior que o estimado no projeto. Assim, o desvio entre o consumo atual e os dados de projeto indica um alto potencial de ganho financeiro, motivando a realização do estudo de otimização.

Outra preocupação da equipe de operação é o excesso de solvente nas correntes de subprodutos. Esse excesso caracteriza uma menor receita, seja pela corrente de topo da coluna A, rica em comonômeros, ou pela corrente de fundo da coluna E, rica em cera, uma vez que o preço agregado ao solvente nessas correntes é menor quando comparado a ele purificado, ou seja, quando sai pela corrente de topo da coluna D como produto final.

Quanto às restrições, as operacionais são aquelas que expressam o relacionamento entre as diversas variáveis existentes no processo. No caso de uma coluna de destilação ela é expressa pelos balanços de massa, balanços energéticos e relações de soma e equilíbrio, ou seja, as equações MESH (*Mass Equilibria Sum Heat* – Massa Equilíbrio Soma Calor), descritas no Capítulo 2 desta dissertação. Estas relações expressam a condição de equilíbrio estacionário do processo e formam um conjunto de restrições ativas, uma vez que são representadas por expressões de igualdade, essas por sua vez compondo um modelo não linear, como já foi discutido anteriormente.

No caso das restrições de projeto, essas são aquelas que definem os valores máximos e mínimos, normalmente através de expressões de desigualdade, permitidos para os fluxos de massa e para as especificações de concentração existentes no processo, contudo equações de igualdade podem aparecer, como no caso da corrente de fundo da coluna A, que precisa está livre de eteno. Já as restrições de mercado são aquelas impostas pelo mercado aos produtos finais obtidos pela coluna, incluindo os teores máximos e mínimos de impurezas permitidos para os produtos obtidos (GOMES; YAMAKAMI, 1981).

A função objetivo foi formulada como o lucro da unidade, definido como a receita da produção subtraída do custo de operação. A receita aqui considerada foi descrita a partir do produto final da unidade, o solvente. O solvente que alimenta o trem de destilação é retirado em três correntes, no destilado da coluna D, no destilado da coluna A e no fundo da coluna E. A corrente de destilado da coluna D é a que contém o solvente purificado, possuindo maior valor agregado. Contudo, o solvente que é retirado no destilado da coluna A é purificado em outras colunas de destilação, retornando ao processo, de forma que se considera um valor agregado menor que o solvente purificado na coluna D.

O solvente retirado no fundo da coluna E é queimado junto com as ceras na fornalha, logo é fonte energética e não se pode desprezar o seu valor como combustível. O custo de processamento foi simplificado com base no fluxo de solvente processado no trem e no consumo de vapor dos refervedores, pois, como mencionado, o vapor é o principal responsável pelo custo do processo. Matematicamente, o problema pode ser formulado como:

$$\max_{\mathbf{x}} \Phi = \sum_{i=1}^{nc} \boldsymbol{\alpha}_{CH,i} \cdot F_i \cdot w_{CH,i} - \sum_{j=1}^{nr} \boldsymbol{\alpha}_{V,j} \cdot F_{V,j} - \boldsymbol{\alpha}_{CH,Z} \cdot F_Z \cdot w_{CH,Z} \quad \text{Equação 6-1}$$

s.a.:

modelo estacionário

$$\boldsymbol{w_{ET_F_A} = 0}$$

$$y_{CM_F_A} \leq 240\ ppm$$
$$w_{CH_D_A} \leq 0{,}10$$
$$w_{CH_F_E} \geq 0{,}15$$

onde Φ é a função objetivo que expressa o lucro do processo (\$/h), $\boldsymbol{\alpha}$ é o custo unitário de uma utilidade ou produto (\$/t), F a vazão (t/h), w é a fração mássica, y é a concentração (ppm), nc representa o número de correntes onde ciclohexano é retirado e nr, o número de refervedores no trem. Os subscritos CH, V, ET, CM referem-se ao ciclohexano, vapor, eteno e comonômero, respectivamente, F, D, Z referem-se à vazão de fundo, de destilado e de alimentação do trem e A, E referem-se às colunas A e E. Por fim, $\mathbf{x}$ é o vetor com as variáveis de decisão, que serão escolhidas a partir da análise de sensibilidade realizada na seção seguinte.

Na modelagem da resina 01, apenas a primeira coluna foi modelada, logo a função objetivo tem a mesma forma funcional, contudo apenas as parcelas e as restrições referentes à primeira coluna se aplicam.

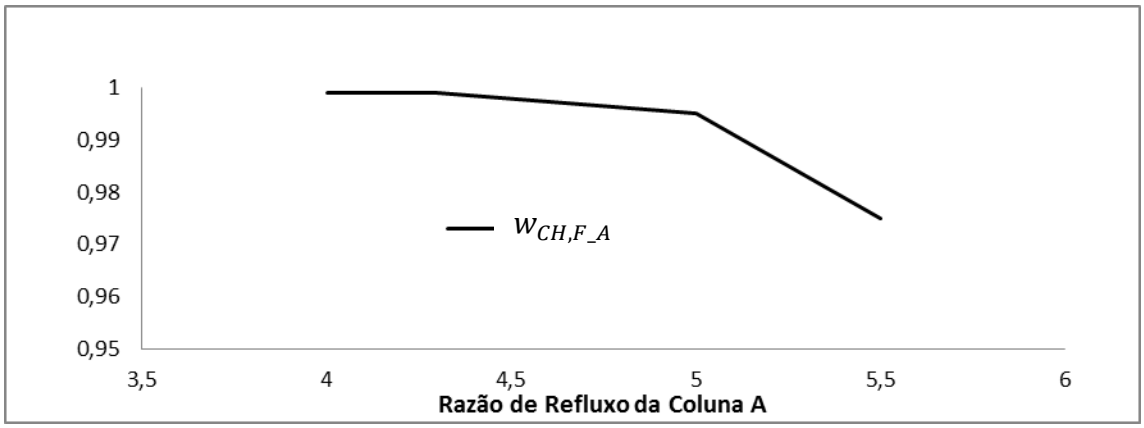
6.3 Análise de Sensibilidade

A solução do problema de otimização determina os valores das variáveis de decisão tal que maximizem a função objetivo. Logo, a escolha dessas variáveis deve considerar a sensibilidade da função objetivo em relação às mesmas. A análise de sensibilidade

fornece informações sobre as respostas do modelo frente a modificações em variáveis independentes (SECCHI; NETO; FINKLER, 2006). Nessa análise são realizadas estimativas sobre um grupo de variáveis que possam ter impacto sobre a função objetivo. E assim, através desse mapeamento das variáveis, podem-se definir aquelas ou aquela que será variável de decisão no problema de otimização formulado.

Para o modelo da resina 01, que contempla apenas a coluna A, a Figura 6 - 2 ilustra a sensibilidade da fração mássica de solvente no fundo (w_{CH,F_A}) em relação à razão de refluxo da coluna (RR_A). Enquanto RR_A aumenta, a temperatura de topo diminui levando a uma maior concentração de leves (1-buteno) no fundo e, consequentemente, a uma menor concentração de solvente na corrente de fundo. Uma vez que a razão de refluxo influencia diretamente na especificação da corrente de saída, esta foi a variável de decisão escolhida para a otimização da produção da resina 01.

Figura 6 - 2 Análise de Sensibilidade para Resina 01



Já para o trem de destilação, o grupo de variáveis independentes mapeado foi escolhido a partir das variáveis que são ajustadas na prática industrial e pelo conhecimento do processo. Desta forma, estudou-se o comportamento da temperatura de topo da coluna A (TT_A), a razão de refluxo externa da coluna D (RRE), ou seja, a vazão de refluxo dividida pela vazão de alimentação da coluna, a vazão de refluxo da coluna E (FR_E) e a temperatura de fundo da coluna E (TF_E). Além da função objetivo, a análise de sensibilidade pode avaliar o efeito das variáveis independentes nas restrições. Desta forma, ao perturbar as variáveis independentes, foram monitoradas as frações mássicas de solvente no topo da coluna A (w_{CH,D_A}) e no fundo da coluna E (w_{CH,F_E}), bem como

a concentração de comonômero no fundo coluna A (y_{CM,F_A}). As cargas térmicas dos refervedores são variáveis dependentes do modelo, de acordo com a análise realizada no Capítulo 5. Devido a sua influência no custo do processo, as cargas térmicas dos refervedores também foram monitoradas.

De acordo com o Capítulo 5, todas as quatro condições operacionais representaram de maneira satisfatória o processo, contudo a simulação referente à resina R03 foi escolhida para realizar a análise de sensibilidade, uma vez que apresentou menores desvios entre os dados calculados e os experimentais. Então, a partir dessa simulação variaram-se as variáveis independentes entre -30% a +30%, respeitando as questões de convergência do modelo.

Toda a análise de sensibilidade foi realizada no software PRO/II e os resultados que seguem mostram o comportamento das variáveis dependentes e da função objetivo para cada variável independente investigada, através de gráficos plotados na ferramenta Excel, a qual também permitiu o cálculo da função objetivo (Equação 6 - 1). Contudo, a função objetivo (FO) é uma função dependente da vazão mássica de vapor para os refervedores, como pode ser visto na Equação 6 - 1.

O modelo em PRO/II não fornece diretamente o vazão de vapor devido à configuração dos equipamentos modelados. A vazão de vapor foi então obtida a partir da carga térmica de acordo com:

$$F_{V,j} = \frac{1}{Cp}\left(\frac{QR_j}{\Delta T_j}\right) \qquad \text{Equação 6-2}$$

onde QR representa a carga térmica de cada reverfedor, ΔT a diferença de temperatura entre a corrente de saída e entrada de vapor dos refervedores e C_p é a capacidade térmica do vapor a pressão de 0,6 kgf/cm², que por interpolação em uma tabela de vapor saturado foi determinada igual a 3,385 kJ/kg.K.

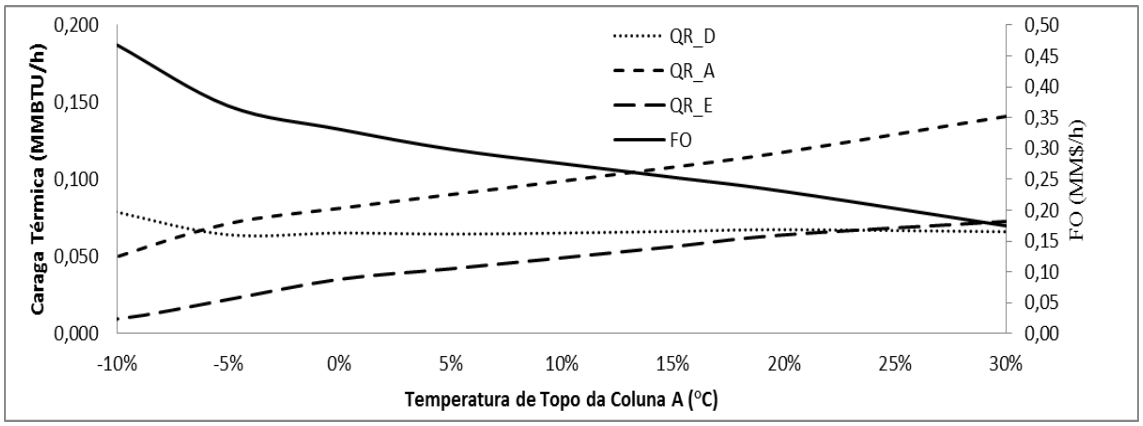
A Figura 6 - 3 mostra a variação da carga térmica dos refervedores das três colunas e a função objetivo, ao se variar a temperatura de topo da coluna A (TT_A). Pode-se perceber que, com o aumento da TT_A, a carga térmica dos refervedores das colunas A (QR_A) e E (QR_E) aumentam 161 e 407%, respectivamente, dentro do intervalo analisado. O aumento de QR_A provoca o aumento esperado na temperatura de topo

dessa coluna, fazendo com que uma maior quantidade de solvente, componente mais pesado em relação ao monômero e comonômero, saia pelo topo, como pode ser visto na Figura 6 - 3, e como consequência, tem-se uma menor vazão total de entrada da coluna D (vazão de fundo da coluna A).

A menor carga para a coluna D é compensada com aumento do reciclo, uma vez que a razão externa está especificada. A diminuição da carga térmica do refervedor da coluna D (QR_D) e a diminuição por parte da carga deveriam manter as especificações das correntes, contudo a maior vazão de reciclo acarreta o aumento da vazão de fundo dessa coluna, logo mais solvente é retirado pelo fundo e alimentado à coluna E. Além do ciclohexano, o buteno também é carreado para o fundo da coluna, o que mantém a proporção da composição de topo.

Já na coluna E, a fim de manter a temperatura de fundo que está especificada, a carga térmica do refervedor (QR_E) e, consequentemente a temperatura de topo aumentam, e no caso da vazão de ciclohexano no fundo, esta sofre poucas mudanças devido à especificação de temperatura da coluna. Como a vazão de destilado da coluna E alimenta a coluna D, isso também colabora para o aumento da corrente de fundo da coluna D. Apesar das variações das composições do ciclohexano, essas não são capazes de compensar o maior gasto com o vapor, assim o custo dessa utilidade acaba sendo um determinante para a redução do lucro.

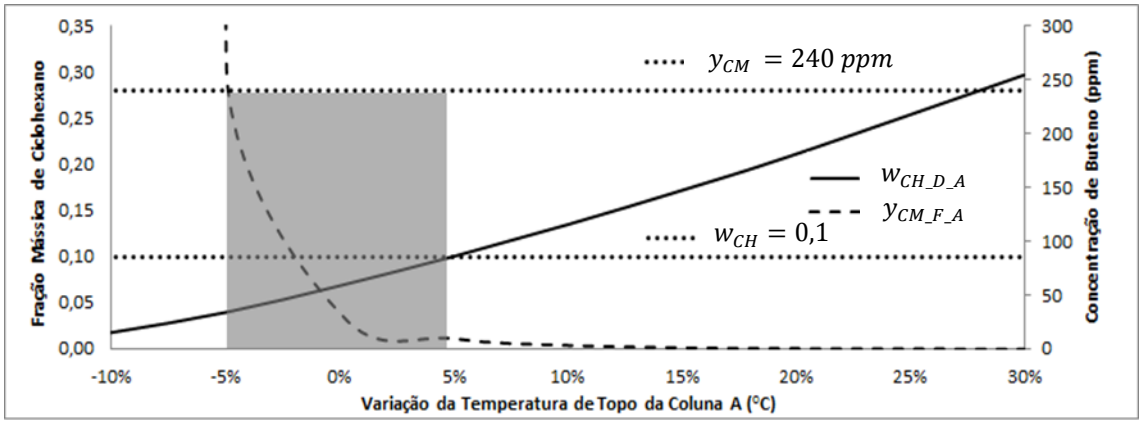
Figura 6 - 3 Comportamento da carga térmica dos refervedores e da função objetivo devido à variação na temperatura de topo da coluna A



A Figura 6 - 4 mostra o comportamento das restrições do processo e, em cinza, a região viável para otimização, de acordo com os limites impostos pela Equação 6-1. A restrição na fração mássica de ciclohexano no fundo da coluna E, w_{CH,F_E}, não apresentou grande variação e a fração de eteno no fundo foi nula para todo o intervalo de variação, logo estas restrições não foram ilustradas nessa figura. Esta pouca sensibilidade das frações do fundo da coluna E à variação de TT_A é associada à especificação da temperatura de fundo da coluna E.

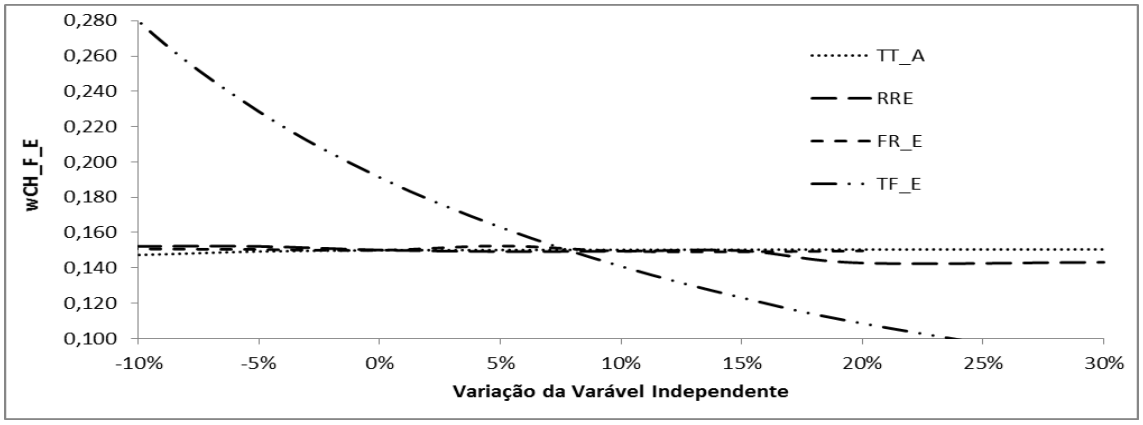
Tentativas de simulação que não especificaram esta variável não convergiram satisfatoriamente. De acordo com essa mesma figura, a região viável está entre -5% e +5% de variação na temperatura de topo da coluna A, sendo uma região de pouca variação da FO. Contudo, nesse contexto, há uma solução linear, uma vez que em -5% a FO é máxima, caracterizando o ponto ótimo de operação.

Figura 6 - 4 Comportamento das restrições devido à variação na temperatura de topo da coluna A



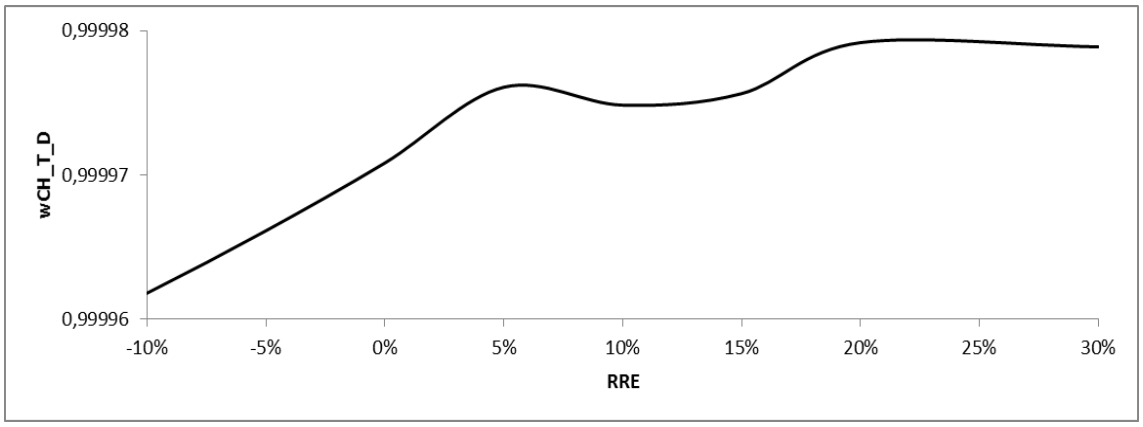
Já a Figura 6 - 5 mostra a variação da fração de ciclohexano no fundo da coluna E para diferentes variáveis independentes analisadas. Percebe-se que a fração de ciclohexano nessa corrente apenas varia em torno de um mesmo ponto, como se fosse um distúrbio, uma vez que a especificação amarra essa variável. Contudo, quando a TF_E torna-se variável independente, a mesma figura mostra uma significativa variação para a fração de solvente.

Figura 6 - 5 Comportamento da restrição de fração mássica de ciclohexano no fundo da coluna E.



De acordo com a operação do processo, a razão de refluxo externa (RRE) especifica a pureza de ciclohexano no topo da coluna D, corrente de produto final da separação. Cada família de resina possui um valor determinado para essa variável e, para a família buteno, RRE = 0,45, como já foi explicado no Capítulo 3. Contudo, a Figura 6 - 6 mostra que, para uma variação de -10% a 30% na REE, a fração de solvente no topo de D praticamente não se altera.

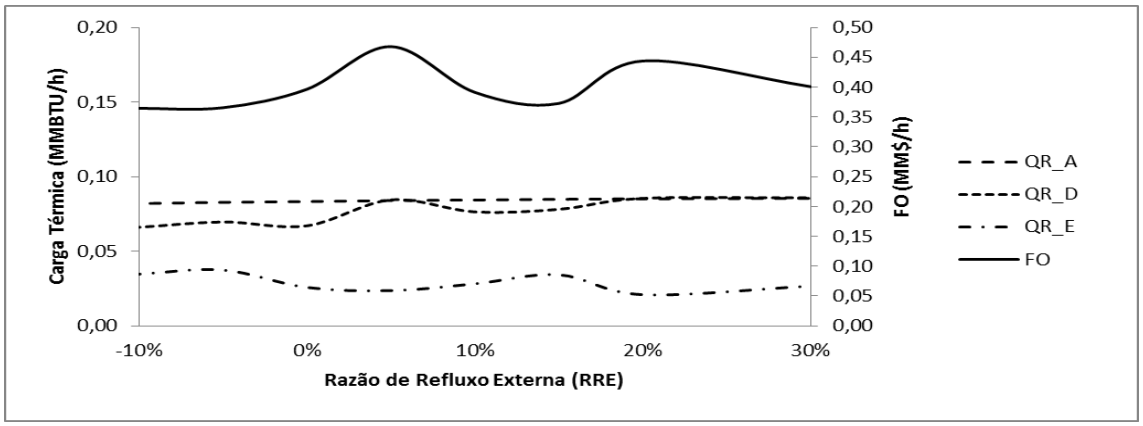
Figura 6 - 6 Comportamento da fração mássica de ciclohexano devido à variação na razão de refluxo externa da coluna D



A Figura 6 - 7 apresenta o comportamento das cargas térmicas dos refervedores e da função objetivo devido à variação na razão de refluxo externa. Sabe-se que o aumento da carga térmica onera o custo da produção por causa do vapor, assim, no caso da função da QR_E, quando esta aumenta, a FO diminui e vice-versa. Já no caso da QR_D, o acréscimo do mesmo favorece a saída de solvente pelo topo da coluna D, o que aumenta a receita da produção, compensando o custo que essa carga acarreta. Quanto às

restrições, todas foram satisfeitas para esse intervalo analisado. Assim, o problema de otimização levando em consideração a RRE como variável de decisão, leva a FO de forma direta a um valor máximo quando a RRE é aumentada em 5%.

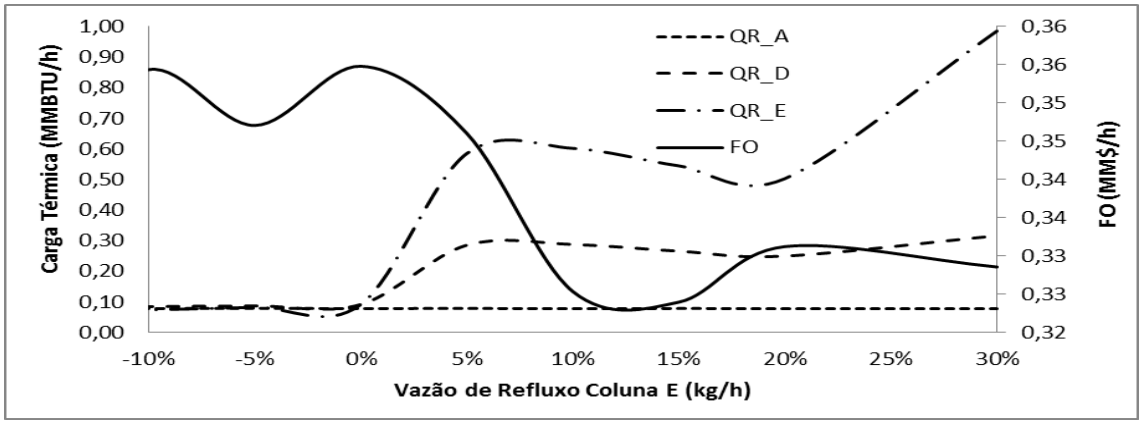
Figura 6 - 7 Comportamento das cargas térmicas dos refervedores e da função objetivo devido à variação na razão de refluxo externa da coluna D



A terceira variável analisada foi a vazão de refluxo da coluna E, vista na Figura 6 - 8, essa vazão é pequena comparada às demais. Ao aumentá-la, a QR_E também aumentará a fim de manter a temperatura de fundo, a qual está especificada, com isso a vazão no topo da coluna E também aumentará. Como esta corrente alimenta a coluna D, QR_D sofrerá um leve aumento para manter a temperatura de topo da coluna D.

A FO terá seu ponto de máximo onde o valor das cargas térmicas é mínimo e irá decrescer à medida que as cargas aumentam. Em 20%, entretanto, a função objetivo aumenta levemente por conta de um aumento na vazão de ciclohexano no fundo da coluna E. As restrições não foram apresentadas pelo mesmo motivo da análise anterior. A fração de ciclohexano no topo da coluna A não se alterou, a composição de buteno no fundo da mesma coluna não ultrapassou 67 ppm para o range estudado e a fração de ciclohexano no fundo da coluna E sofreu pequenas oscilações em torno da fração de 0,15 em massa, como foi explicado. Assim, o problema de otimização levando em consideração a FR_E como variável de decisão também apresentou região viável em todo o intervalo investigado. Constatam-se dois pontos de máximo, um no ponto de operação base e outro em -10% deste, assim outros fatores seriam necessários para avaliar qual desses pontos seria o ótimo.

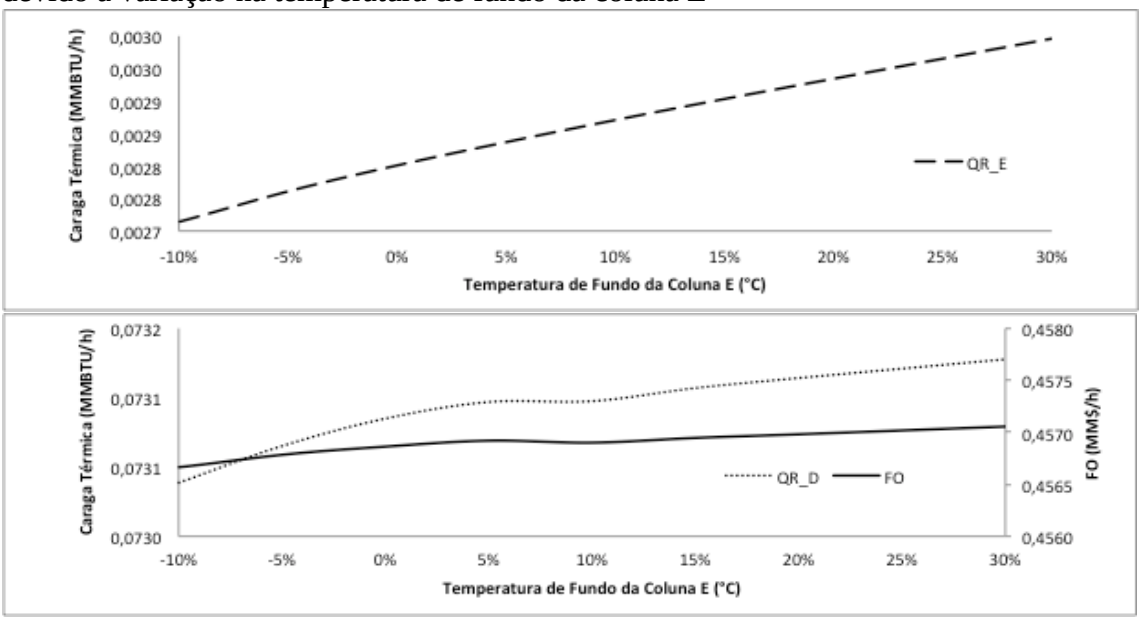
Figura 6 - 8 Comportamento das cargas térmicas dos refervedores e da função objetivo devido à variação na vazão de refluxo da coluna E



A Figura 6 - 9 mostra o comportamento das cargas térmicas e da FO quando a temperatura de fundo da coluna E (TF_E) é analisada. Apesar da suave variação, QR_D e QR_E apresentaram um aumento devido ao aumento da TF_E de 0,08 e 0,15 MMBTU/h. Apesar de esse aumento onerar o custo, o mesmo também contribui para o aumento da fração de solvente no topo da coluna D, o que compensa esse custo e causa o aumento da FO. Contudo, o aumento dessa variável também provoca uma diminuição da fração de ciclohexano nessa corrente, como mostra a Figura 6 - 5, assim essa restrição limita a função objetivo a algo entre 5 e 10%. Como 5%, dentro dessa limitação obteve a maior FO, então este seria o ponto ótimo de operação, uma vez que as outras duas restrições não mostraram variações para essa variável independente.

Através de métodos gráficos foi possível encontrar diretamente pontos ótimos, sem a necessidade de uma formulação de problema de otimização rigoroso. Entretanto, a fim de testar a ferramenta de otimização, as condições de operação foram implementadas e a temperatura de topo da coluna A foi a variável de decisão escolhida, já que mostrou uma região viável bem definida.

Figura 6 - 9 Comportamento das cargas térmicas dos refervedores e da função objetivo devido à variação na temperatura de fundo da coluna E



6.4 Desenvolvimento do Modelo de Otimização

O problema de otimização a ser resolvido é do tipo NLP (*Non-Linear Programming* – Programação não-linear) pois as restrições de igualdade, dadas pelo modelo do processo, são não-lineares. Para solução do problema, utilizou-se o *software* comercial ROMeo (*Rigorous On-line Modeling and equation-based optimization* - Modelagem Rigorosa em Linha e Otimização baseada em Equações), o qual utiliza um critério econômico.

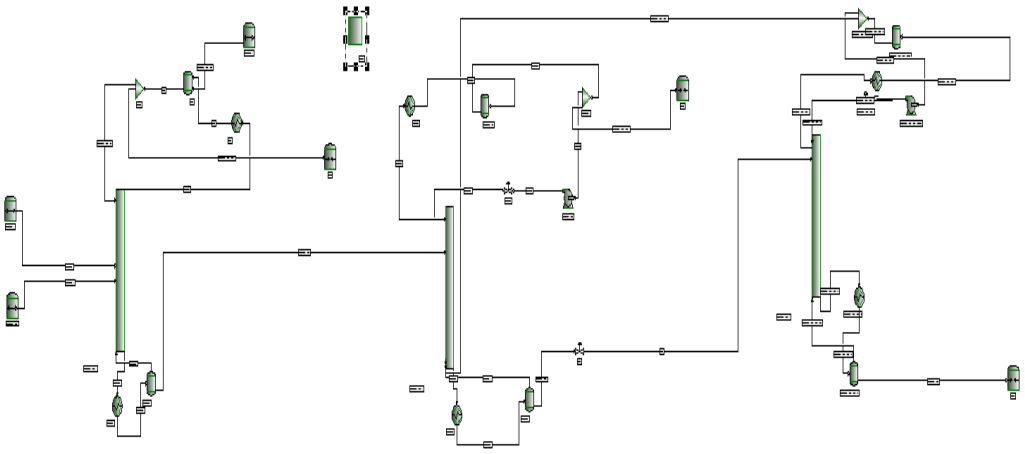
Este utiliza o OPERA, um método de cálculo de matriz generalizada da SHELL Oil, EUA, para solução do problema NLP. Este método é uma modificação do algoritmo SQP (*Sequential Quadratic Programming* – Programação Quadrática Sucessiva), contudo, a implantação real em OPERA contém vários passos adicionais que se aproveitam da existência de relativamente poucos graus de liberdade e equações esparsas nos típicos modelos de processo (INVENSYS, 2014).

É de conhecimento público a dificuldade de convergência de unidades integradas devido ao grande número de equações. Em geral as simulações não conseguem convergir ou apresentam longos tempos de simulação quando sistemas complexos como colunas de destilação e reciclos são simulados integrados.

Normalmente o balanço material não fecha e não é possível concluir a simulação com êxito. Além disso, nem sempre é possível modelar cada corrente, principalmente as de utilidades por falta de dados disponíveis. Assim, conseguir um modelo com tantas informações e factível de otimização pelo ROMeo não foi uma tarefa fácil.

A primeira etapa ao utilizar o ROMeo é a importação do modelo do PRO/II através da opção "*send to ROMeo*" localizada na aba *output* do PRO/II. Ao exportar todo o modelo, ou seja, as três colunas acopladas, o modelo não convergiu. A estratégia foi importar as colunas gradativamente de forma a convergir apenas a primeira, depois a primeira e a segunda e, por fim, todo o trem, ilustrado na Figura 6 - 10.

Figura 6 - 10 Trem de destilação implementado no ROMeo.



Após a convergência, os resultados obtidos pelo ROMeo apresentaram desvios em relação aos resultados obtidos com o PRO/II. A Tabela 6 - 1 apresenta os máximos desvios de vazão, composição e temperaturas de topo e fundo entre os modelos para cada condição operacional. Esta diferença deve-se ao fato de que o modelo gerado no ROMeo apresenta uma configuração distinta do modelo elaborado no PRO/II: os condensadores e refervedores, que estavam acoplados às colunas, são substituídos por uma sequência de trocadores de calor e vasos de *flash*, além disso, bombas e válvulas são adicionadas para conferir uma flexibilidade maior ao modelo.

Outra modificação foi a não importação dos blocos "*controller*" utilizados no PRO/II para ajustar as eficiências dos pratos. Por último, apesar das estimativas iniciais e especificações do PRO/II terem sido mantidas no ROMeo, os métodos de cálculo

diferem entre os *softwares*. Por serem *softwares* da mesma empresa, tais discrepâncias não eram esperadas. O ajuste do modelo no ROMeo aconteceu de maneira análoga ao do PRO/II. Através da ferramenta de customização foi possível ajustar as temperaturas de topo enquanto as eficiências dos pratos de cada coluna era a variável dependente.

Tabela 6 - 1 Desvios Relativos Máximos (Δmáx) entre os resultados obtidos pelo ROMeo e PRO/II

Condição Operacional	Δmáx de Vazão (%)	Δmáx de Composição (%)	Δmáx de Temperaturas (%)
R01	1,2	0,2	3,3
R02	3,5	4,4	1,2
R03	3,5	8,9	1,6
R04	2,5	2,3	26,1

Após o ajuste do modelo no modo simulação, o modo otimização é acionado, onde o objetivo do ROMeo torna-se maximizar o fluxo de caixa ($/h) do processo. O otimizador permite que a função objetivo econômica receba contribuições através de cinco formas diferentes: pelas alimentações e produtos; pelos equipamentos mecânicos que consomem ou produzem energia; pelas correntes especiais ligadas a unidades desligadas; pelos termos adicionados por customização; pelas penalidades (*Penalty*) que permitem a definição de limites para certas variáveis que, se violados, penalizarão a função objetivo (INVENSYS, [s.d.]).

A função objetivo lucro da planta fará com que o otimizador minimize os custos operacionais satisfazendo as restrições. A Tabela 6 - 2 relaciona os parâmetros utilizados na função objetivo, de acordo com a Equação 6 - 1. O ciclohexano recuperado no topo da coluna D é o produto final da separação logo tem seu valor assumido como solvente puro pela empresa.

Já o ciclohexano recuperado como subproduto nas outras colunas (destilado da coluna A e fundo da coluna E) precisa ser reprocessado ou queimado, logo terá valor inferior. Já a carga deste trem apesar de não ter sido comprada, por se tratar de um subproduto de processo anterior também possui um valor agregado. Desta forma, a partir do valor conhecido do produto final informado pela equipe de engenharia, ou seja, valor do

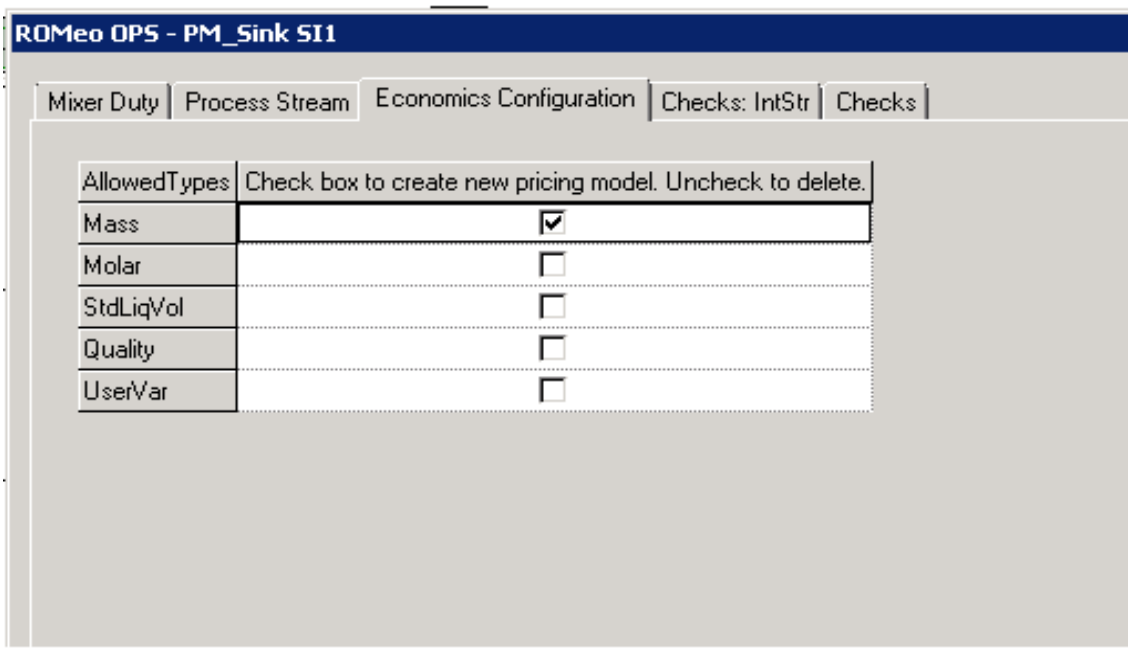
ciclohexano puro, foram atribuídos pesos percentuais a esse produto a fim de definir os valores agregados aos solventes nas outras correntes. Assim, o solvente na corrente de carga possui um custo de 20% do valor do solvente puro, já aquele contido na corrente de destilado da coluna A possui 50% do valor e, por último, 30% desse mesmo valor é atribuído àquele solvente que queimará nas fornalhas, encontrado na corrente de fundo da coluna E (PONTES; QUITO; EMBIRUÇU, 2014).

Tabela 6 - 2 Parâmetros para a função objetivo.

Descrição	**Valor (R$/kg)**
Custo do vapor (0,6 kgf/cm^2)	0,13
Valor atribuído ao solvente na carga	1,40
Valor atribuído ao solvente no topo da coluna A	3,50
Valor do solvente no topo da coluna D (solvente puro)	7,00
Valor atribuído ao solvente no fundo da coluna E	2,10

Com o modelo pronto e todos os dados disponíveis, é possível implementar o problema de otimização no ROMeo. Sabendo que o valor das contribuições da FO utiliza a base mássica, então o primeiro passo, como pode ser visto na Figura 6 - 11, é escolher a configuração em que o fluxo econômico se baseie em um submodelo mássico de preços. Isso foi feito para todas as unidades que apresentam contribuições a esse problema, as quais precisam, necessariamente, serem alimentadas com valores na base de $/massa.

Figura 6 - 11 Janela de mudanças de configuração



Assim, todos os tanques de produtos e carga foram alimentados com os preços listados na Tabela 6 - 2. Contudo, além das entradas e saídas, nesse balanço econômico ainda falta o que foi consumido, referindo-se assim, à terceira e última contribuição deste problema a FO que, de acordo com a Equação 6 - 1, é o custo de vapor nos refervedores.

Conforme mencionado anteriormente, as correntes de vapor não foram modeladas, não possuindo assim, tanques de entrada e saída desse vapor para adicioná-los como contribuições na FO. Logo foi necessário utilizar a unidade de customização para adicionar tal contribuição à FO. Essa estrutura geral da função objetivo do problema apresentado foi explicada no capítulo 2 e exemplificada pela Equação 2-20.

Além das variáveis que já fazem parte do modelo, o parâmetro C_p, necessário para o cálculo da vazão de vapor, visto na Equação 6 - 2, e também o preço do vapor, α_V, tiveram que ser definidos no modelo, como pode ser visto na Figura 6 - 12. Assim, o termo relacionado ao custo do vapor pôde ser programado em Milano, linguagem de programação interna do ROMeo, na ferramenta de gerenciamento da FO, em uma aba que permite a adição de um novo termo nessa função pelo usuário, de acordo com a Figura 6 - 13. Foi atribuído peso (Wt) de -1 uma vez que se refere ao custo do vapor que será subtraído da receita na FO.

Figura 6 - 12 Unidade de customização.

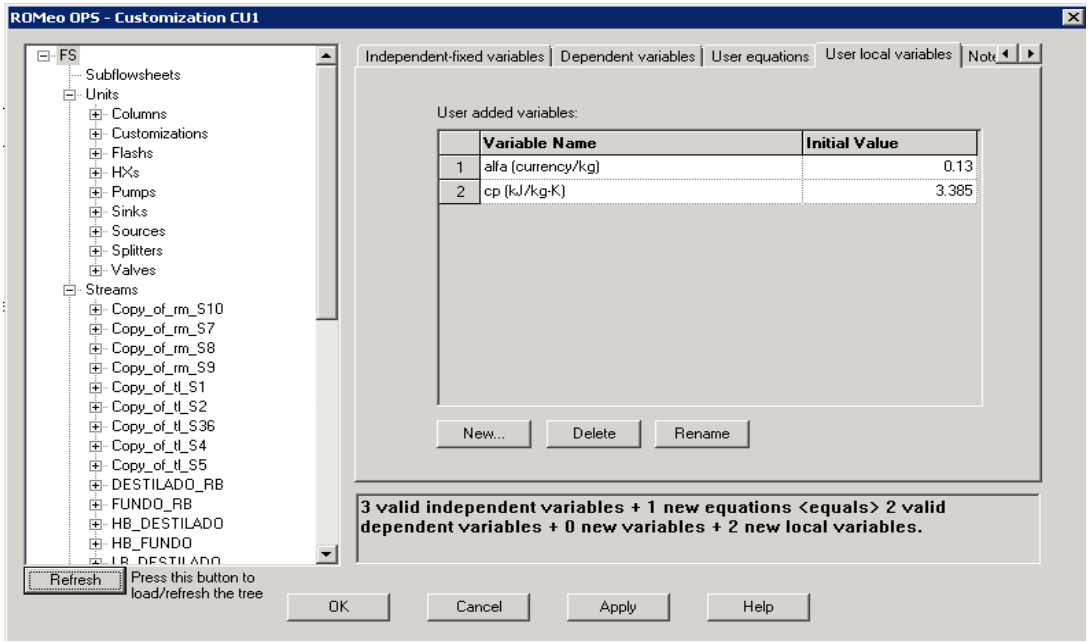
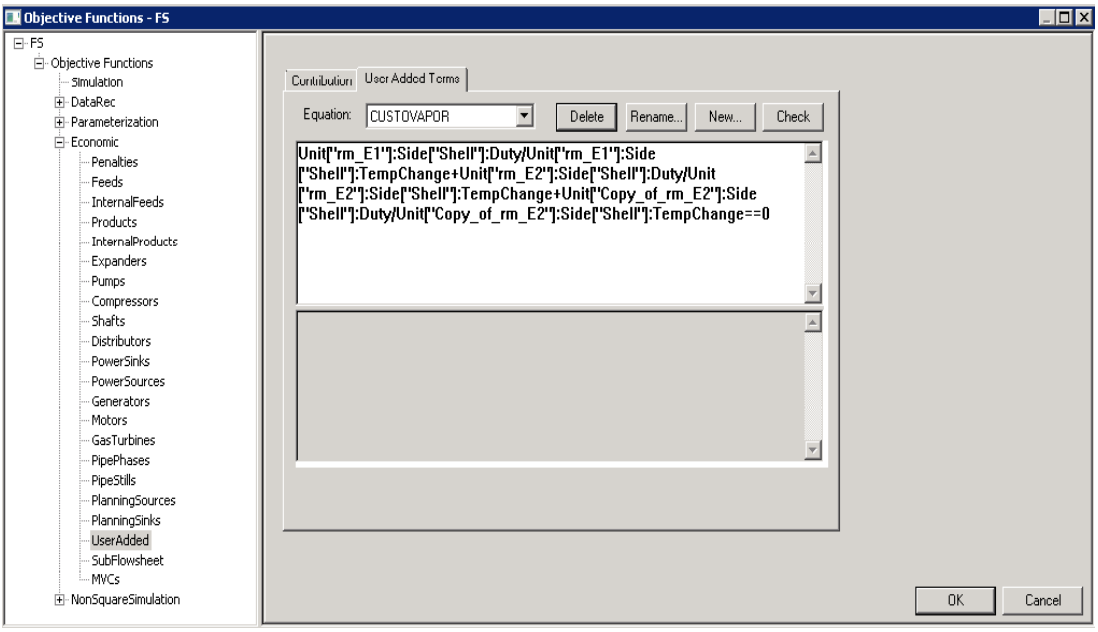


Figura 6 - 13 Gerenciamento da função objetivo



O próximo passo é a especificação da variável de decisão. Selecionou-se a variável *TT_A* na ferramenta *Mode Manager* no modo otimização, como ilustra a Figura 6 - 14.

Dessa maneira, a temperatura é definida como variável livre/independente para sofrer variação, apenas sendo limitada por extremos de mínimo e máximo de 0,19 e 0,35°C,

respectivamente, tanto por especificações de segurança de projeto, quanto para facilitar a convergência do modelo. Esta forma de definição de variáveis livres/independentes é utilizada quando não há a presença de variáveis controladas, pois em uma otimização de modelo dinâmico, o ROMeo definiria como livres as variáveis controladas, algo que foi detalhado no Capítulo 2.

Para garantir que modelo respeite as restrições, os limites dessas variáveis precisam ser definidos dentro do módulo de otimização. Para restringir o teor máximo de ciclohexano no destilado da coluna A, especificou-se a fração mássica de 0,1 a partir da janela *Model* desse tanque de produto, como ilustrado na Figura 6 - 15. O mesmo procedimento foi realizado para garantir um máximo na concentração molar de 240 ppm de buteno na corrente de fundo desta coluna.

Todas essas restrições foram especificadas de maneira análoga à primeira, pela opção "Model" seja no tanque de produto ou diretamente na corrente, como é o caso da corrente de fundo da coluna A que não possui tanque de recebimento, uma vez que esta é a carga da coluna D.

Figura 6 - 14 Janela Mode Manager

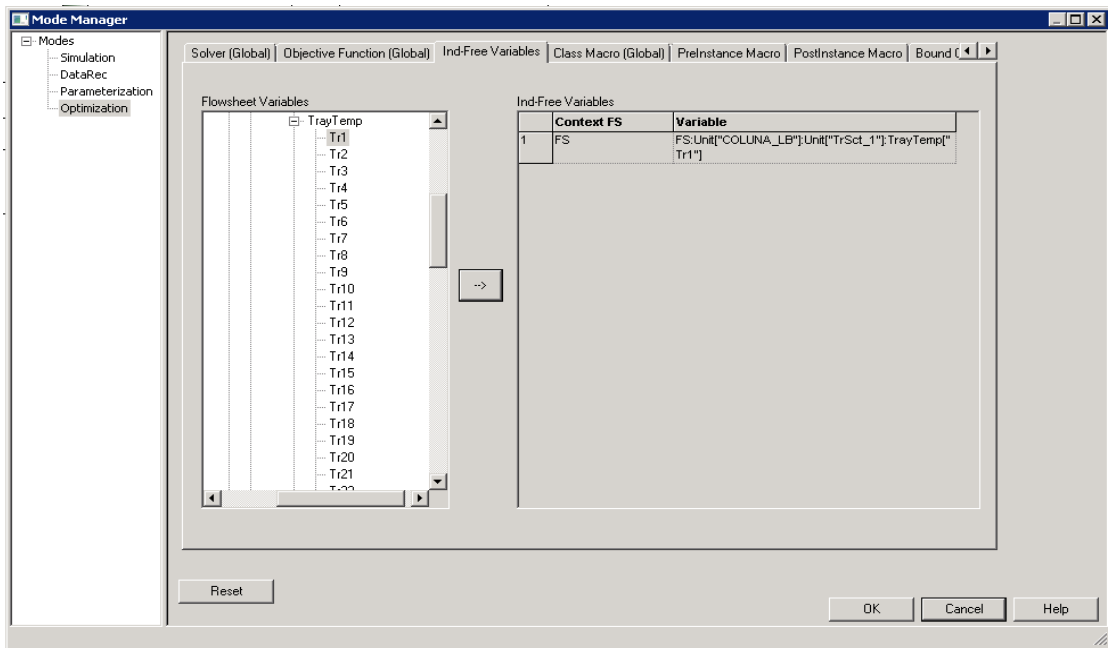
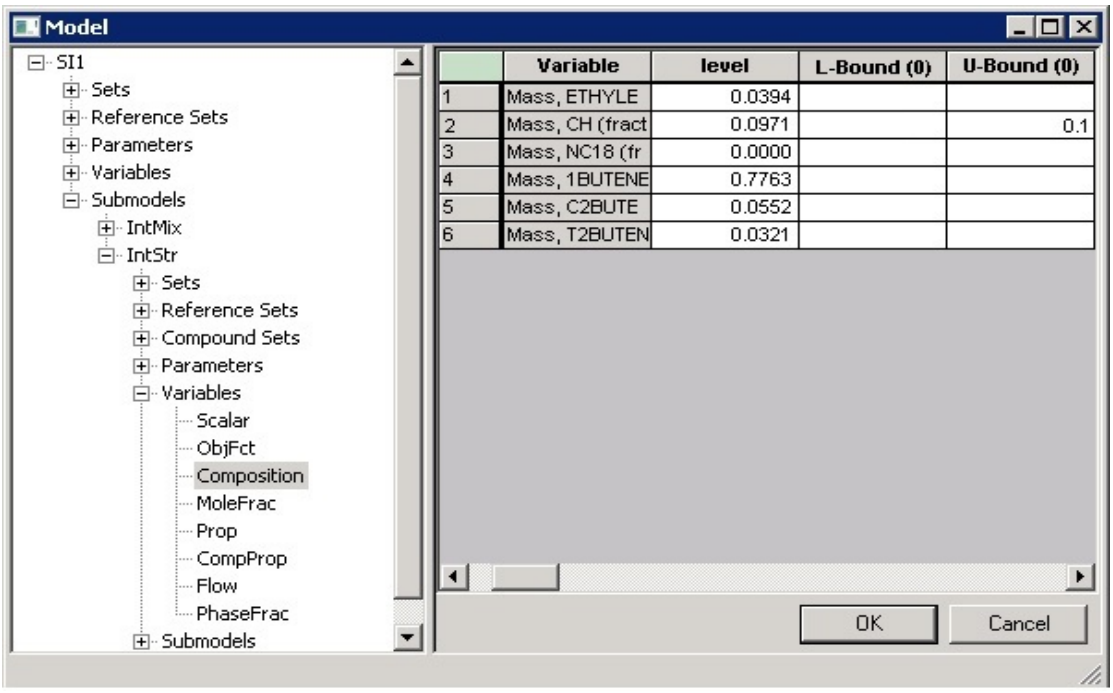


Figura 6 - 15 Janela Model do tanque de produto do destilado da coluna A



Por último, para avaliar o sucesso da corrida de otimização foi preciso calcular o fluxo de caixa da planta atual, ou seja, em condições operacionais não otimizadas. Para isso foi necessário realizar uma simulação onde a função objetivo econômica fosse calculada, e assim, calcular um valor para a FO para o caso base. Como esse cálculo não

faz parte do default do ROMeo, foi preciso requisitar o cálculo da FO no modo simulação.

Finalmente, a simulação foi executada, contudo não atingiu a convergência, já que apresentou erro no termo customizado, ou seja, no termo referente ao custo do vapor. Todas as etapas foram revistas e tudo se encontrava de acordo com o tutorial, porém o erro persistia. Então, a alternativa encontrada foi realizar a modelagem das correntes de vapor no próprio ROMeo, para, assim, modelar tanques de carga e recebimento de vapor para cada refervedor de maneira que a contribuição do custo do valor fosse adicionado à FO através dessas unidades, assim como foi feito com a carga, produto e subprodutos. Após essa alteração na modelagem, o modelo precisou ser mais uma vez ajustado, a fim de garantir a fidelidade do mesmo ao processo real.

6.5 Resultados da Otimização

Finalmente, em posse de um modelo no ROMeo validado e factível de otimização, o mesmo foi capaz de fornecer um valor para a FO em condições não otimizadas, ou seja, um valor para o caso base. Como discutido na análise de sensibilidade, a otimização referente à resina 01 teve a razão de refluxo da coluna A como variável de decisão. Neste caso, atribuiu-se o valor para o solvente no fundo da coluna A ao invés da coluna D, já que esta não está representada no modelo.

Os resultados do ROMeo para o caso base, que corresponde ao resultado no modo simulação, e para a otimização são apresentados na Tabela 6 - 3. A razão de refluxo para o caso base apresenta desvio de 2,4% em relação à condição simulada no PRO/II (Tabela 5 - 1), o que é aceitável. No ponto ótimo, a razão de refluxo aumenta, levando a uma diminuição de 50% na fração mássica do solvente na corrente de topo, o que causa a maximização do lucro. Já para o modelo referente ao trem de destilação, como já foi explicado, a variável de decisão escolhida para a otimização foi a temperatura de topo da coluna A. No modo otimização, ROMeo ajusta a variável de decisão até maximizar a função objetivo. Aumentando esta variável, as cargas térmicas dos refervedores aumentam, aumentando assim, o custo de operação com a demanda de mais vapor, contudo a produção de ciclohexano também aumenta, então se esta exceder os custos com o vapor, uma condição de maior lucro será alcançada.

A Tabela 6 - 4 apresenta o cálculo para a condição base e os resultados da otimização para as três resinas. A condição de operação utilizada na análise de sensibilidade refere-se à resina 03. Para a variável de decisão escolhida, a solução do problema foi obtida graficamente em -5%, o qual se refere a uma temperatura de 0,278ºC. Contudo, ao rodar a plataforma de otimização, ROMeo, o mesmo alcançou um resultado de 0,261ºC, visto na Tabela 6 - 4, referente a uma condição operacional de -8,6% da variável de decisão. Por outro lado, pode ser visto também na tabela que o modelo no ROMeo respeitou as restrições, especialmente a presença de comonômero no fundo da coluna A, o que era esperado no referente ponto de operação para o modelo no PRO/II, como visto na Figura 6 - 4.

Quanto às outras condições operacionais, ou seja, resinas 02 e 04, seus modelos também foram importados do PRO/II, foram ajustados e foi possível calcular um valor para a função objetivo no caso base, contudo para ambas as condições o software não conseguiu encontrar um ponto ótimo, não sendo capaz de otimizar o modelo. Nesse caso, os modelos podem estar realmente no seu ponto ótimo de performance ou, por falta de dados o software não está conseguindo flexibilidade suficiente para alcançar outro ponto de operação, o que parece a explicação mais plausível. Contudo, a partir das condições operacionais que conseguiram ser otimizadas, conclui-se que o otimizador desempenhou seu papel, uma vez que a coerência do aumento da FO segue aquela analisada pela sensibilidade do modelo. Além disso, nota-se que a diferença entre os modelos obtidos pelos softwares refletiu também na discrepância do resultado final da otimização.

Tabela 6 - 3 Resultados da Otimização

CASOS OPERACIONAIS	**R01**		**R02**		**R03**		**R04**	
	Caso Base	Caso Ótimo	Caso Base	Caso Ótimo	Caso Base	Caso Ótimo	Caso Base	Caso Ótimo
FUNÇÃO OBJETIVO (MM$/h)	1,10	1,12	8,20	-	9,49	9,52	9,29	-
VARIÁVEIS DE DECISÃO								
TT_A	-	-	0,343	-	0,301	0,261	0,301	-
RR_A	2,89	3,06	-	-	-	-	-	-
RESTRIÇÕES								
$w_{ET_F_A}$	0,000	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	-
$y_{CM_F_A}$	240,0	240,0	203,0	-	0,000	0,000	0,000	-
$w_{CH_D_A}$	0,100	0,050	0,230	-	0,115	0,080	0,127	-
$w_{CH_F_E}$	-	-	0,100	-	0,149	0.136	0,150	-

6.6 Conclusão

Por menor que seja, a possível elevação do lucro de um processo é a maior força motriz de um problema de otimização. Dessa forma, este capítulo apresentou de forma sistemática a formulação do problema de otimização do processo de recuperação de ciclohexano. Apesar das dificuldades de compatibilidade encontrada entre os *softwares*, foi possível importar todas as simulações referentes às quatro condições operacionais do PRO/II para o ROMeo e, após o ajuste dessas simulações, foi possível comprovar a confiabilidade do modelo, uma vez que foram obtidos baixos desvios entre os valores de saída do ROMeo e aqueles já validados do PRO/II. Além disso, a metodologia do otimizador foi amplamente discutida neste capítulo, mostrando as possibilidades e dificuldades para a formulação de um problema neste software.

Pela análise de sensibilidade foi possível perceber a viabilidade da aplicação de uma otimização, mesmo que de forma direta. Contudo, a disponibilidade de um software de otimização como o ROMeo automatiza a resolução do problema. Além disso, a sistemática de utilização do software pode ser utilizada para otimização de outros sistemas. Por fim, apesar da falta de flexibilidade com os softwares devido à limitação de dados, mostrou-se que a resolução do problema de otimização pode trazer ganho econômico à empresa.

7 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusão

Esta dissertação abordou a modelagem de um trem de destilação para recuperação do solvente ciclohexano a partir de uma mistura oriunda de um processo de polimerização em solução. Foi utilizado o software comercial PRO/II para a modelagem estacionária das três colunas de destilação. O modelo foi validado com dados de planta para três resinas diferentes. Apesar de alguns desvios apresentarem-se maiores do que o aceitável, a baixa confiabilidade em algumas informações pode explicar essa discrepância, em especial, a utilização de uma concentração de alimentação média para toda a família de resinas de buteno.

Em posse de um modelo representativo do processo real, a fim de verificar se o mesmo é passível de otimização, objetivo principal deste trabalho, foi realizada no Capítulo 6, uma análise de sensibilidade. A análise indicou, para o modelo da coluna A, a razão de refluxo como variável de decisão e, para o modelo referente ao trem de destilação, a temperatura de topo da coluna A. Além disso, a análise de sensibilidade também demonstrou que o modelo pode ser otimizado de forma direta pela análise gráfica com os resultados simulados, ou seja, sem ser necessária solução numérica de um problema de otimização. Contudo, com o propósito de implementar o problema em uma ferramenta capaz de otimizar diferentes cenários de forma sistemática, nesse mesmo capítulo, foi formulado e implementado o problema de otimização no software ROMeo. Este software, apesar de apresentar algumas incompatibilidades com o PRO/II, mostrou-se bastante flexível quanto à elaboração do modelo e do problema.

Quanto aos resultados da otimização, nem todas as condições operacionais foram passíveis de otimização, indício de que o software provavelmente, precisa de mais informações para aumentar sua região de busca pelo ótimo. Contudo, os resultados obtidos para a otimização das duas resinas foram coerentes com os resultados da análise de sensibilidade, demonstrando a confiabilidade da otimização e aplicabilidade do software. Assim, este trabalho possui um importante papel na disseminação de um otimizador comercial que pode ser utilizado em processos semelhantes, os quais são

bem comuns na área química e petroquímicas, alcançando real ganho econômico às empresas.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com intenção de dar continuidade ao trabalho aqui apresentado seguem as seguintes sugestões;

- Estimar parâmetros do modelo a partir de dados industriais;
- Validação do modelo termodinâmico com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos componentes da mistura;
- Modelar o processo em regime dinâmico;
- Estender o modelo para considerar as outras colunas do sistema para recuperação de monômeros;
- Solucionar o problema posto com algoritmos heurísticos de otimização (GA e PSO);
- Implementar modelo em outros ambientes de otimização (Matlab, Scilab ou linguagens de baixo nível);
- Realizar estudos de otimização em tempo real (RTO).

Bibliografia

ABDULLAH, Z.; AZIZ, N.; AHMAD, Z. Nonlinear modelling application in distillation column. **Chemical product and process modeling**, 23 jan. 2007. v. 2, n. 3. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/cppm.2007.2.3/cppm.2007.2.3.1082/cppm.2007.2.3.1082.xml>. Acesso em: 30 jun. 2014.

ABOLPOUR, B. *et al.* Optimization of the reflux ratio for methanol-water stage distillation column. **Research on chemical intermediates**, 2013. v. 39, n. 2, p. 681–692.

AGUIAR, C. **Simulação em regime estacionário de coluna de destilação**. Trabalho de conclusão de Curso, Engenharia Química, UFBA, 2012.

AL-HAG-ALI, N. S.; HOLLAND, C. D. Way to find distillation optimum. **Hydrocarbon process**, 1979. p. 165.

ASPENTECH. **Aspen plus: getting started building and running a process model. version 11.1.** [S.l.]: [s.n.], 2001.

BAGAJEWICZ, M. J. A brief review of recent developments in data reconciliation and gross error detection/estimation. **Latin american applied research**, 2000. v. 30, n. 4, p. 335–342.

BASAK, K. *et al.* On-line optimization of a crude distillation unit with constraints on product properties. **Industrial & engineering chemistry research**, mar. 2002. v. 41, n. 6, p. 1557–1568. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010059u>.

BASCUR, O. A.; LINARES, R. Grade recovery optimization using data unification and real time gross error detection. **Minerals engineering**, 2006. v. 19, p. 696–702.

BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. Nonlinear programming: theory and algorithms. **John wiley & sons**, 1993. n. 2.

BERNA, T. J.; LOCKE, M. H.; WESTERBURG, A. W. A new approach to the optimization of chemical processes. **Aiche jl26**, 1980. p. 37–43.

BIEGLER, L. T. Nonlinear programming: concepts, algorithms, and applications to chemical processes (mps-siam series on optimization). [S.l.]: [s.n.], 2010.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E. Retrospective on optimization. **Sciencedirect – computers & chemical engineering**, 2004. v. 28, n. 8, p. 1169–1192.

BRIGNOLE, B.; RUIZ, C.; ROMAGNOLI, J. A. Dynamics and control of a distillation train without recycle streams. **Industrial & engineering chemistry research**, set. 1990. v. 29, n. 9, p. 1875–1889. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00105a020>.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. . Design of distillation sequences: from

conventional to fully thermally coupled distillation systems. **Sciencedirect – computers & chemical engineering**, 2004. v. 28, n. 11, p. 2307–2329.

CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical engineering progress**, 1996. v. 10, n. October, p. 35–46. Disponível em: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3249580>.

CHO, J.; JEON, J. K. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration. **Korean journal of chemical engineering**, 2006. v. 23, n. 1, p. 1–7.

CROWE, C. M. Data reconciliation — progress and challenges. **Journal of process control**, 1996. v. 6, n. 2–3, p. 89–98.

DEVANATHAN, S., ROLLINS, D. K, VARDEMAN, S. B. A new approach for improved identification of measurement bias. **Computers and chemical engineering**, 2000. v. 24, p. 2755–2764.

DOMINGUES, T. L. Avaliação da eficiência de pratos valvulados com downcomer e pratos dualflow em colunas de destilação industriais. 2005. p. 191.

ELGUE, S. *et al.* Dynamic models for start-up operations of batch distillation columns with experimental validation. **Computers and chemical engineering**, 2004. v. 28, n. 12, p. 2735–2747.

ENGELL, S. Feedback control for optimal process operation. **Journal of process control**, mar. 2007. v. 17, n. 3, p. 203–219. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959152406001326>. Acesso em: 22 maio 2013.

FARIAS, A. C. Avaliação de estratégias para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros. **Dados**, 2009.

FAZLALI, A. *et al.* Optimization of operating conditions of distillation columns: an energy saving option in refinery industry. **Songklanakarin journal of science and technology**, 2009. v. 31, n. 6, p. 661–664.

FU, K. Análise de uma planta de recuperação de solventes gráficos. 2013.

GARCIA, J.; FAIR, J. A fundamental model for the prediction of distillation sieve tray efficiency. 2. model development and validation. **Industrial & engineering chemistry research**, 2000. v. 39, n. 3, p. 1818–1825. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0000966>.

GOMES, F. J.; YAMAKAMI, A. Otimização em estado estacionário de um processo não-linear: o caso de uma coluna de destilação. **Sba: controle e automação**, 1981. v. 2, n. 2, p. 134–138.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. [S.l.]: [s.n.], 1981.

HILL, D.; JUSTICE, F. C. Understand thermodynamics to improve process simulations. **Chemical engineering progress**, 2011. v. 107, n. 12, p. 20–25.

HIMMELBLAU, D. M.; EDGAR, T. F. **Optimization of chemical processes**. [S.l.]: McGraw-Hill Higher Education, 1988.

HINOJOSA, A. I.; ODLOAK, D. Using dynsim ® to study the implementation of advanced control in a propylene / propane splitter. 2013.

HOSSEINI, S. M. **Optimization of energy consumption of crude oil distillation tower and its heat exchangers by pinch theory in atmospheric unit of arak-shazand refinery**. [S.l.]: [s.n.], 2006.

INMETRO. Avaliação de dados de medição—guia para a expressão de incerteza de medição. 2008. p. 138.

INVENSYS. **User's guide**. [S.l: s.n., s.d.].

_____. **Start thru optimization**. [S.l: s.n., s.d.].

_____. **User's guide**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

JAFAREY, A.; DOUGLAS, J. M.; MCAVOY, T. J. Short-cut techniques for distillation column design and control. 1. column design. **Ind. eng. chem.**, 1979.

JAVALOYES-ANTÓN, J.; RUIZ-FEMENIA, R.; CABALLERO, J. A. Rigorous design of complex distillation columns using process simulators and the particle swarm optimization algorithm. **Industrial & engineering chemistry research**, 2013. v. 52, n. 44, p. 15621–15634. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84887594016&partnerID=tZOtx3y1>.

KALID, R. De A. **Curso de especialização em instrumentação, automação, controle e otimização de processos contínuos – cicop**. [S.l.]: [s.n.], 2002. Disponível em: <www.lacoi.ufba.br/materialonline>.

KING, C. J. **Separation processes**. Second ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1980.

KISTER, H. Z. **Distillation operation**. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1990.

KLEMOLA, K. T.; ILME, J. K. Distillation efficiencies of an industrial-scale i -butane/ n -butane fractionator. **Ind. eng. chem. res.**, 1996. v. 35, n. 12, p. 4579. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie960390r>.

KOEHLER, J.; POELLMANN, P.; BLASS, E. A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations. **Industrial & engineering chemistry research**, 1995. v. 34, n. 4, p. 1003–1020. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00043a001>.

KOEIJER, G. M. De. Application of irreversible thermodynamics to distillation. 2004. v. 7, n. 3, p. 107–114.

KONGSJAHJU, R., ROLLINS D. K., BASCUÑANA, M. B. Accurate identification of biased measurements under serial correlation. **Trans icheme**, 2000. n. 78, p. 1010.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications from classical and advanced mixing rules to association theories**. [S.l.]: [s.n.], 2010a.

_____; _____. **Thermodynamic models for industrial applications**. [S.l.]: [s.n.], 2010b.

KYRIAKOPOULOU, D. J.; KALITVENTZEFF, B. Interior point techniques for constrained simulation problem. **Sciencedirect – computers & chemical engineering**, 1998. v. 22, p. S099-A204.

LANGSTON, P. *et al.* Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. **Chemical engineering and processing: process intensification**, 2005. v. 44, n. 3, p. 345–351.

LEE, J. *et al.* Separation of tetrahydrofuran and water using pressure swing distillation: modeling and optimization. **Korean journal of chemical engineering**, 2011. v. 28, n. 2, p. 591–596.

LOCKE, M. H.; WESTERBURG, A. W.; EDAHL, R. H. Improved successive quadratic programming optimization algorithm for engineering design problems. **Aiche jl29**, 1983. p. 871–874.

LÓPEZ, D. C. *et al.* Optimization model of a system of crude oil distillation units with heat integration and metamodeling. **Ctyf - ciencia, tecnologia y futuro**, 2009. v. 3, n. 5, p. 159–174.

LOSHCHEV, A. G.; CARDONA, C. A.; PISARENKO, Y. A. Degrees of freedom analysis for a distillation column. **Theoretical foundations of chemical engineering**, 2010. v. 44, n. 5, p. 686–697.

LOW, K. H.; SORENSEN, E. Simultaneous optimal design and operation of multipurpose batch distillation columns. **Chemical engineering and processing: process intensification**, mar. 2004. v. 43, n. 3, p. 273–289. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270103001235>. Acesso em: 8 maio 2015.

LUYBEN, I. W. **Process modeling, simulation and control for chemical engineers**. [S.l.]: [s.n.], 1996.

MAGALHÃES, S. **Fabricasaber_ processo pelrev1 - part1**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

MARTIN, G. D.; LATOUR, P. R.; RICHARD, L. A. Closed loop optimization of distillation energy. **Chemical engineering progress**, 1981.

MASOUMI, M. E.; KADKHODAIE, S. Optimization of energy consumption in sequential distillation column. 2012. p. 494–498.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. Co 2 capture using monoethanolamine (mea) aqueous solution: modeling and optimization of the solvent regeneration and co2 desorption process. **Energy**, 2012. v. 45, n. 1, p. 1042–1058.

MUÑOZ, R. *et al.* Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: simulation and optimization. **Separation and purification technology**, 2006. v. 50, n. 2, p. 175–183.

OCHIENG, R. *et al.* Multiobjective optimization of a benfield hipure gas sweetening unit. **Journal of industrial mathematics**, 2013. v. 2013, p. 11.

ONDREY, G. Simulation and modeling spread their wings. **Chemical engineering**, 2005. v. 5, p. 27–31.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

PONTES, K. **Desenvolvimento de aplicativos para modelagem, estimação de parâmetros e controle de processos químicos**.

_____; QUITO, C.; EMBIRUÇU, T. **Ata_reuniao_pei_braskem**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

PROIOS, P. *et al.* Generalized modular framework for the synthesis of integrated distillation columns sequences. **Chemical engineering science**, 2005. v. 60, n. 17, p. 4678–4701.

RAHMAN, I. *et al.* Optimization of a continuous process for recovery of lactic acid using differential evolution algorithm. **Chemical product and process modeling**, 2008. v. 3, n. 1.

SANGAL, V. K.; KUMAR, V.; MISHRA, I. M. Divided wall distillation column: rationalization of degree of freedom analysis. **Theoretical foundations of chemical engineering**, 15 ago. 2012. v. 46, n. 4, p. 319–328. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S0040579512040148>. Acesso em: 8 maio 2015.

SCHNEIDER, R. *et al.* Optimization of an industrial three phase distillation column train with experimental verification. **Computers & chemical engineering**, 1997. v. 21, p. S1131–S1136.

SECCHI, A. R.; NETO, E. A.; FINKLER, T. F. An algorithm for automatic selection and estimation of model. **International symposium on advanced control of chemical processes**, 2006. n. 2004, p. 789–794.

SMITH, C. A.; CORRIPIO, A. B. **Principles and practice of automatic process control**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1985.

SOPHOS, A. G.; STEPHANOPOULOS, G.; MORARI, M. Synthesis of optimum distillation sequences with heat integration. [S.l.]: [s.n.], 1978.

VASANTHARAJAN, S.; BIEGLER, L. T. Large-scale decom- position for successive quadratic programming. **Computers them. engng**, 1988. v. 12, p. 1087–1101.

_____; VISWANATHAN, J.; BIEGLER, L. T. Reduced successive quadratic programming implementa- tion for large-scale optimization problems with smaller degrees of freedom. **Computers them. engng**, 1990. v. 14, p. 907–915.

VIEIRA, R.; SECCHI, A. R.; BISCAIA JR., E. **Fronteiras da engenharia quimica 1**. [S.l.]: [s.n.], 2005.

WANG, D., ROMAGNOLI, J. A. A framework for robust data reconciliation based on a generalized objective function, industrial and engineering chemistry research. **Ndustrial and engineering chemistry research**, 2003. v. 42, p. 3075–3084.

WOZNY, G. Mosaic: a web-based modeling & simulation environment. [S.l.]: [s.n.], 2013.