

REINALDO APARECIDO TEIXEIRA

**APLICAÇÃO DE CONTROLADOR PREDITIVO
NÃO LINEAR A UM REATOR DE POLICONDENSAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

**São Paulo
2003**

REINALDO APARECIDO TEIXEIRA

**APLICAÇÃO DE CONTROLADOR PREDITIVO
NÃO LINEAR A UM REATOR DE POLICONDENSAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Galo A. Carrillo Le Roux

**São Paulo
2003**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do seu orientador.

São Paulo, 15 de Outubro de 2003.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Teixeira, Reinaldo Aparecido

Aplicação de controlador preditivo não linear a um reator de policondensação, São Paulo, 2003.

95 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1. Processos em Batelada 2. Policondensação 3. Controle não linear
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Química II. t

"O rio atinge os seus objetivos porque aprendeu a contornar seus obstáculos".

(Anônimo)

À minha esposa Denise que compartilhou e incentivou-me a prosseguir esta jornada, pela paciência, carinho e por ter estado sempre presente na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus que compreendeu o meu anseio e me direcionou para atingir o meu objetivo.

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Galo A. Carrillo Le Roux, pela amizade, paciência, dedicação e apoio ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Song W. Park e ao Dr. Oscar A. Z. Sotomayor, pelas discussões e sugestões importantes para aperfeiçoamento desta dissertação.

Aos professores do LSCP, que contribuíram por meio de disciplinas para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudo.

Aos meus pais Geraldo e Iria, meus irmãos Ronildo, Rosilene, e Rosemeire pelo apoio e compreensão com minhas ausências nos momentos críticos da minha dissertação.

Aos meus cunhados Carlos Alberto, Carmen, Aurea, meu Sogro Sr. João, pela convivência e apoio.

Aos meus sobrinhos Carolina, Mariana, Cauê, Fernanda e Roberto pelas brincadeiras e bons momentos juntos.

Aos colegas Jorge, Elsa, Rubens, Alessandro Alle, Carlos Arturo, Galo C. L. Noriega, Rosana, Marco Antônio, Sérgio, Francisco, Jorge A. W. Gut, Maria Cristina, Marcelo F. Leonardo, Marcelo Ap. Mendonça, Neander, Fernando, João Mauricio, Carminha, Teresinha e aos casais Soraia & José Pláscido e Claudia & Pedro, pela amizade e convivência agradável nestes dois anos.

À minha amiga Janaina Marques pelo apoio e amizade.

Aos colegas da turma de engenharia química de 2000 que me acompanharam de perto.

Ao meu amigo Pedro Varjão pela amizade, companheirismo e bons momentos de escola.

RESUMO

Neste trabalho estuda-se a aplicação de um controlador preditivo não linear em reatores de policondensação visando à segurança, qualidade do produto, capacidade de “scale-up” e a produtividade. Nos processos de policondensação em batelada há formação de um produto volátil conhecido como condensado e a remoção deste torna-se necessária favorecer o avanço da reação a fim de obter alto grau de conversão. Na maioria dos trabalhos envolvendo a policondensação a separação não é levada em conta. Diante disso, desenvolveu-se um modelo de policondensação acoplado com a coluna de destilação a fim de verificar através das simulações em malha aberta o comportamento das variáveis de operação no sistema. O modelo de policondensação foi obtido na literatura (Shin et al.,1999) e em sua implementação foi levada em conta a inércia térmica entre as paredes do reator e as interações com a coluna de destilação. A reação de policondensação estudada aqui corresponde à produção de polietileno-tereftalato (PET). Nesta reação, Tereftalato de dimetila (DMT) e Etilenoglicol (EG) geram como produtos grupos ésteres e metanol (M). O reator modelado corresponde ao reator piloto instalado no Laboratório de Simulação e Controle de Processos. A técnica de controle preditivo não linear (NMPC) foi implementada e testada em dois modelos de polimerização por radicais livres (sistema SISO e MIMO) e comparado com o desempenho de um controlador PID. O controlador preditivo não linear (NMPC) foi aplicado no modelo do reator de policondensação e foi utilizado um controlador PID como comparativo, nesta etapa realizou-se várias simulações em malha fechada e análises de sensibilidades. Para as análises de sensibilidades o controlador NMPC foi denominado de controlador NMPC com “feedback” e foi comparado com um controlador NMPC com retroalimentação de estado. Através dos estudos mostrou que o controlador NMPC tem um desempenho melhor do que o PID. Nos estudos de sensibilidade o controlador NMPC com “feedback” apresenta um desempenho superior ao do controlador NMPC com retroalimentação de estado. O controlador NMPC com “feedback” manteve o processo sob controle nas simulações que foram realizadas .

ABSTRACT

In this work the application of a non-linear predictive controller to polycondensation reactors aiming the safety, quality of the product, capacity of scale-up and productivity is studied. In batch polycondensation processes, a volatile product called condensate is generated, and its removal becomes necessary in order to favor the reaction progress as a mean to obtain high conversion rates. In most of the works involving polycondensation the separation is not taken into account. Therefore, a polycondensation model was developed which was coupled to a distillation column in order to verify the behavior of the variables in the system through open-loop simulations. The polycondensation model was obtained from the literature (Shin et al. ,1999) and was implemented taking into account the thermal inertia between the walls of the reactor and the interactions with the distillation column. The polycondensation reaction studied here corresponds to the production of polyethylene-terephthalate (PET). In this reaction, Dimethyl Terephthalate (DMT) and Ethylene Glycol (EG) generate as products ester groups and methanol (M). The reactor that was modeled corresponds to a pilot reactor installed in the Laboratory of Simulation and Processes Control. A non linear predictive control (NMPC) was implemented and tested in two free radical polymerization models (SISO and MIMO systems) and compared with PID controllers performance.

The NMPC was applied to the polycondensation model and a PID controller was also applied for comparison. In this stage several closed-loop simulations and sensitivity analyses were performed. For the sensitivity analyses the NMPC controller was denominated NMPC controller with "feedback" for comparison with an NMPC with full state feedback. The studies showed that NMPC controller has a better performance than PID. NMPC with "feedback" presents a superior performance to the NMPC with full state feedback in the presence of modeling gaps. In the simulations that were performed, the NMPC with "feedback" has kept the process under control.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivo.....	1
1.2	Motivação.....	1
1.3	Estrutura da dissertação.....	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	Dinâmica de sistemas de policondensação envolvendo separação.....	6
2.2	Metodologia de controle de reatores em batelada.....	8
2.3	Metodologia de controle de sistemas de policondensação.....	11
3	APRESENTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO CONTROLADOR PREDITIVO NÃO LINEAR.....	13
3.1	Introdução	13
3.2	Implementação do Controlador Preditivo Não Linear (NMPC).....	14
3.2.1	Implementação das restrições	17
3.2.2	Perturbações.....	18
3.2.3	Otimização e solução do modelo.....	19

3.3	Aplicação do controlador NMPC a exemplos de reatores de polimerização em solução.....	20
3.3.1	1° Caso de estudo: Controle SISO de um reator isotérmico CSTR.....	21
3.3.2	2° Caso de estudo: Controle MIMO de um reator não isotérmico CSTR.....	24
3.4	Estudo dos efeitos dos parâmetros de sintonia do controlador NMPC.....	30
3.4.1	Estudo dos efeitos do horizonte de predição.....	30
3.4.2	Estudo do horizonte de controle.....	31
3.4.3	Efeito do período de amostragem	32
3.4.4	Efeito da perturbação na saída do processo (planta).....	33
3.4.5	Efeitos dos erros introduzidos no modelo.....	34
4	MODELAGEM DO REATOR DE POLICONDENSAÇÃO COM COLUNA DE RECHEIO.....	36
4.1	Introdução.....	36
4.2	Apresentação do modelo dinâmico do processo.....	38
4.2.1	Modelo de reator.....	40
4.2.2	Balanco de energia.....	43
4.2.3	Equilíbrio líquido-vapor.....	46
4.3	Modelagem da coluna de recheio em batelada	47
4.3.1	Hipóteses para a modelagem.....	48
4.4	Dados físico-químicos para a simulação do sistema.....	52
5	SIMULAÇÃO DO MODELO EM MALHA ABERTA, MALHA FECHADA E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	58
5.1	Introdução	58

5.2	Parâmetros para simulação.....	58
5.3	Simulação em malha aberta.....	59
5.3.1	Efeito do calor alimentado no reator.....	60
5.3.2	Efeito da vazão de resfriamento do condensador parcial.....	63
5.3.3	Efeito da proporção dos reagentes EG/DMT.....	64
5.4	Simulações em malha fechada.....	66
5.5	Análise de sensibilidade.....	70
5.5.1	Efeitos dos parâmetros do controlador NMPC: horizonte de controle e horizonte de predição.....	71
5.5.2	Controlador NMPC com retroalimentação de estados.....	74
5.5.2.1	Desempenho frente a um erro na massa da resistência de cobre (m_{Cu}).....	74
5.5.2.2	Desempenho do controlador frente a um erro no coeficiente global de troca térmica do condensador parcial (UA_g).....	75
5.5.2.3	Desempenho frente a um erro no número de seções (N).....	76
5.5.3	Controlador NMPC com “Feedback”.....	78
5.5.3.1	Desempenho frente a um erro na massa da resistência de cobre (m_{Cu}).....	78
5.5.3.2	Desempenho do controlador frente a um erro no coeficiente global de troca térmica do condensador parcial (UA_g).....	79
5.5.3.3	Desempenho frente a um erro no número de seções (N).....	80
5.6	Conclusões.....	81
6	CONCLUSÕES E PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO.....	82
6.1	Conclusões.....	82
6.2	Propostas para continuação do trabalho.....	84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXO A: Dedução da equação de balanço de energia do reator.....	91
ANEXO B: Dedução da equação de balanço de energia da coluna de recheio.....	92
ANEXO C: Dedução da equação para calculo da vazão de vapor, F_v na saída do reator.....	94
ANEXO D: Dedução da equação para calculo da vazão de vapor, $V(j)$ em cada estágio (j) da coluna de destilação	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação das etapas de um processo de policondensação.....	02
Figura 3.1 - Esquema de implementação do Controle Preditivo.....	13
Figura 3.2 - Apresentação do Sistema SISO para o 1º caso.....	21
Figura 3.3 - Simulação em malha aberta manipulando F_I	23
Figura 3.4 - Simulação em malha fechada para um “setpoint” de 38.000 kg/kmol.....	24
Figura 3.5 -Apresentação do sistema MIMO para o 2º caso.....	25
Figura 3.6 - Simulação em malha aberta manipulando Q_i	29
Figura 3.7 - Simulação em malha fechada para os “setpoints” de NAMW = 80.000 kg/kmol e temperatura do reator = 323.5 K.....	30
Figura 3.8 - Efeitos da variação do horizonte de predição	31
Figura 3.9 - Efeito do horizonte de controle.....	32
Figura 3.10 - Efeito do período de amostragem.....	33
Figura 3.11 - Efeito da perturbação na saída do processo.....	34
Figura 3.12 - Efeito dos erros introduzidos no modelo.....	35
Figura 4.1- Esquema do reator e dos seus periféricos.....	38
Figura 4.2 - Esquema do processo de policondensação.....	39
Figura 4.3 - Esquema do reator onde são apresentados os seus diferentes componentes.....	43
Figura 4.4 - Esquema de uma coluna de recheio.....	48
Figura 5.1 - Variação da temperatura do reator em função do tempo.....	61

Figura 5.2 - Variação da Conversão da reação em função do tempo.....	61
Figura 5.3 - Números de moles de Em, Eg e Z no reator em função do tempo.....	61
Figura 5.4 - Números de moles de EG e M no reator em função do tempo.....	61
Figura 5.5 - Variação das temperaturas nas seções em função do tempo.....	61
Figura 5.6 - Variação da vazão de Vapor nas seções em função do tempo.....	61
Figura 5.7 - Variação da vazão de líquido nas seções em função do tempo.....	62
Figura 5.8 - Variação molar da retenção do líquido nas seções em função do tempo.....	62
Figura 5.9 - Fração molar na fase vapor dos componentes EG e M nas seções da coluna.....	62
Figura 5.10 - Fração molar na fase líquida dos componentes EG e M nas seções da coluna.....	62
Figura 5.11 - Variação da temperatura no reator em função do tempo.....	63
Figura 5.12 - Variação da conversão da reação em função do tempo.....	63
Figura 5.13 - Número de moles de EG e M em função do tempo.....	64
Figura 5.14 - Número de moles de grupos funcionais de polímeros em função do tempo.....	64
Figura 5.15 - Variação da temperatura do reator em função do tempo.....	65
Figura 5.16 - Variação da conversão da reação em função do tempo.....	65
Figura 5.17 - Números de moles do Em, Eg e Z função do tempo.....	65
Figura 5.18 - Números de moles do EG e M em função do tempo.....	65
Figura 5.19 - Esquema de representação do controle das temperaturas T_r e T_{cp}	66

Figura 5.20 - Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 1ª trajetória.....	68
Figura 5.21 - Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 2ª trajetória.....	69
Figura 5.22 - Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 3ª trajetória.....	69
Figura 5.23 - Simulação em malha fechada para $M=1$ e $M=2$ fixando $P=4$	72
Figura 5.24 - Simulação em malha fechada para $M=1$ e $M=2$ fixando $P=5$	72
Figura 5.25 - Simulação em malha fechada para $P=4$ e $P=5$ fixando $M=2$	73
Figura 5.26 - Simulação com adição de um erro de 30% na m_{Cu} do modelo.....	74
Figura 5.27 - Simulação com adição de um erro de 30% no UA_g do modelo.....	76
Figura 5.28 - Simulação com número de seções reduzido do modelo para $N=2$	77
Figura 5.29 - Simulação com adição de um erro de 30% na m_{Cu} do modelo.....	78
Figura 5.30 - Simulação com adição de um erro de 30% no UA_g do modelo.....	80
Figura 5.31 - Simulação com número de seções reduzido do modelo para $N=2$	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros para 1° caso de estudo.....	23
Tabela 3.2 - Condições de operação para 1° caso de estudo.....	23
Tabela 3.3 - Parâmetros cinéticos e termodinâmicos	27
Tabela 3.4 - Parâmetros para o 2° caso de estudo	28
Tabela 3.5 - Condições de operações o 2° caso de estudo.....	28
Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros para simulação.....	53
Tabela 4.2 - Dados das constantes para o calculo das pressões de vapor (Perry e Green, 1997).....	54
Tabela 4.3 - Dados das constantes e da T_c para o cálculo de ΔH_{EG}^{vap} e ΔH_M^{vap} (Perry e Green, 1997).....	55
Tabela 4.4 - Dados das constantes para o calculo de Cp_{EG} e Cp_M (Perry e Green, 1997).....	55
Tabela 4.5 - Dados das constantes termodinâmicas (Perry e Green, 1997).....	56
Tabela 4.6 - Dados das constantes para o cálculo da viscosidade do EG e do M (Perry e Green, 1997).....	57
Tabela 5.1 - Valores iniciais para o Reator.....	59
Tabela 5.2 - Valores iniciais para a coluna de destilação.....	59
Tabela 5.3 – Valores de ISE e IAE para as diferentes trajetórias e controladores.....	70
Tabela 5.4 – Valores de ISE e IAE para diferentes horizontes M e P.....	73
Tabela 5.5 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	75
Tabela 5.6 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	76

Tabela 5.7 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	77
Tabela 5.8 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	79
Tabela 5.9 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	80
Tabela 5.10 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABLS	- Approximate Batch Least Squares.
CLP	- Controlador Lógico Programável.
DMC	- Dynamic Matrix Control
DMT	- Dimetil Tereftalato
EG	- Etileno Glicol
EOT	- Estimation-Optimization Tasks
HETP	- Altura equivalente a um prato teórico
IAE	- Integral dos erros absolutos
ISE	- Integral dos erros quadráticos
LDMC	- Linear Quadratic Dynamic Matrix Control
M	- Metanol
MIMO	- Múltiplas entradas e Múltiplas saídas
MPC	- Model Predictive Control.
NAMW	- Peso molecular numérico médio
NLP	- Programação não linear
NLQDMC	- Non-Linear Quadratic Dynamic Matrix Control
NMPC	- Controlador Preditivo Não Linear,
ODE	- Ordinary differential equation
PET	- Polietileno tereftalato
PID	- Proporcional-Integral-Derivativo
QMDC	- Quadratic Dynamic Matrix Control
SISO	- Uma entrada e uma saída
SSP	- Polimerização em estado sólido

LISTA DE SIMBOLOS

x	- Vetor de variáveis de estado.
$x(k)$	- Vetor de variáveis de estado no tempo k .
$x(k+1)$	- Vetor de variáveis de estado no tempo $k+1$.
u	- Vetor de variáveis de entrada (manipuladas).
$u(k)$	- Vetor de variável de entrada (manipulada) no tempo k .
$u(k+j k)$	- Entrada $u(k+j)$ calculada a partir das informações disponível no tempo k .
$u(k-1)$	- Variáveis de entradas (manipuladas) no instante $(k-1)$.
T_{cp}	- Temperatura da camisa do condensador parcial (K).
$\Delta u(k+j k)$	- Vetor de incremento das variáveis manipuladas.
M	- Horizonte de controle.
P	- Horizonte de Predição.
Φ	- Termo da função objetivo utilizada no controlador preditivo não linear.
L	- Termo da função objetivo utilizada no controlador preditivo não linear.
Q	- Matriz de ponderação positiva definida da variável y .
R	- Matriz de ponderação positiva definida da variável u .
S	- Matriz de ponderação positiva definida da variável Δu .
Δu_{max}	- Vetor de incremento máximo das entradas.
Δu_{min}	- Vetor de incremento mínimo das entradas.
u_{max}	- Vetor limite máximo das entradas.
u_{min}	- Vetor limite mínimo das entradas.
$u_s(k)$	- Trajetória de referência da variável u .
$y_s(k)$	- Trajetória de referência da variável y .
y_{max}	- Vetor de limite máximo das variáveis de saída.
y_{min}	- Vetor de limite mínimo das variáveis de saída.
y_{sp}	- “Setpoint” das variáveis de saída;
y	- Vetor de variáveis de saídas (controladas).
$y(k)$	- Vetor de saídas (controladas) no tempo k .

$y(k)$	- Vetor de saídas da planta no instante k ;
$y(k+j k)$	- Saída $y(k+j)$ também no tempo k .
$y(k k)$	- Vetor de saídas estimadas do modelo não linear.
$\hat{d}(k)$	- Perturbação estimada no tempo k .
$e(k)$	- Vetor de erros entre as variáveis de saída e o “setpoint” nos instantes (k).
$e(k-1)$	- Vetor de erros entre as variáveis de saída e o “setpoint” nos instantes ($k-1$).
$e(k-2)$	- Vetor de erros entre as variáveis de saída e o “setpoint” nos instantes ($k-2$).
K_p	- Constante proporcional;
K_I	- Constante integral
K_D	- Constante derivativo
T	- Período de amostragem
T_I	- Constante de tempo integral.
C_m	- Concentração molar do monômero (kmol/m^3);
C_I	- Concentração molar do iniciador (kmol/m^3);
D_0	- Concentração molar do polímero (kmol/m^3);
D_I	- Concentração mássica do polímero (kg/m^3);
P_0	- Concentração molar de polímero vivo (kmol/m^3);
k_{Tc}	- Constante cinética por combinação ($\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$);
k_{Td}	- Constante cinética da terminação por desproporcionamento ($\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$);
k_I	- Constante cinética da etapa de iniciação ($\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$);
k_p	- Constante cinética da propagação ($\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$);
k_{fm}	- Constante cinética de transferência de cadeia ($\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$);
f^*	- Eficiência do iniciador azo-bis-isobutironitrila;
F	- Vazão volumétrica da entrada e saída do reator (m^3/h);
F_I	- Vazão volumétrica de iniciador alimentado ao reator (m^3/h);
V	- Volume do reator (m^3);
$C_{I\text{ in}}$	- Concentração molar do iniciador na entrada do reator (kmol/m^3);
M_m	- Peso molecular do monômero (kg/kmol);
$C_{m\text{ in}}$	- Concentração molar de monômero na entrada do reator (kmol/m^3).

$[I]$	- Concentração molar do iniciador (mol/L);
$[M]$	- Concentração molar do monômero (mol/L);
T	- Temperatura do reator (K);
T_{ca}	- Temperatura da camisa do reator (K);
Q_i	- Variável de entrada (manipulada): vazão volumétrica do iniciador (L/s);
Q_s	- Vazão volumétrica de entrada do solvente (L/s);
y_1	- Variável de saída (controlada): peso molecular do polímero (g/mol) ;
y_2	- Variável de saída (controlada): temperatura do reator (K);
Q_c	- Variável de entrada (manipulada): vazão volumétrica da camisa do reator (L/s);
Q_m	- Vazão volumétrica de entrada do monômero (L/s);
V_r	- Volume do reator (L).
V_c	- Volume da camisa do reator (L).
$[I_f]$	- Concentração molar do iniciador na alimentação do reator (mol/L);
$[M_f]$	- Concentração molar do monômero na alimentação do reator (mol/L);
T_f	- Temperatura do monômero na alimentação do reator (K);
T_{cf}	- Temperatura da camisa na alimentação do reator (K);
f	- Eficiência do iniciador azo-bis-isobutironitrila;
A_d	- Fator de frequência da eq. de Arrhenius para a transferência de cadeia por terminação por desproporcionamento (1/s);
A_p	- Fator de frequência da eq. de Arrhenius para a propagação (L/mol .s);
A_t	- Fator de frequência da eq. de Arrhenius para a terminação (L/mol .s);
E_d	- Energia de ativação para a transferência de cadeia pela terminação por desproporcionamento (cal/mol);
E_p	- Energia de ativação para a transferência de cadeia por propagação (cal/mol);
E_t	- Energia de ativação para a terminação (cal/mol);
ΔH_r	- Calor de reação (cal/mol) ;
hA	- Coeficiente de película x área (cal/K . s) ;
ρC_p	- Calor da massa reacional (cal/K . L);

ρC_{pc}	- Calor do fluido de refrigeração (cal/K. L),
y_{EG}	- Fração molar do EG na fase vapor do reator .
y_M	- Fração molar do M na fase vapor do reator.
F_v	- Fluxo molar de vapor que deixa o reator (mol/min).
$x_{EG,N}$	- Fração molar do EG na fase líquida da última seção da coluna de recheio.
$x_{M,N}$	- Fração molar do M na fase líquida da última seção da coluna de recheio.
L_N	- Fluxo molar de líquido da última seção da coluna de recheio (mol/min).
Vol	- Volume da massa reacional do reator (L)
EG_o	- Número de moles iniciais de Etilenoglicol .
t	- tempo (min)
EG_b	- Número de moles de Etilenoglicol que deixam o reator no instante t (mol).
$E_{m,o}$	- Número de moles iniciais de Tereftalato de Dimetila (mol).
M_b	- Número de moles do metanol que deixam o reator (mol).
V_{E_m}	- Volume molar do Tereftalato de dimetila (L/mol).
V_{EG}	- Volume molar do Etilenoglicol (L/mol).
V_M	- Volume molar do Metanol (L/mol).
$m.r.$	- Massa reacional (g).
N_t	- Número total de moles (mol).
PM_{EG}	- Peso molecular do Etilenoglicol (g/mol).
PM_M	- Peso molecular do Metanol (g/mol).
Q_1	- Fluxo de calor do cobre(Cu) para o alumínio (Al) do compartimento do reator (W).
Q_2	- Fluxo de calor do alumínio(Al) para o Inox (base) do compartimento do reator (W).
Q_3	- Fluxo de calor do alumínio (Al) para o Ar da Camisa de resfriamento (AC) do compartimento do reator (W).
Q_4	- Fluxo de calor do Inox (base) para massa reacional (m.r) do compartimento do reator (W) .

Q_5	- Fluxo de calor da Massa reacional (m.r) para o Inox (lateral) do compartimento do reator (W).
Q_6	- Fluxo de calor do Inox (lateral) para o Ar da Camisa de resfriamento (AC) do compartimento do reator (W).
Q_7	- Fluxo de calor do Ar da Camisa de resfriamento para o Inox (acima) do compartimento do reator (W).
Q_8	- Fluxo de calor do Inox(de cima) para o Ar externo do compartimento do reator (W).
Q_9	- Fluxo de calor do Ar da Camisa de resfriamento (AC) para Ar externo do compartimento do reator (W).
Q_{10}	- Fluxo de calor do Alumínio para Ar externo do compartimento do reator (W).
Q_{11}	- Fluxo de calor da Massa reacional (reator) para o Inox (acima) do compartimento do reator (W).
Q_r	- Potência de aquecimento da resistência do reator (W)
T_{cu}	- Temperatura do cobre (K).
$T_{inoxcima}$	- Temperatura do inox de cima (K).
T_{AC}	- Temperatura do ar da camisa (K).
T_{Al}	- Temperatura do alumínio (K).
$T_{ar.ext}$	- Temperatura do ar externo (K).
A_{Al}	- Área do alumínio do reator (m^2).
A_{Cu}	- Área da resistência de cobre do reator (m^2).
$A_{inoxcima}$	- Área do inox da parte de cima do reator (m^2).
$A_{inoxbase}$	- Área da base de inox do reator (m^2).
$A_{inoxlateral}$	- Área do inoxlateral do reator (m^2).
e_{Al}	- Espessura do Alumínio.
e_{Cu}	- Espessura do cobre.
k_{Al}	- Condutividade térmica do alumínio (W/m.K)
k_{Cu}	- Condutividade térmica do cobre (W/m.K).

h_{AC}	- Coeficiente de película do ar da camisa de resfriamento do reator (W/m ² .K).
h_{ar}	- Coeficiente de película do ar externo do reator (W/m ² .K).
$h_{m.r.}$	- Coeficiente de película da massa reacional (W/m ² .K).
$h_{EG,M}$	- Coeficiente de película da mistura EG e M na fase vapor (W/m ² .K)
m_{Al}	- Massa do alumínio (Kg).
m_{Cu}	- Massa do cobre (Kg).
m_{inox}	- Massa do inox (Kg) .
$m_{inoxbase}$	- Massa do inox do compartimento base do reator (kg)
$m_{inoxcima}$	- Massa do inox do compartimento de cima do reator (kg)
Cp_{AC}	- Calor específico do ar da camisa (J/kg . K)
Cp_{Al}	- Calor específico do Alumínio (J/kg . K).
Cp_{Cu}	- Calor específico do cobre (J/kg . K).
Cp_{inox}	- Calor específico do inox (J/kg . K).
ρ_{AC}	- Densidade do ar da camisa do reator (kg/m ³)
q_{AC}	- Vazão do ar da camisa do reator (L/min).
V_{AC}	- Volume de ar da camisa do reator (L).
T_{ref}	- Temperatura de referência (K).
T_r	- Temperatura do reator (K)
H_R^v	- Entalpia molar do vapor no reator (J/mol)
h_N^ℓ	- Termo do balanço de energia do reator em função de x_i e T (J/mol).
H_N^ℓ	- Termo do balanço de energia do reator em função de $x_{i,N}$ e T_N (J/mol).
h_R^v	- Termo do balanço de energia do reator em função de y_i e T (J/mol) .
$Cp_{m.r}$	- Calor específico da massa reacional (cal/g.K)
ΔH_{ri}	- Calor de reação para cada reação i (cal/mol).
ΔH_M^{vap}	- Calor de vaporização do M (J/mol)
ΔH_{EG}^{vap}	- Calor de vaporização do EG (J/mol)
Cp_{EG}	- Calor específico do componente EG (J/mol.K)

Cp_M	- Calor específico do componente M (J/mol.K)
k_{EG}	- Constante de equilíbrio líquido-vapor do EG.
k_M	- Constante de equilíbrio líquido-vapor do M.
EG,j	- Número de moles de EG na seção j da coluna de recheio (mol/min).
M,j	- Número de moles de M na seção j da coluna de recheio (mol/min).
$x_{EG,j}$	- Fração molar de EG na fase líquida da seção j da coluna de recheio.
$x_{M,j}$	- Fração molar de M na fase líquida da seção j da coluna de recheio.
$x_{EG,j-1}$	- Fração molar de EG na fase líquida da seção $j-1$ da coluna de recheio.
$x_{M,j-1}$	- Fração molar de M na fase líquida da seção $j-1$ da coluna de recheio.
$y_{EG,j+1}$	- Fração molar de EG na fase vapor da seção $j+1$ da coluna de recheio.
$y_{M,j+1}$	- Fração molar de M na fase vapor da seção $j+1$ da coluna de recheio.
$y_{EG,j}$	- Fração molar de EG na fase vapor da seção j da coluna de recheio.
$y_{M,j}$	- Fração molar de M na fase vapor da seção j da coluna de recheio.
U_j	- Retenção molar de líquido na seção j da coluna de recheio (mol).
L_j	- Fluxo molar de líquido que deixa a seção j da coluna de recheio (mol/min).
L_{j-1}	- Fluxo molar de líquido que deixa a seção $j-1$ da coluna de recheio (mol/min).
V_j	- Fluxo molar de vapor que deixa a seção j da coluna de recheio (mol/min).
V_{j+1}	- Fluxo molar de vapor que deixa a seção $j+1$ da coluna de recheio (mol/min).
$y_{EG,j}^*$	- Fração molar (fase vapor) de EG em equilíbrio da seção j da coluna de recheio.
$y_{M,j}^*$	- Fração molar (fase vapor) de Metanol em equilíbrio da seção j da coluna de recheio.
$k_{EG,j}$	- Constante de equilíbrio líquido-vapor do EG na seção j da coluna de recheio.
$k_{M,j}$	- Constante de equilíbrio líquido-vapor do M na seção j da coluna de recheio.
$M_{r,j}$	- Massa do recheio em cada seção j da coluna de recheio (kg)

$Cp_{r,j}$	- Calor específico do recheio da seção j da coluna de recheio (J/kg.K)
$Cp_{EG,j}$	- Calor específico do EG da seção j da coluna de recheio (J/mol.K)
$Cp_{M,j}$	- Calor específico do M da seção j da coluna de recheio (J/mol.K)
$Q_{c,j}$	- Fluxo de calor na seção j da coluna de recheio (W/m ² .K).
$U_g.A$	- Coeficiente global x área de troca térmica (W/K)
T_j	- Temperatura da seção j da coluna de recheio (K).
T_{j+1}	- Temperatura da seção $j+1$ da coluna de recheio (K).
T_{j-1}	- Temperatura da seção $j-1$ da coluna de recheio (K).
T_N	- Temperatura da última seção da coluna de recheio (K).
T_{cp}	- Temperatura do condensador parcial da coluna de recheio
ρ_{agua}	- Densidade da água de resfriamento da camisa do condensador parcial (g/cm ³)
Cp_{agua}	- Calor específico da água de resfriamento da camisa do condensador parcial (J/g.K)
V_{cp}	- Volume da camisa do condensador parcial (cm ³)
q_w	- Vazão de água de resfriamento da camisa do condensador parcial (cm ³ /min)
$\overline{PM}_{m,j}$	- Peso molecular médio da mistura líquida calculada em cada seção j da coluna de recheio (g/mol)
A	- Área da coluna de recheio (m)
a	- Área específica do recheio por volume de recheio (m ² /m ³)
ah	- Área hidráulica do recheio (m ²)
d	- Diâmetro da coluna de recheio (m).
g	- Aceleração da gravidade (m/s ²)
ρ_r	- Densidade do recheio (kg/m ³)
Z_a	- Altura de cada estágio da coluna de recheio (m).
K_i	- Constantes das velocidades de reação (L/mol.min)
$Pv_{EG,j}$	- Pressão de vapor do EG (Pa).

$Pv_{M,j}$	- Pressão de vapor do M (Pa)
T_{eb}	- Temperatura de ebulição em °C.
T_{red}	- Temperatura reduzida
T_c	- Temperatura crítica (K)
P_a	- Pressão atmosférica do sistema (mmHg)
ρ_j^ℓ	- Densidade da mistura líquida calculada em cada seção j da coluna de recheio (kg/m ³).
$V_{m,j}$	- Volume molar da mistura líquida calculada em cada seção j da coluna de recheio (cm ³ /mol).
η_j^ℓ	-Viscosidade da mistura líquida na seção j da coluna de recheio (kg/m.s)
ρ_j^ℓ	- Densidade da mistura líquida na seção j da coluna de recheio (kg/m ³)
R	- Constante dos gases ideais (cal/mol.K)
$PM_{m,j}$	- Peso molecular da mistura líquida na seção j da coluna de recheio (g/mol)
R_g	- Constante dos gases ideais (cm ³ .Bar/mol.K).
ε	- Fração de vazios do recheio
N	- Número de seção da coluna de recheio

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é aplicar uma metodologia de controle de reatores de polimerização fazendo com que as variáveis controladas sigam trajetórias pré-determinadas. Esta metodologia deve obedecer às premissas de segurança, qualidade do produto, facilidade de aumento de escala e a produtividade. A metodologia de controle foi aplicada em um modelo baseado em dados de literatura, proposto por Shin et al.(1999).

1.2 Motivação

Os polímeros de condensação são das matérias-primas mais tradicionais da indústria química, correspondendo ao que chamamos tradicionalmente de resinas. O aumento no consumo de polímeros de condensação deve-se às mais diversas aplicações nas indústrias para a produção de embalagens, revestimentos, fibras têxteis, etc.

Em determinadas etapas da produção nos sistemas de policondensação, a reação e a separação dos produtos voláteis ocorrem simultaneamente, o que acarreta interações importantes entre as variáveis de processo.

Jacobsen e Ray (1992); Samant e Ng (1999), consideram três etapas no processo de policondensação: a pré-polimerização, a polimerização e a etapa final conforme ilustrado na figura 1.1. A etapa de pré-polimerização é usada para preparar um pré-polímero de cadeia curta. Na etapa de polimerização obtém-se um polímero de um peso molecular moderado e a etapa final é usado para reagir o polímero até obter um peso molecular desejado. Há uma quarta etapa na produção de polietileno tereftalato (PET), chamada de polimerização em estado sólido (SSP), Ravindranath e Mashelkar (1986). Esta etapa permite a produção de polímero com alto peso molecular.

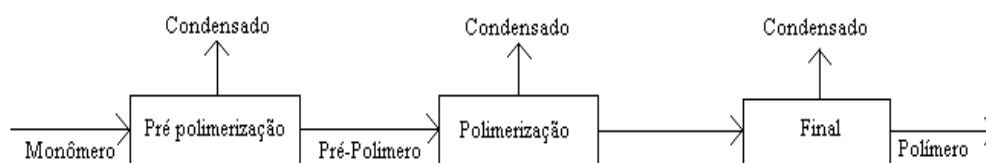


Figura 1.1 - Representação das etapas de um processo de policondensação.

Nos sistemas de policondensação, as dificuldades de controle, são decorrentes da interação entre a destilação e a reação, por isso a prática tradicional de operação de reatores de policondensação é semi-artesanal, sendo as principais decisões deixadas a cargo de um operador. Isto faz com que a operação econômica deste tipo de processo esteja sujeito a um certo "risco" operacional.

Os objetivos almejados no controle de reatores em batelada são, segundo Bonvin (1998):

- A segurança: cujo objetivo é manter o processo sob controle, evitando-se acidentes decorrentes de, por exemplo, um disparo da temperatura. Este objetivo é prioritário também de um ponto de vista ecológico pois um acidente traz geralmente graves conseqüências ao ecossistema;

- Qualidade do produto: tem que ser entendida como baixa variabilidade em torno de um objetivo estipulado. A variabilidade provém de perturbações externas tais como a variação natural das impurezas nas matérias primas, solventes (que são muitas vezes reutilizados) e, sobretudo da prática operacional, que deve ser tal que permita a correção destas perturbações. Em determinados casos, como a produção de polímeros, dificilmente é possível corrigir as características finais do produto através de operações de mistura e portanto a batelada é o único meio de se chegar ao produto final com as características desejadas. Por outro lado às vezes é mais importante obter condições estáveis e repetíveis de operação do que a otimização do processo propriamente dita.

- o aumento de escala ("scale-up") do processo: por um lado é importante que o aumento de escala possa ser realizado de maneira a minimizar o número de ensaios

permitindo passar rapidamente as receitas da escala de laboratório para escala industrial. Por outro lado, devido a pressões econômicas, é importante minimizar a utilização de estoques intermediários e portanto as receitas de produção devem ser tais que permitam atender demandas de escalas diferentes em equipamentos diferentes. Em geral, plantas em batelada são plantas multipropósito e estratégias multiproduto geram a necessidade de utilização ótima dos equipamentos, e portanto, as políticas operacionais têm que ser suficientemente flexíveis a ponto de serem prontamente adaptadas aos equipamentos disponíveis.

- a produtividade: melhorar a produtividade de uma unidade de processamento é um objetivo prioritário, no entanto, em unidades em batelada, ela não deve ser entendida da maneira convencional (valor do produto dividido por custos operacionais e de investimentos). O desempenho da linha de produção como um todo é mais importante que a produtividade de uma única unidade. Isto inclui portanto o processamento sequencial de uma determinada carga através de diferentes unidades e a sincronização de numerosas operações paralelas de modo que o processamento da carga possa prosseguir. Segundo Bonvin (1998), a melhora de alguns pontos percentuais na produtividade de uma unidade específica em geral não compensa o esforço envolvido no desenvolvimento e implementação de uma política de controle e de otimização sofisticada, mas a redução no tempo de uma determinada batelada permitindo que mais bateladas possam ser produzidas por dia, é de considerável interesse.

Neste contexto o desafio deste trabalho é aplicar uma metodologia de controle adaptada aos sistemas de policondensação que sirva de subsídio aos objetivos acima citados.

As grandes dificuldades na implementação desta metodologia provêm, no caso particular dos reatores de policondensação cujo as características dinâmicas do processo que pode ser dividida em diferentes etapas:

- etapa de aquecimento e indução: nesta etapa os reagentes são aquecidos e começa a haver formação de condensado, em quantidade insuficiente para ser removida. O termo condensado é utilizado para denominar as pequenas moléculas (ex: água ou metanol) produzidas na reação de policondensação do PET, e que têm que ser removidas do sistema;

- etapa de remoção de condensado: o condensado é removido, portanto o sistema é aberto e deve-se controlar a separação para evitar a saída de reagentes. Nesta etapa em geral a pressão não é uma variável manipulada;

- etapa de crescimento do polímero: a remoção do condensado é necessária, mas existem dificuldades de remoção que são em geral devidas à transferência de massa. Portanto para auxiliar na remoção torna-se necessário reduzir a pressão do sistema ou o borbulhamento de inertes no reator.

Nos reatores em batelada a resposta dinâmica do sistema varia com o tempo, o que significa que em instantes diferentes a resposta do sistema a uma mesma perturbação é diferente. Esta característica bastante comum nos reatores de polimerização devido aos efeitos térmicos, que ocorre devido sobretudo à formação do condensado, e ao equilíbrio líquido-vapor. Durante a etapa de remoção de condensado há uma interação importante entre as variáveis manipuladas, esta interação não aparece enquanto não há equilíbrio líquido vapor..

O comportamento não-linear do sistema é outra característica que dificulta a implementação de metodologias de controle. Este comportamento pode ser exemplificado pela dependência das velocidades de reação assim como das constantes de equilíbrio líquido-vapor com relação à temperatura que é invariavelmente não linear. Informações detalhadas sobre a cinética química, equilíbrio e separação na coluna nem sempre estão disponíveis, de modo que é difícil e custoso obter um modelo fenomenológico detalhado para cada sistema em particular. Isto é em grande parte devido ao fato que determinadas medições específicas são escassas, sobretudo em processos em escala industrial. Além disto, os processos de policondensação em geral operam sob restrições de segurança e qualidade do produto sendo que as ações de correção são limitadas justamente ao tempo de duração da batelada e às especificações de projeto. No entanto, a natureza repetitiva da operação em batelada permite que os arquivos históricos das diferentes bateladas sejam utilizados como fontes de conhecimento sobre o processo, o que permite que por exemplo, o processo seja progressivamente otimizado de uma batelada para outra. Além disto, uma vantagem importante dos processos de policondensação é que eles são relativamente lentos, o que faz com que a informação

possa ser processada em linha, podendo-se implementar diferentes técnicas de controle e otimização em tempo real do processo.

Estas são portanto as dificuldades que serão enfrentadas na aplicação de uma metodologia de controle de reatores de policondensação.

1.3 Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação é apresentada a seguir, sendo composta por, além deste capítulo:

Capítulo 2: Uma revisão bibliográfica sobre a dinâmica de sistema de policondensação, metodologias de controle de reatores em batelada e sistemas de policondensação.

Capítulo 3: Apresentação do Controlador Preditivo Não Linear (NMPC), e aplicação em modelos de reatores de polimerização em solução, denominados caso 1 (sistema SISO) e caso 2 (sistema MIMO).

Capítulo 4: Modelagem do reator de policondensação com coluna de recheio .

Capítulo 5: Simulação do modelo desenvolvido em malha aberta, malha fechada e análises de sensibilidade.

Capítulo 6: Conclusões e propostas para continuação do trabalho

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dinâmica de sistemas de policondensação envolvendo separação

Poucos autores têm se dedicado à modelagem de sistemas de policondensação considerando as interações entre as seções de reação e separação durante a etapa de remoção de condensado. Na grande maioria dos trabalhos envolvendo a policondensação, a separação não é levada em conta.

Uma metodologia de modelagem bastante utilizada consiste em assumir o que se denomina de um modelo “Flash”. Apesar do nome, não é feito um cálculo convencional de flash nestes modelos, sendo que a temperatura é fixada a priori, e as equações de equilíbrio líquido vapor servem apenas para o cálculo da vazão de vapor que deixa o sistema. Nesta abordagem assume-se também que a separação é ideal, considerando-se que se consegue fazer com que apenas um volátil deixe o sistema. Por exemplo, no caso do PET temos a evaporação simultânea de metanol (ou água) e etilenoglicol que são separados em uma coluna de destilação. Nesta abordagem considera-se que todo o etilenoglicol retorna ao sistema permitindo deste modo omitir totalmente a interação com a etapa de separação. Este procedimento é adotado por Yamada (1992), Lei e Choi (1992), Gupta e Kumar (1987) e Shin et al. (1999). O balanço de energia não é levado em conta, considerando-se que a variável manipulada é a temperatura, o que implica que há um controle de acompanhamento (tracking) perfeito da mesma. Ao mesmo tempo, está implícito nesta hipótese que o acúmulo de reagentes na coluna de separação é desprezível.

Na produção do Nylon são somente duas as variáveis manipuladas: a temperatura do reator (ou o seu aquecimento) e a pressão do sistema, através da qual controla-se a vazão total de gás arrastado para fora do sistema. Em um estudo de controle ótimo da policondensação do Nylon 6, Kohli et al. (1996) propuseram um modelo incluindo a transferência de massa dos componentes voláteis no reator, a fim de obter uma política ótima de controle da pressão de gás de arraste no sistema,

sendo a temperatura mantida constante. Para o sistema Nylon 6,6, Robertson et al. (1995); Russell et al. (1998) apresentam um problema de controle da temperatura do reator e da pressão do gás de arraste do sistema, utilizando um modelo simples de transferência de massa dos voláteis no reator. Nestes trabalhos não há, portanto uma preocupação com o refluxo de algum componente volátil ao sistema como ocorre nos sistemas de poliesterificação, por exemplo.

Lehtonen et al. (1998) apresentam um modelo que inclui a transferência de massa em um reator de policondensação em que ocorre a poliesterificação de propilenoglicol com ácido maleico. Neste modelo a temperatura é dada a priori, tal como em um modelo "flash" e a saída de vapor do sistema calculada em função da temperatura, da transferência de massa e da vazão de inertes alimentados ao reator. Apesar de anunciarem a modelagem simultânea da destilação os autores incluem uma seção única de separação, sem refluxo e acoplado ao sistema. No modelo não é analisada a influência do resfriamento do condensador nem da pressão.

Ishikawa et al. (1997) apresentam um modelo de reator de esterificação, em que o reator está acoplado a um sistema de separação constituído por uma seção de separação único, um condensador total e um tanque de acúmulo, em que se opera a decantação de duas fases líquidas sendo que a mais leve é utilizada como refluxo ao sistema. Apesar do sistema apresentar diferenças com relação aos sistemas que nos propomos a estudar, neste estudo são levados em conta à influência de variáveis tais como a temperatura, a pressão e a vazão de refluxo.

Sorensen e Skogestad (1994) estudaram a reação de policondensação entre o ácido tereftálico e dois diferentes glicóis: o 1,2 propanodiol (Teb 188 °C) e o 1,6 – hexanodiol (Teb 243 °C) . No seu modelo consideraram a separação através de uma coluna de destilação com estágios discretos de equilíbrio. Para fazer testes de estratégias de controle usaram um modelo linearizado, que posteriormente validaram com um modelo não linear. No entanto os autores não consideram as etapas prévias de aquecimento do sistema nem a posterior em que há limitação do transporte de massa. A coluna parte com todos as seções e o tanque de refluxo cheio, e estes não se esvaziam em momento algum da operação. Por outro lado o trabalho considera um tipo de coluna que não é comum em reatores de policondensação, que é uma coluna de pratos com condensador total e tanque de refluxo. Nos reatores de

policondensação é mais comum a utilização de colunas de recheio com condensador parcial, isto é, sem tanque de refluxo. Este mesmo modelo foi retomado por Sorensen et al. (1996) tendo sido estudado com o objetivo de gerarem trajetórias ótimas para as variáveis controladas.

Casas Liza (2000) implementou um modelo que contempla este tipo de equipamento e que permite simular e prever as transições de estado que correspondem à etapa em que não ocorre equilíbrio líquido vapor no sistema, ao preenchimento dos diferentes estágios da coluna, ao regime em que a coluna opera com todos os estágios cheios de líquido, e finalmente também à etapa em que cessa a saída de vapor do sistema. Além disto o modelo desenvolvido por Casas Liza (2000) permite calcular as variáveis manipuladas necessárias para obter uma determinada trajetória das variáveis controladas do sistema através do que se chama de “projeto dinâmico” (Pantelides et al., 1988).

No trabalho de Casas Liza (2000) pode-se determinar as trajetórias viáveis para as variáveis manipuladas assim como também quantificar o efeito de diferentes hipóteses simplificadoras amplamente utilizadas na literatura para simular o sistema.

Recentemente Samant e Ng (1999) analisaram os sistemas policondensação enquanto processos de destilação reativa, com o objetivo de propor novas metodologias de projeto de processos de policondensação contínuos.

2.2 Metodologias de Controle de reatores em Batelada

Abel et al. (2000) dividem as abordagens para controle ótimo em duas categorias. Na primeira o cálculo das trajetórias ótimas é feito "off-line", baseado em um modelo do sistema, sendo geradas a partir dele trajetórias ótimas de variáveis dependentes do sistema, tal como, por exemplo, à temperatura do reator. Esta abordagem torna necessária a utilização de um controle de acompanhamento para a implementação da política projetada. A segunda abordagem é composta por etapas sucessivas de estimação-otimização, o que Bonvin (1998) chama de EOT (Estimation-Optimization Tasks). Nesta abordagem as variáveis independentes do problema de otimização são as variáveis que são diretamente manipuladas no

processo, tais como potência de aquecimento no reator. Como a operação acaba sendo basicamente em malha aberta, a adaptação do modelo é necessária, para introduzir uma retro-alimentação ao processo.

A princípio a primeira abordagem é muito mais simples de ser aplicada, e aparece em um grande número de trabalhos, tais como Aziz et al. (2000), Louleh et al. (1999), Lee e Lee (1997), Chae et al. (2000), Gattu e Zafiriou (1999), Luus e Okogwu (1999), Ishikawa et al. (1997), Abel et al. (2000), Miklovicova et al. (1996), Krothapally et al. (1999), Rho et al. (1998), Sorensen et al. (1996). Por outro lado, raras são as implementações experimentais que aparecem na literatura, em geral as técnicas de acompanhamento são aplicadas aos modelos. Uma das vantagens desta abordagem é que ela permite o aumento de escala e a adaptação em diferentes equipamentos. Por exemplo, se um determinado processo é projetado para seguir uma determinada trajetória de temperatura, esta mesma trajetória de temperatura pode ser seguida, a princípio, em equipamentos diferentes, restando para isto um controle regulatório adequado. No entanto, se o que for projetado é uma trajetória de potência de aquecimento, esta trajetória vai depender das limitações de transferência do equipamento particular.

Apesar da simplicidade, a primeira dificuldade aparece na própria implementação do controle de acompanhamento. É necessário que o perfil de temperatura, por exemplo, seja seguido ao longo do tempo, com um erro mínimo entre o “setpoint” e a variável controlada para obter os resultados projetados. Controladores PID (Proporcional-Integral-Derivativo) são amplamente usados na prática (Sorensen, 1996; Krothapally et al., 1999), no entanto devido à não-linearidade dos sistemas, estes têm sido substituídos por controladores retro-alimentados melhorados (Miklovicova, 1996) e por algoritmos baseados em modelos tais como o Model Predictive Control e o Generalized Predictive Control (Aziz et al., 2000; Louleh et al., 1999; Gattu e Zafiriou, 1999;; Rho et al., 1998).

Quando o sistema é do tipo MIMO (múltiplas variáveis de entrada e saída) algumas dificuldades adicionais aparecem com a escolha de pares variável controlada / variável manipulada (Russell et al., 1998; Sorensen et al., 1996; Sorensen e Skogestad 1994) que pode ser estudada através de métodos tais como o de análise da matriz de ganhos de Bristol (Sorensen e Skogestad, 1994).

Outra dificuldade na aplicação do controlador PID para acompanhamento é quando ocorrem etapas de operação distintas, em que o sistema apresenta comportamento diferente, tal como no caso do processo de produção de Nylon 6,6 apresentado por Russell et al. (1998). Neste processo o sistema passa por uma etapa em que o sistema é fechado, depois por uma etapa em que há equilíbrio líquido vapor e finalmente por uma etapa controlada pela transferência de massa.

No entanto, a principal crítica que pode ser feita às metodologias de acompanhamento de trajetórias ótimas calculadas a priori, é que elas não são capazes de remover alguns tipos de perturbações. Assim, como afirmam Lee e Lee (1997), dependendo do modelo a partir do qual as trajetórias ótimas foram geradas, é possível que elas façam com que se reproduzam os mesmos erros na especificação do produto em todas as bateladas. Por outro lado, mesmo se o modelo a partir do qual a trajetória nominal de uma variável controlada foi projetada, se for “perfeito”, determinadas condições podem não se reproduzir de uma batelada para outra. Por exemplo, o perfil de temperatura de um determinado reator é projetado para uma alimentação de dois reagentes puros, no entanto se ocorrer uma pequena contaminação de um dos reagentes, ou a variação da composição dos reagentes lote a lote, e o produto obtido pode fugir das especificações, apesar do acompanhamento da temperatura ser adequado.

São propostas duas metodologias para a resolução deste problema. A primeira é baseada na correção do modelo através do aprendizado obtido analisando comparativamente as sucessivas bateladas (Lee e Lee, 1997; Lee et al., 1996). Segundo esta proposta constrói-se um modelo "de modelos", que relaciona as diferentes bateladas, o modelo que é utilizado em uma determinada batelada é função dos modelos que foram utilizados em bateladas anteriores.

Na segunda metodologia para a resolução do problema de reprodução dos erros entre bateladas inclui-se a adaptação de um modelo, através de um filtro (Gattu e Zafiriou, 1999; Rho et al., 1998) ou até mesmo de um estimador pontual (Louleh et al., 1999). Curiosamente, a metodologia proposta por Gattu e Zafiriou (1999) é a adaptação de um modelo através de um filtro de Kalman, o cálculo do perfil ótimo das variáveis controladas (correção da trajetória) e a utilização do algoritmo NLQDMC (Non-Linear Quadratic Dynamic Matrix Control) para efetuar o

acompanhamento em cima da trajetória corrigida. Pelo mesmo trabalho seria totalmente viável fazer o cálculo direto das variáveis manipuladas primárias, invés de corrigir uma trajetória ótima que tem que passar novamente pelo controle de acompanhamento.

A abordagem dos EOTs (Loeblein et al., 1997; Ruppen et al., 1997) se distingue destas no aspecto em que ela é essencialmente uma abordagem em malha aberta, pois nela inexistem malhas primárias, sendo as variáveis primárias manipuladas diretamente. As técnicas numéricas utilizadas na sua implementação são baseadas em metodologias desenvolvidas por Biegler e colaboradores (Tjoa e Biegler, 1991; Cuthrell e Biegler, 1987).

2.3 Metodologias de Controle de Sistemas de Policondensação

São raros os trabalhos em que se consideram várias etapas de operação do processo. Por exemplo, os trabalhos de Sorensen e Skogestad (Sorensen e Skogestad, 1994; Sorensen et al., 1996) tratam do problema de controle na etapa de remoção do condensado apenas. Além disto, a metodologia é aplicada à situação em que há um tanque de refluxo no sistema e um condensador total. Nos seus trabalhos são estudadas estratégias monovariáveis em que se testam o acoplamento de diferentes pares variáveis manipulada/variável controlada. Nas estratégias multivariável também procura-se definir diferentes pares variável manipulada/variável controlada procurando-se obter um desempenho adequado para as variáveis no que se refere à interação entre as malhas e às características do controle. Em Sorensen et al. (1996) uma política ótima de operação é implementada em um equipamento experimental, no entanto a estratégia só se aplica a reatores com a configuração física previamente anunciada e em que a pressão não é uma variável manipulada.

O trabalho de Russell et al. (1998) apesar de tratar de um sistema em que o refluxo ao reator inexistente, leva em conta três etapas de operação e duas variáveis manipuladas, o aquecimento ao reator e a pressão do sistema, que serve como controle de vazão de saída de gases. Em um primeiro momento são propostas estratégias de acompanhamento para a pressão e temperatura do reator através de

controladores PID cujas sintonias levam em conta a mudança de etapa de operação do sistema. As trajetórias dos “setpoints” também são adaptadas a possíveis perturbações na composição inicial dos reagentes. A este modo de operação é dado o nome de "scheduled PID". A identificação das perturbações nas condições iniciais é feita através do método chamado ABLIS (Approximate Batch Least Squares) que é baseado na estimação periódica de um modelo fenomenológico do processo. Neste sentido, abordagem dos ABLIS é muito similar à dos EOT's de Bonvin (1998). Russell et al. (1998) implementam também um Model Predictive Control (MPC) não linear baseado no modelo obtido através do ABLIS, o que melhora substancialmente o desempenho dos controladores.

CAPÍTULO 3

3 APRESENTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO CONTROLADOR PREDITIVO NÃO LINEAR

3.1 Introdução

O controle preditivo, também conhecido como MPC (Model Predictive Control), é um dos métodos de controle avançado mais usados na indústria química, pois é adequado para tratar problemas de controle multivariável com restrições (Garcia et al., 1989; Morari et al., 1999; Mayne et al., 2000). Por esta razão o MPC vem sendo estudado por muitos pesquisadores nos últimos anos.

As implementações mais populares são aquelas cujo algoritmo é baseado em modelos lineares do processo, expressos através de modelos de convolução, semelhantes aos modelos de resposta ao degrau ou impulso (DMC, QMDC, LDMC e etc). A figura 3.1 ilustra a implementação básica do algoritmo de controle preditivo.

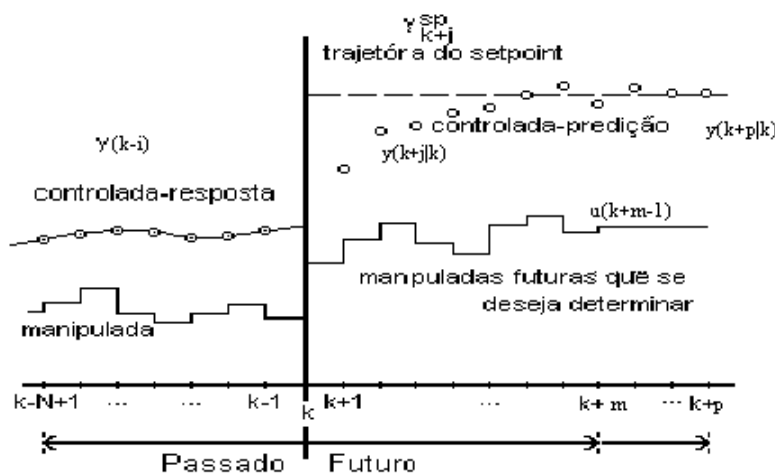


Figura 3.1 – Esquema de implementação do Controle Preditivo

A estratégia de controle do MPC consiste na utilização de um modelo de processo capaz de gerar previsões ao longo de um período de tempo, denominado horizonte de predição (P). As ações das variáveis manipuladas ou de decisão

minimizam uma função, chamada função objetivo, sujeita, ou não, a restrições nas entradas /saídas.

A função objetivo é normalmente definida como uma função quadrática das diferenças entre o vetor de predição das saídas (y), ou de estado (x) e o vetor de referência que pode ter um valor fixo (y_s) ou variável no tempo ($y_s(k)$). As ações de controle variam dentro de um horizonte $M < P$, conhecido como horizonte de controle (M). Apenas a primeira ação de controle calculada é implementada. No instante $k+1$, obtém-se uma nova medição da saída da planta e o problema de otimização é resolvido, gerando um “feedback” no controlador, sendo o horizonte movido adiante em um intervalo de amostragem. Devido a estas características, esta técnica de controle em que o horizonte de predição vai sendo movido a cada período de amostragem, ficou conhecida como de horizonte móvel, ou em inglês: “*receding horizon control*” (Mayne et al., 2000).

No entanto, muitos processos são não lineares, o que torna arriscada a aplicação do algoritmo LMPC (MPC baseado em modelo linear). Entre muitos processos industriais importantes, podemos citar alguns que apresentam maior grau de não-linearidade: colunas de destilação de alta pureza, reações químicas altamente exotérmicas, neutralização de pH, processos de polimerização e reatores em batelada. Isto levou ao desenvolvimento do controle preditivo não linear (NMPC), cujo algoritmo é baseado no uso de um modelo não linear para o processo de predição (Henson, 1998).

O NMPC oferece um potencial de melhoria da operação do processo. O NMPC gera, via de regra, um problema de programação não linear (NLP) que deve ser resolvido “on line” a cada período de amostragem, para calcular as ações de controle dentro do horizonte de controle.

3.2 Implementação do controlador Preditivo não linear (NMPC)

O NMPC é um algoritmo de controle que usa um modelo interno, ou seja, dentro do controlador existe um modelo matemático de processo que é usado para predição dos efeitos das variáveis manipuladas e perturbações sobre as variáveis

controladas. O algoritmo NMPC pode ser baseado em um modelo dinâmico derivado a partir de equações fundamentais, que correspondem a balanços transientes de massa, energia e momento para o processo (Ogunnaike e Ray, 1994). Estes têm a seguinte forma geral:

$$\dot{x} = f(x, u) \quad (3.1)$$

$$0 = g(x, u) \quad (3.2)$$

$$y = h(x, u) \quad (3.3)$$

Onde:

x - vetor de variáveis de estado;

u - vetor de variáveis de entrada (manipuladas) ;

y - vetor de variáveis de saídas (controladas).

(3.1) corresponde a equações diferenciais ordinárias, (3.2) a equações algébricas e (3.3) a equações algébricas que representam a medição. O algoritmo NMPC é mais naturalmente formulado em tempo discreto, sendo necessário discretizar as equações diferenciais.

O modelo de processo não linear, na forma discreta, tem a seguinte representação em tempo discreto:

$$x(k+1) = F[x(k), u(k)] \quad (3.4)$$

$$y(k) = h[x(k)] \quad (3.5)$$

onde:

$x(k)$ - vetor de variáveis de estado no tempo k ;

$x(k+1)$ - vetor de variáveis de estado no tempo $k+1$;

$u(k)$ - vetor de variável de entrada (manipulada) ;

$y(k)$ - vetor de saídas (controladas).

O NMPC é muito adequado para a implementação de restrições e para processos multivariáveis. As seqüências de ações de controle são calculadas de forma a minimizar uma função objetivo, a qual leva em conta os valores preditos

futuros de saídas controladas. Esta formulação produz uma trajetória de controle ótima em malha aberta.

A função objetivo do problema de otimização no qual é baseado o NMPC segue conforme abaixo:

$$\min_{u(k|k), u(k+1|k), \dots, u(k+M-1|k)} J = \Phi[y(k+P|k)] + \sum_{j=0}^{P-1} L[y(k+j|k), x(k+j|k), \Delta u(k+j|k)], \quad (3.6)$$

$$\Phi = [y(k+P|k) - y_s(k)]^T Q [y(k+P|k) - y_s(k)] \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} L = & [y(k+j|k) - y_s(k)]^T Q [y(k+j|k) - y_s(k)] \\ & + [u(k+j|k) - u_s(k)]^T R [u(k+j|k) - u_s(k)] \\ & + \Delta u^T(k+j|k) S \Delta u(k+j|k) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde

$u(k+j|k)$ - entrada $u(k+j)$ calculada a partir das informações disponível no tempo k ;

$y(k+j|k)$ - saída $y(k+j)$ também no tempo k ;

$\Delta u(k+j|k) = u(k+j|k) - u(k+j-1|k)$;

M - horizonte de controle;

P - horizonte de predição;

Φ e L - Termos da função objetivo utilizado no controlador preditivo não linear

$u_s(k)$ e $y_s(k)$ - são as trajetórias de referência.

Q , R e S - são matrizes de penalização positivas definidas.

Os parâmetros de sintonia do controlador NMPC são : M , P , Q , R , S e o período de amostragem Δt .

As saídas preditas são obtidas a partir das equações do modelo não linear [(3.4) e (3.5)] são calculadas seqüencialmente através de:

$$y(k+1|k) = h[F[x(k|k), u(k|k)]] \equiv G_1[x(k), u(k|k)],$$

$$y(k+2|k) = G_1[x(k+1|k), u(k+1|k)] = G_1[F[x(k|k), u(k|k)], u(k+1|k)],$$

$$\equiv G_2[x(k), u(k|k), u(k+1|k)]$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$y(k+j|k) = G_j[x(k), u(k|k), u(k+1|k), \dots, u(k+j|k)],$$

A solução do controlador NMPC produz uma seqüência de entradas $u(k|k)$, $u(k+1|k)$, ..., $u(k+M-1|k)$. Somente o primeiro vetor de entrada $u(k) = u(k|k)$ da seqüência é implementado, então, o horizonte de predição move-se um passo de tempo, e resolve-se o problema de controle usando um novo conjunto de medições.

3.2.1 Implementação de restrições

Um dos aspectos mais importantes do problema de controle é a possibilidade de se introduzir restrições nas variáveis de entrada/saída.

As restrições podem ser colocadas na seguinte forma:

$$u_{min} \leq u(k+j|k) \leq u_{max} \quad 0 \leq j \leq M-1 \quad (3.9)$$

$$\Delta u_{min} \leq \Delta u(k+j|k) \leq \Delta u_{max} \quad 0 \leq j \leq M-1 \quad (3.10)$$

onde :

u_{min} e u_{max} - são valores mínimos e máximos de entrada;

Δu_{min} e Δu_{max} - são os incrementos mínimos e máximos da entrada, respectivamente.

As restrições de saída são usualmente associadas com um limite operacional, especificações de equipamentos e condições de segurança (ex: temperatura máxima de operação, pressão máxima, etc) também deve-se incluir qualidade do produto (ex: concentração máxima do produto, teor mínimo de reagente no produto, etc). Estas restrições podem ser postas como:

$$y_{min} \leq y(k+j|k) \leq y_{max} \quad 1 \leq j \leq P \quad (3.11)$$

onde

y_{min} e y_{max} - são os valores mínimo e máximo de saída, respectivamente.

3.3.2 Perturbações

Teoricamente, o controlador NMPC conduz a entrada e saída do processo aos valores objetivos, u_s e y_s das equações (3.7) e (3.8). No entanto, se houver uma perturbação não medida e erros de modelagem, o controlador pode exibir um “offset” (Meadows e Rawlings, 1997).

O problema de “offset” pode ser corrigido aplicando-se um método simples que consiste na incorporação da perturbação estimada no valor objetivo y_s . Neste método, elimina-se a penalização das entradas, fazendo $R = 0$. A função quadrática L (da equação 3.8) adquire a seguinte forma:

$$L = \left[y(k+j|k) - y_s(k) \right]^T Q \left[y(k+j|k) - y_s(k) \right] + \Delta u^T(k+j|k) S \Delta u(k+j|k) \quad (3.12)$$

A trajetória de referência é calculada como segue:

$$y_s(k) = y_{sp}(k) - \hat{d}(k), \quad (3.13)$$

$$\hat{d}(k) = y(k) - y(k|k), \quad (3.14)$$

onde :

y_{sp} - “setpoint” das variáveis de saída;

$y_p(k)$ - saída da planta;

$y(k|k)$ - saídas estimadas do modelo não linear das equações (3.4) e (3.5).

$\hat{d}(k)$ - perturbação estimada através da equação (3.14).

Então a função objetivo do controlador NMPC tem a seguinte forma geral:

$$\begin{aligned}
 \min_{u(k|k), u(k+1|k), \dots, u(k+M-1|k)} J = & \\
 & \left[y(k+P|k) - y_{sp}(k) + \hat{d}(k) \right]^T Q \left[y(k+P|k) - y_{sp}(k) + \hat{d}(k) \right] \\
 & + \sum_{j=0}^{P-1} \left[y(k+j|k) - y_{sp}(k) + \hat{d}(k) \right]^T Q \left[y(k+j|k) - y_{sp}(k) + \hat{d}(k) \right] \\
 & + \Delta u^T(k+j|k) S \Delta u(k+j|k)
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

3.2.3 Otimização e solução do modelo

Existem duas abordagens para a formulação do problema de otimização. Na abordagem simultânea o problema de otimização e as equações do modelo são resolvidos simultaneamente. Esta abordagem requer que as equações do modelo sejam discretizadas. As equações discretizadas são introduzidas ao solver de programação não linear (NLP) como restrições algébricas. As variáveis de otimização são as variáveis de entrada e as previsões nos pontos de discretização.

Na abordagem sequencial as previsões do modelo são calculadas como sendo as funções G_j calculadas através de um solver de equações diferenciais. As equações do modelo não aparecem explicitamente no problema de otimização, sendo que as variáveis de otimização são somente as variáveis de entrada. Esta metodologia é de implementação mais fácil, pois não há necessidade de se discretizar as equações do modelo, no entanto, devido à característica sequencial em que o solver de otimização tem que fazer uso do solver de equações diferenciais, a eficiência do ponto de vista de esforço computacional pode ser prejudicada. No entanto, a abordagem simultânea gera problemas de otimização de muito maior dimensão, já que as previsões nos pontos de discretização passam a ser variáveis de otimização.

3.3 Aplicação do controlador NMPC a exemplos de reatores de polimerização em solução.

Um controlador NMPC foi implementado em linguagem de programação MATLAB[®] da Mathworks, Inc. A integração das ODE's dos modelos foi feita através da rotina "ODE15S" do MATLAB[®]. Para resolver o problema de programação não linear (NLP), utilizou-se a rotina de otimização "FMINCON".

Como comparação, empregou-se um controlador PID (proporcional-integral-derivativo), cujo algoritmo segue:

$$u(k) = u(k-1) + K_p [e(k) - e(k-1)] + K_I \times \frac{T}{T_I} e(k-1) + K_D \times \frac{T_D}{T} [e(k) - 2e(k-1) + e(k-2)] \quad (3.16)$$

onde

$$e = y - y_{sp} \quad (3.17)$$

$u(k)$, $u(k-1)$ - variáveis de entradas (manipuladas) nos instantes (k) e $(k-1)$;

$e(k)$, $e(k-1)$ e $e(k-2)$ - são os erros entre as variáveis de saída e o "setpoint" nos instantes (k) , $(k-1)$, e $(k-2)$;

K_p - constante proporcional;

K_I - constante integral;

K_D - constante derivativa;

T - período de amostragem;

T_I - constante de tempo integral.

Os exemplos foram retirados do artigo de Maner et al.(1996) e são denominados conforme segue:

1º Caso de estudo: Controle SISO de um reator isotérmico CSTR.

2º Caso de estudo: Controle MIMO de um reator não isotérmico CSTR

3.3.1 1º Caso de estudo: Controle SISO de um reator isotérmico CSTR.

O 1º caso de estudo trata da polimerização isotérmica via radicais livre do metacrilato de metila usando como iniciador o azo-bis-isobutironitrila e tolueno como solvente. O peso molecular numérico médio (NAMW) calculado pela relação ($y = D_1/D_0$) é controlado pela manipulação da vazão de entrada do iniciador ($u = F_I$) conforme a figura 3.2

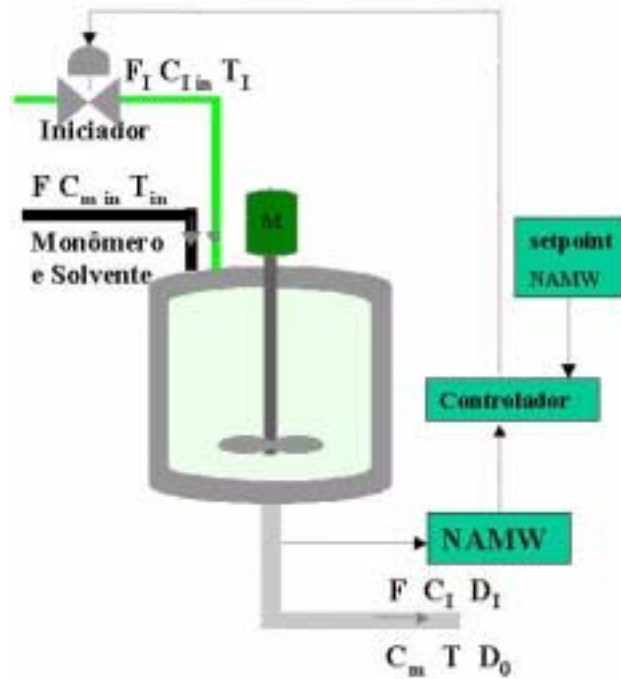


Figura 3.2 – Apresentação do Sistema SISO para o 1º caso

O modelo isotérmico utilizado por Maner et al.(1996), foi baseado no modelo de seis estados de Daoutidis et al.(1990), e obtido fixando a temperatura do reator em um estado estacionário de 335 K. Desta forma, o mesmo foi reduzido a um modelo de quatro estados conforme abaixo:

$$\frac{dC_m}{dt} = -(kp + kf_m)C_mP_0 + \frac{F(C_{m_{in}} - C_m)}{V} \quad (3.17)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = -k_I C_I + \frac{F_I C_{I_{in}} - F C_I}{V} \quad (3.18)$$

$$\frac{dD_0}{dt} = (0.5k_{T_c} + k_{T_d})P_0^2 + k_{f_m}C_mP_0 - \frac{FD_0}{V} \quad (3.19)$$

$$\frac{dD_I}{dt} = M_m(k_p + k_{f_m})C_mP_0 - \frac{FD_I}{V} \quad (3.20)$$

$$P_0 = \left[\frac{2f^*k_I C_I}{k_{T_d} + k_{T_c}} \right]^{0.5} \quad (3.21)$$

$$y = \frac{D_I}{D_0} \quad (3.22)$$

onde

C_m - concentração molar do monômero (kmol/m³);

C_I - concentração molar do iniciador (kmol/m³);

D_0 - concentração molar do polímero (kmol/m³);

D_I - concentração mássica do polímero (kg/m³);

P_0 - concentração molar de polímero vivo (kmol/m³);

k_{T_c} - constante cinética por combinação (m³/kmol .h);

k_{T_d} - constante cinética da terminação por desproporcionamento (m³/kmol .h);

k_I - constante cinética da etapa de iniciação (m³/kmol .h);

k_p - constante cinética da propagação (m³/kmol .h);

k_{f_m} - constante cinética de transferência de cadeia (m³/kmol .h);

f^* - eficiência do iniciador;

F - Vazão volumétrica da entrada e saída do reator (m³/h);

F_I - Vazão volumétrica de iniciador alimentado ao reator (m³/h);

V - Volume do reator (m³);

$C_{I\,in}$ - Concentração molar do iniciador na entrada do reator (kmol/m³);

M_m - Peso molecular do monômero (kg/kmol);

$C_{m\,in}$ - Concentração molar de monômero na entrada do reator (kmol/m³).

Os valores dos parâmetros e condições de operação encontram-se nas tabelas

3.1 e 3.2.

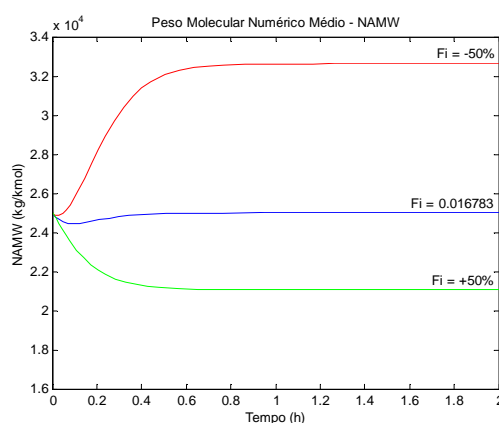
Tabela 3.1 – Parâmetros para 1º caso de estudo

k_{Tc}	=	$1,3281 \times 10^{10}$	$m^3/(kmol \cdot h)$
k_{Td}	=	$1,0930 \times 10^{11}$	$m^3/(kmol \cdot h)$
k_I	=	$1,0225 \times 10^{-1}$	$1/h$
k_p	=	$2,4952 \times 10^6$	$m^3/(kmol \cdot h)$
k_{fm}	=	$2,4522 \times 10^3$	$m^3/(kmol \cdot h)$
f^*	=	0,58	
F	=	1,00	m^3/h
V	=	0,1	m^3
$C_{I\ in}$	=	8,0	$kmol/m^3$
M_m	=	100,12	$kg/kmol$
$C_{m\ in}$	=	6,0	$kmol/m^3$

Tabela 3.2 – Condições de operação para 1º caso de estudo

$x_1 = C_m$	=	5,506774	$kmol/m^3$
$x_2 = C_I$	=	0,132906	$kmol/m^3$
$x_3 = D_0$	=	0,0019752	$kmol/m^3$
$x_4 = D_I$	=	49,38182	kg/m^3
$u = F_I$	=	0,016783	m^3/h (nominal)
y	=	25.000,5	$kg/kmol$

A resposta do modelo não linear em malha aberta foi obtida variando em 50% a vazão do iniciador (F_I) do seu valor nominal conforme a figura 3.3.

**Figura 3.3 – Simulação em malha aberta manipulando F_I**

Os resultados da simulação em malha fechada foram obtidos para um “setpoint” de 38.000 kg/kmol conforme mostra a figura 3.4. Nesta fase utilizou-se para efeito comparativo o controlador PID para servir de referência ao desempenho do controlador NMPC. Os parâmetros de sintonias do controlador PID são: $K_p = 0.3\text{e-}6$; $(K_I \cdot T)/T_I = 2,45\text{e-}6$; $T = 0,1$ h; $(K_D \cdot T_D)/T = 1,1\text{e-}8$; e para o NMPC são: $P = 5$; $M = 2$ e as matrizes $Q = 50$; $R = 0$; $S = 5$; com período de amostragem de $\Delta t = 0,1$ h; e as restrições na entrada $u_{min} = 0$ e $u_{max} = 1$ m³/h.

Na simulação o modelo que produz as predições é igual ao da planta. Na figura 3.4 notou-se que o controlador NMPC tem um desempenho melhor que o PID, ou seja o PID levou aproximadamente 0,4h a mais para atingir o “setpoint” de 38.000 kg/kmol.

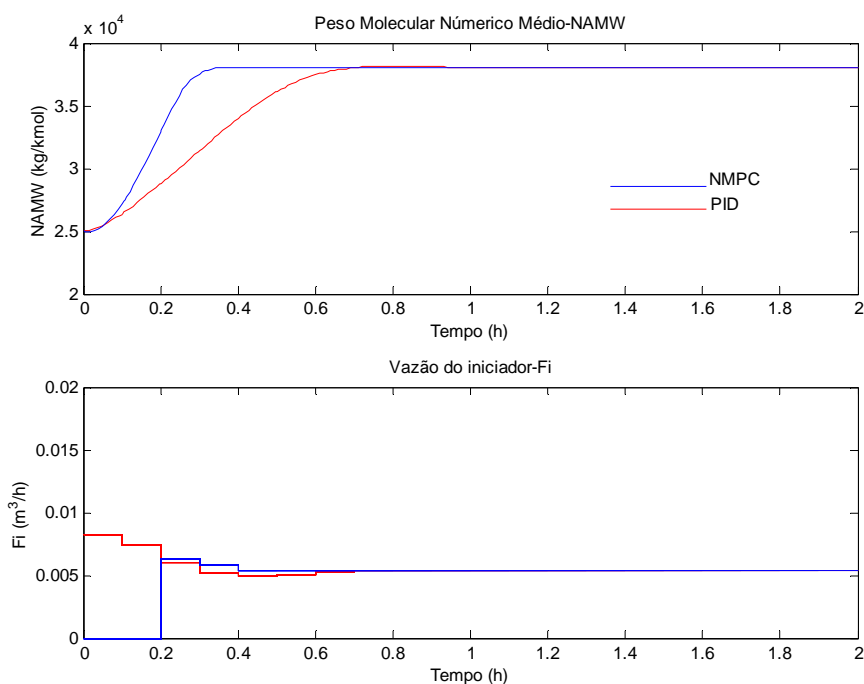


Figura 3.4 - Simulação em malha fechada para um “setpoint” de 38.000 kg/kmol

3.3.2 2º Caso de estudo: Controle MIMO de um reator não isotérmico CSTR

O segundo caso de estudo trata de um reator não isotérmico CSTR com polimerização de estireno via radicais livres. Para este caso são desejados o controle do peso molecular numérico médio (NAMW) e da temperatura (T) na saída do reator, manipulando as vazões do iniciador (Q_i) e de resfriamento da camisa (Q_c).

Portanto obtém-se um problema de controle MIMO conforme mostra a figura 3.5. Os valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, bem como as condições de operação são listadas nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5.

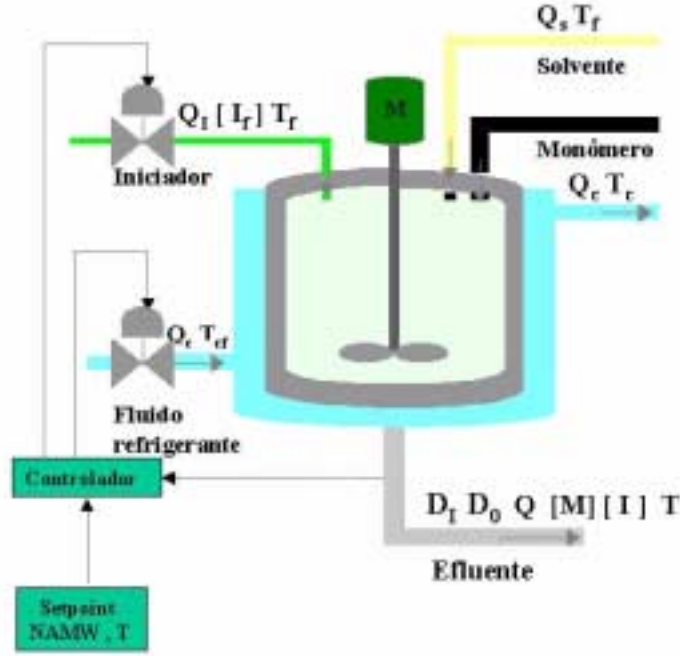


Figura 3.5 – Apresentação do sistema MIMO para o 2º caso

As equações do modelo não linear do 2º caso de estudo são colocadas na seguinte forma:

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{(Q_i[I_f] - Q_i[I])}{V_r} - k_d[I] \quad (3.24)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{(Q_m[M_f] - Q_i[M])}{V_r} - k_p[M][P] \quad (3.25)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_i(T_f - T)}{V_r} + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} k_p[M][P] - \frac{hA}{\rho C_p V_r} (T - T_{ca}) \quad (3.26)$$

$$\frac{dT_{ca}}{dt} = \frac{Q_{ca}(T_{caf} - T_{ca})}{V_{ca}} + \frac{hA}{\rho_{ca} C_{pc} V_{ca}} (T - T_{ca}) \quad (3.27)$$

$$\frac{dD_0}{dt} = 0.5k_t[P]^2 - \frac{Q_i D_0}{V_r} \quad (3.28)$$

$$\frac{dD_1}{dt} = M_m k_p[M][P] - \frac{Q_i D_1}{V_r} \quad (3.29)$$

$$y_1 = \frac{D_1}{D_0} \quad (3.30)$$

$$y_2 = T \quad (3.31)$$

$$[P] = \left[\frac{2f \cdot k_d [I]}{k_t} \right]^{0.5} \quad (3.32)$$

$$k_i = A_i \exp(-E_i / R.T) \quad (3.33)$$

$$Q_t = Q_i + Q_s + Q_m \quad (3.34)$$

onde:

$[I]$ - concentração molar do iniciador (mol/L);

$[M]$ - concentração molar do monômero (mol/L);

T - temperatura do reator (K);

T_{ca} - temperatura da camisa do reator (K);

D_0 - concentração molar do polímero (mol/L);

D_1 - concentração mássica do polímero (kg/L);

Q_i - variável de entrada (manipulada): vazão volumétrica do iniciador (L/s);

Q_s - vazão volumétrica de entrada do solvente (L/s);

y_1 - variável de saída (controlada): peso molecular do polímero (g/mol) ;

y_2 - variável de saída (controlada): temperatura do reator (K);

Q_c - variável de entrada (manipulada): vazão volumétrica da camisa do reator (L/s);

Q_m - vazão volumétrica de entrada do monômero (L/s);

V_r - volume do reator (L).

V_{ca} - volume da camisa do reator (L).

$[I_f]$ - concentração molar do iniciador na alimentação do reator (mol/L);

$[M_f]$ - concentração molar do monômero na alimentação do reator (mol/L);

T_f - Temperatura do monômero na alimentação do reator (K);

T_{caf} - Temperatura de alimentação da camisa do reator (K);

M_m - peso molecular do monômero (g/mol);

f - eficiência do iniciador;

A_d - fator de frequência da eq. de Arrhenius para a transferência de cadeia por terminação por desproporcionamento (1/s);

A_p - fator de frequência da eq. de Arrhenius para a propagação (L/mol .s);

A_t - fator de frequência da eq. de Arrhenius para a terminação (L/mol .s);

E_d - energia de ativação para a transferência de cadeia pela terminação por desproporcionamento (cal/mol);

E_p - energia de ativação para a transferência de cadeia por propagação(cal/mol);

E_t - energia de ativação para a terminação (cal/mol);

$-\Delta H_r$ - calor de reação (cal/mol) ;

hA - coeficiente de película x área (cal/K . s) ;

ρC_p - calor da massa reacional (cal/K . L);

ρC_{pc} - calor do fluido de refrigeração (cal/K . L).

R - constante universal dos gases ($R=1,987$ cal/mol.K)

Tabela 3.3 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos

f	=	0,6	
A_d	=	$5,95 \times 10^{13}$	1/s
E_d/R	=	14.897	K
A_t	=	$1,25 \times 10^9$	L/(mol .s)
E_t/R	=	843	K
A_p	=	$1,06 \times 10^7$	L/(mol .s)
E_p/R	=	3.557	K
$-\Delta H_r$	=	16.700	cal/mol
hA	=	70	cal/(K . s)
ρC_p	=	360	cal/(K . L)
ρC_{pc}	=	966,3	cal/(K . L)

Tabela 3.4 – Parâmetros para o 2º caso de estudo

Q_s	=	0,1275	L/s
Q_m	=	0,105	L/s
V_r	=	3.000	L
V_{ca}	=	3312,4	L
$[I_f]$	=	0,5888	mol/L
$[M_f]$	=	8,6981	mol/L
T_f	=	330	K
T_{caf}	=	295	K
M_m	=	104,14	g/mol

Tabela 3.5 – Condições de operação para o 2º caso de estudo

$x_1 = [I]$	=	$6,6832 \times 10^{-2}$	mol/L
$x_2 = [M]$	=	3,3245	mol/L
$x_3 = T$	=	323,56	K
$x_4 = T_{ca}$	=	305,17	K
$x_5 = D_0$	=	$2,7547 \times 10^{-4}$	mol/L
$x_6 = D_1$	=	16.110	g/L
$u_1 = Q_i$	=	0,03	L/s (108 L/h)
$u_2 = Q_s$	=	0,131	L/s (471,6 L/h)
y_1	=	58.481	g/mol
y_2	=	323,56	K

A resposta do modelo não linear em malha aberta foi obtida variando em $\pm 25\%$ a vazão do iniciador (Q_i) do seu valor nominal que é de 108 L/h e mantendo-se constante a vazão da camisa do reator (Q_c) em 471.6 L/h, conforme figura 3.6.

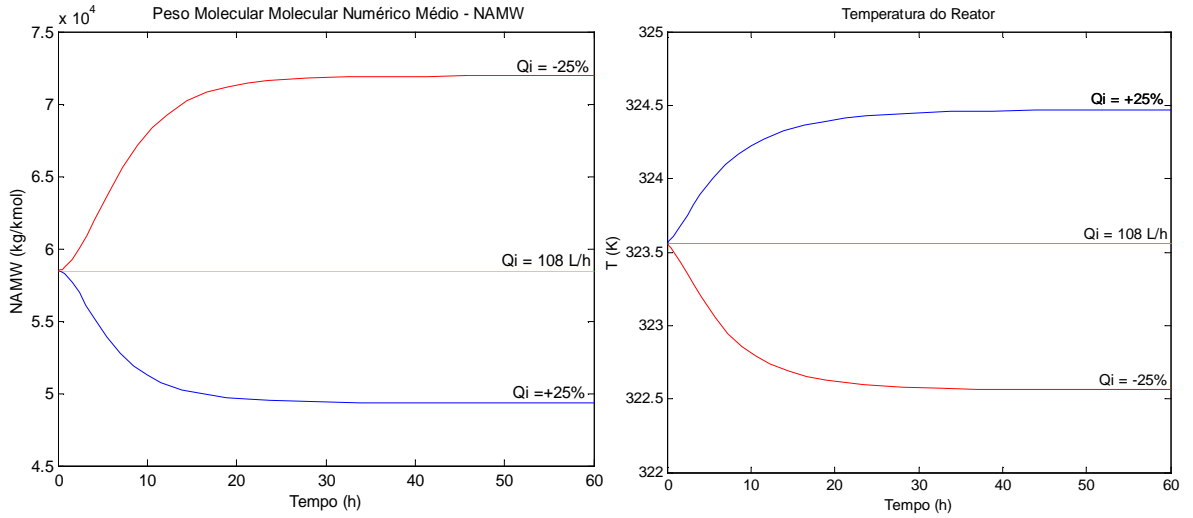


Figura 3.6 – Simulação em malha aberta manipulando Q_i .

Para a simulação em malha fechada o “setpoint” do peso molecular numérico médio (NAMW) utilizado é de 80.000 kg/kmol e da temperatura do reator (T) é de 323,50 K. Nesta fase utilizou-se para efeito comparativo um controlador PID. Os valores de sintonias dos controladores PID são:

$$K_p = \begin{bmatrix} 0,0031 \\ 850 \end{bmatrix}; \frac{K_I \cdot T}{T_I} = \begin{bmatrix} 0,00053 \\ 100 \end{bmatrix}; \frac{K_D \cdot T_D}{T} = \begin{bmatrix} 0,0045 \\ 850 \end{bmatrix}; T = 1 \text{ h e para o}$$

NMPC são: $P = 4$; $M = 1$ e as matrizes diagonais

$$Q = \begin{bmatrix} 5,5e-7 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; R = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; Q = \begin{bmatrix} 1e-6 & 0 \\ 0 & 2e-6 \end{bmatrix}, \text{ o período de amostragem; } \Delta t = 1 \text{ h}$$

e as restrições utilizadas nas entradas foram de $u_{\min} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ e $u_{\max} = \begin{bmatrix} 200 \\ 600 \end{bmatrix}$ L/h. Nas

simulações o modelo MIMO que produz as predições é igual ao da planta. Na figura 3.7 nota-se que controlador NMPC e o PID tiveram praticamente os mesmos desempenhos.

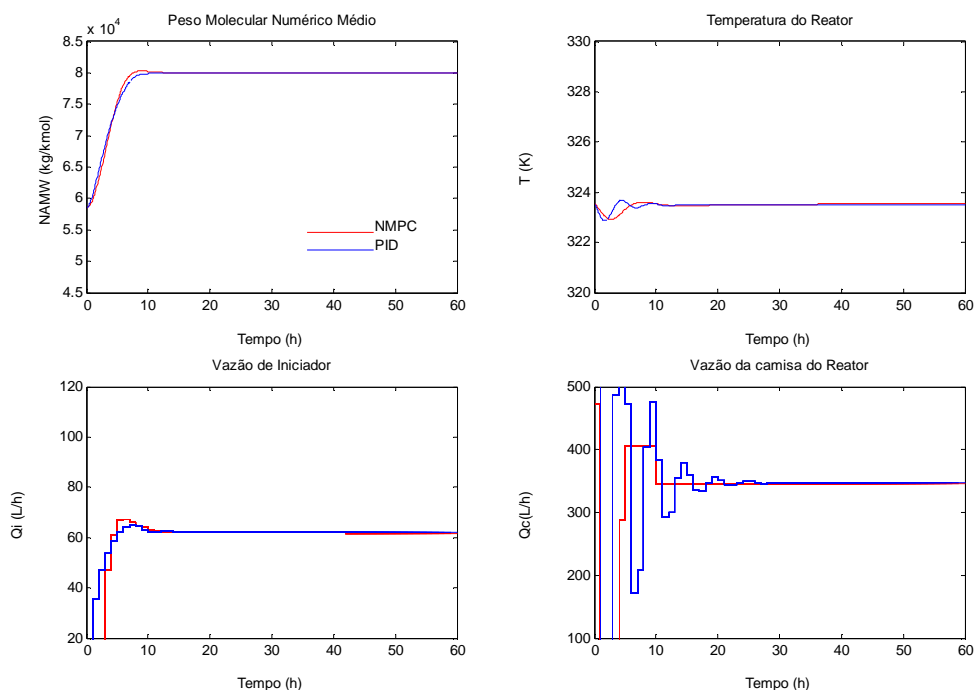


Figura 3.7 – Simulação em malha fechada para os “setpoints” de NAMW = 80.000 kg/kmol e temperatura do reator = 323.5 K.

3.4 Estudos dos efeitos dos Parâmetros de sintonia do controlador NMPC

Os estudos foram aplicados somente para o 2º caso por tratar-se de um sistema MIMO que envolve o controle do peso molecular médio numérico e da temperatura do reator.

3.4.1 Estudo dos efeitos do horizonte de predição

O horizonte de predição (P) variou-se em $P = 3$ e 10 , fixando o horizonte de controle (M) em 1 . Os “setpoints” do peso molecular médio numérico (NAMW) e da temperatura do reator são respectivamente 80.000 kg/kmol e 323.5 K, os resultados foram obtidos conforme a figura 3.8. Nota-se que à medida que aumenta o horizonte de predição a qualidade do controlador NMPC diminui, ou seja a ação de controle é menos agressiva (ver as variáveis manipuladas).

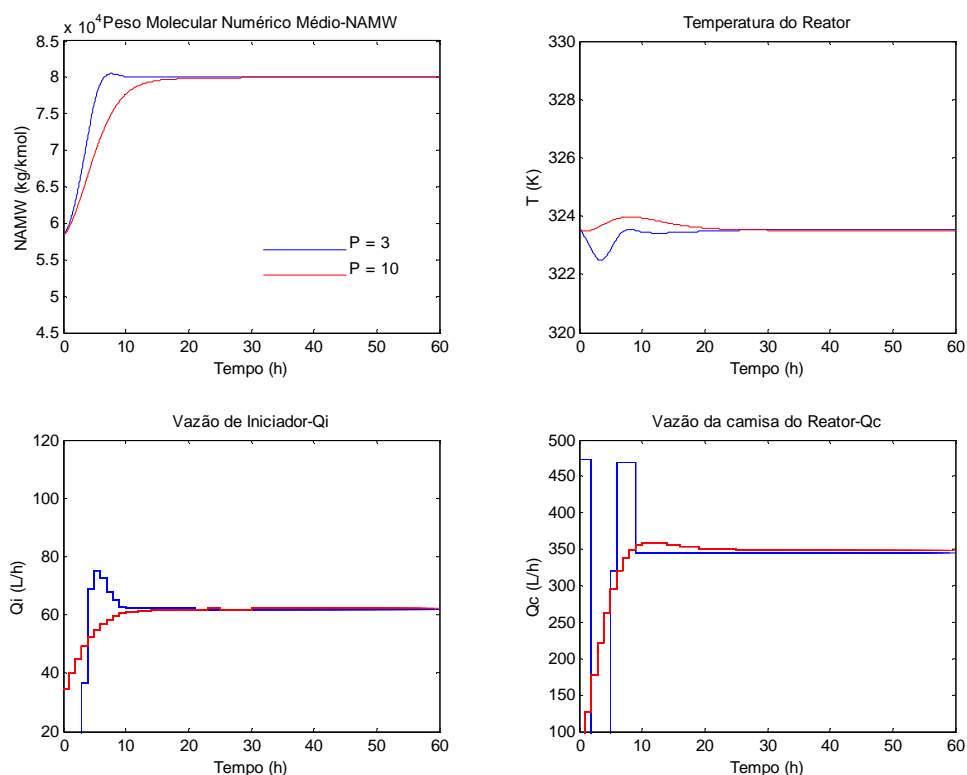


Figura 3.8 - Efeitos da variação do horizonte de predição

3.4.2 Efeitos do horizonte de controle

As simulações foram realizadas com o horizonte de controle variando em $M = 1$ e 3, mantendo-se o horizonte de predição fixo, $P = 4$. Estes resultados são apresentados na figura 3.9. Nota-se que para o horizonte de controle maior o controlador NMPC torna-se mais agressivo (ver as variáveis manipuladas) ocasionando um sobre sinal (overshoot).

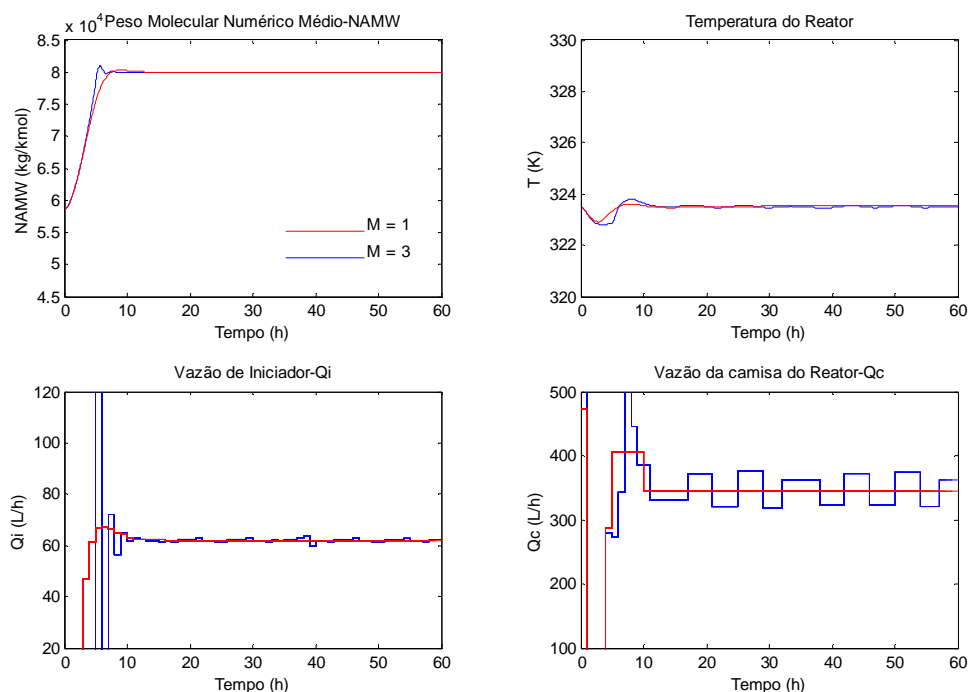


Figura 3.9 – Efeito do horizonte de controle

3.4.3 Efeitos do Período de Amostragem (Δt)

Variou-se o período de amostragem (Δt) em 1 e 5, fixando $M = 1$ e $P = 4$ conforme a figura 3.10. Observou-se que à medida que o período de amostragem aumenta o desempenho do controlador piora, ocorrendo oscilações em torno dos setpoints. Isto deve-se ao fato de que há redução do número de ações de controle em todo o domínio do tempo.

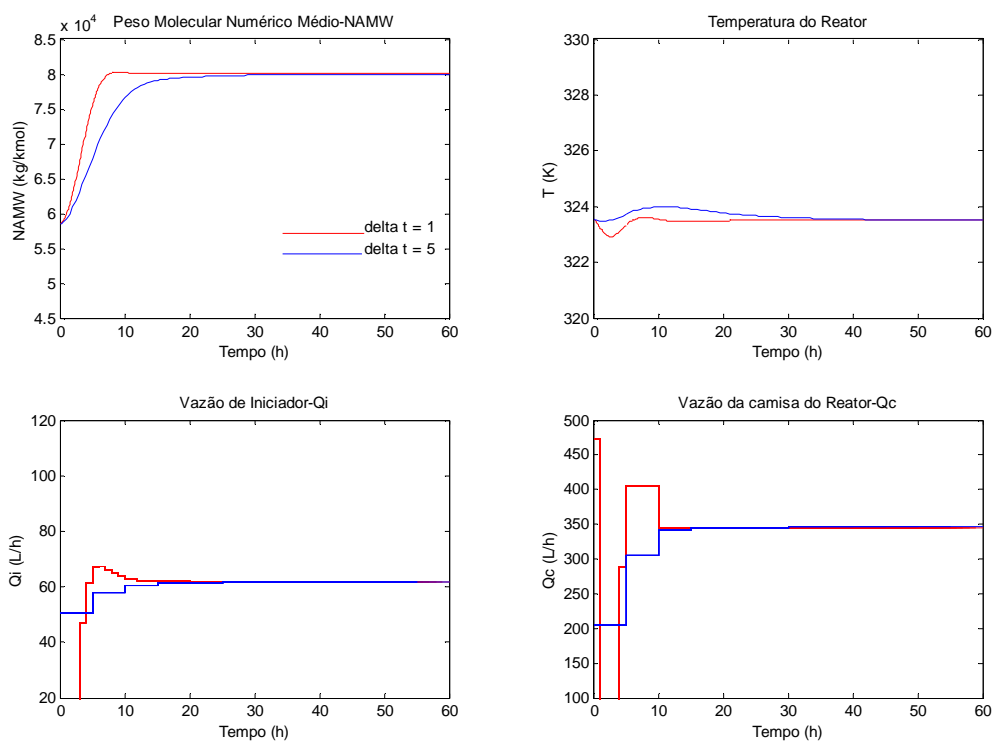


Figura 3.10 – Efeito do período de amostragem

3.4.4 Efeito da perturbação na saída do processo (planta)

A simulação foi realizada aplicando erros sistemáticos nas variáveis de saída do processo, conforme segue:

$$y = \begin{bmatrix} -1000 \\ +1 \end{bmatrix}$$

Os “setpoints” do peso molecular numérico médio e da temperatura do reator são:

$$y_{SP} = \begin{bmatrix} 80.000 \\ 323,50 \end{bmatrix}$$

Nota-se na figura 3.11, que o controlador NMPC produz um “offset”. No entanto incorporando o termo de correção $\hat{d}(k)$ na função objetivo do controlador NMPC conforme discutido na seção 3.2.2, o “offset” é eliminado.

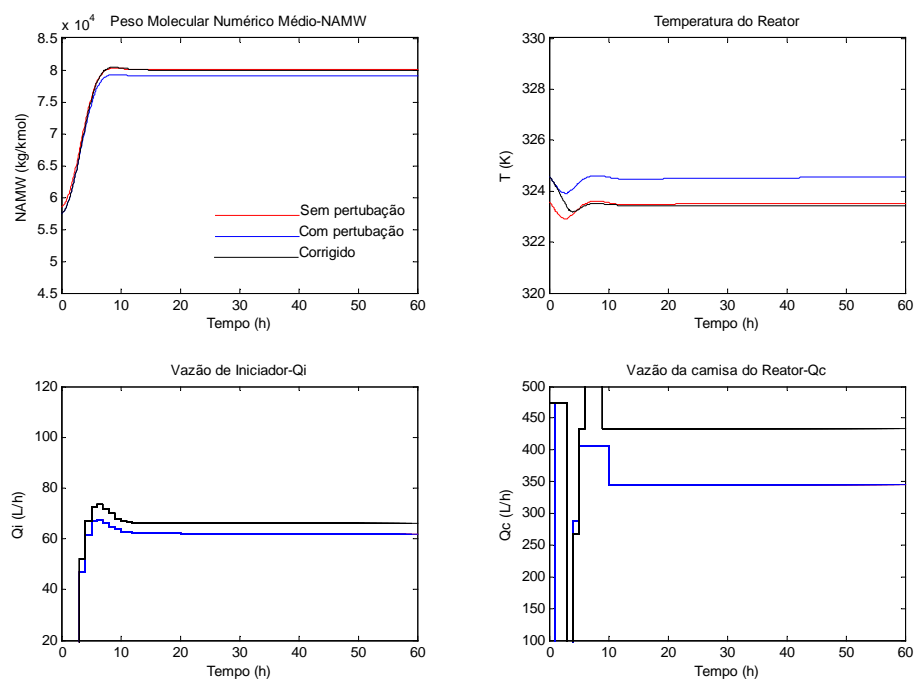


Figura 3.11 – Efeito da perturbação na saída do processo

3.4.5 Efeito dos erros introduzidos no modelo

Nesta etapa, a simulação foi realizada adicionando um erro de 15% ao calor de reação (ΔH_r) e os resultados encontram-se na figura 3.12. Analisando a figura 3.12, nota-se que o controlador NMPC produz um “offset” em todo o seu horizonte de controle. Quando os termos de correção $\hat{d}(k)$ são calculados e introduzidos na função objetivo do controlador NMPC, o problema de “offset” é corrigido (figura 3.12). O algoritmo com esta formulação é conhecido como controlador NMPC com “feedback”.

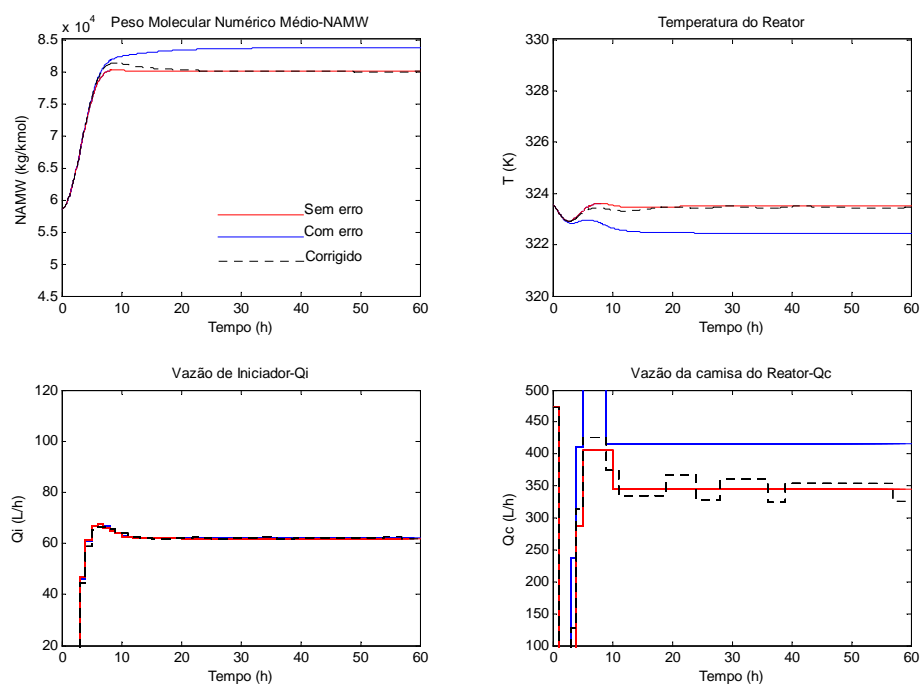


Figura 3.12 – Efeitos dos erros introduzidos no modelo

CAPÍTULO 4

4 MODELAGEM DO REATOR DE POLICONDENSAÇÃO COM COLUNA DE RECHEIO

4.1 Introdução

No processo de policondensação, conhecido também como polimerização por etapas (“step growth”), o passo da reação é acompanhado pela formação de um condensado de baixo peso molecular. Devido às reações reversíveis que ocorrem na policondensação, para obter um polímero de alto peso molecular é necessária a remoção dos produtos voláteis. Portanto, para a separação e remoção do condensado que geralmente encontra-se na mistura de reagentes, deve-se utilizar um sistema de separação.

A reação de policondensação estudada aqui corresponde à produção de poli(etileno-tereftalato). Nesta reação, o dimetil-tereftalato (DMT) e o Etilenoglicol (EG) geram como produtos grupos ésteres e metanol (M). O sistema a ser modelado corresponde ao reator piloto instalado no Laboratório de Simulação e Controle de Processos conforme a figura 4.1. No sistema, além do reator foram levados em conta a coluna de recheio (5) e o pré-condensador (7), também conhecido como condensador parcial. Os demais periféricos não fazem parte da modelagem aqui estudada. Os detalhes sobre o reator piloto da figura 4.1 são apresentados a seguir:

- O equipamento a ser estudado consiste de um reator de pequena capacidade (1,25 litro), em aço inoxidável, com agitador e diversos periféricos tais como coluna de recheio, condensador e receptor de condensado. O reator é encamisado lateralmente e está isolado por uma grossa camada de lã de rocha de aproximadamente 10 centímetros. No fundo do reator está soldada uma resistência incrustada em alumínio fundido, para permitir uma boa transferência de calor (1). Pela camisa pode ser soprado ar ambiente para resfriamento do meio reacional (2) graças a um ventilador acionado através do CLP (controlador lógico programável). O aquecimento por resistências e o resfriamento a ar apresentam menos inconvenientes

técnicos do que o aquecimento convencional através de fluido térmico, podendo o sistema atingir regimes de operação em torno de 300 °C sem dificuldades.

O reator possui no topo duas entradas para nitrogênio (3), uma para borbulhamento dentro do meio reacional, e a outra para inertização do céu gasoso. Há um funil de adição para alimentação de reagentes líquidos (4) e um visor com rosca por onde podem ser introduzidos reagentes sólidos ou líquidos. Também no topo há uma saída conectada a uma coluna de recheio (5). A parte interna do reator é iluminada a fim de permitir uma visibilidade adequada. A agitação é garantida por um agitador do tipo âncora (6), impulsionado por um motor com leitura de torque e controle de velocidade de rotação supervisionado através do CLP.

No topo da coluna está conectado um condensador parcial (7), composto por um feixe de tubos verticais por onde passa o vapor que deixa a coluna. Os tubos verticais estão inseridos no interior de um casco, por onde circula água de resfriamento. A vazão de água (8) utilizada para resfriamento no condensador parcial é manipulada através de uma bomba peristáltica com vazão controlada, também conectada ao CLP. Depois do condensador parcial, há um condensador, do tipo casco-tubo, ligeiramente inclinado (9), em que se condensa totalmente o vapor que deixa o sistema. O líquido condensado passa para um vaso dito “separador de fases” (10). Este condensado pode ser reciclado para o reator através de uma linha ou ser recolhido em outro vaso chamado de “receptor de condensado” (11).

As medições de temperatura são feitas através de termo-resistências. O reator possui uma termo-resistência que se encontra dentro de alumínio fundido no fundo do reator para a inferência da temperatura das resistências de aquecimento (12). Existe uma segunda termo-resistência que está inserida em um poço dentro do reator (13), que mede a temperatura do meio reacional (temp. reator). A terceira está inserida num poço na saída do condensador parcial (14) e mede a temperatura à qual o vapor dos produtos voláteis estão sendo condensados (temp. condensado).

Os controles de temperatura e pressão são comandados através de CLP Allen-Bradley modelo SLC5/03, e o processo é supervisionado através do software SCADA FIX MMI versão 6.15 da Intellution. O FIX MMI é um programa para supervisão e controle amplamente utilizado no meio industrial.

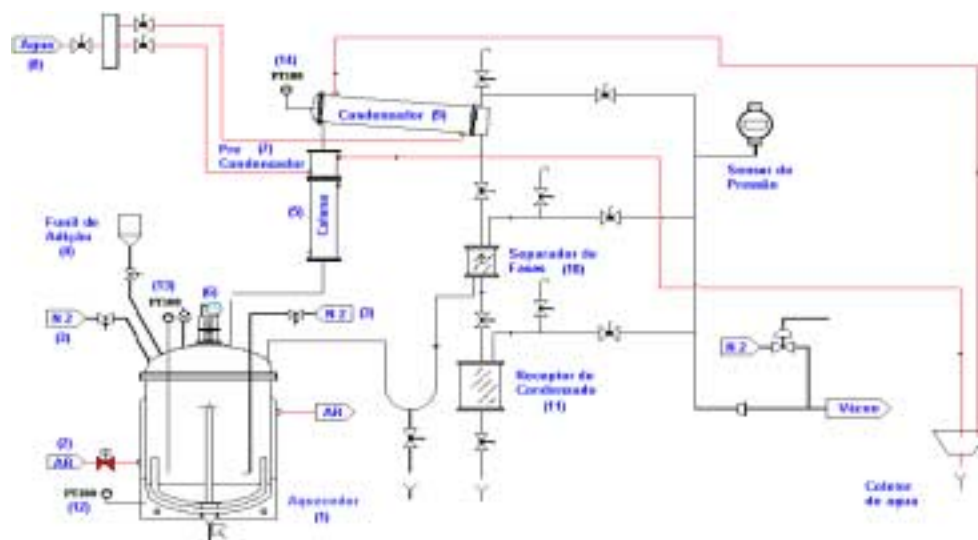


Figura 4.1 Esquema do reator e dos seus periféricos.

4.2 Apresentação do Modelo Dinâmico do Processo

. Na modelagem do processo de policondensação têm que ser consideradas diversas etapas de operação: o reator de início opera em batelada, mas à medida em que a reação avança, os voláteis EG e M são eliminados, e a operação ocorre em regime semibatelada. Quando a coluna de recheio estiver preenchida ocorre a separação dos componentes voláteis EG e M. O processo é apresentado na figura 4.2.

O modelo dinâmico do processo foi baseado em balanços de massa e energia. As constantes cinéticas foram obtidas de um modelo apresentado por Shin et al. (1999), do qual consideraram-se apenas as três reações principais, e as reações secundárias são omitidas, pois estudaremos os efeitos macroscópicos das variáveis de processo.

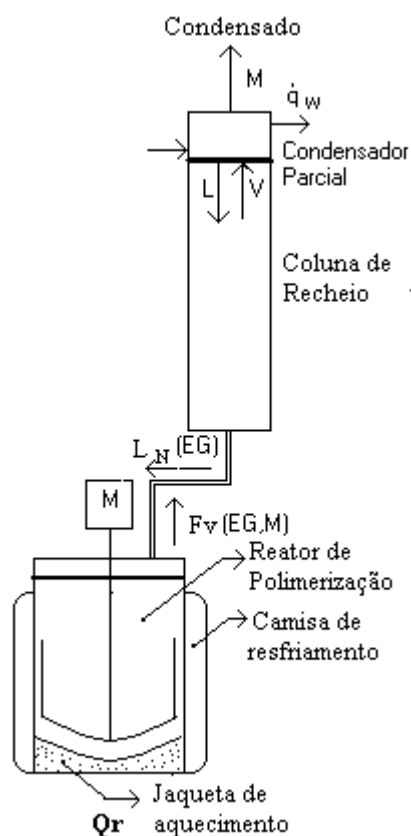


Figura 4.2 – Esquema do processo de policondensação

As etapas do mecanismo de reação consideradas aqui são: intercâmbio de éster, transesterificação e policondensação, conforme segue:

Intercâmbio de éster



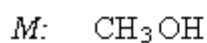
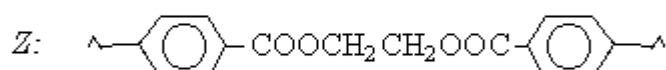
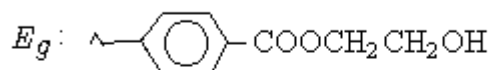
Transesterificação



Policondensação



Onde:



4.2.1 – Modelo do reator

As hipóteses adotadas na modelagem do reator são:

- Mistura perfeita na fase líquida;
- Reações ocorrem somente na fase líquida;
- As espécies de baixo peso molecular que podem ser vaporizadas são o EG e M;
- A fase líquida é considerada uma solução ideal e a fase vapor uma mistura de ideal;
- O aparecimento do equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e vapor é acompanhado pela comparação entre a soma das pressões parciais dos componentes voláteis e a pressão total no sistema.

Os balanços parciais de quantidade de matéria, em termo do número de moles, são apresentados conforme segue:

$$\frac{dE_m}{dt} = Vol \left[-k_1 \left(2[E_m][EG] - [E_g][M]/K_1 \right) - k_2 \left([E_m][E_g] - 2[Z][M]/K_2 \right) \right] \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dE_g}{dt} = Vol \left[k_1 \left(2[E_m][EG] - [E_g][M]/K_1 \right) - k_2 \left([E_m][E_g] - 2[Z][M]/K_2 \right) - \right. \\ \left. 2k_3 \left([E_g]^2 - 4[Z][EG]/K_3 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\frac{dZ}{dt} = Vol \left[k_2 \left([E_m][E_g] - 2[Z][M]/K_2 \right) + k_3 \left([E_g]^2 - 4[Z][EG]/K_3 \right) \right] \quad (4.6)$$

Os balanços dos componentes voláteis são descritos por:

$$\begin{aligned} \frac{dEG}{dt} = -y_{EG}F_V + x_{EG,N}L_N + Vol \left[-k_1 \left(2[E_m][EG] - [E_g][M]/K_1 \right) + \right. \\ \left. 2k_3 \left([E_g]^2 - 4[Z][EG]/K_3 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = -y_MF_V + x_{M,N}L_N + Vol \left[k_1 \left(2[E_m][EG] - [E_g][M]/K_1 \right) + \right. \\ \left. k_2 \left([E_m][E_g] - 2[Z][M]/K_2 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde y_{EG} e y_M ¹ são as “frações molares” dos componentes voláteis EG e M na fase vapor do reator, respectivamente. O fluxo molar de vapor que deixa o reator é chamado F_v . Quando a soma de y_{EG} e y_M é inferior a um, o F_v é nulo conforme será explicado posteriormente. $x_{EG,N}$ e $x_{M,N}$ são as frações molares dos componentes EG e M na fase líquida da última seção da coluna de recheio (representado pela letra N) e do L_N fluxo molar (ver figura 4.4).

O volume da massa reacional do reator pode ser aproximado por (Shin et. al., 1999):

$$Vol = V_{E_m} \cdot E_{m,o} + V_{EG} \cdot (EG_o - EG_b) - V_M \cdot (M_b - M) \quad (4.9)$$

onde $E_{m,o}$ e EG_o representam números de moles iniciais do Tereftalato de metila e do Etilenoglicol respectivamente, EG_b e M_b o número de moles de etileno glicol e metanol que deixaram o reator até o instante t. Estes são definidos por:

$$EG_b = \int_0^t (F_v \cdot y_{EG} - L_N \cdot x_{EG,N}) \cdot dt \quad (4.10)$$

$$M_b = \int_0^t (F_v \cdot y_M - L_N \cdot x_{M,N}) \cdot dt \quad (4.11)$$

Os termos da V_{E_m} , V_{EG} , V_M são os volumes molares do Tereftalato de dimetila, Etilenoglicol e Metanol respectivamente, cujas unidades estão em L/mol, (Fontana, 1968, Gupta ;Kumar, 1987, Samant; Ng, 1999):

$$V_{E_m} = 0,1915 \cdot [1 + 0,0014 \cdot (T_r - 413)] \quad (4.12)$$

$$V_{EG} = 0,0606 \cdot [1 + 0,0014 \cdot (T_r - 413)] \quad (4.13)$$

$$V_M = 0,0435 \cdot [1 + 0,0014 \cdot (T_r - 413)] \quad (4.14)$$

¹ Na verdade é inadequado chamar y_M e y_{EG} de frações molares enquanto o seu somatório não for igual a um, por isso colocamos o termo “frações molares” entre aspas

O balanço de massa total, em base mássica, é dado por:

$$\frac{dm.r.}{dt} = -F_V (y_{EG} \cdot PM_{EG} + y_M \cdot PM_M) + L_N (x_{EG,N} \cdot PM_{EG} + x_{M,N} \cdot PM_M) \quad (4.15)$$

onde PM_{EG} e PM_M são os pesos moleculares dos componentes EG e M respectivamente.

O número de moles total, N_t , da massa reacional é dado por:

$$N_t = EG + M + \frac{E_s + E_m}{2} \quad (4.16)$$

Onde: E_m , E_g , EG e M são respectivamente os números de moles dos grupos funcionais metil ester, hidroxietil éster, Etilenoglicol e Metanol.

4.2.2 Balanço de Energia

No balanço de energia são levadas em conta a inércia térmica dos diferentes componentes físicos do reator do reator, e a resistência à transferência de calor entre eles. Os componentes são reagrupados em compartimentos, conforme apresentado na figura 4.3.

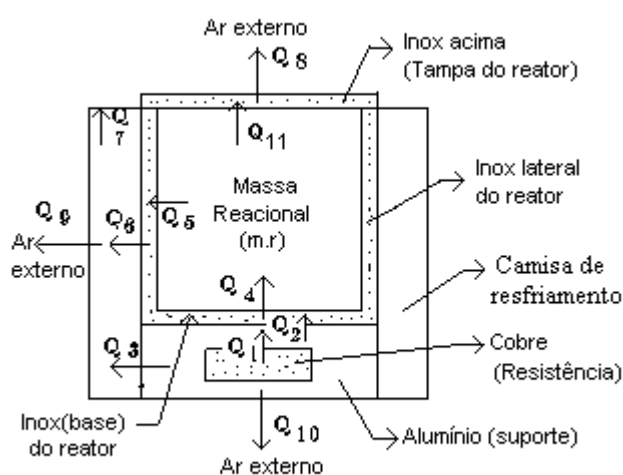


Figura 4.3 - Esquema do reator onde são apresentados os seus diferentes componentes

Os Q 's são fluxos de calor numerados de 1 até 11, para cada compartimento do reator conforme segue:

$$\text{Cobre para Alumínio : } Q_1 = k_{Al} A_{Cu} (T_{Cu} - T_{AL}) / e_{Al} \quad (4.17)$$

$$\text{Alumínio para Inox(Base) : } Q_2 = k_{inox} A_{inoxbase} (T_{Al} - T_{inoxbase}) / e_{inoxbase} \quad (4.18)$$

$$\text{Alumínio para Ar da Camisa de resfriamento(AC) : } Q_3 = h_{ar} A_{AL} (T_{AL} - T_{A.C.}) \quad (4.19)$$

$$\text{Inox(base) para massa reacional(reator) : } Q_4 = h_{m.r.} A_{inoxbase} (T_{inoxbase} - T_r) \quad (4.20)$$

$$\text{Massa reacional(reator) para Inox(lateral): } Q_5 = h_{m.r.} A_{inoxlateral} (T_r - T_{inoxlateral}) \quad (4.21)$$

$$\text{Inox(lateral) para Camisa de resfriamento: } Q_6 = h_{ar} A_{inoxlateral} (T_{inoxlateral} - T_{AC}) \quad (4.22)$$

$$\text{Ar da Camisa de resfriamento para Inox(acima): } Q_7 = h_{AC} A_{inox} (T_{AC} - T_{inoxacima}) \quad (4.23)$$

$$\text{Inox(de cima) para Ar externo: } Q_8 = h_{ar} A_{inoxacima} (T_{inoxacima} - T_{ar.ext}) \quad (4.24)$$

$$\text{Ar da Camisa de resfriamento para Ar externo: } Q_9 = h_{ar} A_{inoxcamisa} (T_{A.C} - T_{ar.ext}) \quad (4.25)$$

$$\text{Alumínio para Ar externo: } Q_{10} = h_{ar} A_{Al} (T_{Al} - T_{ar.ext}) \quad (4.26)$$

$$\text{Massa reacional(reator) para Inox(acima): } Q_{11} = h_{EG,M} A_{inoxacima} (T_r - T_{inoxacima}) \quad (4.27)$$

O balanço de energia para cada compartimento é dado por:

$$\frac{dT_{Cu}}{dt} = \frac{60(Q_r - Q_1)}{m_{Cu} \cdot Cp_{Cu}} \quad (4.28)$$

$$\frac{dT_{Al}}{dt} = \frac{60(Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_9 - Q_{10})}{m_{Al} \cdot Cp_{Al}} \quad (4.29)$$

$$\frac{dT_{inoxbase}}{dt} = \frac{60(Q_2 - Q_4)}{m_{inoxbase} \cdot Cp_{inox}} \quad (4.30)$$

$$\frac{dT_{inoxlateral}}{dt} = \frac{60(Q_5 - Q_6)}{m_{inoxlateral} \cdot Cp_{Inox}} \quad (4.31)$$

$$\frac{dT_{AC}}{dt} = \frac{1}{\rho_{AC} \cdot V_{AC} \cdot Cp_{AC}} \left[60(Q_3 + Q_6 - Q_7) - \dot{q}_{AC} (T_{AC} - T_{ref}) \right] \quad (4.32)$$

$$\frac{dT_{Inoxcima}}{dt} = \frac{60(Q_7 - Q_8)}{m_{inoxcima} \cdot Cp_{inox}} \quad (4.33)$$

Onde Q_r é a potência de aquecimento do reator e T_{Cu} , T_{Al} , $T_{inoxbase}$, T_{AC} , T_r , $T_{inoxlateral}$, $T_{inoxcima}$, $T_{ar.ext}$ e T_{ref} são as temperaturas do cobre, alumínio, inox da base, ar da camisa, massa reacional (Reator), inox (lateral), inox de cima, ar externo e de referência respectivamente. Os calores específicos são: Cp_{Cu} , Cp_{Al} , Cp_{inox} , Cp_{AC} , $Cp_{m.r.}$ os quais respectivamente correspondem ao cobre, Alumínio, inox, ar da camisa e massa reacional no reator. As massas m_{Cu} , m_{Al} , m_{inox} , $m_{m.r.}$, $m_{inoxcima}$, $m_{inoxbase}$ são correspondentes ao cobre, alumínio, inox, massa reacional, inox de cima e inox da base.

A densidade, vazão e o volume do ar na camisa são respectivamente, ρ_{AC} , q_{AC} e V_{AC} , e as áreas de cada compartimentos são: A_{Cu} , A_{Al} , $A_{inoxlateral}$, $A_{inoxcima}$, $A_{inoxbase}$ o que corresponde respectivamente, área do cobre, alumínio, inox lateral, inox cima e inox base.

As condutividades térmicas do cobre e alumínio são k_{Cu} e k_{Al} e os h_{AC} , h_{ar} , $h_{m.r.}$ e $h_{EG,M}$ são os coeficientes de película correspondentes ao ar da camisa de resfriamento, ar externo, massa reacional e do vapor de EG e M.

O balanço de energia no reator é expresso por:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{m_{m.r.} \cdot Cp_{m.r.}} \left[60(Q_4 - Q_5 - Q_{11}) - \left(Vol \sum_{i=1}^{n,r} \Delta H_{r_i} \right) - F_v (H_R^V - h_R^V) + L_N (H_N^\ell - h_N^\ell) \right] \quad (4.34)$$

O calor das reações é denominado ΔH_{r_i} . As entalpias H_R^V , h_R^ℓ , H_N^ℓ e h_N^ℓ , são dadas por:

$$H_R^V = y_{EG} \left(\Delta H_{EG}^{vap} + Cp_{EG} (T_r - T_{ref}) \right) + y_M \left(\Delta H_M^{vap} + Cp_M (T_r - T_{ref}) \right) \quad (4.35)$$

$$h_R^V = y_{EG} PM_{EG} Cp_{m.r.} (T_r - T_{ref}) + y_M PM_M Cp_{m.r.} (T_r - T_{ref}) \quad (4.36)$$

$$H_N^\ell = x_{EG,N} PM_{EG} Cp_{EG,N} (T_N - T_{ref}) + x_{M,N} PM_M Cp_{M,N} (T_N - T_{ref}) \quad (4.37)$$

$$h_N^\ell = x_{EG,N} PM_{EG} Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) + x_M PM_M Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) \quad (4.38)$$

ΔH_{EG}^{vap} e ΔH_M^{vap} são respectivamente os calores de vaporização de EG e M .

Os termos h_R^V e h_N^ℓ que aparecem no balanço de energia do reator estão explicados em detalhes no anexo A.

4.2.3 Equilíbrio Líquido Vapor

O equilíbrio líquido-vapor não ocorre no sistema desde o início e quando se estabelece não se mantém até o fim, portanto existe uma transição de operação a ser verificada:

Durante toda a operação calculam-se as “frações molares” na fase vapor do EG e M, através das equações descritas abaixo, as quais são oriundas da combinação das leis de Raoult e Dalton:

$$y_{EG} = K_{EG} \cdot \frac{EG}{N_t} \quad (4.39)$$

$$y_M = K_M \cdot \frac{M}{N_t} \quad (4.40)$$

onde K_{EG} e K_M são as constantes de equilíbrio líquido-vapor do EG e M respectivamente. Se a soma das pressões parciais do Etilenoglicol e metanol for menor que a pressão total do sistema, não haverá equilíbrio de fases. Isto é traduzido também pela soma das “frações molares”:

$$y_{EG} + y_M < 1 \quad (4.41)$$

que quando for menor que um, indica que não há equilíbrio líquido vapor. Enquanto não há equilíbrio líquido-vapor, a saída de vapor é nula:

$$F_v = 0 \quad (4.42)$$

Caso haja equilíbrio líquido-vapor no sistema, ou seja:

$$y_{EG} + y_M = 1 \quad (4.43)$$

a vazão molar de vapor é não nula:

$$F_v > 0. \quad (4.44)$$

e é dada por:

$$F_v = V \cdot (R_1 \cdot K_M + R_2 \cdot K_M - R_1 \cdot K_{EG} + R_3 \cdot K_{EG}) - L_N \cdot [(1 - K_m) \cdot x_{M,N} + (1 - K_{EG}) \cdot x_{EG,N}] -$$

$$L_N \left[\frac{(H_R^\ell - h_R^\ell)}{m \cdot r \cdot Cp_{m,r}} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) \right] + \frac{1}{m \cdot r \cdot Cp_{m,r}} \left[60 \cdot (Q_4 - Q_5 - Q_{11}) + Vol \sum_{j=1}^{n,r} (-\Delta H_j) \cdot R_j \right] \cdot$$

$$\left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) \left/ \left[\frac{(H_R^V - h_R^V)}{m \cdot r \cdot Cp_{m,r}} \cdot \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) - y_{EG}(1 - K_{EG}) + y_M(1 - K_M) \right] \right.$$

Cuja dedução encontra-se no anexo C.

4.3 Modelagem da coluna de recheio em batelada

A utilização da coluna de recheio em batelada permite a separação de produtos de baixo ponto de ebulição dos reagentes, e assim que a reação avance até atingir altos níveis de conversão (Sorensen et al. 1996). Salimi e Depeyre (1998), apresentaram uma modelagem de coluna de recheio na qual ela é dividida em seções discretas e aplicaram o método de estágios equivalentes a um prato teórico (HETP) que consiste na divisão da coluna a um número finito de seções com uma dada altura equivalente a um estágio teórico. Há outros trabalhos de modelagem de coluna de recheio utilizando a técnica da diferença finita (Grosser et al., 1987; Pantelides et al., 1988; Wajge et al., 1997). A coluna inteira é representada por uma sequência de seções consideradas equivalentes a um estágio teórico (j) onde cada seção é numerada do topo ao fundo, conforme a figura 4.4.

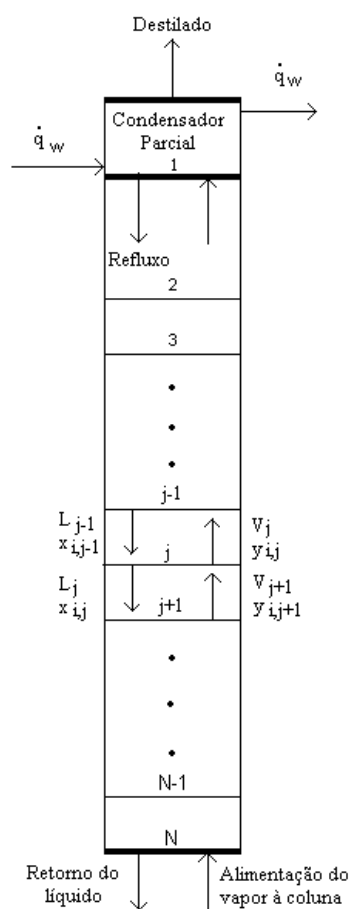


Figura 4.4 – Esquema de uma coluna de recheio

4.3.1 Hipóteses para a modelagem

As hipóteses são:

- Mistura perfeita em todas as seções;
- A retenção de vapor é desprezível;
- A perda de calor pelas paredes é desprezível;
- A fase vapor é uma mistura de gases ideais e a fase líquida uma solução ideal;
- A coluna opera abaixo do ponto de carregamento (loading point)

A modelagem da coluna de recheio é formada por balanços de massa e energia bem como pelas equações de equilíbrio líquido-vapor e a somatória das frações molares.

Os balanços dos componentes voláteis na seção j da coluna de recheio são dados por:

$$\frac{dEG_j}{dt} = x_{EG,j-1} \cdot L_{j-1} + y_{EG,j+1} \cdot V_{j+1} - x_{EG,j} \cdot L_j - y_{EG,j} \cdot V_j$$

$$(j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.45)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = x_{M,j-1} \cdot L_{j-1} + y_{M,j+1} \cdot V_{j+1} - x_{M,j} \cdot L_j - y_{M,j} \cdot V_j$$

$$(j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.46)$$

Nestes balanços (equações 4.45 e 4.46) são utilizadas as frações molares dos componentes voláteis e os fluxos molares V_j e L_j do vapor e do líquido respectivamente que deixam a seção j da coluna de recheio. Assume-se que $V_{N+1} = F_v$, $y_{EG,N+1} = y_{EG}$, $y_{M,N+1} = y_M$, $L_0 = 0$, $x_{M,0} = 0$ e $x_{EG,0} = 0$.

O balanço de massa total na seção j da coluna de recheio é dado por:

$$\frac{dU_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.47)$$

As relações de equilíbrio na seção j da coluna de recheio são descritas por:

$$y_{EG,j}^* = K_{EG,j} x_{EG,j} \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.48)$$

$$y_{M,j}^* = K_{M,j} x_{M,j} \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.49)$$

onde $y_{EG,j}^*$ e $y_{M,j}^*$ são as “frações molares” de EG e M na seção j da coluna de recheio, $K_{EG,j}$ e $K_{M,j}$ são as constantes de equilíbrio de EG e M respectivamente na

seção j da coluna. As frações molares do EG e M na fase líquida, estão relacionados com a retenção molar U_j através de:

$$x_{EG,j} = \frac{EG}{U_j^\ell} \quad \text{e} \quad x_{M,j} = \frac{M}{U_j^\ell} \quad (4.50)$$

A verificação da existência de equilíbrio líquido-vapor, para cada seção j da coluna de recheio, é implementada de maneira análoga ao reator. Se não há equilíbrio líquido-vapor na seção j da coluna então:

$$V_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.51)$$

Esta condição é verificada pela seguinte equação:

$$K_{EG,j} \cdot x_{EG,j} + K_{M,j} (1 - x_{EG,j}) < 1 \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.52)$$

No momento em que se atingir o equilíbrio líquido-vapor verificado pela seguinte equação:

$$K_{EG,j} \cdot x_{EG,j} + K_{M,j} (1 - x_{EG,j}) = 1 \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.53)$$

Então :

$$V_j > 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.54)$$

A expressão de V_j é dada por:

$$V_j = \left[\frac{V_{j+1} H_{j+1}^\ell + L_{j-1} H_{j-1}^\ell + 60 Q_{c,j}}{Mr_j \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_j} EG + \frac{dK_M}{dT_j} (U_j^\ell - EG) \right) + L_{j-1} (K_{EG} x_{EG,j-1} - K_M x_{EG,j-1} + K_M - 1) + \right. \\ \left. V_{j+1} (K_{EG} \cdot y_{EG,j+1} - K_M \cdot y_{EG,j+1} + K_M - 1) \right] / \left[\frac{H_j^3}{Mr_j \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}} \cdot \left(\frac{dK_{EG}}{dT_j} EG + \frac{dK_M}{dT_j} (U_j^\ell - EG) \right) + (K_{EG} x_{EG,j} - K_M x_{EG,j} + K_M - 1) - L_j (K_{EG} x_{EG,j} - K_M x_{EG,j} + K_M - 1) \right]$$

O balanço de energia na seção j da coluna de recheio é dado por:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{\left(M_{r,j} \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}\right)} \left(V_{j+1} \cdot H_{j+1}^1 + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^2 - V_j \cdot H_j^3 + 60 \cdot Q_{c,j}\right)$$

$$(j = 1, 2, \dots, N), \text{ e } Q_{c,j} : \begin{cases} = 0, & \text{se } j > 1, \\ \neq 0, & \text{se } j = 1, \end{cases} \quad (4.55)$$

$$Q_{c,j} = U_g \cdot A (T_j - T_{pc}) \quad (4.56)$$

$Q_{c,j}$ igual a um corresponde ao condensador parcial, para o qual U_g e A são respectivamente, o coeficiente global e a área de troca térmica. A coluna é suposta adiabática. T_j , $Cp_{r,j}$, $Cp_{EG,j}$ e $Cp_{M,j}$ são respectivamente a temperatura, a capacidade calorífica do recheio, do EG e M da seção j da coluna de recheio. As entalpias que aparecem no balanço de energia são dadas por:

$$H_{j+1}^1 = y_{EG,j+1} \left[\Delta H_{EG}^{vap} + Cp_{EG} (T_{j+1} - T_j) \right] + y_{M,j+1} \left[\Delta H_M^{vap} + Cp_M (T_{j+1} - T_j) \right] \quad (4.57)$$

$$H_{j-1}^2 = x_{EG,j-1} Cp_{EG} (T_{j-1} - T_j) + x_{M,j-1} Cp_M (T_{j-1} - T_j) \quad (4.58)$$

$$H_j^3 = y_{EG,j} \Delta H_{EG}^{vap} + y_{M,j} \Delta H_M^{vap} \quad (4.59)$$

A dedução desta equação encontra-se no anexo B. Os valores de $H_{N+1}^1 = H_R^V$, $H_0^2 = 0$.

O condensador parcial é composto por um feixe de tubos verticais encamisado por uma camisa por onde flui água a temperatura ambiente, para refrigeração. O balanço de energia para a camisa do condensador parcial é dado por:

$$\frac{dT_{cp}}{dt} = \frac{q_w (T_{ref} - T_{cp})}{V_{cp}} + \frac{60 \cdot Q_{c,j}}{\rho_{agua} \cdot V_{cp} \cdot Cp_{agua}} \quad (4.60)$$

onde \dot{q}_w , V_{cp} , Cp_{agua} , ρ_{agua} e T_{cp} são respectivamente a vazão de água de resfriamento, o volume da camisa, o calor específico, a densidade e a temperatura da água no condensador parcial.

O comportamento hidrodinâmico na seção j da coluna de recheio é descrito pela correlação de Billet (1995), válida para velocidades de gás abaixo da velocidade mínima de carregamento (loading). Nestas condições a retenção molar do líquido (U_j^l) é uma função somente da velocidade do líquido e o efeito que a velocidade do gás exerce pode ser considerado desprezível.

O cálculo da vazão molar L_j na seção j da coluna de recheio é dada por:

$$L_j = 60 \cdot \beta \cdot U_j^3 \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.61)$$

onde β é calculado por :

$$\beta = \frac{10^{-6} \cdot PM_{m,j}^2 \cdot g}{12 \cdot \eta_j^\ell \cdot a^2 \cdot Z a^3 \cdot A^2 \rho_j^\ell \cdot (ah/a)^2} \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.62)$$

onde η_j^ℓ , ρ_j^ℓ , $PM_{m,j}$ representam a viscosidade, a densidade e o peso molecular da mistura líquida respectivamente, na seção j da coluna de recheio. g é a aceleração da gravidade, a a área específica do recheio, ah a área hidráulica e Za a altura da seção j e a relação $(ah/a) = 1$. A área é calculada por: $A = \pi \cdot d^2 / 4$, onde d é o diâmetro da coluna de recheio.

4.4 Dados físico-químicos para a simulação do sistema

As constantes de velocidade das reações utilizadas no modelo foram extraídas de Shin et al (1999), e são:

$$k_1 = 4,00 \times 10^4 \cdot \exp(-15000 / RT_r) \quad (4.63)$$

$$k_2 = 2,00 \times 10^4 \cdot \exp(-15000 / RT_r) \quad (4.64)$$

$$k_3 = 6,80 \times 10^5 \cdot \exp(-18500 / RT_r) \quad (4.65)$$

onde $R = 1,9872 \text{ cal/mol.K}$, k_i em L/mol.min e T_r , Temperatura do reator (K).

Os valores das constantes de equilíbrio das reações que aparecem nas equações 4.1 a 4.8 são: $K_1 = 0.30$, $K_2 = 0.15$ e $K_3 = 0.50$.

Na tabela 4.1 são apresentados os valores dos parâmetros utilizados para calcular os fluxos de calor entre os diferentes compartimentos do reator.

Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros para simulação

	k_s (W/m.K)	A (m ²)	e (m)	m_i (kg)	Cp_i (J/kg.K)
$\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$	209,3	0,0137	1,75e-02	0,06104	394
$\text{Al} \rightarrow \text{Inox(base)}$	52,5	0,03371	2,5e-03	1,4	904
$\text{Al} \rightarrow \text{AC}$	20*	0,0108	-	-	1000
$\text{Inox(base)} \rightarrow \text{m.r.}$	100*	0,0323	-	0,4098	460
$\text{m.r.} \rightarrow \text{Inoxlateral}$	100*	0,0323	-	**	1026
$\text{Inoxlateral} \rightarrow \text{Ar.ext.}$	20*	0,0283	-	0,3458	460
$\text{AC} \rightarrow \text{Inox.cima}$	20*	0,0399	-	0,000829	1000
$\text{Inox.cima} \rightarrow \text{Ar.ext.}$	20*	0,0606	-	0,4976	460
$\text{AC} \rightarrow \text{Ar.ext.}$	20*	0,0550	-	-	-
$\text{Al} \rightarrow \text{Ar.ext.}$	20*	0,0418	-	-	-
$\text{m.r.} \rightarrow \text{Inox.cima}$	0.5*	0,0108	-	-	1000

onde :

* representa valores estimados para o coeficiente de película (h), cuja unidade é $\text{W/m}^2.\text{K}$.

** a massa reacional no reator é calculada pelo balanço de massa total (equação 4.15) .

k_s , A e e são respectivamente o coeficiente de condutividade, área e espessura dos metais Al e Inox (base). m_i e Cp_i são respectivamente a massa e calor específico do Cu, Al, Inox (base), m.r., Inoxlateral, AC e Inox.cima.

O calor específico da massa reacional é $Cp = 245 \text{ cal/kg.K}$ e o valor do calor de reação é: $\Delta H_{r1} = 1400 \text{ cal/mol}$, obtidos do artigo de Choi e Khan (1988) e os $\Delta H_{r2} = 1400$ e $\Delta H_{r3} = 0 \text{ cal/mol}$ (valores adotados). As constantes de equilíbrio de fases para cada componente EG e M são dadas pelas equações:

$$K_{EG,j} = \frac{Pv_{EG,j}}{Pa} \quad (4.66)$$

$$K_{M,j} = \frac{Pv_{M,j}}{Pa} \quad (4.67)$$

onde as $Pv_{EG,j}$, $Pv_{M,j}$ são as pressões de vapor do EG e M respectivamente, Pa é a pressão atmosférica igual a 700 mmHg utilizada para todas as simulações do sistema.

Abaixo segue a equação de correlação empregada no calculo das pressões de vapor em Pascal:

$$\ln Pv_{EG,j} = C_1 + C_2/T_j + C_3 \cdot \ln T_j + C_4 \cdot T_j^{C_5} \quad (4.68)$$

$$\ln Pv_{M,j} = C_1 + C_2/T_j + C_3 \cdot \ln T_j + C_4 \cdot T_j^{C_5} \quad (4.69)$$

Os valores das constantes encontram-se na tabela 4.2 .

Tabela 4.2 - Dados das constantes para o calculo das pressões de vapor (Perry e Green, 1997).

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
EG	79,276	-10105	-7,521	7,3408e-19	6
M	81,768	-6876	-8,7078	7,1926-6	2

Os calores de vaporização do EG e M são dados por:

$$\Delta H_{EG}^{vap} = 1e - 3 \cdot C_1 (1 - T_{red})^{C_2 + C_3 \cdot T_{red} + C_4 \cdot T_{red}^2} \quad (4.70)$$

$$\Delta H_M^{vap} = 1e - 3 \cdot C_1 (1 - T_{red})^{C_2 + C_3 \cdot T_{red} + C_4 \cdot T_{red}^2} \quad (4.71)$$

as unidades são J/mol, e para o calculo da temperatura reduzida $T_{red} = T / T_c$, onde T_c é a temperatura crítica dos componentes EG e M em Kelvin. Os valores das constantes encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Dados das constantes e da T_c para o cálculo de ΔH_{EG}^{vap} e ΔH_M^{vap} (Perry e Green, 1997).

	C_1	C_2	C_3	C_4	T_c (K)
EG	8,2900e+07	0,4266	0	0	719,7
M	5,2390e+7	0,3682	0	0	512,64

Os calores específicos dos componentes EG e M são calculados a partir da seguinte equação:

$$Cp_M = (C_1 + C_2.T + C_3.T^2 + C_4.T^3 + C_5.T^4) / 1000 \quad (4.72)$$

$$Cp_{EG} = (C_1 + C_2.T + C_3.T^2 + C_4.T^3 + C_5.T^4) / 1000 \quad (4.73)$$

a unidade do calor específico é o J/mol.K. Os dados das constantes encontram-se na tabela 4.4. As unidades das constantes C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 são respectivamente: J/mol.K, J/mol.K², J/mol.K³, J/mol.K⁴ e J/mol.K⁵.

Tabela 4.4 - Dados das constantes para o calculo de Cp_{EG} e Cp_M (Perry e Green, 1997).

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
EG	3,5540e+04	4,3678e+02	-1,8486e-01	0	0
M	1,580e+05	-3,6223e+02	9,3790e-01	0	0

A densidade da mistura líquida calculada em cada seção j é dada por:

$$\rho_j^\ell = P\overline{M}_{m,j} \cdot 10^3 / V_{m,j} \quad (4.74)$$

onde a unidade de ρ_j^ℓ é kg/m³, $V_{m,j}$ é o volume molar da mistura líquida em cm³/mol e o $P\overline{M}_{m,j}$ é calculada por: $P\overline{M}_{m,j} = PM_{EG} \cdot x_{EG,j} + PM_M \cdot x_{M,j}$. O $V_{m,j}$ é calculado pelas seguintes equações (Reid et al., 1987):

$$V_{m,j} = R \cdot \left(\frac{x_{EG,j} \cdot T_{c_{EG}}}{P_{c_{EG}}} + \frac{x_{M,j} \cdot T_{c_M}}{P_{c_M}} \right) \cdot Z_{RA_{m,j}}^{[1+(1-T_{r,j})^{2/7}]} \quad (4.75)$$

onde cada termo da equação acima, é calculado por:

$$\begin{aligned}
 Z_{RA_{m,j}} &= x_{EG,j} \cdot Z_{RA_{EG}} + x_{M,j} \cdot Z_{RA_M} \\
 T_{r,j} &= \frac{T_j}{T_{c_{m,j}}}, \\
 T_{c_{m,j}} &= \phi_{EG,j}^2 \cdot T_{c_{EG}} + \phi_{M,j}^2 \cdot T_{c_M} + 2 \cdot \phi_{EG,j} \phi_{M,j} \cdot T_{c_{EG,M}}, \\
 \phi_{EG,j} &= \frac{x_{EG,j} \cdot V_{c_{EG}}}{x_{EG,j} \cdot V_{c_{EG}} + x_{M,j} \cdot V_{c_M}} \text{ e } \phi_{M,j} = \frac{x_{M,j} \cdot V_{c_M}}{x_{EG,j} \cdot V_{c_{EG}} + x_{M,j} \cdot V_{c_M}}, \\
 T_{c_{EG,M}} &= \frac{8 \cdot (V_{c_{EG}} \cdot V_{c_M})^{1/2}}{(V_{c_{EG}}^{1/3} \cdot V_{c_M}^{1/3})^3} (T_{c_{EG}} \cdot T_{c_M})^{1/2}
 \end{aligned}$$

onde o valor de R é $83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{Bar/mol} \cdot \text{K}$. Os valores das demais constantes termodinâmicas encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Dados das constantes termodinâmicas (Perry e Green, 1997).

	M (g/mol)	T _c (K)	P _c (Bar)	V _c (cm ³ /mol)	Z _{RA}
EG	62,068	719,7	77,1	191	0,246
M	32,042	512,64	81,4	117	0,224

Uma correlação para a viscosidade da mistura líquida ($\eta_j^l = \text{kg/m.s}$) em cada seção foi extraída de Reid et.al.(1987) conforme segue:

$$\eta_j^l = 10^{-3} \cdot \frac{\left[\eta_{EG,j}^l \cdot \frac{V_{c_{EG}}^{2/3}}{(T_{c_{EG}} \cdot PM_{EG})^{1/2}} \right]^{x_{EG}} \cdot \left[\eta_{M,j}^l \cdot \frac{V_{c_M}^{2/3}}{(T_{c_M} \cdot PM_M)^{1/2}} \right]^{x_M}}{\frac{V_{c_{m,j}}^{2/3}}{\left(T_{c_{m,j}} \cdot \overline{PM}_{m,j} \right)^{1/2}}} \quad (4.76)$$

onde cada termo da equação acima é calculado por:

$$\overline{PM}_{m,j} = x_{EG,j} \cdot PM_{EG} + x_{M,j} \cdot PM_M,$$

$$\eta_{EG,j}^l = \exp\left(A + \frac{B}{T_j}\right), \quad \eta_{M,j}^l = \exp\left(A + \frac{B}{T_j} + C + D.T_j^2\right)$$

$$V_{c_{m,j}} = x_{EG,j}^2.V_{c_{EG}} + x_{M,j}^2.V_{c_M} + 2.x_{EG,j}.x_{M,j}.\frac{(V_{c_{EG}}^{1/3} + V_{c_M}^{1/3})^3}{8},$$

$$T_{c_{m,j}} = \frac{x_{EG,j}^2.V_{c_{EG}}.T_{c_{EG}} + x_{M,j}^2.V_{c_M}.T_{c_M} + 2.x_{EG,j}.x_{M,j}.\left[1,0\left(T_{c_{EG}}.T_{c_M}.V_{c_{EG}}.V_{c_M}\right)^{1/2}\right]}{V_{c_{m,j}}},$$

Os dados das constantes A, B, C e D para o cálculo da viscosidade líquida, em cada seção j do EG e do M encontram-se na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Dados das constantes para o cálculo da viscosidade do EG e do M (Perry e Green, 1997).

	A	B	C	D
EG	-7,811	3,143e+03	-	-
M	-3,935e+01	4,826e+03	1,091e-01	-1,127e-04

A massa do recheio em cada seção é obtida através da equação abaixo:

$$M_{r,j} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_r \cdot (\pi / 4) \cdot d^2 \cdot Z \cdot a \quad (j = 1, 2, \dots, N), \quad (4.77)$$

Para cada seção j da coluna o recheio é composto por anéis de rashig de 5 mm de inox, cujos dados são: fração de vazios, $\varepsilon = 0,881 \text{ m}^3/\text{m}^3$, densidade, $\rho_r = 7.850 \text{ kg}/\text{m}^3$ e área específica, $a = 1.088 \text{ m}^2/\text{m}^3$. O diâmetro da coluna é de 0,05 m e a altura adotada para cada seção considerada equivalente a um estágio teórico é de 0,02 m.

No capítulo 5 são apresentadas as simulações do modelo desenvolvido através dos dados físico-químicos e de projeto apresentados nesta seção.

CAPÍTULO 5

5 SIMULAÇÕES DO MODELO EM MALHA ABERTA, MALHA FECHADA E ANÁLISES DE SENSIBILIDADE

5.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados os resultados da simulação em malha aberta do modelo desenvolvido no capítulo 4.

Para as simulações, utilizou-se a linguagem de programação MATLAB[®] da Mathworks, Inc. sendo que para a resolução das equações diferenciais ordinárias do modelo foi utilizada a rotina ODE15S como integrador. Esta rotina utiliza método “stiff” para a resolução do sistema de equações e possui a funcionalidade de detecção de eventos no tempo. Esta funcionalidade foi amplamente explorada para se verificar o advento do equilíbrio líquido-vapor na coluna de recheio e no reator.

Na solução do problema de programação não linear (NLP) do controlador NMPC foi utilizada a rotina FMINCON, que utiliza o algoritmo SQP (programação quadrática seqüencial).

5.2 Parâmetros para simulação

Quando o sistema entra em operação, no início, não há saída de vapor do reator e também não há nenhum líquido acumulado em cada seção j da coluna de recheio. Assim, são adotados valores desprezíveis para as quantidades molares de EG e M na coluna, bem como as retenções molares e outros, conforme apresentado nas tabelas 5.1 e 5.2 .

Tabela 5.1 - Valores iniciais para o Reator

Variáveis	Valores	Unidade
Z, M, Eg	0	mol
Em, EG	Em_0, EG_0	mol
$T_{Cu}, T_{Al}, T_{inoxbase}, T_{reator}, T_{inox.lateral}, T_{AC}, T_{inox.cima}$	298	K
$m.r.$ (massa reacional)	$PM_{Em}.Em_0 + PM_{EG}.EG_0$	g
y_{EG}, y_M	0	-
F_v	0	mol/min

Tabela 5.2 - Valores iniciais para a coluna de recheio.

Variáveis	Valores	Unidade
$N_{EG,j}, N_{M,j} \quad (j = 1, 2, \dots, N),$	1e-06	mol
$y_{EG,j}, y_{M,j} \quad (j = 1, 2, \dots, N),$	1e-06	-
V_{N+1}	0	mol/min
$V_j \quad (j = 1, 2, \dots, N),$	0	mol/min
$L_{,0}$	0	mol/min
$L_{,j} \quad (j = 1, 2, \dots, N),$	0	mol/min
$U_j^l \quad (j = 1, 2, \dots, N),$	2e-06	mol
$T_{,ref}, T_{cp}, T_j$	298	K

Onde o número de seções (N) é igual a 5.

5.3 Simulação em malha aberta

O estudo realizado através das simulações em malha aberta consiste em verificar o efeito das variáveis manipuladas (calor alimentado ao reator e vazão de resfriamento do condensador parcial) e das condições iniciais (quantidade inicial de EG e M no reator), na temperatura e composição no sistema (reator + coluna de recheio).

5.3.1 Efeito do calor alimentado no reator (Q_r).

Nesta etapa foi analisada a influência do calor alimentado no reator, no comportamento dos reagentes, na conversão da reação, nos componentes voláteis EG e M e nas diferentes variáveis de operação das seções da coluna de recheio.

As simulações foram realizadas variando-se o aquecimento do reator em $Q_r = 330 \text{ W}$ e $Q_r = 430 \text{ W}$ mantendo-se a vazão de resfriamento fixa em $q_w = 10 \text{ ml/min}$ e a proporção de reagentes $\text{EG/DMT} = 2$. Os resultados das simulações podem ser observados nas figuras 5.1 a 5.8. Nas figuras 5.1 e 5.2 nota-se que à medida que aumenta o Q_r , há um aumento na conversão da reação e conseqüentemente dos produtos formados EG e Z (figura 5.3). Na figura 5.4 com o aumento da temperatura do reator, a quantidade de componente volátil EG diminui com o tempo, devido ao consumo durante a reação e a quantidade excedente que evapora para a coluna de recheio. Já para o Metanol houve pequena diferença no número de moles no reator em relação aos valores de Q_r . Isto porque com o aumento de Q_r , a remoção do M é favorecida, mas é compensada pelo aumento da produção de M.

A coluna de recheio é composta por 5 seções, sendo que a seção 1 é o condensador parcial, e as demais seções correspondem ao recheio de anéis de Rashig. T_{cp} é a temperatura da camisa de resfriamento do condensador parcial. Analisando as figuras 5.5 e 5.6, nota-se que com o aumento do Q_r no reator também aumentam as temperaturas e as vazões de vapor da mistura EG e M de cada seção da coluna. No entanto, isto resulta no aumento da vazão de líquido em cada seção provocado pela condensação da mistura rica em EG contribuindo para o aumento da retenção molar (figura 5.8).

Na figura 5.9 nota-se que com $Q_r = 330 \text{ W}$ e q_w constante não ocorre nenhuma condensação de M no condensador parcial (ver seção 1), enquanto que o EG retorna ao reator. Assim o metanol deixa o sistema praticamente puro. Nas demais seções há evaporação simultânea do EG e M, influenciados pelas altas temperaturas de cada seção à medida em que se aproxima do reator. Na fase líquida (figura 5.10) o EG só aparece na seção 2, ou seja praticamente condensando nesta seção, mas quando o Q_r é de $= 430 \text{ W}$, o EG aparece na seção 1, porque há um aumento de

temperatura nas seções da coluna e portanto força-se a retirada do EG do sistema. A perda de EG do sistema não afeta a conversão da reação (figura 5.2) por tratar-se de um reagente em excesso.

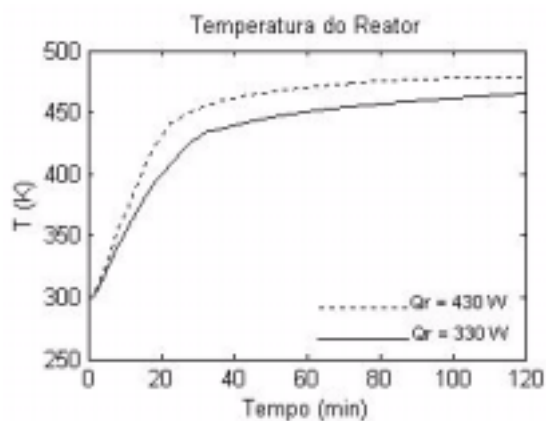


Figura 5.1 – Variação da temperatura do reator em função do tempo

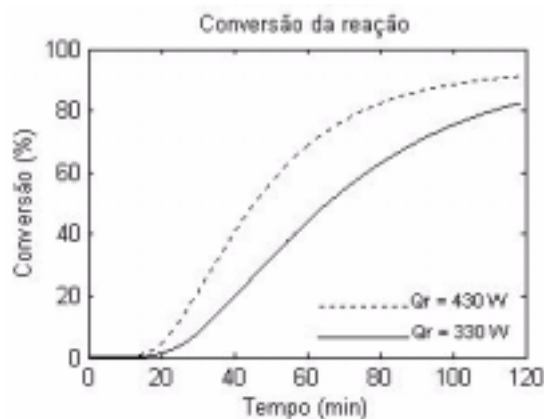


Figura 5.2 – Variação da conversão da reação em função do tempo

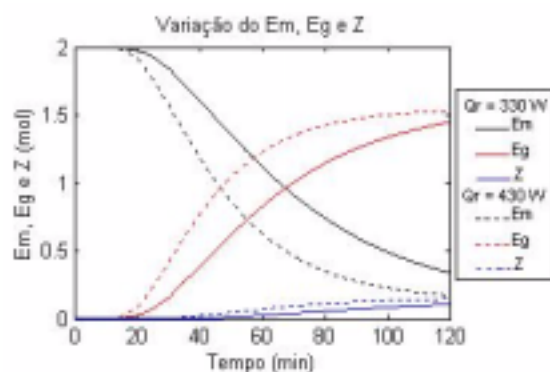


Figura 5.3 – Número de moles de Em, Eg e Z no reator em função do tempo

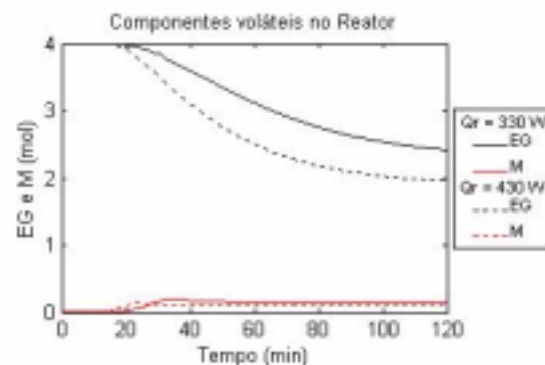


Figura 5.4 – Número de moles de EG e M No reator em função do tempo

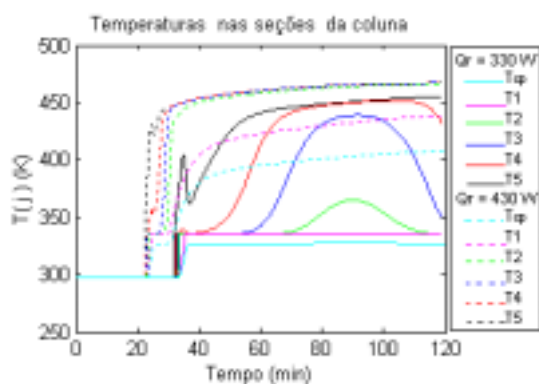


Figura 5.5 – Variação das temperaturas nas seções em função do tempo

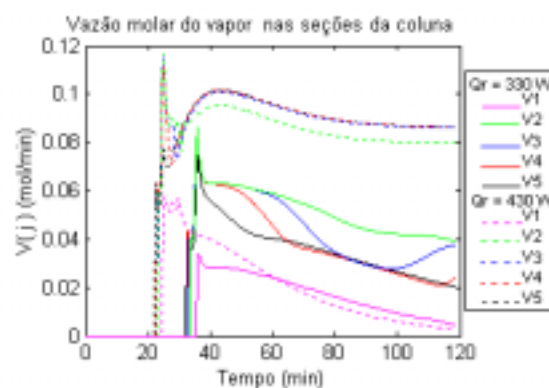


Figura 5.6 – Variação da vazão de vapor nas seções em função do tempo

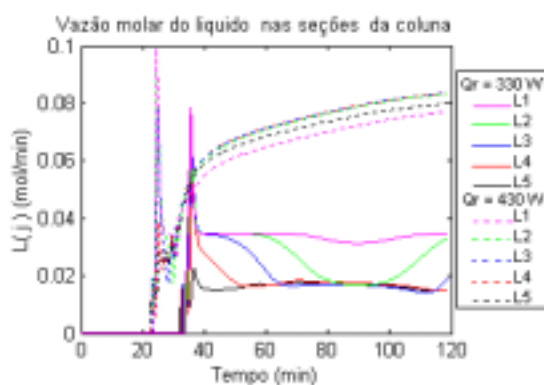


Figura 5.7 – Variação da vazão de líquido nas seções em função do tempo

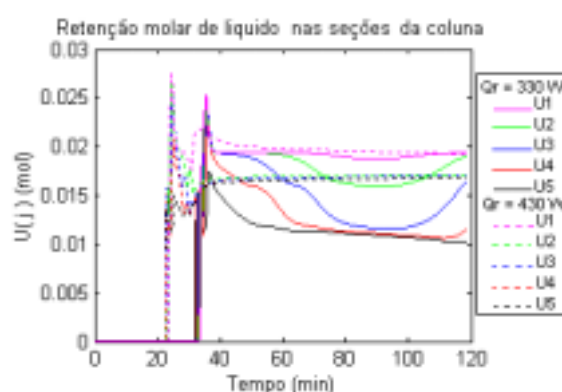


Figura 5.8 – Variação da retenção do líquido nas seções em função do tempo

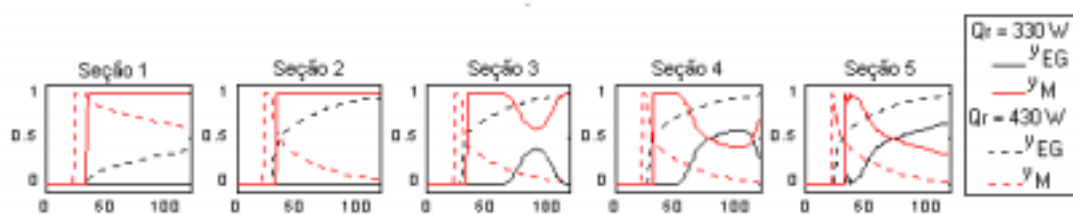


Figura 5.9 - Fração molar na fase vapor dos componentes EG e M nas seções da coluna.



Figura 5.10 - Fração molar na fase líquida dos componentes EG e M nas seções da coluna.

5.3.2 Efeito da vazão de resfriamento do condensador parcial (q_w).

Nesta etapa verificou-se a influência da vazão de resfriamento do condensador parcial na temperatura do reator, nos reagentes, nos polímeros formados e também na conversão de reação.

As simulações foram realizadas variando q_w em dois níveis: 2 e 40 ml/min, mantendo-se o aquecimento do reator fixo em $Q_r = 350$ W e a proporção de reagentes EG/DMT = 1. Os resultados das simulações podem ser apreciados nas figuras 5.11 a 5.14.

Na figura 5.11 mostra-se o comportamento da temperatura do reator. Pode-se notar que à medida que aumenta o valor de q_w a temperatura do reator diminui, devido ao fato de que os componentes voláteis EG e M condensam e retornam ao reator. Neste caso é possível controlar a temperatura do reator através da manipulação de q_w , portanto esta variável age diretamente sobre a temperatura do reator.

A vazão q_w tem também influência direta na composição da massa reacional, e, sobretudo na retirada/acúmulo de componentes voláteis. Isto pode ser observado nas figuras 5.13 a 5.14. Na figura 5.13, quando aumenta a vazão q_w , nota-se um aumento no acúmulo dos componentes voláteis EG e M no sistema. Este efeito também pode ser observado na diminuição da conversão de reação (figura 5.12) e das concentrações de grupos funcionais Eg e de ligações Z (figura 5.14).

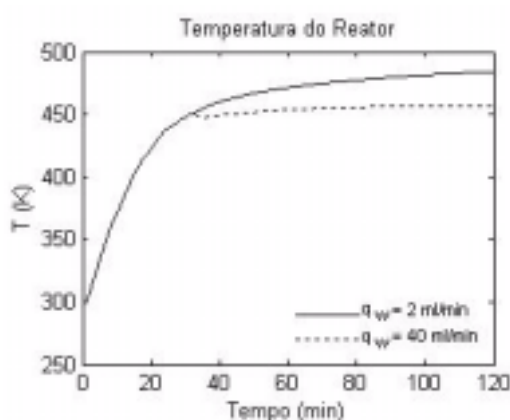


Figura 5.11 – Variação da temperatura no reator em função do tempo

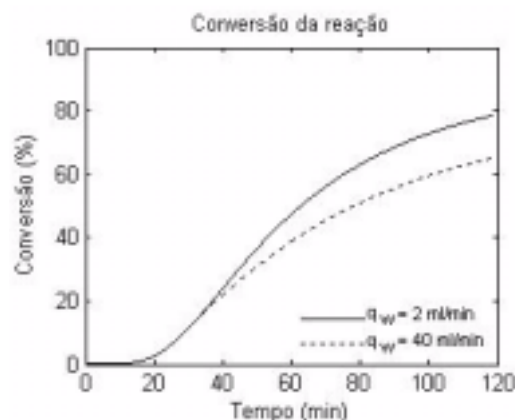


Figura 5.12 – Variação da conversão na reação em função do tempo

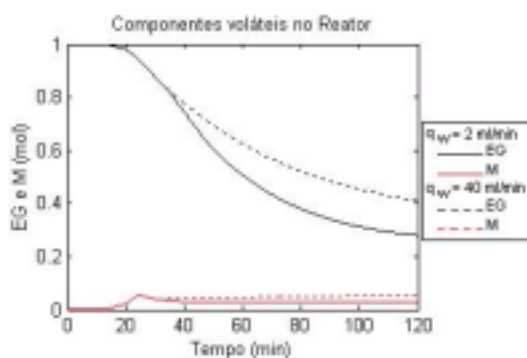


Figura 5.13 – Número de moles de EG e M em função do tempo

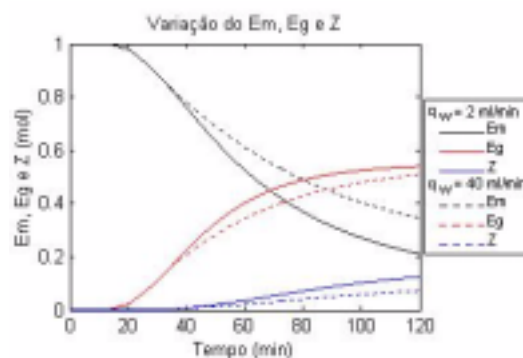


Figura 5.14 – Número de moles de grupos funcionais de polímeros em função do tempo

5.3.3 Efeito da proporção dos reagentes EG/DMT

As simulações foram realizadas fixando o calor adicionado ao reator em $Q_r = 350 \text{ W}$ e a vazão q_w em 10 ml/min , variando a proporção de EG/DMT em 1 e 2.

Analisando as figuras 5.15 a 5.18 onde são apresentados os resultados das simulações, pode-se notar que à medida que a proporção de EG/DMT aumenta, registra-se uma pequena queda na temperatura da reação, em consequência do aumento do acúmulo de componentes voláteis pela introdução inicial de uma quantidade maior de EG (figura 5.18). Apesar da redução da temperatura do reator, pode-se verificar na figura 5.17 que há aumento na formação do grupo funcional Eg. Este fato se deve ao aumento da proporção do reagente volátil EG, que faz aumentar a conversão (figura 5.16) ao se deslocar o equilíbrio da reação de intercâmbio de éster. A redução de grupos éster Z (figura 5.17) se deve ao deslocamento da reação de policondensação (4.3) para a esquerda devido ao aumento da concentração de EG. É importante notar que o comportamento da temperatura do reator está intimamente relacionado à composição do meio reacional devido ao fato que o mesmo encontra-se em equilíbrio líquido-vapor (figuras 5.15 e 5.18). Como a proporção de metanol aumenta, há uma redução na temperatura do reator.

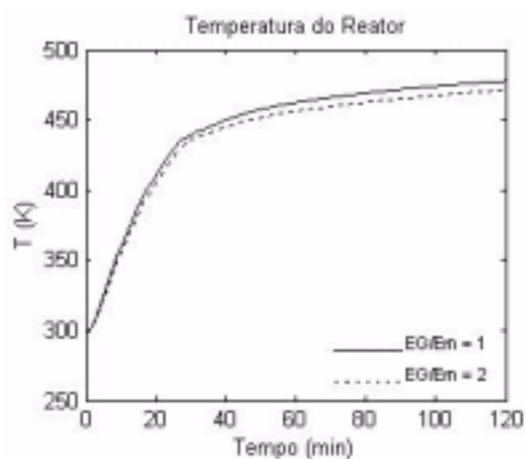


Figura 5.15 – Variação da temperatura do reator em função do tempo

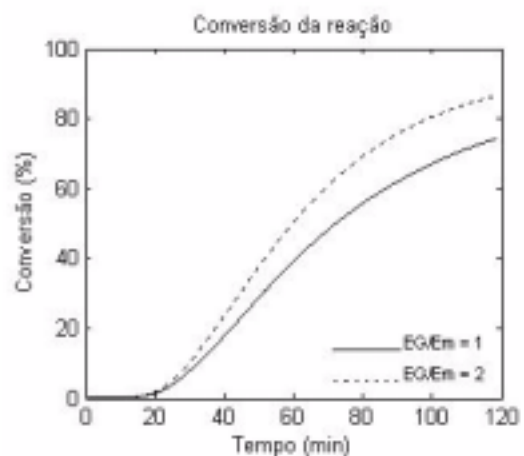


Figura 5.16 – Variação da conversão da reação em função do tempo

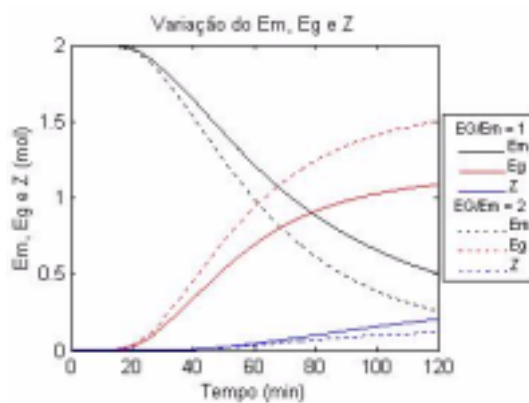


Figura 5.17 – Número de moles de Em, Eg e Z função do tempo

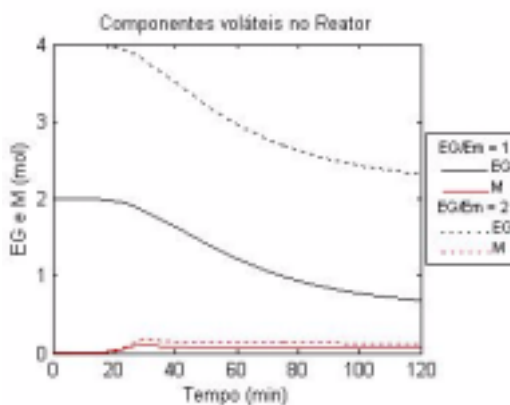


Figura 5.18 – Número de moles de EG e M em função do tempo

5.4 Simulação em malha fechada

Para a simulação a primeira variável controlada é a temperatura do reator (T_r) e a segunda é a temperatura do condensador parcial (T_{cp}) para tal são manipuladas a potência de aquecimento da resistência (Q_r) e a vazão da camisa do condensador parcial no topo da coluna (q_w) conforme figura 5.19.

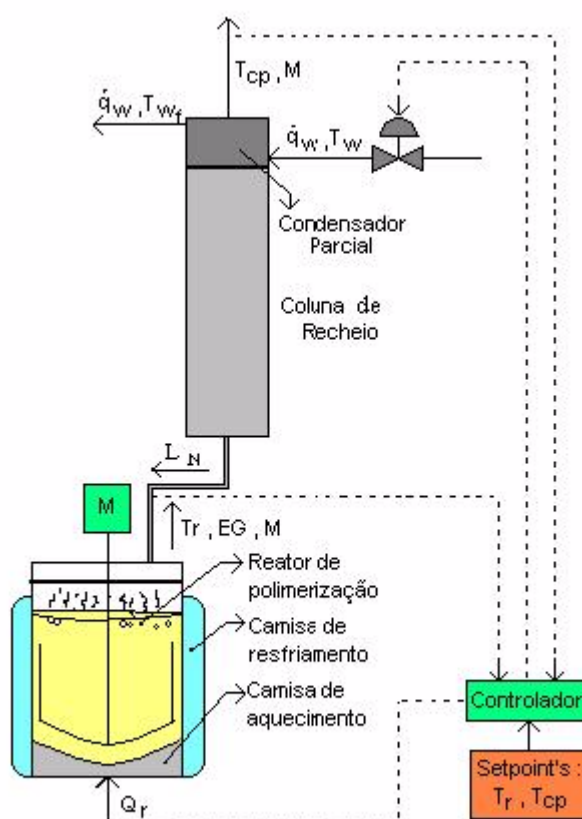


Figura 5.19 – Esquema de representação do controle das temperaturas T_r e T_{cp}

No reator deseja-se que a temperatura (T_r) siga diferentes trajetórias pré-determinadas e no condensador parcial mantém-se a temperatura da saída de vapor em 340 K para promover a remoção do Metanol (M) sem arraste do etilenoglicol (EG).

As trajetórias são descritas a seguir:

- 1ª trajetória: a temperatura do reator é levada de 413 a 453 K a uma taxa de 4 °C/min e depois para 473 K a uma taxa de 0,25 °C/min e mantém-se a 473 K até 120 min.
- 2ª trajetória: a temperatura do reator é levada de 413 a 453 K a uma taxa de 2 °C/min e depois para 463 K a uma taxa de 0,143 °C/min e mantém-se a 463 K até 120 min.
- 3ª trajetória: a temperatura do reator é levada de 413 a 453 K a uma taxa de 1,33 °C/min e depois mantém-se a 453 K até 120 min.

A técnica de controle preditivo não linear foi implementada no modelo com os seguintes parâmetros de sintonia: os horizontes $M = 2$, $P = 4$, as matrizes diagonais $Q = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, $R = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$, $S = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$, período de amostragem $\Delta t = 1$ min e as restrições utilizadas nas entradas são: $u_{\min} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$, $u_{\max} = \begin{bmatrix} 1000 \\ 100 \end{bmatrix}$. Os valores dos parâmetros M e P foram escolhidos mediante as avaliações feitas de acordo com a seção 5.5.1 O modelo utilizado para fazer as previsões é igual ao do processo (planta). O controlador PID foi utilizado para efeito comparativo e seus parâmetros são: $K_p = \begin{bmatrix} 39 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\frac{K_I \cdot T}{T_I} = \begin{bmatrix} 0,12 \\ 0,9 \end{bmatrix}$, $\frac{K_D \cdot T_D}{T} = \begin{bmatrix} 0,0015 \\ 0,01 \end{bmatrix}$; período de amostragem $T = 1$ min.

Os resultados das simulações encontram-se nas figuras 5.20, 5.21 e 5.22 . Para fazer uma comparação quantitativa, foram utilizados o ISE (integral dos erros ao quadrado) e o IAE (integral dos erros absolutos). O ISE é obtido através da soma do quadrado dos erros entre a variável de saída do processo (T_r e T_{cp}) e o “setpoint” ao longo do tempo e o IAE é a soma dos módulos dos erros entre a variável de saída do processo (T_r e T_{cp}) e o “setpoint” ao longo do tempo. O objetivo é avaliar o desempenho dos controladores NMPC e PID através dos resultados dos ISE e IAE

que encontram-se na tabela 5.3 . Nestas simulações, a proporção de EG/DMT foi mantida igual a 2 e o número de seções da coluna $N=5$.

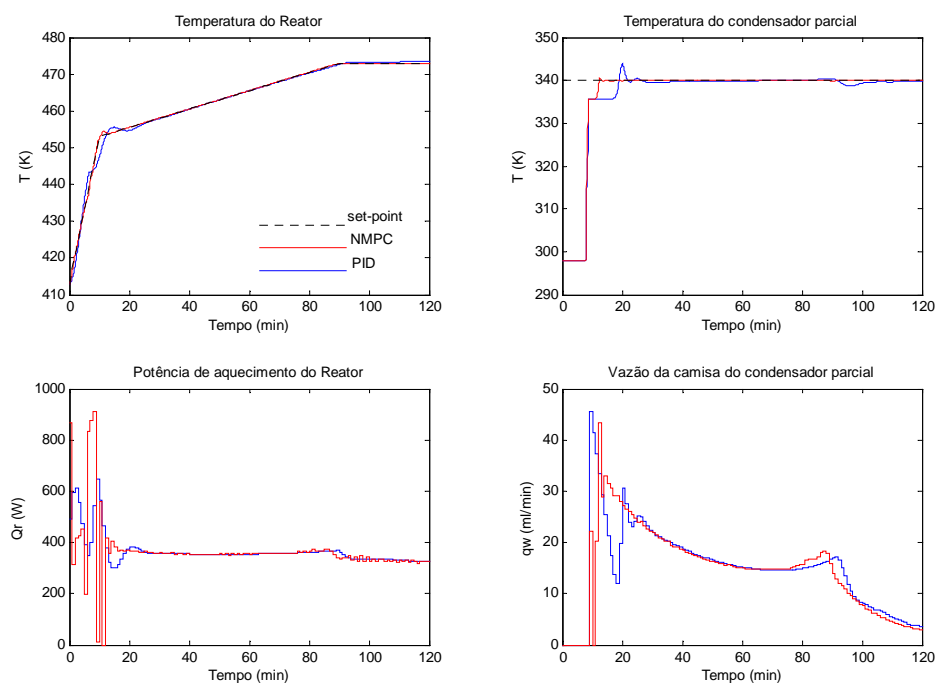


Figura 5.20 – Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 1ª trajetória.

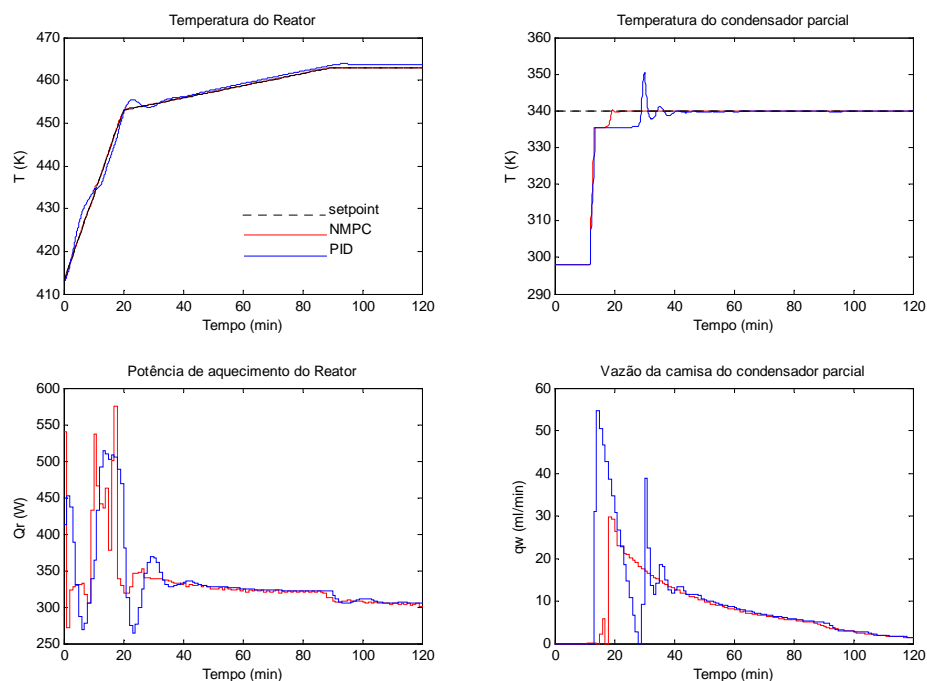


Figura 5.21 – Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 2^a trajetória.

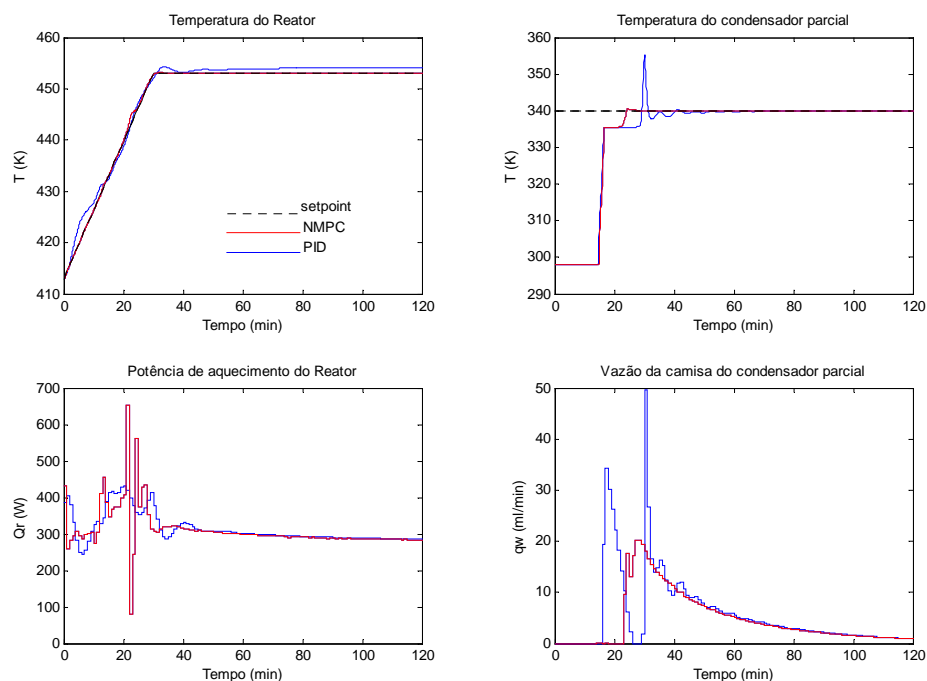


Figura 5.22 – Comparação entre o comportamento das variáveis controladas e manipuladas quando da aplicação do NMPC e do PID para a 3^a trajetória.

Tabela 5.3 - Valores de ISE e IAE para as diferentes trajetórias e controladores

Trajetoária	Controlador	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
1 ^a	NMPC	4,4	62,7	7,5	18,8
1 ^a	PID	114	222	56,6	78,2
2 ^a	NMPC	1,0	97,2	4,19	25,7
2 ^a	PID	136,8	420,4	98,1	101,9
3 ^a	NMPC	3,9	133,2	6,8	34,7
3 ^a	PID	152,0	489,2	117,6	96,7

Através dos resultados obtidos, nota-se que o controlador NMPC possui valores de ISE e IAE menores que o PID para diferentes trajetórias de temperaturas T_r e T_{cp} . Estas comparações mostram que o controlador NMPC teve desempenho melhor que o controlador PID.

5.5 Análises de Sensibilidade

O objetivo é realizar um estudo através de simulações analisando-se os efeitos dos parâmetros de sintonia sobre o desempenho do controlador NMPC diante de erros introduzidos no modelo. A partir da seção 5.5.2 foram utilizadas duas abordagens de retroalimentação para controladores NMPC conforme segue:

- NMPC com retroalimentação de estados: onde os estados calculados do processo são introduzidos no modelo do controlador.

O controlador NMPC será chamado de NMPC com “Feedback” para facilitar as comparações. Este consiste em comparar as medições da saída do processo com a saída do modelo calculando-se as perturbações $\hat{d}(k)$ sendo que estas são introduzidas na função objetivo do controlador (ver algoritmo Capitulo 3 seção 3.3.2) obtendo um controle ótimo de malha fechada.

Para fazer as análises de sensibilidades foi utilizada a 1^a trajetória de temperatura e a proporção de EG/DMT foi mantida igual a 2

5.5.1 Efeitos dos parâmetros do controlador NMPC: horizonte de controle e horizonte de predição.

Nesta etapa as simulações foram feitas variando-se o horizonte de controle (M) em 1 e 2 e o horizonte de predição (P) em 4 e 5, a fim de comparar o desempenho do controlador NMPC em função destes parâmetros.

Nas figuras 5.23 a 5.25 mostra-se a influência destes parâmetros sobre a trajetória das temperaturas T_r e T_{cp} e na tabela 5.4 são apresentados os resultados cálculos de ISE e IAE.

Observando-se as figuras 5.23 e 5.24, o controlador NMPC teve um desempenho melhor no controle das temperaturas T_r e T_{cp} para o horizonte de controle $M=2$. Conclui-se isto também a partir dos resultados de ISE e IAE (tabela 5.4), que apresentaram melhores resultados para este mesmo horizonte de controle.

Na figura 5.25 são apresentadas simulações em que manteve-se fixo o horizonte de controle em $M=2$ e variando-se o horizonte de predição em $P=4$ e $P=5$. Nota-se que existem poucas diferenças no desempenho do controlador NMPC com estes parâmetros. No entanto, na tabela 5.4 pode-se ter uma avaliação quantitativa dos resultados de ISE e IAE, nota-se que o controlador NMPC obteve melhor desempenho com os parâmetros $M=2$ e $P=4$ no controle das temperaturas T_r e T_{cp} . Portanto, estes parâmetros foram utilizados no controlador NMPC para a realização das outras simulações deste capítulo.

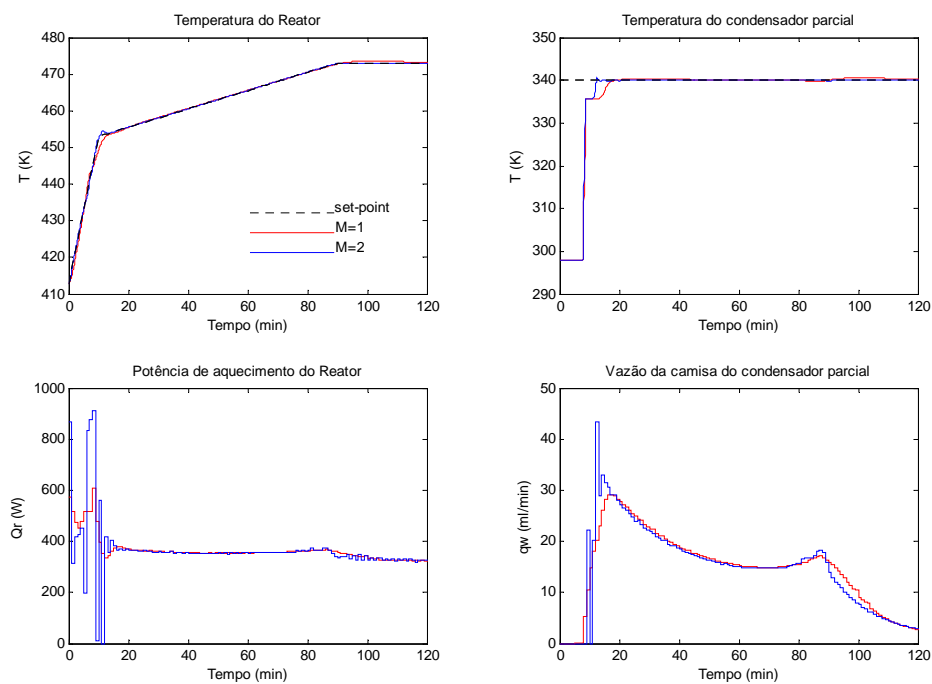


Figura 5.23 – Simulação em malha fechada para $M=1$ e $M=2$ fixando $P=4$

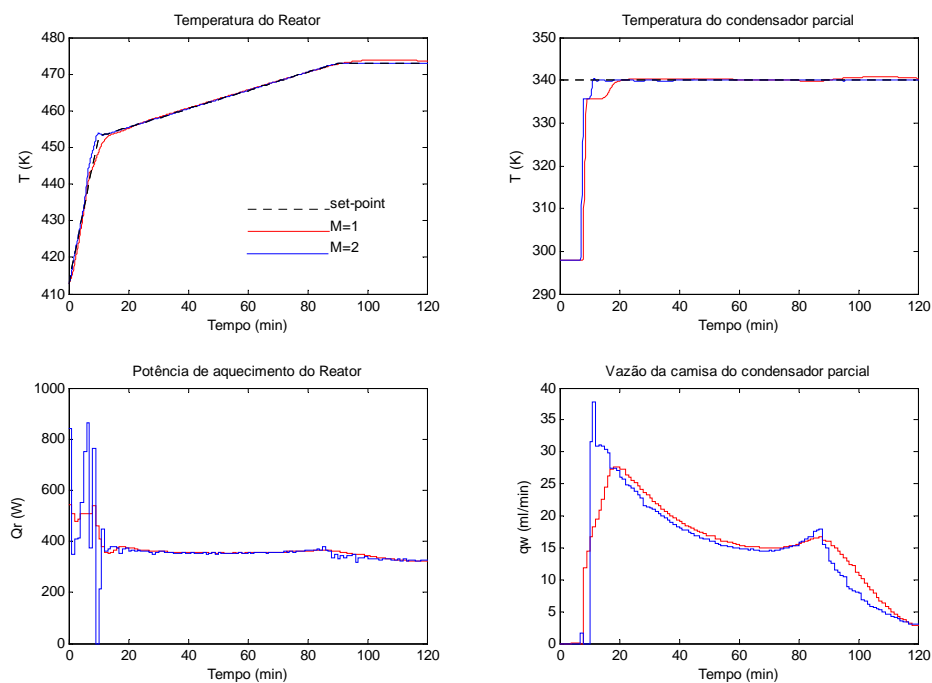


Figura 5.24 – Simulação em malha fechada para $M=1$ e $M=2$ fixando $P=5$

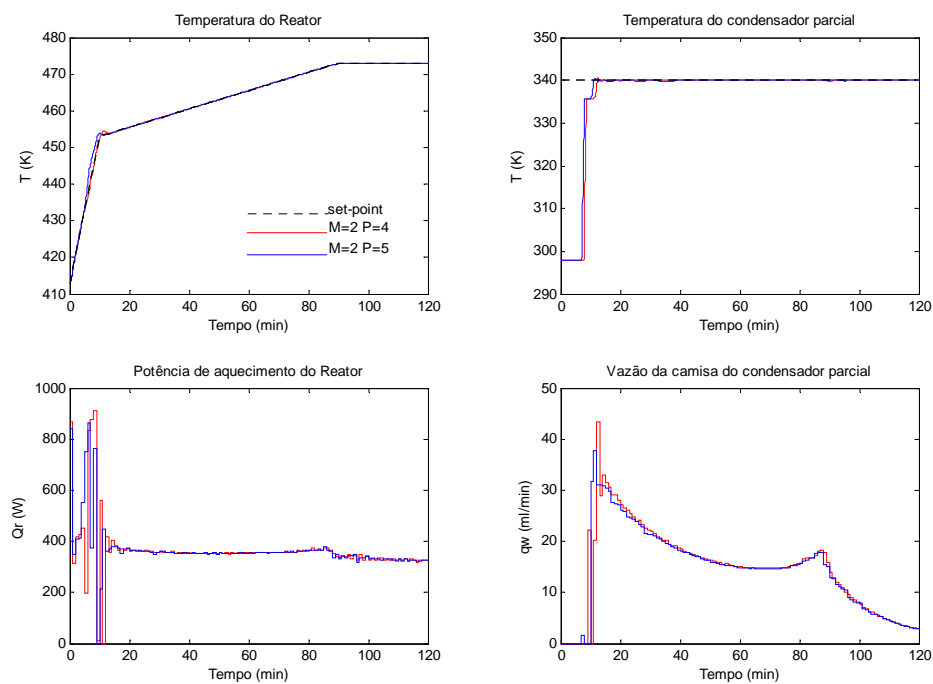


Figura 5.25 – Simulação em malha fechada para P=4 e P=5 fixando M=2

Tabela 5.4 – Valores de ISE e IAE para diferentes horizontes M e P.

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
M=1 e P=4	48,8	125,0	32,5	43,3
M=2 e P=4	4,4	62,7	7,5	18,8
M=1 e P=5	82,4	165,0	58,6	68,5
M=2 e P=5	54,0	59,3	20,6	19,2

5.5.2 Controlador NMPC com retroalimentação de estados

5.5.2.1 Desempenho frente a um erro na massa da resistência de cobre (m_{Cu})

A simulação foi realizada acrescentando um erro de 30% no valor da massa do cobre da resistência do reator. Os resultados são apresentados na figura 5.26 e na tabela 5.5. Apesar dos resultados no gráfico não mostrarem claramente, com ajuda dos resultados na tabela 5.5 nota-se que com a introdução do erro no modelo de predição o controlador NMPC diminui o seu desempenho no controle das temperaturas, gerando um aumento nos erros dos valores de ISE e IAE na saída do modelo de processo (planta). Mesmo assim o controlador NMPC com retroalimentação de estados manteve o controle das temperaturas T_r e T_{cp} não afetando a retirada de Metanol no topo do condensador.

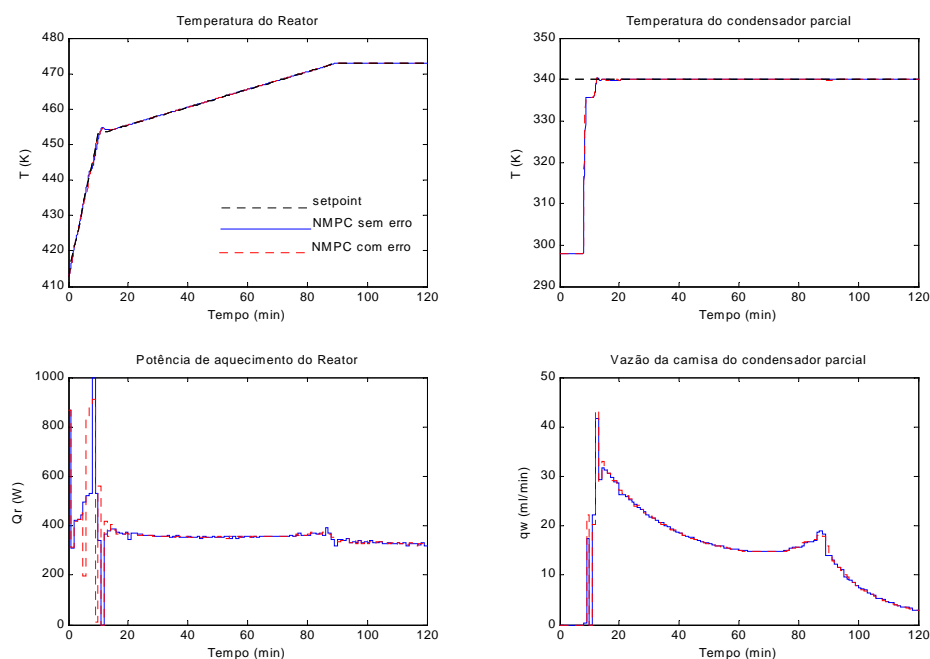


Figura 5.26 – Simulação com adição de um erro de 30% na m_{Cu} do modelo

Tabela 5.5 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	12,7	63,3	11,7	18,9

5.5.2.2 Desempenho do controlador frente a um erro no coeficiente global de troca térmica do condensador parcial (UA_g)

No modelo do controlador NMPC foi adicionado um erro de 30% em U_g . A da camisa de resfriamento do condensador parcial. Os resultados encontram-se na figura 5.27 e na tabela 5.6 onde mostra-se o comportamento das temperaturas T_r e T_{pc} .

Analisando a figura 5.27 nota-se que a temperatura T_{cp} teve um aumento além do “setpoint” de 340 K e a temperatura do reator (T_r) é pouco afetada. Nota-se que o controlador NMPC com retroalimentação de estados tem dificuldade no controle da temperatura T_{cp} e só no final do tempo do processo é que consegue atingir o “setpoint” de 340 K.

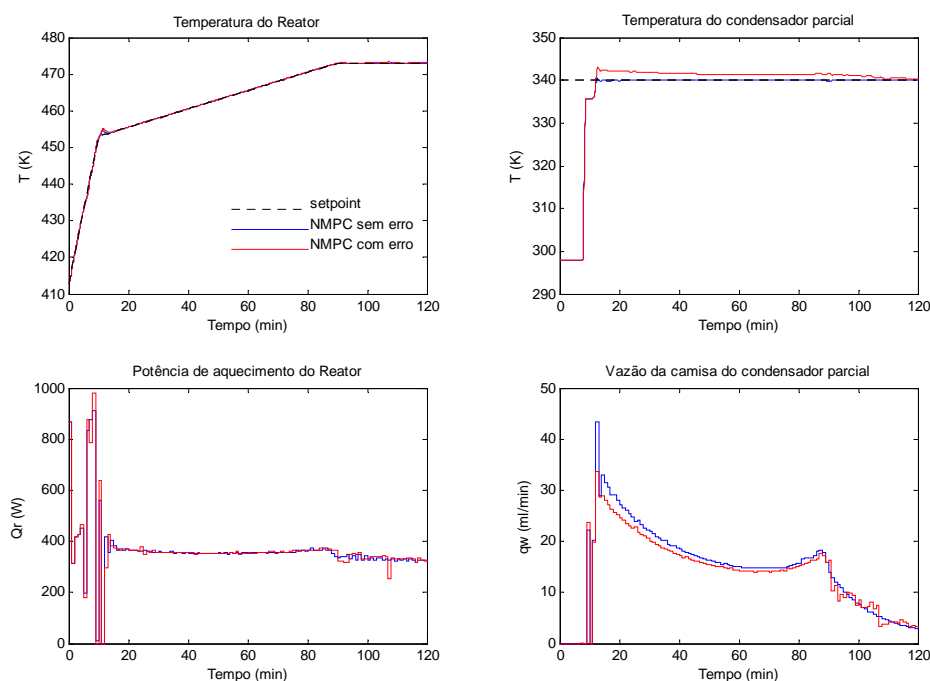


Figura 5.27 – Simulação com adição de um erro de 30% no UA_g do modelo

Tabela 5.6 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	74,0	198,3	91,4	134,0

5.5.2.3 Desempenho frente a um erro no número de seções (N).

Nesta etapa, o número de seções do modelo é reduzido para $N=2$ e o do modelo de processo mantém-se em $N=5$. Os resultados destas simulações encontram-se na figura 5.28 e os valores do ISE e IAE na tabela 5.7. Nota-se que a temperatura T_{cp} é bastante influenciada e só no final do processo o controlador NMPC com retroalimentação de estados, consegue atingir o “setpoint” de 340 K. Mesmo assim, a remoção do metanol não ficou prejudicada pois seu ponto de ebulição é de 335 K para uma pressão atmosférica de 700 mmHg. Diante dos valores de ISE e IAE a

temperatura do reator foi pouco influenciada pela redução do número de seções do modelo.

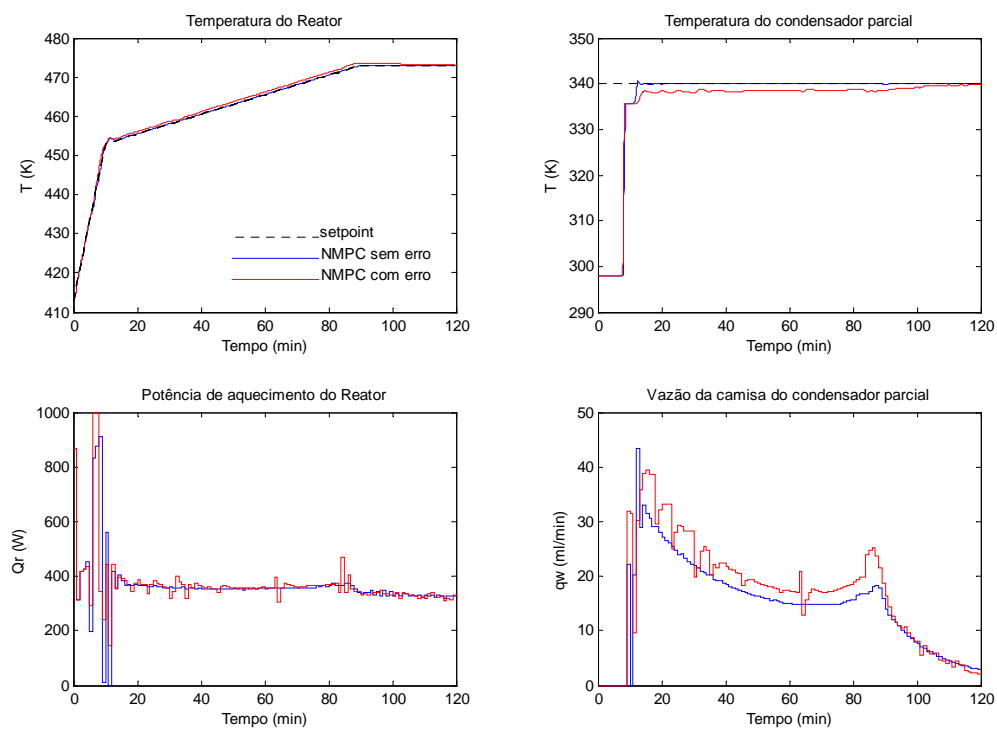


Figura 5.28– Simulação com número de seções reduzido do modelo para $N=2$

Tabela 5.7 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	45,0	299,8	67,3	161,2

5.5.3 Controlador NMPC com “Feedback”

5.5.3.1 Desempenho frente a um erro na massa da resistência de cobre (m_{Cu})

A simulação foi realizada acrescentando um erro de 30% no valor da massa do cobre da resistência do reator. Os resultados são apresentados na figura 5.29 e na tabela 5.8. Nota-se que os resultados na figura 5.29 são parecidos com os resultados do controlador NMPC retroalimentação de estados da seção 5.5.2.1. No entanto o controlador NMPC com “feedback” manteve o controle das temperaturas T_r e T_{cp} não afetando a retirada de Metanol no topo do condensador.

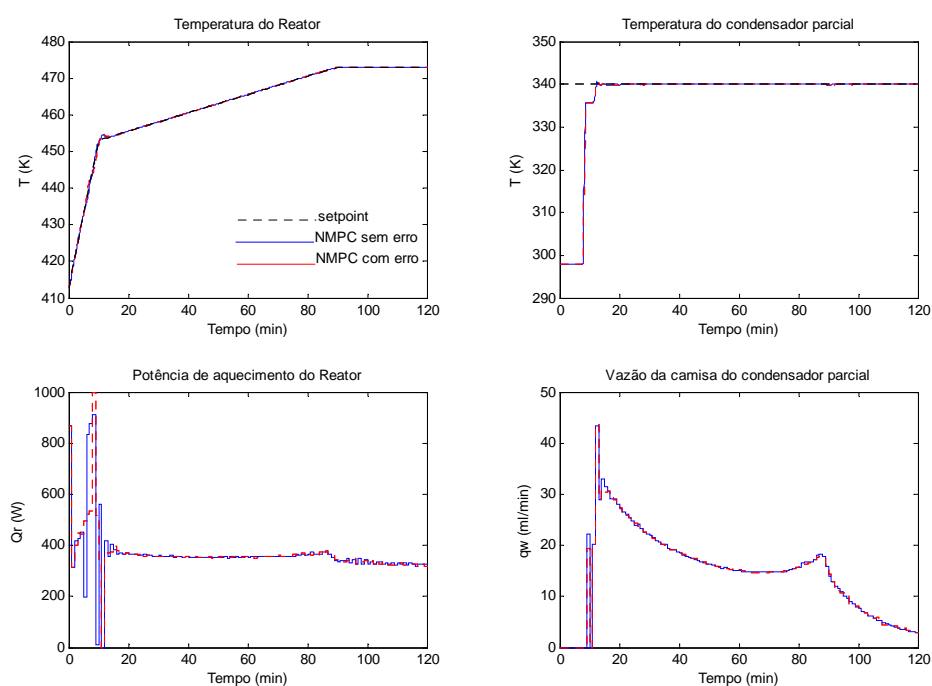


Figura 5.29 – Simulação com adição de um erro de 30% na m_{Cu} do modelo

Tabela 5.8 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	12,3	64,2	12,1	19,8

5.5.3.2 Desempenho do controlador frente a um erro no coeficiente global de troca térmica do condensador parcial (UA_g)

Foi adicionado no modelo do controlador NMPC um erro de 30% em U_g . A da camisa de resfriamento do condensador parcial. Os resultados encontram-se na figura 5.30 e na tabela 5.9 onde mostra-se o comportamento das temperaturas T_r e T_{pc} .

Analisando a figura 5.30 nota-se que as temperaturas T_r e T_{cp} são controladas, ao contrário do que ocorre com o NMPC com retroalimentação de estados, que apresenta problemas no controle da temperatura T_{cp} (ver seção 5.5.2.2). O controlador com “feedback”, neste caso teve um desempenho melhor do que o controlador com retroalimentação de estados.

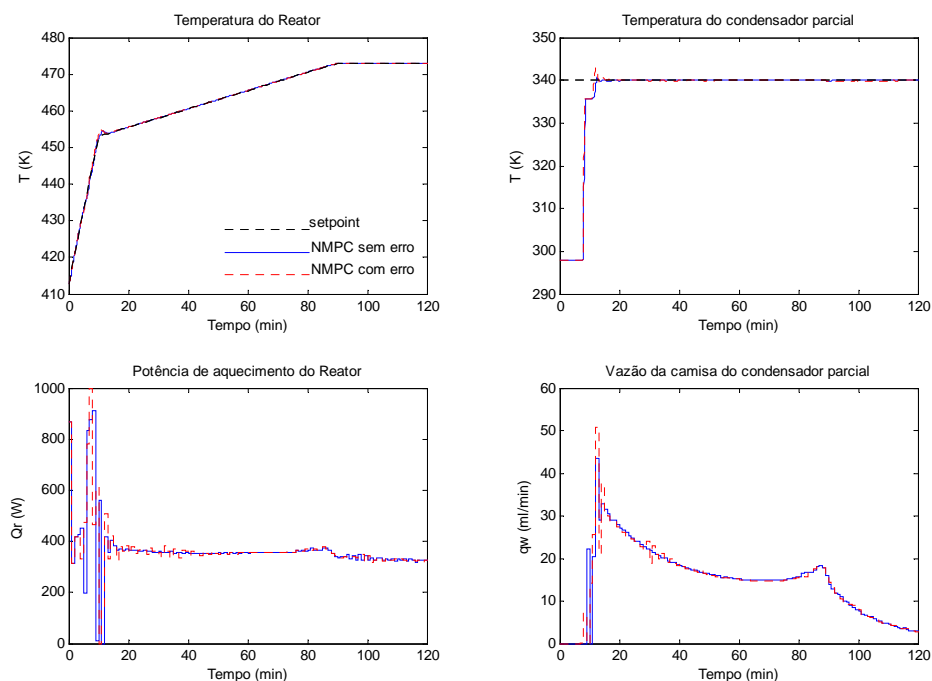


Figura 5.30 – Simulação com adição de um erro de 30% no UA_g do modelo

Tabela 5.9 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	6.0	61.7	8.8	22.9

5.5.3.3 Desempenho frente a um erro no número de seções (N).

Nesta etapa, o número de seções do modelo é reduzido para $N=2$ e o do modelo de processo mantém-se em $N=5$. Os resultados destas simulações encontram-se na figura 5.31 e os valores do ISE e IAE na tabela 5.10. Nota-se que as temperaturas T_r e T_{cp} são mantidas conforme as trajetórias pré-determinadas. O fato de haver um pico de 10°C na faixa de 15 a 20 minutos do processo, não há perdas de Etilenoglicol, pois a temperatura de ebulição é de $195,16^\circ\text{C}$ para uma pressão atmosférica de 700 mmHg. Diante dos valores de ISE e IAE, o controlador NMPC

com “feedback” apresentou melhor desempenho que o controlador NMPC com retroalimentação de estados.

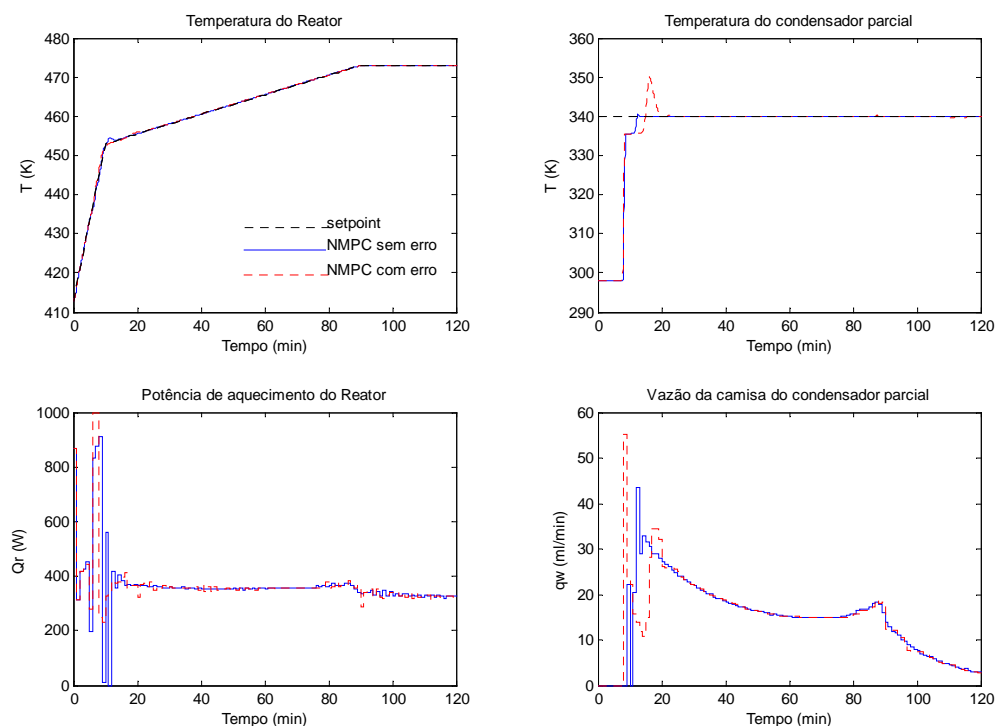


Figura 5.31– Simulação com número de seções reduzido do modelo para $N=2$

Tabela 5.10 – Valores de ISE e IAE para as Temperaturas T_r e T_{cp}

	ISE - T_r	ISE - T_{cp}	IAE - T_r	IAE - T_{cp}
NMPC s/ erro	4,4	62,7	7,5	18,8
NMPC c/ erro	7,9	285,4	14,6	59,0

5.6 Conclusões

Neste capítulo foi realizada a simulação dos controladores NMPC e PID em diferentes trajetórias. Os estudos mostraram que o controlador NMPC tem desempenho superior ao controlador PID. Através de análises de sensibilidade, conclui-se que o controlador NMPC com “feedback” apresentou melhor desempenho que o controlador NMPC com retroalimentação de estados.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

6.1 Conclusões

Neste trabalho foi implementado um controlador preditivo não-linear que foi aplicado a dois modelos de reatores de polimerização em solução. Com isto, obteve-se sensibilidade com relação aos parâmetros de sintonia do controlador NMPC.

Foi implementado o modelo de um reator de policondensação e realizadas diversas simulações em malha aberta.

Para simulações em malha fechada foi aplicado o controlador preditivo não-linear ao modelo de reator de policondensação e realizado um estudo de sensibilidade.

Descrevem-se a seguir várias conclusões e contribuições deste trabalho:

- foi desenvolvido um modelo de reator de policondensação onde a separação é levada em conta, o que é pouco freqüente na maioria dos trabalhos.
- demonstrou-se que tanto o calor alimentado ao reator (Q_r) quanto a vazão da camisa do condensador parcial (q_w) têm influência na temperatura do reator. Pode-se controlar a temperatura do reator manipulando tanto o calor alimentado ao reator quanto a vazão da camisa do condensador parcial.
- o aumento do calor adicionado ao reator (Q_r), resulta em um aumento na conversão da reação, dos produtos formados (Eg e Z) e favorece a retirada dos componentes voláteis EG e M do reator.
- os produtos formados além de serem influenciados pela temperatura do reator também são afetados pelo acúmulo de condensado ou seja aumentam na medida em que diminui o acúmulo de condensado.

- é importante notar que a variável manipulada (q_w) tem um papel importante na separação dos componentes voláteis na coluna favorecendo o aumento na conversão de reação.

- com o aumento na proporção dos reagentes na alimentação no reator, ocorre um aumento do acúmulo de componentes voláteis fazendo diminuir a temperatura do reator, por outro lado a conversão da reação aumenta devido ao excesso de reagente volátil EG.

- o controlador preditivo NMPC foi testado em dois modelos SISO e MIMO e os estudos da variação dos parâmetros de sintonia mostraram que o aumento do horizonte de controle (M) aumenta a qualidade do controlador, devido ao fato de que ações de controle sobre as variáveis manipuladas são mais agressivas, e ao contrário para o horizonte de Predição (P). Já para o período de amostragem (Δt), quando este aumenta, faz com que as ações de controle em todo o domínio do tempo do processo sejam reduzidas, e então a qualidade do controlador diminui.

- foram comparados os desempenhos dos controladores NMPC e PID. Os estudos mostraram que o controlador NMPC tem um desempenho melhor do que o PID.

- o controlador NMPC com retroalimentação de estados tem um bom desempenho quando o modelo de referência é igual ao do processo (planta), porém através dos estudos de sensibilidade mostrou-se que é muito vulnerável a erros de modelagem, resultando numa queda de qualidade no seu desempenho em termos de robustez.

- Nos estudos de sensibilidade o controlador NMPC com “feedback” apresenta um desempenho superior ao do controlador NMPC com retroalimentação de estados, que por sua vez tem demonstrado robusto mediante a erros de modelagem.

- O controlador NMPC com “feedback” atende aos quesitos de segurança, mantendo o processo sob controle mediante a simulações com erros de modelagem, fazendo com que a qualidade do produto seja garantida até o final do processo .

6.2 Propostas para continuação do trabalho

A seguir apresentamos algumas propostas para continuação do trabalho:

- a aplicação experimental é interessante, uma vez que o modelo foi desenvolvido a partir das informações de um reator de laboratório. Neste caso é interessante verificar na prática as conclusões propostas neste trabalho. Segundo Henson (1998), o número de trabalhos com aplicação experimental é surpreendentemente baixo.
- modelagem prevendo o fenômeno da inundação nas colunas de recheio e incluindo a variável pressão que geralmente é utilizada em processos de policondensação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, O.; HELBIG, A.; MARQUARDT, W.; ZWICK, H.; DASZKOWSKI, T.. Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints, **J. Proc. Cont.**, 10, p.351-362, 2000.

AZIZ, N.; HUSSAIN, M.A.; MUJTABA, I.M.. Performance of different types of controllers in tracking optimal temperature profiles in batch reactors, **Comput. Chem. Eng.**, 24, p.1069-1075, 2000.

BILLET, R. **Packed Towers in Processing and Environmental Technology**, VCH Publishers, Inc., New York, 1995.

BONVIN, D., Optimal operation of batch reactors - a personal view, **J. Proc. Cont.**, 5-6, p.355-368, 1998.

CASAS LIZA, J., **Estudo da dinâmica de um processo de policondensação em batelada através de um modelo fenomenológico**, Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2000.

CHAE, D.C., CHIN, I., LEE, K.S., RHO, H., RHEE, H., LEE, J.H., Integrated quality and tracking control of a batch PMMA reactor using a QBMPC technique, **Comput. Chem. Engng.**, 24, p.953-958, 2000.

CHOI, K. Y.; KHAN A., A. Optimal Estimation in the transesterification stage of a continuous Polyethylene terephthalate condensation polymerization process, **Chem. Engng. Sci.** Vol.43, No.4, p.749-762.1988.

CUTHRELL, J.E., BIEGLER, L.T., On the optimization of differential-algebraic process systems, **AIChE J.**, 33 (8), 1257-1270, 1987.

DAOUTIDIS, P.; SOROUSH, M.; KRAVARIS, C., Feedforward/Feedback Control of Multivariable Nonlinear Processes, **ALCHE**, Vol.36, p.1471-1483, 1990.

FONTANA C. M. Polycondensation Equilibrium and the kinetics of the Catalyzed Transesterification in the Formation of Polyethylene Terephthalate, **J.Polym. Sci.**, Vol 6. p.2313-2358, 1968.

GARCIA, C. E.; PRETT, D.M., MORARI, M. MODEL PREDICTIVE CONTROL: Theory and Practice, A Survey, **Automatica**, Vol. 25, p. 335-348, 1989.

GATTU, G., ZAFIRIOU, E., A methodology for on-line set point modification for batch reactor control in the presence of modeling error, **Chem. Eng. J.**, 75, 21-29, 1999.

GROSSER, J. H.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. Modeling of Reactive Distillation Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 26, 983-989, 1987.

GUPTA, S.K., KUMAR, A., **Reaction Engineering of Step-Growth Polymerization**, Plenum Press, 1987.

HENSON, M. A., Nonlinear model predictive control: current status and future directions, **Comput. Chem. Engng**, 23 p.187-202,1998.

ISHIKAWA, T., NATORI, Y., LIBERIS, L., PANTELIDES, C.C., Modeling and optimization of an industrial batch process for the production of Dioctyl Phthalate, **Comput. Chem, Engng.**, 21, S1239-S1244, 1997.

JACOBSEN, L. L.; W. H. RAY. Analysis and Design of melt and solution Polycondensation Process, **AIChE J.**, Vol. 38, No. 6,1992

KOHLI, N. K., SAREEN, R., GUPTA, S. K., Dynamic Optimization of an Industrial Semi-batch Nylon 6 Reactor with End Point Constraints and Stopping Conditions, **John Wiley & Sons**, 62, 1219-1230, 1996.

KROTHAPALLY, M., BENNETT, B., FINNEY, W., PALANKI, S., Experimental implementation of an on-line optimization scheme to batch PMMA synthesis, **ISA Transactions**, 38, 185-198, 1999.

LEE, K.S., BANG, S.H., YI, S., SON, J.S., YOON, S.C., Iterative learning control of heat-up phase for a batch polymerization reactor, **J. Proc. Cont.**, 6(4), 255-262, 1996.

LEE, K.S., LEE, J.H., Model predictive control for nonlinear batch processes with asymptotically perfect tracking, **Comput. Chem. Engng.**, 21, S873-S879, 1997.

LEHTONEN, J., SALMI, T., HARJU, T., IMMONEN, K., PAATERO, E., NYHOLM, P., Dynamic modeling of simultaneous reaction and distillation in a semi batch reactor system, **Chem. Eng. Sci.**, 53 (1), 113-121, 1998.

LEI, G.D., CHOI, K.Y., Kinetics of Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate in the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate), **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31, 769-777, 1992.

LOEBLEIN, C., PERKINS, J.D., SRINIVASAN, B., BONVIN, D., Performance analysis of on-line batch optimization systems, **Comput. Chem. Engng.**, 21, S867-S872, 1997.

LOULEH, Z., CABASSUD, M., LE LANN, M.V., A new strategy for temperature control of batch reactors: experimental application, **Chem. Eng. J.**, 75, 11-20, 1999.

LUUS, R.; OKONGWU, O.N., Towards practical optimal control of batch reactor, **Chem. Eng. J.**, 75, 1-9, 1999.

MANER B. R.; DOYLE III F. J.; OGUNNAIKE B. A.; PEARSON R. K., Nonlinear Model Predictive Control of a Simulated Multivariable Polymerization Reactor Using Second-order Volterra Models, **Automatica**, Vol 32, No 9, p.1285-1301, 1996.

MAYNE , D. Q.; RAWLINGS, J. B.;RAO, C. V.; SCOKAERT, P. M. SCOKAERT, P. M. Constrained Model Pretictive Control: Stability and Optimality. **Automatica**, Vol.36, p. 789-814, 2000

MEADOWS, E. S.; RAWLINGS, J. B., Model Predictive Control. In M. A. Henson & D. E. Seborg (Eds). **Nonlinear process control.**, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall. Chapter 5, p.233-310,1997

MIKLOVICOVA, E.; LATIFI, M.A.; M'SAAD, M.; HEJDA, I., PID adaptative control of the temperature of in batch and semi-batch chemical reactors, **Chem. Eng. Sci.**, 51, 3139-3144, 1996.

MORARI, M.; LEE, J.H.; Model predictive control: past, present and future, **Comput. Chem. Engng.**, 23, 667-682, 1999.

OGUNNAIKE, B. A., RAY, W. H., **Process dynamics, modeling and control.** New York, NY: Oxford Press, 92-95,1994.

PANTELIDES, C.C., GRITSIS, D., MORISON, K.R., SARGENT, R.W.H., The mathematical modelling of transient systems using differential-algebraic equations, **Comput. Chem. Engng**, 12 (5), 449-454, 1988.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Enginners'Handbook.**⁷⁰ edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. copyright. USA, 1997.

RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R. A. Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and transport properties. **Chem. Eng. Sci.**, v.41, n.9, p.2197-2214, 1986

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**, McGraw-Hill, inc. USA, 1987.

RHO, H.-J., HUH, Y.-J., RHEE, H.-K., Application of adaptative model-predictive control to a batch polymerization reactor, **Chem. Eng. Sci.**, 53, p.3729-3739, 1998.

ROBERTSON, D.G., RUSSELL, S. A., LEE, J.H., OGUNNAIKE, B.A., Modeling and Control of a Batch Condensation Reactor, Proceedings of the **American Control Conference**, 1746-1750, Seattle, Washington, 1995.

RUPPEN, D., BONVIN, D., RIPPIN, D.W.T., Implementation of adaptative optimal operation for a semi-batch reaction system, **Comput. Chem. Engng.**, 22, (1-2), 185-199, 1997.

RUSSELL, S.A.; ROBERTSON, D.G.; LEE, J.H.; OGUNNAIKE, B.A., Control of product quality for batch nylon 6,6 autoclaves, **Chem. Eng. Sci.**, 53 (21), 3685-3702, 1998.

SALIMI, F.; DEPEYRE, D. Comparison between dynamic behaviour of a batch packed and plate column. **Comp. Chem. Engng.**, 1998, Vol. 22, No.3, 343-349.

SAMANT K. D.; NG K. M., Synthesis of Prepolymerization Stage in Polycondensation Processes, **AIChE J.**, Vol. 45, No 8, p.1808-1829, 1999.

SHIN, J.; LEE, Y.; PARK, S., Optimization of the pre-polymerization step of the polyethylene terephthalate (PET) production in a semi-batch reactor, **Chem. Eng. J.**, 75, 47-55, 1999.

SORENSEN, E.; MACCHIETTO, S.; STUART, G.; SKOGESTAD, S., Optimal control and on-line operation of reactive batch distillation, **Comput. Chem. Engng.**, 20, (12), 1491-1498, 1996.

SORENSEN, E.; SKOGESTAD, S., Control strategies for reactive batch distillation, **J. Proc. Cont.**, 4 (4), 205-217, 1994.

TJOA, L.-B.; BIEGLER, L.T., Simultaneous solution and optimization strategies for parameter estimation of differential-algebraic equation systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30, 276-285, 1991.

WAJGE, R. M.; WILSON, J. F.; PEKNY, J. F.; REKLAITS, G. V. Investigation of Numerical Solution Approaches to Multicomponent Batch Distillation in Packed Beds. **Ind Eng. Chem. Res.**, 1997,36, 1738-1746.,1997.

YAMADA, T. Mathematical Model for Semicontinuous Esterification Process with Recycle between Terephthalic Acid and Ethylene Glycol. **J. Polym. Sci.**, Vol. 45, 731-744, 1992.

Anexo A: Dedução da equação de balanço de energia do reator

Equação de balanço de massa total :

$$\frac{dm_r}{dt} = \frac{d\rho V}{dt} = -F_V (y_{EG} \cdot PM_{EG} + y_M \cdot PM_M) + L_N (x_{EG,N} \cdot PM_{EG,N} + x_{M,N} \cdot PM_{M,N}) \quad (A1)$$

Equação de balanço de energia no reator

$$\frac{d[\rho V \cdot Cp(T_r - T_{ref})]}{dt} = Q + Vol \sum_{i=1}^{n,r} (-\Delta H_i) R_i - F_v \cdot H_R^V + L_N \cdot H_N^\ell$$

$$\frac{d\rho V}{dt} \cdot Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) + \rho V \cdot Cp_{m,r} \cdot \frac{dT_r}{dt} = Q + Vol \sum_{i=1}^{n,r} (-\Delta H_i) R_i - F_v \cdot H_R^V + L_N \cdot H_N^\ell \quad (A2)$$

$$\text{com } Q = 60(Q_4 - Q_5 - Q_{11})$$

Substituindo a equação de balanço de massa total (A1) na equação de balanço de energia (A2) tem-se:

$$m_r \cdot Cp_{m,r} \frac{dT_r}{dt} = Q + Vol \sum_{i=1}^{n,r} (-\Delta H_i) R_i -$$

$$F_v \left[H_R^V - y_{EG} \cdot PM_{EG} Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) - y_M \cdot PM_M Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) \right] +$$

$$L_N \left[H_N^\ell - x_{EG,N} \cdot PM_{EG,N} Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) - x_{M,N} \cdot PM_{M,N} Cp_{m,r} (T_r - T_{ref}) \right] \quad (A3)$$

E o balanço de energia do reator fica:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{m \cdot Cp_{m,r}} \left[60(Q_4 - Q_5 - Q_{11}) + Vol \sum_{i=1}^{n,r} (-\Delta H_i) R_i - F_v (H_R^V - h_R^V) + L_N (H_N^\ell - h_N^\ell) \right] \quad (A4)$$

Anexo B: Dedução da equação de balanço de energia da coluna de recheio.

No balanço de energia:

$$\frac{d \left[M_{r,j} Cp_{r,j} (T_j - T_{ref}) + EG_j Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + M_j Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \right]}{dt} = V_{j+1} \cdot H_{j+1}^v + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^\ell - V_j \cdot H_j^v - L_j \cdot H_j^\ell \quad (B1)$$

Abrindo o termo do lado esquerdo tem-se:

$$M_{r,j} \cdot Cp_{r,j} \frac{dT_j}{dt} + Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) \frac{dEG_j}{dt} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} \frac{dT_j}{dt} + M_j Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \frac{dM_j}{dt} + M_j Cp_{M,j} \frac{dT_j}{dt} = V_{j+1} \cdot H_{j+1}^v + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^\ell - V_j \cdot H_j^v - L_j \cdot H_j^\ell + Q_{c,j} \quad (B2)$$

Substituindo as equações de balanço de massa EG e M (equação 4.45 e 4.46) e fazendo a separação dos termos tem-se :

$$\begin{aligned} & (M_{r,j} \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}) \frac{dT_j}{dt} + L_{j-1} \left[x_{EG,j-1} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + x_{M,j-1} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \right] + \\ & V_{j+1} \left[y_{EG,j+1} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + y_{M,j+1} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \right] - L_j \left[x_{EG,j} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + x_{M,j} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \right] - \\ & V_j \left[y_{EG,j} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + y_{M,j} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \right] = V_{j+1} \cdot H_{j+1}^v + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^\ell - V_j \cdot H_j^v - L_j \cdot H_j^\ell + Q_{c,j} \quad (B3) \end{aligned}$$

O balanço de energia fica:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{(M_{r,j} \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j})} \left[V_{j+1} (H_{j+1}^v - h_{j+1}^v) + L_{j-1} (H_{j-1}^\ell - h_{j-1}^\ell) - V_j (H_j^v - h_j^v) + Q_{c,j} \right] \quad (B4)$$

onde :

$$H_{j+1}^V = y_{EG,j+1} \left[\Delta H_{EG}^{vap} + Cp_{EG,j} (T_{j+1} - T_{ref}) \right] + y_{M,j+1} \left[\Delta H_M^{vap} + Cp_{M,j} (T_{j+1} - T_{ref}) \right] \quad (B5)$$

$$H_{j-1}^\ell = x_{EG,j-1} \cdot Cp_{EG,j} (T_{j-1} - T_{ref}) + x_{M,j-1} \cdot Cp_{M,j} (T_{j-1} - T_{ref}) \quad (B6)$$

$$H_j^V = y_{EG,j} \left[\Delta H_{EG}^{vap} + Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) \right] + y_{M,j} \left[\Delta H_M^{vap} + Cp_M (T_j - T_{ref}) \right] \quad (B7)$$

$$h_{j+1}^V = y_{EG,j+1} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + y_{M,j+1} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \quad (B8)$$

$$h_{j-1}^\ell = x_{EG,j-1} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + x_{M,j-1} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \quad (B9)$$

$$h_j^V = y_{EG,j} \cdot Cp_{EG,j} (T_j - T_{ref}) + y_{M,j} \cdot Cp_{M,j} (T_j - T_{ref}) \quad (B10)$$

fazendo $H_{j+1}^1 = H_{j+1}^V - h_{j+1}^V$, $H_{j-1}^2 = H_{j-1}^\ell - h_{j-1}^\ell$ e $H_j^3 = H_j^\ell - h_j^\ell$

$$H_{j+1}^1 = y_{EG,j+1} \left[\Delta H_{EG}^{vap} + Cp_{EG,j} (T_{j+1} - T_j) \right] + y_{M,j+1} \left[\Delta H_M^{vap} + Cp_{M,j} (T_{j+1} - T_j) \right] \quad (B11)$$

$$H_{j-1}^2 = x_{EG,j-1} \cdot Cp_{EG,j} (T_{j-1} - T_j) + x_{M,j-1} \cdot Cp_{M,j} (T_{j-1} - T_j) \quad (B12)$$

$$H_j^3 = y_{EG,j} \cdot \Delta H_{EG}^{vap} + y_{M,j} \cdot \Delta H_M^{vap} \quad (B13)$$

O balanço de energia se resume a:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{(M_{r,j} \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j})} \left[V_{j+1} \cdot H_{j+1}^1 + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^2 - V_j \cdot H_j^3 + 60 \cdot Q_{c,j} \right] \quad (B14)$$

Anexo C: Dedução da equação para o calculo da vazão de vapor, F_v na saída do reator.

Substituindo as equações (4.39) e (4.40) na (4.43) tem-se:

$$K_{EG} \cdot \frac{EG}{N_t} + K_M \cdot \frac{M}{N_t} = 1 \quad (C1)$$

Substituindo a equação (4.16) na equação (C1) acima obtém-se:

$$\frac{E_m + E_g}{2} + EG(1 - K_{EG}) + M(1 - K_M) = 0 \quad (C2)$$

Derivando a equação (C2) produz:

$$\frac{1}{2} \frac{dE_m}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dE_g}{dt} + (1 - K_{EG}) \frac{dEG}{dt} + (1 - K_M) \frac{dM}{dt} - \frac{dT}{dt} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) = 0 \quad (C3)$$

Substituindo as equações (4.4), (4.5), (4.7), (4.8) e (4.34) na equação acima e isolando o F_v a equação se reduz a:

$$\begin{aligned} F_v = & Vol. (R_1 \cdot K_M + R_2 \cdot K_M - R_1 \cdot K_{EG} + R_3 \cdot K_{EG}) - L_N \cdot \left[(1 - K_M) \cdot x_{M,N} + (1 - K_{EG}) \cdot x_{EG,N} \right] - \\ & L_N \left[\frac{(H_R^\ell - h_R^\ell)}{m \cdot r \cdot Cp_{m,r}} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) \right] + \frac{1}{m \cdot r \cdot Cp_{m,r}} \left[60 \cdot (Q4 - Q5) + Vol \sum_{j=1}^{n,r} (-\Delta H_j) \cdot R_j \right]. \\ & \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) \Bigg/ \left[\frac{(H_R^V - h_R^V)}{mr \cdot Cp_{mr}} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_r} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_r} \cdot M \right) - y_{EG}(1 - K_{EG}) + y_M(1 - K_M) \right] \quad (C4) \end{aligned}$$

Anexo D: Dedução da equação para o calculo da vazão de vapor, $V(j)$ cada seção (j) da coluna de recheio.

Substituindo as equações (4.50) na (4.53) tem-se:

$$K_{EG} \cdot EG + K_M \cdot (U_j^\ell - EG) = U_j \quad (D1)$$

Derivando-se a equação (D1) obtém-se:

$$(K_{EG} - K_M) \frac{dEG}{dt} + (K_M - 1) \frac{dU_j^\ell}{dt} + \frac{dT_j}{dt} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_j} \cdot EG + \frac{dK_M}{dT_j} \cdot (U_j^\ell - EG) \right) = 0 \quad (D2)$$

Substituindo as equações (4.45), (4.47) e (4.55), na equação acima e isolando o $V(j)$ a equação se reduz a:

$$V_j = \left[\frac{V_{j+1} \cdot H_{j+1}^1 + L_{j-1} \cdot H_{j-1}^2 - 60 Q_{c,j}}{Mr_j \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}} \left(\frac{dK_{EG}}{dT_j} EG + \frac{dK_M}{dT_j} (U_j^\ell - EG) \right) + L_{j-1} (K_{EG} x_{EG,j-1} - K_M x_{EG,j-1} + K_M - 1) + \right. \\ \left. V_{j+1} (K_{EG} \cdot y_{EG,j+1} - K_M \cdot y_{EG,j+1} + K_M - 1) \right] / \left[\frac{H_j^3}{Mr_j \cdot Cp_{r,j} + EG_j \cdot Cp_{EG,j} + M_j \cdot Cp_{M,j}} \cdot \left(\frac{dK_{EG}}{dT_j} EG + \frac{dK_M}{dT_j} (U_j^\ell - EG) \right) + (K_{EG} x_{EG,j} - K_M x_{EG,j} + K_M - 1) - L_j (K_{EG} x_{EG,j} - K_M x_{EG,j} + K_M - 1) \right] \quad (D3)$$