UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

Autor: Amilcar Odinir Stinghen
Orientador : Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

05/1998

38 23343

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
St56e
V. Ex.
TOMBO BC/ 35917
PROC. 395/98
C D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 19/11/98
N.º CPD

CM-00119209-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

St56e

Stinghen, Amilcar Odinir
Estatégias de otimização de processos. / Amilcar Odinir Stinghen.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos químicos - Síntese. 2. Simulação (Computadores). I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 15 de maio de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, Presidente
Orientador

Prof. Dr. Georges Kaskantzis Neto

Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Amilcar Odinir Stinghen e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de maio de 1998.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Orientador

Processos industriais são compostos por unidades e correntes, as quais constituem uma malha integrada de maneira a obter produtos desejados. Isto pode ser estendido aos seres humanos, pois estes também são constituídos de diversas unidades, denominadas de orgãos, que devidamente integrados por uma rede neurológica, compõem uma pessoa. As diversas formas de respostas encontradas em um processo também se manifestam nos seres humanos, mediante expressões tais como: amor, dor, alegria, tristeza, entre outras formas de emoção, diante disto, a busca do melhor desempenho de um processo depende da capacidade de percepção das mudanças destas condições. A partir delas deve-se buscar situações que conduzam a pontos do ótimo desempenho.

As adversidades encontradas no decorrer de nossas vidas, podem ser consideradas, similarmente como uma perturbação de um processo, que acontece das mais variadas formas e deve ser compreendida e analisada para atingir um estado de equilíbrio. Desta forma estas perturbações devem ser questionadas a fim de ser possível trabalhar o comportamento humano, tanto do ponto do ponto de vista emocional, como racional. Com isto, deve-se estar ciente para o tipo de modelo de vida que se deseja, objetivando sempre respostas na forma de realizações pessoais. Portanto, assim como respostas ruins servem de alerta na modelagem de um processo, na vida, estas devem ser referências para a busca de um melhor entendimento de nossos atos, para consequentemente atingirmos um ponto ótimo: a ***felicidade****.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho por sua dedicada orientação, pelo entusiasmo, amizade e principalmente paciência nos momentos de maiores dificuldades na realização desta Tese.

A todos os Professores do Departamento de Processos Químicos da Universidade Estadual de Campinas, em especial ao Prof. Dr. Milton Mori, Prof. Dr. Edson Tomas, Profa. Dra. Maria Regina Maciel, pelos incentivos e momentos de proveitosa discussão.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau, Edelberto Reinher, Laércio Ender, Sávio Bertoli, pela mostra de amizade empreendida desde o momento de minha chegada ao Departamento.

A Professora Griseldes Fredel Boss, pela mostra de amizade, e acima de tudo pelo ombro amigo que nunca me foi negado.

A Professora Marcia Brandão Palma, pelas manifestações de solidariedade e companherismo empreendido nos últimos anos, bem como pelas contribuições dadas na finalização da Tese, de forma que a mesma viesse a ser concluída.

A Antônio André Chivanga Barros e sua esposa Maria José Barros pelos momentos de consolo e manifestações de amizade.

Ao Pablo Rosendo Yunes, pelos momentos de descontração e acima de tudo por sua amizade que me vem sendo dedicada.

Ao grande co-irmão e sua esposa, Henry França Meier e Adriana Meier, pelo carinho dedicado desde o início de minha graduação.

A meu amigo e coorientado, Decio Tily Mai, pelas importantes discussões e execução de trabalhos junto a Ceval Alimentos S.A, garantindo desta forma o início da aplicabilidade deste trabalho.

A minha amiga Mercedez Grabriela Reibnitz, por tudo.

Aos companheiro do Laboratório de Otimização e Controle de Processos da Unicamp.

A Karen Lippi e Andréia Pasqualini, pela amizade e auxílios prestados na digitação e confecção desta.

A minha mãe Waltrudes e meu pai Calixto pela vida.

Aos meus irmãos e cunhados por todos momentos de felicidades que temos vivido.

Ao brilho da infância de minha sobrinha Amandinha, que tem me proporcionado momentos muito felizes.

A minha namorada, Danielle Schimth pelo despertar à felicidade.

Ao Sr Orlando e Sra. Odila Schimth, pela confiança e amizade que me vem sendo atribuída.

Ao Georges Kanskantzis Neto e ao Atilano Vigini, pelo espirito de entusiasmo e pela amizade.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão de uma bolsa de estudos para a realização do doutoramento. A CAPE´s pela complementação desta através do programa de PICD.

Sumário

Capítulo 1 — Aspectos Gerais sobre a Simulação e a Otimização de Processos

1.1 Introdução 20
1.2 Objetivos deste Trabalho de Tese 22
1.3 — Justificativa 23
1.4 — Organização e Apresentação da Dissertação 26

Capítulo 2 — Técnicas de Simulação e Otimização de Processos Químicos

2.1 — Simulação de Plantas Químicas Complexas 28
2.2 — Otimização de Plantas Químicas Complexas 30
2.2.1 — Otimização Deterministica — Revisão do Estado da Arte 34
2.2.1.1 — Introdução 34
2.2.1.2 — Modelos 34
2.2.1.3 — A arte de elaborar modelos e como resolvê-los 35
2.2.1.4 — Modelo fundamental de otimização 35
2.2.1.5 — Classificação dos problemas de otimização 36
2.2.1.6 — Condições necessárias e suficiente para um mínimo local 37
2.2.1.6.1 — Condições de Kuhn-Tucker para um ótimo 37
2.2.1.6.2 — Condições suficientes para (X*) ser um mínimo local 39
2.2.1.7 — Multiplicadores de Lagrange 40
2.2.1.7.1 —Intercâmbio formal entre vínculos e função objetivo 41
2.2.1.7.2 — Uso dos multiplicadores de lagrange com vínculos expressos por desigualdades 44
2.2.1.7.3 — Extensão aos vínculos de desigualdade 45
2.2.1.8 — Programação Quadrática 46
2.2.1.9 — Método do Gradiente Reduzido Generalizado — GRG 47
2.2.1.9.1 — Conceito do gradiente reduzido 48
2.2.1.10 — Método da Função Penalizada e Barreira 51
2.2.1.10.1 — Função Penalizada 51
2.2.1.11 — Métodos Gerais para Mistura de Procedimentos de Otimização 51

2.2.1.11.1 — Otimização em grande escala, utilizando-se a técnica de equações orientadas 54
2.3 – Conclusões 55

Capítulo 3 – Projeto Conceitual do Processo de Produção do Acetaldeído

3.1 — Introdução 57
3.2 — Aspectos sobre o Processo 57
3.3 — Descrição do Processo Proposto de Obteção doAcetaldeído 60
3.3.1 — Componentes Puros 61
3.3.2 — Operações Unitárias 61
3.3.3 — Descrição do Processo 62
3.3.4 — Análise de Flexibilidade da Operação 64
3.3.5 —Análise e Discussão dos Resultados 67
3.3.6 —Conclusões 74
3.4 — Processo de Produção de Acetaldeído com Minimização da Geração de Efluentes 75
3.4.1 — Introdução 75
3.4.2 — Processo Proposto 76
3.4.3 — Reator de Produção de Acetaldeído 79
3.4.4 — Processo de Separação do Acetaldeído 80
3.4.5 — Conclusões 83

Capítulo 4 — Otimização Energética de Processo

4.1 — Introdução 86
4.2 — Estado da Arte da Síntese e Integração Energética de Processo 88
4.3 — Síntese de Trocadores de Calor 89
4.3.1 — Formulação mediante preceitos matemáticos 92
4.3.2 — Decomposição ou procura em profundidade ("Tree Search") 92
4.3.3 — Métodos heurísticos e abordagem termodinâmica 93
4.3.4 — A Recuperação de Energia através do método "Pinch" 95
4.3.4.1 — Tecnologia "Pinch" 96
4.3.4.1.1 — Balanços Energéticos 96
4.3.4.1.2 — "Projetos alvos" e o Ponto "Pinch" 98

4.3.4.1.3 — Diagramas de Temperatura e Entalpia 99
4.3.4.1.4 — Número Mínimo de Trocadores 101
4.3.4.1.5 - Análise dos "Loops" 103
4.3.4.1.6 Minimização Energética de Redes de trocadores calor 104
4.4 Outras estratégias para a síntese de trocadores de calos 114
4.5 Avaliação Econômica de Projetos de Redes de Trocadores de Calor 117
4.5.1 Aspectos Básicos para uma Avaliação Econômica de Projetos 117
4.5.2 — Estimativa de Custo de Trocadores de Calor 118
4.5.3 — Estimativa Para o Custo de Utilidades de Processo 119
4.5.4— Custo anualizado da rede de equipamentos 119
4.6 Aplicações Industriais da Tecnologia "Pinch" - Caso Estudo 1 120
4.6.1 — Análise de Integração Energética do Processo Processamento de Óleo de Soja 120
4.6.2 — Análise de Integração Energética 122
4.6.3 – Conclusões 130
4.6 Otimização do Processo de Obtenção de Acetaldeído Caso Estudo 2 132
4.7.1 — Dados do Processo 132
4.7.2 — Análise da Integração Energética 133
4.7.3 — Conclusões 143

Capítulo 5 - Operação Evolucionária

5.1 — Introdução 144
5.2 — Conceituação de capacidade 146
5.3 — Projeto da Capacidade 147
5.3.1 - Uso da Capacidade 148
5.3.2 — Atividades e Capacidade 148
5.3.3 — Operação Evolucionária — Aspectos Gerais 149
5.3.4 — Similaridade da Evolução Biológica e Evolução de um Processo um Processo 150
5.3.5 — Dificuldades em otimizar a produção 152

5.3.6 — Restrições da Aplicação do EVOP 153
5.3.7 — Aspectos para implantar o EVOP 154
5.3.8 — Operação Estática versus Operação Evolucionária 155
5.3.9 A intensidade das Variações de um Processo 156
5.3.10 - Sistemática empregada para aplicação do EVOP 157
5.3.11 Aleatoriedade da Seqüência de Experimentos 161
5.3.12 — O Projeto Fatorial 162
5.3.12.1 — Planejamento Fatorial 2x2 163
5.3.12.2 — Planejamento Fatorial 2x3 163
5.3.12.3 — Fases para Aplicação do Evop 169
5.3.12.4 — Custo do Evop 172
5.4 — Aplicação da Otimização Evolucionária ao Reator de Acetaldeído 174
5.5 — Combinação de Otimização Determinística e Análise de Superfície de Resposta como ferramenta para melhor Performance 185
5.5.1 — Introdução 185
5.5.2 — Algoritmo de Simulação 186
5.5.2.1 — Balanço de Massa 186
5.5.2.2 — Balanço de Energia 187
5.5.2.3 — Balanço de Quantidade de Movimento 187
5.5.2.4 — Correlações Utilizadas 187
5.5.2.5 — Equação da Taxa da Reação 188
5.5.3 — Análise e Discussão dos Resultados 190
5.5.4 — Algoritmo de Otimização 192
5.5.4.1 — Método "Complex" 192
5.5.4.2 — Análise e Discussão dos Resultados 195
5.5.4.3 — Conclusões 198

Capítulo 6 — Conclusões e Sugestões para trabalhos Futuros

6.1 — Conclusões 199
6.2 — Sugestões 201
Referências Bibliográficas 204
Anexos 211

Resumo

No presente trabalho é proposta uma estratégia de otimização baseada no acoplamento de técnicas deterministicas e estatísticas. Pretende-se fazer análises de integração do ponto de vista energético e mássico. Estas estratégias visam a utilização do formalismo matemático, utilizado na simulação e otimização de unidades individuais por meio deterministico, bem como o emprego de metodologias estocásticas que permitem a otimização global de toda a planta. Como estudo de caso o processo de obtenção de acetaldeído, será considerado. Este processo apresenta partes não lineares, constituindo um exemplo interessante para mostrar a viabilidade da presente proposta de abordagem local e global. A nível local, dificuldades de natureza operacional, que interferem diretamente na conversão de etanol à acetaldeído. A análise global, tem por objetivo a integração energética do processo, de forma a minimizar a carga térmica envolvida. Em ambas as situações faz-se um confronto entre o formalismo deterministico ao estocástico. Ainda, fez-se uma avaliação energética do processo de limpeza de óleo de soja mediante a aplicação da tecnologia "Pinch". Mostra-se portanto, as restrições e vantagens desta abordagem, bem como as saídas da otimização de processos já em funcionamento, cuja modelagem matemática muitas vezes é difícil de ser aplicada.

Abstract

In the present work a strategy of set optimization is proposed by joining deterministic and statistics techniques al. . Intents to do analyses of integration of the energy point of view and mass. This strategy seeks the use of the mathematical formalism, used in the simulation and optimization units for half deterministic, as well as the employment of stocastic methods that allow the global optimization of the whole plant. As a case study the acetaldehyde process is considered. This process presents non linear parts, constituting an interesting example to show the viability of the present proposal of optimization from both viewpoints local and global. At the local level, difficulties of an operational nature appear, that interfere directly in the etanol conversion to the acetaldehyde. The global analysis, has for its objective the energy integration of the process, in a way to minimize the involved thermal load. In both situations there exists a confrontation between the formalism deterministic and stocastic method. However an energy evaluation of the process of soy oil cleaning by means of the application of the " Pinch " tecnology was possible. Therefore, the restrictions and advantages of this aproach is shown, as well as the successes of process obtimizations already in operation, whose mathematical model is offten difficult to applied.

Lista de Figuras

Capítulo 3

Figura 3.1 — Fluxograma do processo de Obtenção de Acetaldeído 59
Figura 3.2 — Efeito da mudança de vazão no UA 68
Figura 3.3 — Efeito mudança da temperatura de alimentação no gasto total de energia 68
Figura 3.4 — Efeito da mudança da temperatura de alimentação no UA dos trocadores de calor 69
Figura 3.5 — Efeito da mudança de vazão de alimentação na energia 70
Figura 3.6 — Efeito da mudança da temperatura na corrente de alimentação do reator 70
Figura 3.7 – Perfil de Composição na coluna 1 72
Figura 3.8 – Perfil de Composição na coluna 2 73
Figura 3.9 – Diagrama de Fluxo Proposto para a Produção de Acetaldeído 78
Figura 3.10 - Reator Multitubular 79
Figura 3.11 Distribuição de componentes ao longo da coluna de destilação 84

Capítulo 4

Figura 4.1 - Diagrama "onion" de síntese de processos 88
Figura 4.2 - Espaço de Redes Factíveis 94
Figura 4.3 - Intervalos de temperatura 98
Figura 4.4 - Curva composta de um Processo 100
Figura 4.5.- Grande Curva Composta de um Processo Típico 101
Figura 4.6 - Número Mínimo de Trocadores 101
Figura 4.7- Problemas independentes 102
Figura 4.8 - Análise de "loops" 103
Figura 4.9 - Cargas térmicas acima e abaixo do "Pinch" 104
Figura 4.10 - Projeto acima do "Pinch" 105
Figura 4.11 - Projeto abaixo do "Pinch" 106
Figura 4.12 - Projeto da mínima energia 107
Figura 4.13 - Quebrando o "loop" com a menor carga térmica 109
Figura 4.14 - Remoção de um resfriador(c) 109

Figura 4.15 - Usando "Path" para restaurar ΔTmin 110
Figura 4.16 - Quebrando o segundo "loop" 111
Figura 4.17 - Projeto Final – número mínimo de trocadores de calor 111
Figura 4.18 - Possibilidades de uniões 112
Figura 4.19 - Fracionando uma corrente quente 113
Figura 4.20 - Procedimento geral do Projeto acima do "Pinch" 113
Figura 4.21 - Procedimento Geral do Projeto abaixo do pinch 114
Figura 4.22 - Cálculo do custo de trocadores de calor 118
Figura 4.23 - Fluxograma do Processo de "Winterização" 121
Figura 4.24 - Curva composta da planta de "Winterização" 125
Figura 4.25 - Grande Curva Composta da Planta de "Winterização" 126
Figura 4.26 - Intervalos de Temperatura – Planta de "Winterização" 127
Figura 4.27 - Projeto de mínima energia 128
Figura 4.28 - Projeto da Mínima Energia - Rede Proposta 129
Figura 4.29 - Diagrama de Fluxo do Processo de Limpeza de óleo de soja 131
Figura 4.30 - Escalas de temperatura 134
Figura 4.31 - Disposição em Cascata da Energia do Processo 136
Figura 4.32 - Curva Composta do Processo 137
Figura 4.33 - Grande Curva Composta do Processo 138
Figura 4.34 - Processo de Acetaldeído Integrado 140
Figura 4.35 - Processo de Acetaldeído Otimizado 141

Capítulo 5

Figura 5.1- Tipos de Pesquisa Realizadas fora da Operação normal da Planta 153
Figura 5.2 - Níveis de Ruído de um Processo 156
Figura 5.3 - Planejamento fatoriais 2^2 158
Figura 5.4 - Esquemas de ciclos de EVOP com 3 variáveis 158
Figura 5.5 - Superfície de resposta em função de seus fatores 160
Figura 5.6 - Superfície de resposta obtida mediante mudança de fase 161
Figura 5.7 - Ilustração de um planejamento de 2 fatores 162
Figura 5.8 - Primeira Fase do Evop — 1^{o} Ciclo 165
Figura 5.9 - Dados experimentais da execução da 1^{a} fase 166
Figura 5.10 - Dados de Execução da 1^{a} Fase, ciclo 2 167
Figura 5.11 - Dados de Execução da 1^{a} Fase, ciclo 3 168
Figura 5.12 - Resultados decorrentes da aplicação da segunda fase 170

Figura 5.13 - 3ª Fase do EVOP 171
Figura 5.14 - Custo Direto do EVOP 173
Figura 5.15 - Condições da Simulação 175
Figura 5.16 – Respostas da 1ª execução 175
Figura 5.17 - Condições de Operação 178
Figura 5.18 - Resultados obtidos 178
Figura 5.19 - Condições de Operação 179
Figura 5.20 - Resultados obtidos 179
Figura 5.21 - Condições de Operação 180
Figura 5.22 - Resultados obtidos 180
Figura 5.23 - Condições de Operação 181
Figura 5.24 - Resultados obtidos 181
Figura 5.25 - Condições de Operação 182
Figura 5.26 - Resultados obtidos 182
Figura 5.27 - Condições de operação 183
Figura 5.28 - Resultados obtidos 183
Figura 5.29 – Regiões de conversão em função da temperatura de alimentação e razão molar ar/etanol 190
Figura 5.30 - Queda de Pressão no Reator 191
Figura 5.31 - Integração do Algoritmo de Simulação e Otimização 193
Figura 5.32 – Desempenho do reator mediante simulação 196
Figura 5.33 - Performance da Função Objetivo 196

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 Tipos de problemas de programação encontrados na otimização 36
Tabela 2.2 Designações comumente encontradas nos problemas de otimização 37

Capítulo 3

Tabela 3.1 Resposta das perturbações 71
Tabela 3.2 Efeito da Refrigeração intermediária na performance do reator 80
Tabela 3.3 Condições de Operação e Especificações do processo 81
Tabela 3.4 Condições de entrada da coluna de destilação 82
Tabela 3.5 Características das correntes da coluna de destilação 83

Capítulo 4

Tabela 4.1 Dados do Processo de Winterização 122
Tabela 4.2 Balanços Energéticos 123
Tabela 4.3 Determinação da Quantidade de Calor 124
Tabela 4.4 Energia acumulada nos Intervalos 125
Tabela 4.5 Resultados Obtidos da Integração energética 130
Tabela 4.6 Dados do Processo de Obtenção de Acetaldeído 132
Tabela 4.7 Análise da Primeira Lei da Termodinâmica 133
Tabela 4.8 Balanços Térmicos da Rede 134
Tabela 4.9 Análise de calor nos subintervalos 135
Tabela 4.10 – Condições de projeto dos trocadores de calor 142

Capítulo 5

Tabela 5.1 Aplicações Industriais do EVOP 150
Tabela 5.2 Vantagens e desvantagens quanto a aplicação do EVOP 154
Tabela 5.3 Avaliação Estatística da 1ª Fase 177
Tabela 5.4 Avaliação Estatística da 2ª Fase 178
Tabela 5.5 Avaliação Estatística da 3ª Fase 179
Tabela 5.6 Avaliação Estatística da 4ª Fase 180
Tabela 5.7 Avaliação Estatística da 5ª Fase 181

Tabela 5.8 Avaliação Estatística da 6ª Fase 181
Tabela 5.9 Avaliação Estatística da 7ª Fase 182
Tabela 5.10 Posição Final da Operação Evolutiva 184
Tabela 5.11 Condições de Operação do Reator obtidas mediante interface da Simulação e Otimização 197

Nomenclatura

a_j = fator de freqüência;
b_j = energia de ativação, J/mole;
Cp = capacidade calorífica (kcal / kg °C);
D_i = diâmetro interno (m);
Do = diâmetro externo (m);
Dp =diâmetro da partícula (m);
ϵ= fração de vazios no leito ;
G = vazão mássica superficial (kg / h m^2);
Gb = vazão mássica de refrigeração (kg / h m^2);
he = coeficiente externo de transferência de calor (kcal / kgmol K);
Ho = calor de oxidação Etanol Acetaldeído (kcal / kgmol);
K - número de variáveis controladas;
Ka = condutividade térmica do aço inoxidável (Btu/ h ft °F);
Kg = condutividade térmica do ar (Btu/h ft °F);
k_j= constante da taxa de reação;
P = pressão parcial (atm);
P = pressão total (atm)
PM =massa molecular média da mistura reagente (kg / kgmol);
R=constante universal dos gases, J/(mole.K);
rw = taxa da reação (kmol de reagente /h kg de catalisador);
Ra = relação molar ar/etanol;
Re = número de Reynolds (adimensional);
ρ = densidade do gás (kg / m^3);
ρb = densidade aparente do leito (kg/m^3);
T = temperatura inicial em celcius (°C);
Tb = temperatura de resfriamento (°C);
U = coeficiente global de transferência de calor (kcal / h m C);
X =conversão;
$(X_i)_{inf}$ - limite inferior atribuído a cada variável controlada;
$(X_i)_{sup}$ - limite superior atribuído a cada variável controlada;
z = posição no sentido axial do reator (m);
;

Subscrito

et= etanol
ac=acetaldeído

CAPÍTULO 1 - ASPECTOS GERAIS SOBRE SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

1.1 Introdução

Existe, atualmente, um grande incentivo para a simulação e a otimização de processos. Isto deve-se, em parte, às necessidades constantes de se obter processos mais competitivos. Dentre as possibilidades para se atingir estes objetivos encontram-se as aplicações da simulação e otimização, como uma forma de promover avaliações de natureza econômica e de operabilidade de processos, visando a minimização de perdas e a manutenção da produtividade. Devido às políticas de globalização, otimizar é sinônimo de garantia de mercado ou de extensão da sobrevida do produto.

Através de simulações são estabelecidas condições de operação que, por sua vez, deverão ser alvo de estudo na otimização, tanto a nível econômico como operacional do processo.

Aparentemente, simular e otimizar unidades individuais parece ser uma atividade simplista, e muito difundida até o momento **(Husain, 1986).** Entretanto, quando inúmeras unidades e correntes de processo estão envolvidas, otimizar um *"flowsheet" ("flowsheet" retrata a união de todas as correntes às unidades de operação)* complexo muitas vezes torna-se uma tarefa difícil, a não ser que sejam utilizados geradores de *"flowsheet",* tais como simuladores de processos estáticos e/ou dinâmicos, os quais permitem otimizar de maneira "on line" , através de módulos otimizantes , ou mediante interface com programas desenvolvidos para este fim.

Dentre as principais características possíveis de serem avaliadas na operação de plantas químicas tem-se:

1. FLEXIBILIDADE: Permite avaliar a capacidade de absorver pequenas mudanças sem que isto venha a comprometer a qualidade do produto final e, portanto , estratégias de controle tornam-se necessárias para que estas perturbações sejam facilmente ajustadas a valores de *"set point"*, estabelecidos no projeto inicial.

2. SEGURANÇA: Está associada à condução da operação sem que ocorra qualquer sinistro em decorrência de falhas, tanto de natureza pessoal quanto da variabilidade de seus acessórios e unidades de produção.

3. RESTRIÇÕES AMBIENTAIS: Processos devem operar de maneira politicamente correta do ponto de vista da geração de subprodutos, de forma a minimizar o impacto destes subprodutos na degradação da qualidade de vida, e, como conseqüência, causar danos ao ecossistema.

4. ECONÔMICAS: Produção qualitativa dos produtos, devendo os mesmos estarem sempre dentro das faixas de aceitabilidade impostas pelo mercado. Isto significa não permitir variabilidade nos períodos de entrega bem como das características do produto, além da busca constante da minimização dos custos de produção.

5. RESTRIÇÕES OPERACIONAIS: São decorrentes das adversidades de equipamentos, suas interações e a manutenção de uma operação estável. Isto , poderá implicar na operação da planta de forma a permitir a geração de produtos dentro de faixas específicas, bem como informações que permitem conduzir as novas condições de operação estáveis na busca de ótimos de produção.

O sincronismo entre as cinco atividades permitirá o sucesso ou a falha da produção, e deve ser garantido por intervenções externas tais como estratégias de controle *"on line"* e de otimização de forma a garantir a constância das condições operacionais.

Dentre os objetivos de controle, duas classes podem ser enumeradas. Na primeira , está referenciada o controle de qualidade, tanto do produto como da produção , de forma a garantir as necessidades impostas pelo mercado. Por outro lado, uma vez garantidas as restrições acima, ou seja, a manutenção da planta em conformidade com a sua concepção, promover constantes investigações nas condições operacionais de forma evolutiva com o objetivo de obter redução nos custos de produção e minimização na geração de poluentes, garantindo-se ainda a estabilidade da planta.

Este paradigma entre manter o processo em constante "estabilidade instável" pode gerar controvérsias, entretanto, sabe-se que pequenas modificações nas variáveis controladas podem conduzir a novas situações que possibilitem a redução significativa nos custos operacionais **(Box e Draper,1963),** bem como um melhor entendimento das interações existentes entre as variáveis do processo.

1.2 Objetivos deste Trabalho de Tese

Dentro deste contexto, pretende-se apresentar diversas formas de otimização, tanto a nível local como global, com possibilidade de aplicação em plantas que operam em condições de estado estacionário, aplicando-se análise de flexibilidade, otimização energética, operação evolutiva e otimização determinística. Como caso de estudo, apresenta-se o projeto do processo de obtenção do acetaldeído, bem como algumas aplicações industriais relevantes, tais como a de um processo de refino de óleo de soja.

Para que este objetivo possa ser concretizado, faz-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia que permita a concepção de processos ecologicamente corretos.

1.3 Justificativa

A simulação e a otimização têm sido ferramentas fundamentais nas fases de estudo, desenvolvimento e melhorias de processos químicos.

O *"design"* de processos químicos não deve somente exibir balanços ótimos , entre o custo operacional e capital, mas também mostrar as características operacionais que levam em conta a performance econômica , onde variações operacionais e ambientais são comuns.

Muitos métodos de análise em síntese de processos e otimização de *"flowsheet"* consideram as condições de uma simples operação unitária. Embora estes procedimentos tenham apresentado bons resultados, existe uma falha entre a obtenção de condições de projeto e as que realmente são implementadas na prática. Esta falha deve-se , principalmente , ao fato de procedimentos convencionais para síntese e otimização de plantas químicas não levarem em consideração fatores que relatam a operabilidade da planta. Entretanto, uma prática comum é a adição de equipamentos, e/ou a operação de projetos super dimensionados, como forma de promover melhorias nas características operacionais do processo. Esta aproximação não garante que condições ótimas ou condições operacionais viáveis sejam alcançadas quando perturbações estão presentes. Tais alterações levam a planta a operar em condições que são diferentes das previstas no projeto inicial (características operacionais estabelecidas na concepção do projeto) **(Stinghen, 1992).**

Com novas técnicas de abordagem de problemas de otimização de processos, é possível relacionar-se aspectos de natureza econômica e de operabilidade. Esta metodologia de simulação e otimização global permite incorporar todas as variáveis de processo e de projetos a fim de se conseguir

uma vasta quantidade de informações necessárias à concepção e operação de plantas químicas. Com o advento de condução multipropostas destas plantas, ou seja, a produção diversificada de produtos na mesma configuração estrutural, este tipo de análise torna-se muito mais importante.

A aplicação de técnicas de simulação e otimização de processos tem despertado grande interesse no estudo de plantas químicas já existentes, na concepção e operação de novos processos. Este interesse deve-se , em parte , aos benefícios encontrados, tais como: ambiente fácil simulador-usuário, atualizações constantes de bancos dados, de propriedades básicas e termodinâmicas e, custo acessível dos software com relação aos benefícios encontrados **(Swaney,1985).**

Outro aspecto importante desta prática deve-se à evolução dos recursos computacionais *("hardware"),* bem como de aplicativos *("software"),* tais como simuladores estáticos e dinâmicos de processos com módulos otimizantes.

Esta mudança de prática, isto é, a análise dos processos não mais encarada como etapas isoladas e mas sim, com o conhecimento do conjunto de interações entre unidades e suas correntes, tem-se mostrado um tanto quanto promissora e eficaz **(Stinghen, 1992).**

Neste trabalho, deseja-se apresentar uma metodologia de concepção, análise e otimização de processo, de maneira conjunta, considerando-se todas as interações possíveis de transporte de massa, calor, bem como as possibilidades da minimização de subprodutos, de forma a permitir encontrar condições de operação otimizadas a nível global.

Dois aspectos relevantes são considerados:

- A estratégia de otimização a ser elaborada leva em conta uma abordagem global, avaliando-se os efeitos integrados de calor e massa, do processo de produção de acetaldeído, precursor

importante na síntese de novos produtos químicos, via rota alcoolquímica **(Maciel, 1985).**

♦A associação de técnicas determinísticas e estocásticas parece ser uma das alternativas viáveis na obtenção do máximo de informações úteis de projeto e operação de plantas químicas de maneira mais simplista, bem como, o efeito de um grande número de parâmetros, na performance global da planta.

Dentro deste contexto é proposto o desenvolvimento da dissertação entitulada: ***Estratégias de Otimização de Processos***. O tema em questão apresenta como a síntese do *"flowsheet"* do processo de obtenção do acetaldeído, via rota alcooquímica, juntamente com a utilização de simulação e otimização integradas, tanto a nível local como global.

Entenda-se por otimização determinística um conjunto de técnicas para a solução de modelos fenomenológicos que regem o comportamento das unidades, obtidas a partir de balanços de momento, energia e massa. Por outro lado, o enfoque envolvendo otimização estocástica refere-se a um conjunto de procedimentos envolvendo planejamentos fatoriais, análise de superfície de resposta e operação evolutiva, visando avaliar o maior número possível de parâmetros que conduzam a melhor performance de unidades restritivas.

Finalmente, faz-se uma integração energética do processo buscando a redução dos gastos com utilidades.

Para a concretização destes objetivos, a seguinte sistemática foi empregada:

1. Propor um modelo de simulação e otimização para o reator utilizado na oxidação do etanol a acetaldeído;

2. Elaborar um diagrama de fluxo do processo de fabricação do acetaldeído;

3. Integrar o reator ao simulador de processos;

4. Elaborar estudos de sensibilidade de parâmetros através de estratégias de simulação não seqüencial ;

5. Promover a análise energética da planta , mediante os preceitos da tecnologia "*Pinch*";

6. Otimizar a nível local (unidade de conversão) mediante :
   - Utilização do algoritmo de otimização "*Complex*", e
   - Operação evolucionária de processos.

1.4 Organização da Apresentação da Dissertação

No capítulo 1, faz-se referência aos aspectos gerais envolvidos na simulação e otimização de processos complexos. Referencia-se, ainda, os objetivos e as justificativas decorrentes da elaboração da presente tese.

As diversas características e as formas de abordagem do problema de simulação e otimização de plantas complexas, são apresentadas no Capítulo 2; Neste capítulo são mostradas ainda, algumas técnicas de simulação e otimização determinística, envolvendo a formulação de funções objetivos e suas restrições, bem como os diversos algoritmos apresentados na literatura **(Edgar e Himmelblau, 1988)**.

No Capítulo 3, mostram-se aspectos referentes ao processo de produção de acetaldeído. Ainda faz-se estudos de sensibilidade paramétrica do processo visando compreensão entre as interações de correntes e unidades de processo. Propõe-se, ainda, um processo alternativo visando a minimização

da geração de resíduos, em acordo com a filosofia de processos politicamente ecológicos **(Stinghen, 1997)**.

A integração energética mediante aplicação da tecnologia "**Pinch**" é mostrada no Capítulo 4. Neste capítulo faz-se uma revisão do estado da arte de integração de processos, bem como a aplicação ao processo de óleo de soja e o processo de obtenção de acetaldeído. É dada ênfase em como este procedimento pode trazer informações para o projeto de novos processos em um estágio conceitual.

A otimização local do reator de conversão de etanol, mediante técnicas determinística e operação evolutiva será apresentado no Capítulo 5. O objetivo é poder definir as condições operacionais do reator de forma a permitir que operações com alto nível de desempenho sejam atingidas. Finalmente, no Capítulos 6 apresentam-se as conclusões decorrentes do desenvolvimento desta Tese, bem como, sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS DE SIMULAÇÂO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

2.1 Simulação de Plantas Químicas Complexas

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de simuladores de processos e aplicativos que permitam a simulação de processos, apresentam portabilidade para a sua manipulação, bem como a simplicidade na interface programa-usuário, promoveram grandes mudanças nos procedimentos e técnicas de otimização e na definição de políticas operacionais.

As diversas técnicas empregadas para elaboração de "flowsheet" de processo têm permitido encontrar soluções dos mais variados tipos, associando a modelagem, a simulação e a otimização de plantas químicas complexas, levando à operação ótima e controlada **(Raman, 1985).**

A simulação de processos tem sido atividade vital na concepção, análise e operação de plantas químicas. Sua capacidade de integrar um grande número de unidades e correntes de processo tem possibilitado obter um grande número de informações, tais como: características operacionais, disposição física, taxas de produção, entre outras.

De uma maneira geral, os simuladores de processo disponíveis têm sido utilizados nas seguintes situações **(Hyprotech , 1995)** :

1. Concepção do "flowsheet" inicial: o simulador é usado para o cálculo dos balanços de massa e energia, como alternativa à elaboração do "flowsheet" do processo;

2. Avaliações intermediárias com a geração de especificações para todas as correntes e unidades do processo, permitindo verificar os efeitos das alterações de projeto no desempenho global do processo.

3. Estudos de flexibilidade: a aplicação de simulação na planta como um todo, permite ajudar na avaliação do desempenho das unidades e, frente as especificações de projeto, identificar pontos que necessitam ser melhorados;

4. Estudos de sensibilidade paramétrica: consistem em mudanças previamente estabelecidas nas condições de operação, visando avaliar o comportamento global do processo, diante de perturbações quando estas virem a ocorrer.

Os benefícios encontrados na utilização de simuladores podem ser assim enumerados:

1. Projeto melhor elaborado;

2. Melhor produtividade e, consequentemente, operação eficaz;

3. Redução significativa no tempo de execução de cálculos rotineiros;

4. Dados termodinâmicos e físico-químicos mais consistentes e técnicas de predição de propriedades adequadas e confiáveis, permitem a simulação da planta com diferentes arranjos, obtendo-se informações desejadas em regiões específicas da planta.

Na seqüência, apresenta-se uma explanação das técnicas de otimização objetivando ressaltar sua viabilidade e praticidade em obter projetos e políticas operacionais mais adequadas.

2.2 Otimização de Plantas Químicas Complexas

A otimização de plantas químicas complexas vem ao encontro das necessidades mercadológicas em adequar operação e custos, trazendo como benefício, produtos com melhor qualidade e competitividade comercial.

Considerável progresso tem sido verificado nesta década, fato este decorrente das novas estratégias de equacionar e de encontrar as soluções, através da aplicação de métodos matemáticos e de técnicas de otimização integradas a simuladores de processos.

O aprimoramento das técnicas de simulação permite estabelecer condições de operação de plantas complexas a um tempo muito menor, quando comparado as técnicas tradicionais de projeto, possibilitando, ainda, um melhor entendimento do processo como um todo, pois permite a análise de comportamento estático e dinâmico na fase conceitual.

Esta sistemática, simulador integrado a otimizador, parece ser uma saída viável na busca de melhores projetos de processos.

Dentre aos aspectos importantes que, contribuíram para o grande avanço da otimização de plantas químicas complexas, pode-se enumerar:

1. Programas de computadores mais abrangentes, que permitem obter uma melhor solução de problemas complexos;

2. As imprecisões nos dados e nos coeficientes usados para o projeto de equipamentos que levavam a consideráveis ambigüidades nos resultados de otimização (suposição dos parâmetros de transporte serem constantes em uma determinada faixa de operação, por exemplo);

3. As funções objetivo que, geralmente, não eram especialmente sensíveis às mudanças nas variáveis para um ótimo local, requerendo neste caso multiplicidade de funções, bem como algumas de natureza não quantitativa;

4. Custos com pessoal e infra-estrutura computacional tornavam impraticáveis a execução de otimização.

Além disto, o enfoque empregado na otimização das condições de operação de plantas, não era tratado de maneira rigorosa (decorrência de limitações técnicas e computacionais, simplificações nos modelos de fenômenos de transporte, dados de propriedades restritos, entre outras), conduzindo a resultados insatisfatórios muito aquém dos observados no processo real.

Um dos campos em que a otimização de processos tem interferido diretamente é a síntese de processos. A síntese de processos compreende a atividade de estruturar unidades e correntes (rotas viáveis economicamente), que permitam estabelecer uma configuração funcional de plantas químicas, de tal forma que os elementos da planta estejam adequadamente integrados com relação a massa e energia, principalmente.

A tarefa de otimizar em conjunto com a simulação tem sido utilizada para obter a solução dos balanços de massa e energia em um ciclo interno, onde verifica-se a interface entre a simulação e otimização através da interação entre ambas as unidades modulares.

O otimizador, na verdade, ajusta o valor de variáveis desconhecidas, ou parâmetros, e introduz estes valores revisados dentro do "flowsheet" de processo. A partir deste, procede, então, a nova simulação das unidades, e assim, sucessivamente, até que sejam atingidas estabilidades numéricas, definidas por critérios de convergência, testadas constantemente, através das restrições de operação.

De acordo com algumas observações encontradas na literatura **(Darby e White,1988),** pode-se definir uma estrutura geral de otimização nos seguintes elementos:

MODELOS DO PROCESSO: Obtido mediante equacionamento de todas as variáveis manipuladas do processo. Estas variáveis são denominadas de independentes e são mantidas dentro de "set points" de controle. O modelo relaciona os efeitos das variáveis independentes nas variáveis dependentes, associadas a restrições ou sobre aquelas que tem um impacto econômico significativo. O modelo do processo deve também prever os efeitos das perturbações que possam vir a acontecer na composição, degradação dos equipamentos ou em especificações dos produtos. Nos casos práticos, o modelo pode ser baseado em relações físico-químicas e equações de balanços (modelos determinísticos) ou então ser de natureza empírica.

ATUALIZAÇÃO DO MODELO: Em se tratando de modelo no estado estacionário a ser usado pelo otimizador, é de extrema importância que ocorram atualizações, permitindo, desta forma, aproximações do comportamento real do processo. Ainda podem ocorrer mudanças das condições operacionais e, portanto, deve-se atualizar os coeficientes do modelo, além de novas restrições que devem ser implantadas.

FUNÇÃO OBJETIVO: Normalmente formulada de modo a conter informações do processo através de suas variáveis, sendo utilizada na tarefa de maximizar ou minimizar tanto as condições de operação como as de ordem econômica.

ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO: Faz uso da função objetivo, modelo do processo e restrições, visando encontrar soluções do problema de otimização. Existem uma grande diversidade de algoritmos disponíveis na literatura **(Edgar e Himmelblau,1988).** Aspectos importantes para a otimização "on-line", referem-se ao esforço computacional e a robustez do algoritmo na busca da solução ótima.

Portanto, a portabilidade dos algoritmos é que define o sucesso da otimização, sendo determinada pela precisão dos parâmetros do modelo e das restrições do processo, melhor será os resultados da otimização.

Segundo **Latour (Latour,1979)** a otimização no estado estacionário é aplicada em três tipos de problemas comuns na operação de processos industriais:

1. Definição das condições operacionais;
2. Alocação de equipamentos e;
3. Planejamento de produção.

Entenda-se por otimização das condições de operação aquelas relacionadas a parâmetros tais como:

1. Razão de refluxo no caso de colunas de destilação;
2. Composição das correntes;
3. Condições de reação (temperatura, pressão, concentração, etc);
4. Temperatura das correntes, entre outros.

Estes constituem os *"set-points"* do processo. Por outro lado, encontra-se os relacionados a alocação, planejamento de produção, manuseio e distribuição de equipamentos.

O problema de planejamento refere-se a temporização apropriada ou a freqüência de repetição de operações periódicas, bem como pela sua manutenção. As condições de operação e alocação são as mais susceptíveis para a otimização *"on-line"*.

Dentre os inúmeros métodos de otimização em condições para executar as tarefas anteriormente mencionadas pode-se citar:

1. Métodos tipo Newton-Raphson;
2. Métodos dos multiplicadores de Lagrange;
3. Métodos gradientes de máxima ascendência;
4. Método simplex seqüencial;
5. Operação evolucionária;
6. Sucessiva programação Quadrática;
7. Gradiente reduzido generalizado.

A seguir é apresentada a sistemática utilizada pelos mais diversos algoritmos de otimização encontrados na literatura.

2.2.1 Otimização Determinística – Revisão do Estado da Arte

2.2.1.1 Introdução

A otimização de processos requer o desenvolvimento e emprego simultâneo de um conjunto de atividades que basicamente envolve: a modelagem matemática, construção de funções objetivos e suas restrições e a escolha e adequação de algoritmo e tratamento numérico a ser empregado, dependendo das finalidades da otimização.

2.2.1.2 Modelos

Modelos são a formalização matemática do comportamento de um sistema. Normalmente a modelagem é obtida através de um conjunto de:

1. (in) equações;
2. regras;
3. relações lógicas;
4. definições.

Em otimização os modelos são matemáticos e podem ser resolvidos através de inúmeras técnicas numéricas.

2.2.1.3 A Arte de elaborar modelos e como resolvê-los

Provavelmente, a parte mais difícil na solução de um problema de otimização está relacionada à formulação do problema através de um modelo capaz de representar o comportamento do sistema como um todo, o mais real possível **(Bazaraa,1979).**

Alguns aspectos são importantes de serem analisados na elaboração de modelos:

1. Modelos não são realidade e, portanto, a qualidade dos mesmos é que define a representação fidedigna do sistema.

2. Um problema de otimização pode ser representado por muitos modelos, e existem muitas técnicas de resolução.

3. A união entre o modelo e a técnica de resolução, bem como as analogias de problemas clássicos, são aspectos que garantem o sucesso na solução de um problema de otimização.

2.2.1.4 Modelo Fundamental de Otimização

Em um problema de otimização, deseja-se minimizar ou maximizar uma determinada função objetivo denotada por:

$$f(\mathbf{x}) \qquad (2.1)$$

com $\mathbf{x}=[x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n]^T$

sujeito às restrições:

$$h_j(\mathbf{x}) = 0 \qquad i=1,2,...,m \qquad (2.2)$$

$$g_j(\mathbf{x}) \geq 0 \qquad j=m+1,...,p \qquad (2.3)$$

$$\mathbf{x} \in \Omega \qquad (2.4)$$

onde em (2.1) é definido a função objetivo a ser minimizada ou maximizada, em (2.2), (2.3) e (2.4) as restrições físicas do processo a que está sujeito a função objetivo a ser otimizada, referentes a:

- restrição de desigualdade;
- restrição de igualdade; e
- restrição individual do vetor **x**.

2.2.1.5 Classificação dos problemas de otimização

As mais variadas formas de problemas de otimização, normalmente encontradas em processos, são referenciados a problemas de otimização ilustradas na Tabela 2.1, bem como algumas designações básicas conforme Tabela 2.2 **(Bazaraa,1979)**.

Tabela 2.1: Tipos de problemas de programação encontrados na otimização

Linear	**Não linear**
Determinístico	Estocástico
Estatístico	Dinâmico
Contínuo	Discreto
Diferenciável	Não Diferencial
Monocritério	Multicritérios

Tabela 2.2: Designações comumente encontrados nos problemas de otimização

Linear	Programação linear
Linear com estrutura em rede	Fluxo em rede
Linear com funções quadráticas	Programação Quadrática
Não linear	Programação Não linear
Estocástico	Programação estocástica
Dinâmico	Programação dinâmica
Discreto	Programação inteira ou combinatorial
Multicritério	Programação multicritério

2.2.1.6. Condições necessárias e suficientes para um mínimo local

Nesta etapa são apresentadas algumas condições necessárias e suficientes para que um determinado vetor $\mathbf{x}^*$ seja um mínimo local em problemas gerais de programação não linear.

2.2.1.6.1 Condições de Kuhn-Tucker para um Ótimo

As condições necessárias para satisfazer um ponto de mínimo local devem ser aplicadas com o propósito de validação e para a elaboração de alguns algoritmos de otimização, bem como critérios a outros. As condições necessárias são abaixo citadas:

a) A função objetivo e as restrições devem ser duas vezes diferenciáveis no ponto de mínimo local, $\mathbf{x}^*$. Isto implica na não existência de descontinuidades.

Como exemplo, considere-se a função a ser otimizada $f(\mathbf{x})$, sujeita às restrições $h_i(\mathbf{x})$ e $g_i(\mathbf{x})$. Para que esta condição necessária seja alcançada a função $f(\mathbf{x})$ deve apresentar as duas derivadas:

$$\frac{\partial f}{\partial x^*} = 0 \qquad (2.5)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^{2*}} = 0 \qquad (2.6)$$

b) Os multiplicadores de lagrange existem;

c) As restrições são satisfeitas no ponto de mínimo local ($\mathbf{X}^*$), isto é:

$$h_j(\mathbf{X}^*) = 0 \qquad (2.7)$$

$$g_i(x^*) \geq 0 \qquad (2.8)$$

d) Os multiplicadores de Lagrange, u_j (em $\mathbf{X}^*$) para as restrições de inegualdades não serem negativos, (w_j pode assumir valor positivo ou negativo);

$$\mathbf{u}_j \geq 0 \qquad (2.9)$$

e) A restrição de desigualdade pode assumir valor zero, no entanto quando associado ao uj assumir valor nulo.

$$\mathbf{u^*_j g^*_j = 0} \qquad (2.10)$$

f) A função lagrangiana é satisfeita no ponto estacionário;

$$\mathbf{\nabla L_x(x^*, w^*, u^*) = 0} \qquad (2.11)$$

g) A matriz Hessiana de **L**, ser semi-definida positiva para o vetor **v** com produto:

$$\mathbf{v}^T \nabla \mathbf{g}_j(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{v}^T \nabla \mathbf{h}_j(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{v}^T \nabla^2 [\mathbf{L}(\mathbf{x}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{u}^*)] \mathbf{v} \geq \mathbf{0} \quad (2.14)$$

As condições necessárias para **x*** ser um mínimo local são apresentadas a seguir.

2.2.1.6.2 Condições suficientes para (x*) ser um mínimo local

1. As condições necessárias a), b), implicam em c), d), e), f) e g);

2. Mais a modificação da condição necessária: h)a matriz Hessiana de L é definida positiva para o vetor **v** desde que:

$$\mathbf{v}^T \nabla \mathbf{g}_j(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{v}^T \nabla \mathbf{h}_j(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{v}^T \nabla^2 [\mathbf{L}(\mathbf{x}^*, \mathbf{w}^*, \mathbf{u}^*)] \mathbf{v} \geq \mathbf{0} \quad (2.17)$$

Desde que o problema de otimização apresenta condições necessárias e suficientes, pode-se proceder a implementação de sua solução.

Algumas das técnicas mais utilizadas para a solução de problemas de otimização envolvendo não linearidade serão expostas a seguir. Dentre as mais importantes tem-se:

2.2.1.7 -. Método dos multiplicadores de lagrange;

2.2.1.8 - Programação Quadrática;

2.2.1.9 - Método do gradiente reduzido generalizado;

2.2.1.10 – Método da função penalizada e barreira;

2.2.1.11 – Métodos gerais para a mistura de procedimentos de otimização ;

2.2.1.7 Multiplicadores de Lagrange

Em um problema de otimização, normalmente deseja-se maximizar ou minimizar, isto é, encontrar os valores ótimos de uma determinada função objetivo.

Na maioria dos problemas encontram-se vínculos entre as variáveis, que são devidos a:

1. Leis físicas da natureza;
2. Limitações quanto a se atingir um custo especificado;
3. Outros fatores, tais como: flexibilidade operacional, integração energética e mássica;

O problema de otimização pode ser escrito da seguinte forma:

- Maximizar ou minimizar: função(ões) objetivo(s);
- Através da manipulação adequada de variáveis de controle;
- Restrito a vínculos.

Desde que se esteja interessado em métodos matemáticos para a resolução de tais problemas, é necessário que o enunciado seja reduzido a uma forma simbólica, por exemplo:

maximizar: $f(x)$ (2.18)

mediante manipulação de **x**, onde **x** expressa um vetor

restrito a: $g(x)$ (2.19)

A forma simbólica apresentada na equação (2.18), relata a maximização de uma função objetivo, ***f(x),*** através da determinação de **x**, restrito as condições de outra função ***g(x).***

2.2.1.7.1 Intercâmbio formal entre vínculos e função objetivo

Considere o seguinte problema:

maximizar:

$$f(x_1,x_2,x_3) \tag{2.20}$$

restrito a:

$$g(x_1,x_2,x_3) = 0 \tag{2.21}$$

A utilização dos multiplicadores de Lagrange consiste em unir a função objetivo e as restrições a uma única função, como abaixo representado:

$$f(x_1,x_2,x_3(x_1,x_2,x_3)) = 0 \tag{2.22}$$

portanto, o problema vinculado passa a ser não vinculado.

Considerando agora, o caso no qual não é possível obter uma solução explícita, e, portanto, a técnica acima exposta não pode ser empregada, justifica-se a seguinte reformulação.

maximizar: $$\mathbf{L} = f(x_1,x_2,x_3) - \lambda g(x_1,x_2,x_3) \tag{2.23}$$

onde, λ deve ser escolhido de modo que quando x_1, x_2 e x_3 são tomados como os alvos da otimização, implica em igualar-se **L** e g a zero, que é a definição de ponto mínimo de uma função.

Entretanto, pode-se tornar o problema de otimização mais geral, determinando-se inicialmente os pontos estacionários de **L**, denominada função lagrangeana. Uma vez que o problema inicialmente restrito é

convertido a irrestrito mediante a utilização dos multiplicadores de lagrange, onde o ótimo da função encontra-se num ponto estacionário de:

1. mínimo;
2. inflexão;
3. sela.

Consequentemente, o objetivo é obter todos os pontos estacionários de L e, então, examiná-la para avaliar em qual deles a função **f** é máxima.

Por definição, um ponto de uma função é estacionário quando a derivada de primeira ordem desta função for igual a zero, e , por conseguinte ,

$$df = (\frac{\partial f}{\partial x_1})dx_1 + (\frac{\partial f}{\partial x_2})dx_2 + (\frac{\partial f}{\partial x_3})dx_3 \qquad (2.24)$$

Assumindo-se a independência de dx_1, dx_2 e dx_3 a equação (2.24) leva a seguinte identidade:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial x_2} = \frac{\partial f}{\partial x_3} = 0 \qquad (2.25)$$

No entanto, quando as derivadas parciais não são independentes, como sucede neste exemplo, decorrente da restrição g(x), esta igualdade não pode ser mais utilizada.

No ponto de ótimo df=0, assim:

$$L = f(x_1, x_2, x_3) - \lambda g(x_1, x_2, x_3) = 0 \qquad (2.26)$$

Diferenciando-se a lagrangiana (2.26) tem-se:

$$dL = (\frac{\partial f}{\partial x_1} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1})dx_1 + (\frac{\partial f}{\partial x_2} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2})dx_2 + (\frac{\partial f}{\partial x_3} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_3})dx_3 \qquad (2.27)$$

onde, λ deve ser arbitrariamente escolhido, assim:

$$(\frac{\partial f}{\partial x_1} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1})dx_1 = 0 \quad (2.28)$$

$$(\frac{\partial f}{\partial x_2} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2})dx_2 = 0 \quad (2.29)$$

$$(\frac{\partial f}{\partial x_3} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_3})dx_3 = 0 \quad (2.30)$$

resolvendo-se as três incógnitas, x_1, x_2, x_3, obtém-se a solução para o problema de otimização.

A utilização de mais de um vínculo é possível e abaixo será apresentado o procedimento geral, a saber:

- Maximizar:

$$f(x_1,x_2,\ldots,x_n) \quad (2.31)$$

- restrito a:

$$g_j(x_1,x_2,\ldots,x_j)=0 \quad j=1,2,\ldots,J \quad (2.32)$$

com J<n, e correspondente ao número de restrições inferiores ao número de variáveis independentes.

Portanto, expressando a lagrangiana na seguinte forma:

$$L = f(x) - \sum_{j=1}^{J} (\lambda_i g_i) \quad (2.33)$$

diferenciando a expressão (2.33) tem-se:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^{J} (\lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_i}) \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{2.34}$$

Neste caso há J+n equações para resolver nos $J\lambda_j$ e nos Nx_j.

Embora o tratamento acima tenha sido considerado apenas para igualdades, as técnicas utilizando-se os multiplicadores de lagrange , podem ser estendidas para abranger vínculos de desigualdades, tratamento este mostrado nos tópicos que seguem.

2.2.1.7.2 Uso dos multiplicadores de Lagrange com vínculos expressos por desigualdades

Neste item é feita uma breve revisão sobre os vínculos de igualdades. Como procedimento geral tem-se:

Colocação do problema: maximizar **f(x)**

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

restrito a:

$$\mathbf{g_j(x)} = 0 \qquad j=1,2,\ldots,J \quad \text{com } J<n$$

A forma lagrangiana é dada por:

$$L = f(x) - \sum_{j=1}^{J} (\lambda_i g_i) \tag{2.35}$$

e o procedimento geral de solução é dado como segue:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^{J} (\lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_i}) \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{2.36}$$

Diferenciando-se com relação a x tem-se:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^{J} \lambda_i = 0 \quad i = 1,2,\ldots,N \tag{2.37}$$

e diferenciando com relação a λ_j, tem-se:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = g_j = 0 \qquad i = 1,2,\ldots,N \qquad j=1,.2,\ldots J \tag{2.38}$$

Com estas relações tem-se um conjunto de (N+J) equações algébricas para (N+J) incógnitas de x e λ.

Obviamente, é conveniente que as equações sejam lineares, pois facilita o procedimento de busca da solução ótima, especialmente para aplicações que requerem rapidez.

2.2.1.7.3 Extensão aos vínculos de desigualdade

O problema pode ser apresentado da seguinte forma:

$$f(x)$$

$$x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

restrição 1: $g_i(x) = 0 \quad j=1,2,\ldots,J \quad$ com j=n

restrição 2: $h_k(x) = 0 \qquad k = 1,2,\ldots,K$

A equação lagrangeana é dada por:

$$L = f(x) - \sum_{j=1}^{J} (\lambda_i g_i) - \sum_{k=1}^{K} (u_k h_k) \tag{2.39}$$

para a solução final, $g_j=0$

Portanto, pode-se estabelecer:

$$\lambda_j g_i = 0 \qquad j=1,2,\ldots,J \tag{2.40}$$

No caso as desigualdades, h_k, não assumem, necessariamente, a igualdade a zero.

Com relação a x_i tem-se:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^{J} \lambda_i \frac{\partial g_j}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^{K} \mu \frac{\partial h_k}{\partial x_i} = 0 \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{2.41}$$

- Com relação a λ_j tem-se:

$$\frac{\partial L}{\lambda_j} = g_i = 0 \qquad \ldots. \tag{2.42}$$

- Com relação a u_k tem-se:

$$\frac{\partial L}{\mu_k} = h_k = 0 \tag{2.43}$$

Portanto temos (N+J+K) relações para determinar as incógnitas:

$x^T = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$

$\lambda^T = (\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$

u - escalar

2.2.1.8 Programação Quadrática

Programação quadrática é o nome atribuído ao procedimento que minimiza funções quadráticas de *n* variáveis sujeitas a *m* restrições de desigualdades ou igualdades, ou ambos os tipos.

Os problemas de programação quadrática apresentam uma simples forma de programação não linear com restrições de desigualdade. Algoritmos para a resolução destes tipos de problemas, envolvendo funções objetivo não lineares com restrições não lineares, são difíceis de serem construídos.

Dentre as técnicas de programação quadrática está a programação quadrática sucessiva (SQP), que tem se mostrado adequar melhor aos problemas de otimização em larga escala.

Uma das técnicas mais diretas de se resolver problemas envolvendo funções não lineares é mediante a sua linearização e, sucessivamente, aplicar técnicas de programação linear. Na prática, o algoritmo do gradiente reduzido generalizado tem-se mostrado muito eficiente nas otimizações com funções linearizadas.

2.2.1.9 Método do gradiente reduzido generalizado - GRG

Certamente, a maior aproximação direta na solução geral de programação não linear é mediante a linearização do problema e aplicação sucessiva de técnicas de programação linear. Os seguintes pontos devem ser considerados no desenvolvimento deste procedimento:

1. Formular um modelo com o ponto de operação nominal e linearizar todas as restrições e função objetivo, ambas no ponto de operação, ajustando-se a um problema parcialmente linear.

2. Promover linearizações sucessivas das restrições e função objetivo no problema de programação não linear (PNL), com sucessivas melhoras nas possíveis soluções encontradas. Uma vez encontrada a solução para a programação linear(PL), testam-se novos pontos na região de ótimo com sucessivas linearizações, até que sejam obtidas as condições maximizadas.

3. As linearizações das funções são efetuadas ao longo de uma série de segmentos.

2.2.1.9.1 Conceito de gradiente reduzido

Supondo-se que deseja-se maximizar:

$$f(x) \qquad x = [x_1, x_2, \ldots x_n]^T \tag{2.44}$$

sujeito a:

$$h_{ij} = 0 \qquad j = (1,2,\ldots,m) \tag{2.45}$$

$$L_i \leq x_i \geq U_i \tag{2.46}$$

sendo, L_i e U_i os limites inferiores e superiores respectivamente de $\mathbf{x_i}$, com *m* restrições lineares ou aproximações linearizadas para $h_j=0$

A imposição das restrições reduzem o número de graus de liberdade associado ao vetor **x** de *n* para *n-m*.

Considerando o seguinte problema de PNL, onde o objetivo é a minimização de uma função qualquer *f*, restrita as condições de h, pode-se escrever:

minimizar

$$f(x_1, x_2) \tag{2.47}$$

restrito a:

$$h(x_1, x_2)=0 \tag{2.48}$$

Aplicando-se as derivadas para as funções tem-se:

$$df(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f(x)}{\partial x_2} dx_2 \tag{2.49}$$

$$\mathrm{dh(x)} = \frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_1} \mathrm{dx}_1 + \frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_2} \mathrm{dx}_2 = 0 \tag{2.50}$$

Observa-se que o ∇f(x) e ∇h(x) são coeficientes das respectivas derivadas totais.

Arbitrando-se x1, como a variável dependente, x2 como a variável independente, então pode-se eliminar dx1 da equação (2.49) e, através da utilização da equação (2.50) obtém-se:

$$dx_1 \left(\frac{\partial h(x)}{\partial x_1}\right) = -dx_2 \left(\frac{\partial h(x)}{\partial x_2}\right) \tag{2.51}$$

Rearranjando-se a equação (2.51) tem-se:

$$\mathrm{dx}_1 = -\frac{\left(\frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_2}\right)}{\left(\frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_1}\right)} \mathrm{dx}_2 \tag{2.52}$$

e substituindo a equação (2.49) obtém-se:

$$\mathrm{df(x)} = \frac{\partial \mathrm{f(x)}}{\partial \mathrm{x}_1} \left[-\frac{\frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_2}}{\frac{\partial \mathrm{h(x)}}{\partial \mathrm{x}_1}} \mathrm{dx}_2 \right] + \frac{\partial \mathrm{f(x)}}{\partial \mathrm{x}_2} \mathrm{dx}_2 \tag{2.53}$$

Utilizando-se a equação (2.53), e rearranjando-a obtém-se o gradiente reduzido.

$$df(x) = -\left\{\left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_1}\right]\left[\frac{\partial h(x)}{\partial x_1}\right]^{-1}\left[\frac{\partial h(x)}{\partial x_2}\right]\left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_2}\right]\right\}dx_2 \tag{2.54}$$

Abaixo são apresentadas algumas relações deduzidas na forma matricial, com *(n-m)* variáveis independentes através do subscrito **I** e *m* variáveis dependentes pelo subscrito **D**.

$$h \equiv \begin{bmatrix} h_1(x) \\ \\ h_m(x) \end{bmatrix} \tag{2.55}$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_D} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial h_1(x)}{\partial x_1} & \frac{\partial h(x)}{\partial x_m} \\ \\ \frac{\partial h_m(x)}{\partial x_i} & \frac{\partial h_m}{\partial x_m} \end{bmatrix} \tag{2.56}$$

$$\left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_I}\right]^T = \nabla^T_{x(I)} f = \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_{m+1}} \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x_n}\right] \tag{2.57}$$

$$\left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_D}\right]^T = \nabla^T_{x(D)} f = \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_{m+1}} \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x_n}\right] \tag{2.58}$$

As componentes do gradiente reduzido são:

$$g_R^T = \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_I}\right]^T - \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_D}\right]^T \left[\frac{\partial h(x)}{\partial x_D}\right]^{-1} \left[\frac{\partial h(x)}{\partial x_I}\right] \tag{2.59}$$

2.2.1.10 Método da função penalizada e barreira

2.2.1.10.1 Função Penalizada

Quando as funções são não-lineares, a solução do problema, geralmente, não é simples, normalmente não satisfazendo às restrições como um todo, mas sim um subconjunto destas restrições. Sendo assim, a praticabilidade não é mantida, e dentro da ordem de decidir se xk+1 é melhor que xk são necessárias algumas funções penalizadas e barreiras. Estas funções tem por objetivo representar o problema de otimização com restrições em apenas uma função irrestrita.

A utilização destes métodos, no entanto, não tem mostrado satisfatória eficiência, mas o seu estudo tem contribuído muito para a compreensão dos demais métodos desenvolvidos para a solução de PNL **(Edgar e Himmelblau, 1988).**

2.2.1.11 Métodos gerais para a mistura de procedimentos de otimização

No termo modelo de processos pode-se incluir todas as relações matemáticas que compõem ou compreendem os balanços de massa, energia, equações de taxa, controladores, conexão de variáveis e métodos computacionais usados para a predição de propriedades físicas, químicas e termodinâmicas, usadas em qualquer um dos modelos selecionados.

O módulo ou unidade modular é um elemento individual do "flowsheet" (tal como exemplo um reator químico), que pode ser codificado, "debugado", avaliado e interpretado por ele mesmo (pelo programa gerenciador).

Dois extremos são encontrados no software de "flowsheet". Em um dos extremos encontra-se um conjunto de equações (e inequações) que representam o processo em que são empregados modelos de equações de restrição para a otimização, exatamente as mesmas prescritas neste capítulo.

Esta representação é conhecida como método de equações orientadas de *flowsheeting*. As equações podem ser resolvidas, seqüencialmente, à representação modular descrita mais adiante ou, simultaneamente, pelo método de Newton ou Broyden, por exemplo, ou aplicando técnicas de matrizes esparsas para a redução da extensão da manipulação **(Rosen ,1980).**

No outro extremo, o processo pode ser representado por uma coletânea (conjunto) de módulos (o método modular), onde as equações e outras informações que representam um subsistema ou parte do processo global, podem ser usados independentemente do diagrama de fluxo do processo.

Um exemplo de uma unidade modular pode ser representada por:

- equações;
- inequações;
- lista de dados;
- interligação aos bancos de dados.

Em cada unidade modular são incluídos o tamanho dos equipamentos, relações de balanço material e energia, vazões de componentes, temperaturas, pressões e as condições de fase para cada corrente de entrada, procedendo-se, desta forma , a obtenção das variáveis de saída.

O valor correto destes parâmetros, e das variáveis, é que determina o custo de capital e de operação de cada unidade do processo.

Outro aspecto é a interconecção de cada módulo, que permite a transferência de informação.

Uma subrotina executiva (comumente denominada de programa executivo) faz o gerenciamento dos módulos, rotinas de cálculos de propriedades físico-químicas e transferência de dados do banco e dos módulos.

Ambas as técnicas seqüencial modular e simultâneo modular, utilizam este procedimento, bem como a de equações orientadas, também este procedimento (a mistura intermediária delas também é possível de ser realizada). Também o programa e o usuário devem selecionar as variáveis de decisão para os reciclos e mostrar (informar) as estimativas corretas dos valores das correntes para garantir a convergência, especialmente em processos com muitas correntes de reciclo.

Uma aproximação intermediária que combina otimização e acoplada ao diagrama de fluxo de um processo é mostrada por **Parker e Hughes (Parker e Hughes,1981).**

Um procedimento muito usado é a decomposição de um sistema complexo em pequenos subsistemas que são otimizados inicialmente, isolados e, a partir destes procede-se a otimização global.

Normalmente, a otimização combinada com módulos de simuladores organizados tem mostrado suas vantagens, devido , em parte , a:

- Os módulos são fáceis de serem construídos e entendidos;
- A adição e remoção dos módulos no diagrama de fluxo são possíveis de serem feitas quando mudanças na configuração forem provocadas dentro de uma estratégia de síntese;
- Os módulos são fáceis de serem programados e "debugados", permitindo fazer análise e diagnósticos das informações de entrada e saída;
- Os módulos de um simulador de processos já existem e , portanto , a sua utilização é facilitada e rápida.

Dentro do exposto, vê-se que, pela facilidade no manuseio dos módulos, a segregação da modelagem do processo permite estabelecer estratégias numéricas que possibilitem encontrar os melhores resultados através de mudanças sucessivas nas condições das correntes e das unidades sem que ocorram mudanças no programa fonte.

2.2.1.11.1 Otimização em grande escala, utilizando-se a técnica de equações orientadas.

A otimização baseada na representação de equações de modelos de processo podem conduzir, em princípio, a métodos de otimização restritos, o que, de fato, conduz ao desenvolvimento de técnicas mais aprimoradas para a solução de problemas de PNL envolvendo inúmeras unidades e correntes de processo. Entretanto, na prática , existem uma série de aspectos que devem ser incluídos em um programa de simulação de processos, e , assim , pode-se aplicá-los a problemas gerais.

Alguns pesquisadores, entretanto, preferem desenvolver software para casos estudos específicos tais como o *Kelloag-software*, estritamente usado no processo de obtenção de amônia, permitindo uma maior acurácia na obtenção das informações de entrada e saída, devido à possibilidade de modelos mais rigorosos capazes de serem resolvidos em tempo real, o que, dificilmente, seria atingido em simuladores de processos capazes de serem utilizados para os mais diversos sistemas químicos.

Simuladores de processos baseados na técnica de equações orientadas apresentam as seguintes características:

1. O método utiliza as equações e as restrições de desigualdade. Variáveis adicionais podem ser utilizadas para transformar as restrições de desigualdade em igualdade.

2. Existe a possibilidade de fazer-se uso das variáveis em ambos os modos discretos e contínuos.

3. A opção de fazer uso de formas alternativas de funções dependentes de uma variável que restringem o estado do processo. Um exemplo típico são as mudanças nas relações usadas para o cálculo do fator de fricção para o

regime laminar ao turbulento, ou cálculo das relações pressão, volume e temperatura (PVT), quando ocorrem mudanças de fase de gás para líquido.
4. A possibilidade de construir macros, através da inserção de elementos individuais em sistemas complexos e sendo tratados como subelementos no conjunto. Como exemplo, um módulo de uma unidade de destilação pode conter unidades "flash", "splitter", misturadores, trocadores de calor etc.

2.3 Conclusões

Neste Capítulo foram apresentados, de forma mais concisa possível, os principais conceitos relacionados com otimização determinística que serão utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Nota-se que das várias possibilidades existentes na literatura é importante fazer uso, para o desenvolvimento dos procedimentos, de conceitos e técnicas que sejam mais adequadas para os objetivos do trabalho, ressaltando-se, neste caso as seguintes considerações:

1. Processos químicos de larga escala, na grande maioria dos casos, são operados de forma contínua, com suas várias etapas altamente integradas, tanto do ponto de vista massico quanto energético;

2. As não linearidades são responsáveis por comportamentos complexos que requerem modelos relativamente detalhados para serem representados;

3. Reatores químicos e unidades de separação, em especial as colunas de destilação são os equipamentos que mais contribuem para as não linearidades da planta;

4. As exigências de redução de emissão de poluentes devem ser considerados nos estágios de projeto conceitual do processo, e não como agente somente de definição de políticas operacionais;

5. É importante desenvolver procedimentos que permitam fazer uso de dados existentes de plantas já em operação, e que, estão sujeitas a possíveis experimentações requeridas por algumas das técnicas de otimização;

6. Pela complexidade dos processos químicos, dificuldades oriundas de representações matemáticas adequadas e válidas para amplas faixas operacionais e escassez de dados reais de processos em todas as possíveis condições operacionais, concluí-se pela necessidade de se desenvolver procedimentos que façam uso dos benefícios de cada uma das técnicas para obter projeto e políticas operacionais que levem o processo a determinados estados de otimização (por exemplo, redução no consumo de energia, redução de geração de poluentes, etc).

No Capítulo seguinte consideração será dada para o projeto conceitual de uma planta de acetaldeído por oxidação do etanol. Este caso estudo é interessante pois trata-se de um processo novo, alternativo à via petroquímica, que possuí características típicas de muitos processos industriais importantes. O fato de não existir o projeto desta planta, traz desafios que são interessantes para o escopo deste trabalho.

CAPÍTULO 3 - PROJETO CONCEITUAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ACETALDEÍDO

3.1 Introdução

O projeto conceitual de um processo requer o estabelecimento de relações que vão além de análises puramente econômicas. De fato, não deve exibir somente balanços ótimos entre o custo capital e operacional, mas também mostrar as características operacionais que levam em conta o desempenho econômico em operações normais, onde variações das condições operacionais e ambientais são comuns.

Considerações operacionais envolvem flexibilidade, controlabilidade, confiança e segurança, conforme discutido no capítulo 1, seção 1.1.

Dentro deste contexto, o estudo da análise de flexibilidade constitui ferramenta importante na fase de concepção e no desenvolvimento de processos químicos **(Stinghen, 1992),** e portanto, será considerada neste trabalho para a planta de produção de acetaldeído por oxidação do etanol.

3.2 Aspectos sobre o Processo

O acetaldeído é precursor importante na produção de muitos produtos por via alcoolquímica, tais como, acetatos e alifáticos. Apesar da sua tecnologia de obtenção ser conhecida pela via petroquímica, o apelo para processos com minimização de geração de poluentes tem motivado o desenvolvimento de novos processos. Dentro deste cenário está sendo proposto um processo alternativo para a obtenção de acetaldeído.

O processo básico consiste da oxidação do etanol mediante utilização de reatores catalíticos de leito fixo com catalisador de ferro-molibdênio. Uma vez obtido o acetaldeído e possíveis subprodutos e reagentes não convertidos, procede-se a purificação.

Para o projeto conceitual deste processo as principais etapas podem ser enumeradas como segue:

- Mistura do oxigênio proveniente da atmosfera com o etanol, em relação molar previamente estabelecida;

- Reação da mistura ar/etanol, em um reator de fluxo contínuo com catalisador de Fe_2-Mo_3 formando um leito fixo.

- Processo de separação dos produtos e reagentes não convertidos de maneira a obter o acetaldeído comercialmente aceitável;

- Bateria de trocadores de calor para garantir as condições de operação das diversas unidades de processamento;

Das etapas supracitadas, o sistema de reação merece grande atenção. Isto deve-se, em parte, as dificuldades de condução desta unidade, além da mesma ser um ponto de estrangulamento do processo, bem como, por questões de operabilidade e segurança. Portanto, em se tratando de um problema local, o conhecimento desta unidade é de fundamental importância para melhor desempenho de toda planta. De fato o reator de conversão de etanol a acetaldeído deve ser operado dentro de faixas restritas de temperatura, a saber, entre 180 °C e 245 °C (**Maciel Filho et. al., 1985 e Domingues et. al., 1992**). Temperaturas abaixo ou próximas de 180 °C levam a baixas conversões, enquanto que temperaturas acima de 240 °C, propiciam a formação de subprodutos, inclusive dióxido de carbono e formaldeído. A questão então é projetar o reator de forma adequada, assim como, definir uma política operacional que possibilite altos níveis de conversão dentro das faixas de operação possíveis.

O fluxograma proposto neste trabalho para a produção de acetaldeído, fora desenvolvido mediante utilização do simulador comercial Hysim

(Hyprotech,1995), tendo sido referenciado aos processos já existentes, entretanto, sua concepção está baseada na obtenção do acetaldeído via rota petroquímica. A Figura 3.1 mostra o projeto conceitual da planta de obtenção de acetaldeído via rota alcooquimica.

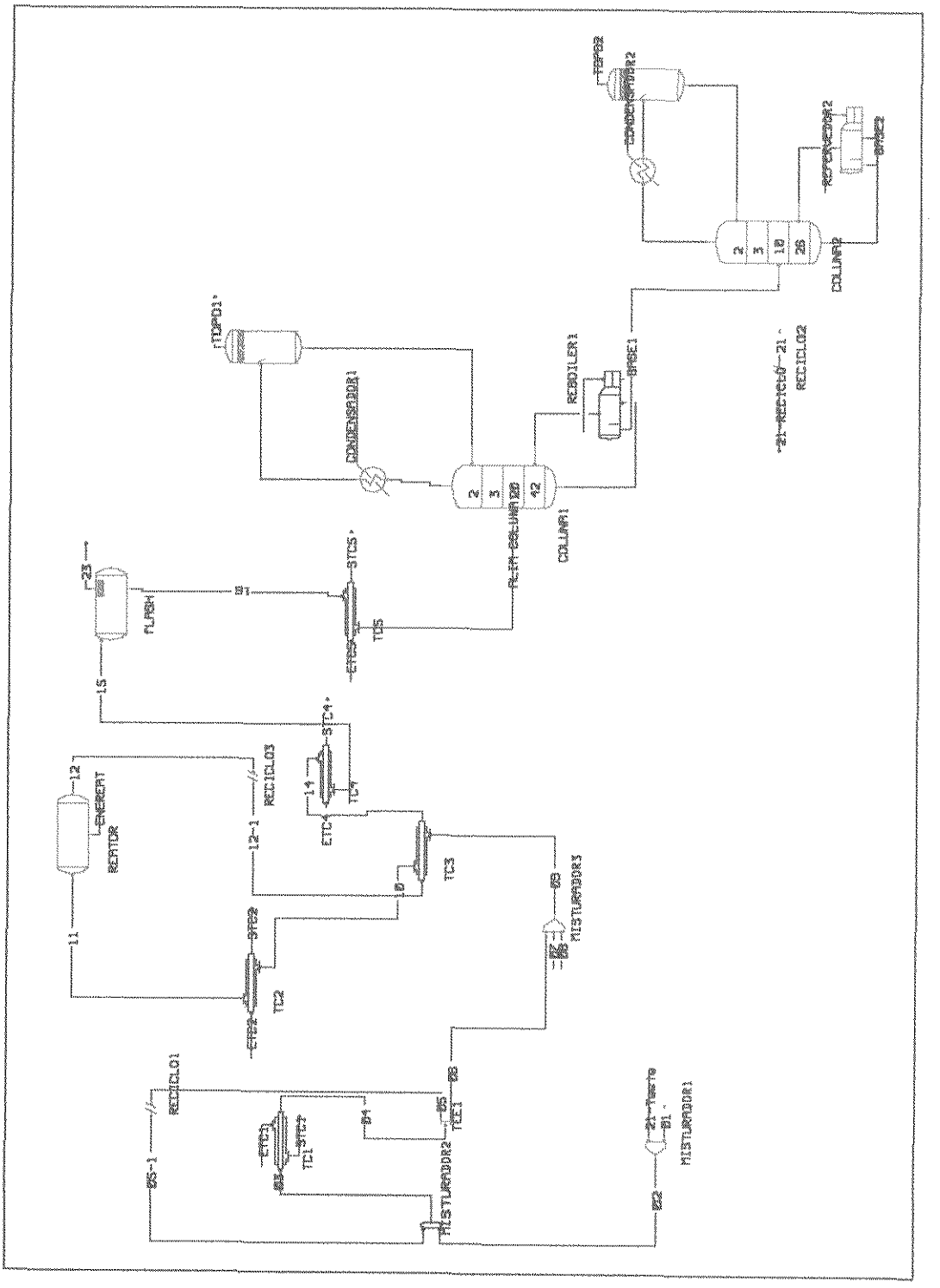


Figura 3.1 Fluxograma do Processo de Obtenção de Acetaldeído

3.3 Descrição do Processo Proposto de Obtenção do Acetaldeído

Nesta seção são propostas as condições das correntes e das unidades modulares para a planta de obtenção do acetaldeído.

A utilização de simuladores de processo permite que sejam efetuados cálculos das condições de correntes e dos parâmetros das operações unitárias, através dos balanços de massa, calor e quantidade de movimento, bem como, a predição de propriedades, mediante banco de dados e módulos de predição.

A elaboração do diagrama de fluxo do processo pode ser dividida em quatro etapas importantes:

1. Escolha do método de predição das propriedades termodinâmicas, físicas e químicas;

2. Seleção dos compostos químicos;

3. Definição das correntes do processo, mediante especificação das variáveis de estado, fluxos e composições;

4. Construção do diagrama de fluxo do processo, através da seleção das operações unitárias envolvidas, atribuindo a elas as condições operacionais (tais como, temperatura, pressão, fluxo mássico), unindo com correntes de processo, de forma que sejam feitos os cálculos de das entradas (e/ou saídas), conforme grau de liberdade estabelecido pela hierarquia do programa executivo (simulador de processo).

Na seqüência, faz-se uma descrição sucinta dos componentes, unidades e seqüênciamento das mesmas, no diagrama de fluxo do processo.

3.3.1 Componentes Puros

Uma vez selecionada a equação de estado, faz-se necessário a escolha dos componentes que serão utilizados na especificação das correntes do processo

.

Uma vasta quantidade de componentes puros encontram-se armazenados no banco de dados do simulador.

No processo considerado, são empregados os seguintes compostos:

- Etanol
- Água
- Nitrogênio
- Acetaldeído
- Oxigênio

Deve-se ressaltar ainda, que dentro da filosofia da não geração de poluentes, o reator será operado de forma a não permitir a formação de dióxido de carbono.

3.3.2 Operações Unitárias

A união das correntes de processo com as operações unitárias levam à construção do "flowsheet" do processo. Para tanto, é necessário estabelecer procedimentos de análise de forma a garantir que o sistema físico apresente uma boa representação por módulos, construídos mediante modelagem matemática, de forma a estabelecer o comportamento mais próximo possível do processo real.

As unidades que compõem o processo são::

1. Reator Tubular
2. Coluna de Destilação
3. Trocadores de Calor
4. Misturadores de Correntes
5. Divisores de Correntes
6. Operações de Ajustes
7. Unidades de Reciclos
8. Separadores de Fase –"Flash"

3.3.3 Descrição do Processo

A linha de produção do acetaldeído é caracterizada da seguinte forma. A corrente de alimentação, bem como o retorno do efluente do processo, são misturados no MISTURADOR 1. Este é responsável pela adequação de fluxos mássicos da mistura a ser encaminhada para o MISTURADOR 2. Esta unidade faz a união da corrente "02" à corrente "05-1", proveniente da unidade de reciclo, RECICLO1. Esta unidade funciona como atualizador de informações para que não haja interrupções no seqüênciamento de cálculos dos módulos. A corrente "03", composta basicamente de 88% de etanol e 12 % de água é conduzida ao trocador de calor, TC1. A elevação da temperatura de 25 °C à 78 °C, da corrente "03" à "04" é obtida mediante alimentação de água quente a 90 °C, a uma vazão volumétrica de 40 m3/h. Toda base de cálculo do projeto é referenciada a alimentação de 6.500 kg/h de etanol.

A corrente "04", com temperatura de 78 °C é fracionada na operação "TEE1", sendo 16 m3/h conduzido ao misturador, MISTURADOR3, e 2 m3/h direcionados à unidade de reciclo, RECICLO1. Esta estratégia visa garantir uma vazão constante no processo devido as especificações atribuídas às unidades seguintes, evitando desta forma inconsistências numéricas no cálculo das unidades modulares. A unidade de mistura, MISTURADOR3, tem por finalidade preparar a corrente de alimentação do reator, REATOR, com a

mistura de etanol/água, ao ar. Na corrente "09", tem-se uma mistura de composição em base molar de: 0,13 de etanol, 0,05 de água, 0,14 de oxigênio e 0,63 de nitrogênio. Esta corrente ("09") é conduzida ao trocador de calor, TC3, responsável pela elevação da temperatura à 141 °C. A corrente efluente do TC3 é aquecida a 178 °C, no trocador de calor, TC2.

Uma vez adequadas todas as condições de entrada para a unidade de reação, REATOR, estabelece-se uma interface entre o simulador e um programa desenvolvido para promover esta reação. A operação é conduzida de forma adiabática e a corrente contendo a energia da reação é denominada de ENERREAT. A conversão de 99,5 % é desejada e a temperatura da reação não deverá exceder a 245 °C, devido a problemas de seletividade tais como, a formação do dióxido de carbono e outros produtos não desejáveis.

O produto do reator é resfriado no trocador de calor, TC3, integrado a corrente de alimentação do circuito, 09. A recuperação da energia devido à esta integração de correntes permite conduzir a corrente "14" ao trocador de calor, TC4. A temperatura desta corrente não deverá exceder a 12 °C, condição esta necessária para garantir a separação dos não condensáveis no separador de fases, FLASH.

A corrente "16" contendo basicamente etanol, acetaldeído e água é novamente aquecida a 85 °C e conduzida a primeira coluna de destilação, COLUNA1, tendo como produto de base o etanol e água. No topo da coluna obtém-se o acetaldeído puro. O etanol e a água remanescente no processo são purificados na coluna de destilação, COLUNA2. A mistura azeotrópica obtida na corrente topo2 é reciclada através da unidade de reciclo, RECICLO2 ao MISTURADOR1. Através deste procedimento não há perdas de material e nem geração de produtos indesejáveis, sendo o produto de base da coluna 2 basicamente constituído de água.

A coluna de enriquecimento do acetaldeído é constituída de 43 estágios teóricos, sendo a corrente de alimentação, ALIM-COLUNA1, conduzida ao

prato 20, com fração mássica de 0,9371de água, 0,0276 de etanol e 0,0353 de acetaldeído. No topo, estágio teórico número 1, é removida a corrente topo1 contendo 99.93 % de acetaldeído, com temperatura de 33,22 °C. O fluxo mássico na entrada da coluna é equivalente a 12,34 m3/h, e o produto contém aproximadamente 1 m3/h de acetaldeído e 11 m3/h da mistura etanol/água conduzida a segunda coluna de destilação, COLUNA2.

No Anexo 1, são apresentados os dados das correntes de processo utilizadas para o projeto conceitual da planta de acetaldeído.

3.3.4 ANÁLISE DE FLEXIBILIDADE DA OPERAÇÃO

A análise de flexibilidade de operação de processos químicos permite determinar as faixas operacionais que satisfaçam as especificações do desempenho global do sistema.

As decisões para atingir a estes objetivos podem ser assim definidas:

1. Escolhas da distribuição de unidades e correntes de processo que irão definir o diagrama de fluxo da planta; e

2. Determinação de valores e parâmetros das operações para a configuração adotada. Pode-se, desta maneira, atingir níveis de operação otimizada com relação aos fluxos de massa e energia.

Uma forma adequada de executar-se a análise de flexibilidade com rapidez e menores riscos de erros é através da utilização de simuladores de processos, principalmente naqueles que possuem testes de consistência de balanços com apresentações de mensagens de erro e interfaces amigáveis para mudanças nas condições operacionais. O simulador comercial Hysim apresenta estas características e será empregado neste trabalho.

Na análise de flexibilidade de operação é verificado o comportamento global da planta através de perturbações efetuadas nas condições normais do processo. A abordagem global é caracterizada por estudos macroscópicos, envolvendo as interações das correntes com as unidades de processo de forma a considerar todas as possibilidades de mudanças operacionais decorrentes de perturbações internas e externas que venham afetar a controlabilidade do processo.

Dentre as etapas do processo, as principais são:

1. Reação da mistura ar/etanol;
2. Processo de separação dos produtos;

A etapa limitante do processo é a reação química, cuja cinética segue a seguinte equação estequiométrica .

$$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3COH + H_2O \qquad (3.1)$$

A união das correntes do processo com as operações unitárias levam à concepção do "Flowsheet" do processo, mostrado anteriormente na Figura 3.1. Através desta figura, podem ser observadas as correntes bem como as operações unitárias utilizadas para a concepção do diagrama de fluxo.

As interações entre as correntes e as unidades de processo estão sujeitas a mudanças sensíveis na alimentação (temperaturas, pressões, e composições), em decorrência de possíveis mudanças na qualidade das matérias primas, falhas de fornecimento de energia e ainda por danos físicos ocasionados pelo prolongado período de utilização tais como, incrustações em tubulações. Isto faz com que o comportamento, como um todo, seja alterado, levando a gastos excessivos de energia, operações instáveis, podendo causar até mesmo problemas de controle, comprometendo a qualidade do produto final.

O objetivo deste trabalho, no que concerne a análise de flexibilidade, é obter o maior número possível de causas e efeitos através da exposição do processo a perturbações que são inerentes ao projeto e à operação, estabelecendo-se estratégias de operação para o sistema, objetivando o melhor desempenho e segurança em uma ampla faixa de operação.

Na sistemática adotada, procura-se avaliar a sensibilidade do processo a:

1. Perturbações nas temperaturas da corrente de alimentação;
2. Perturbações nas vazões da corrente de alimentação;
3. Perturbações nas composições da corrente de alimentação.

A metodologia de análise proposta, faz uso de técnicas de simulação que permitem caracterizar perturbações, e, rapidamente, verificar os efeitos na performance do processo. A análise de flexibilidade, procura identificar os pontos críticos da planta, que limitam a performance de cada equipamento e do processo como um todo, mediante restrições de projeto ou por limitações operacionais **(Swaney,1985).**

Adota-se a seguinte sucessão de etapas:

1.Levantar as restrições;
2.Perturbar as entradas e verificar o comportamento das variáveis;
3.Análise do desempenho energético.

Entre os benefícios desejados pode-se citar: a procura de um produto de maior qualidade, baixos gastos com energia, e operação flexível e segura em uma ampla faixa de operação.

A seguir são enumeradas as restrições impostas pelo processo:

Restrição 1: Temperatura de entrada

A corrente de alimentação ar/etanol sofre perturbações na temperatura. São observados os efeitos no desempenho energético e no coeficiente global de transferência de calor (UA).

Restrição 2: Vazão da corrente de alimentação

A partir do estudo do "Flowsheet" do processo de acetaldeído, admitiu-se perturbações na vazão mássica da corrente de alimentação, e através destas alterações forma avaliados os efeitos.

Restrição 3: Relação ar/etanol

A variação desta relação permite avaliar o comportamento da reação, mediante a fração convertida de reagente no reator. Estas perturbações implicam em redefinições do índice da conversão do reator, e nas especificações das colunas de destilação .

3.3.5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As observações relativas ao estudo de sensibilidade dos parâmetros das unidades da planta foram obtidas mediante mudanças sistemáticas entre -10% a 10 % nas condições da corrente de alimentação.

Verifica-se, no caso de trocadores de calor, que o aumento na vazão de alimentação (vazão original igual a 8,14 m^3/h) leva a um aumento significativo dos coeficientes globais de transferência de calor, conforme mostrado na Figura 3.2. Para estratégias de operação baseadas no aumento da vazão ou mesmo para casos de aumento de marcha operacional valores suficientemente altos de UA devem ser definidos em um estágio precoce do projeto da planta.

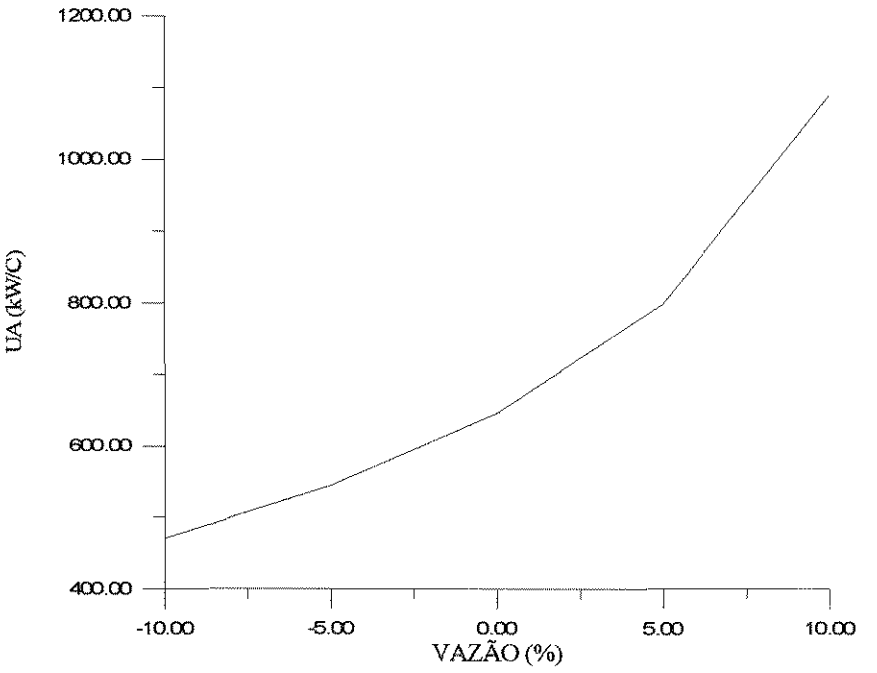


Figura 3.2 - Efeito da mudança de vazão no UA.

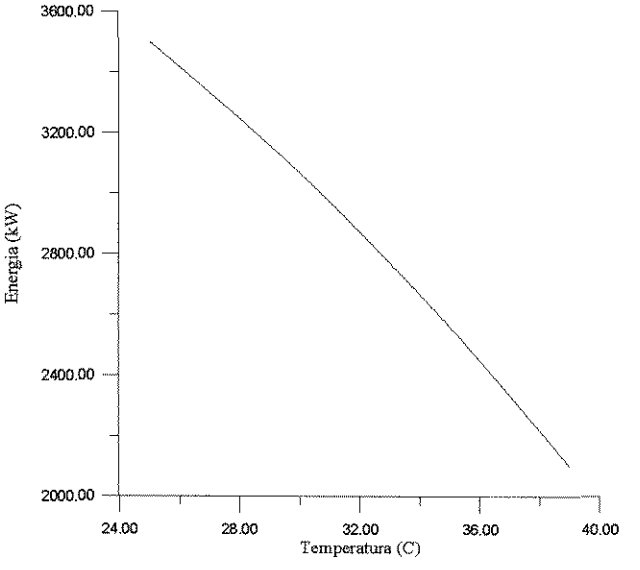


Figura 3.3 - Efeito da mudança da temperatura de alimentação no gasto total de energia

Na Figura 3.3, mostra-se o efeito do aumento da temperatura na corrente de alimentação da planta (temperatura de 25 °C) no gasto total de energia da mesma. Nota-se, uma diminuição gradativa do consumo de energia, devido ao fato das correntes necessitarem de uma menor demanda externa de energia, através dos trocadores de calor.

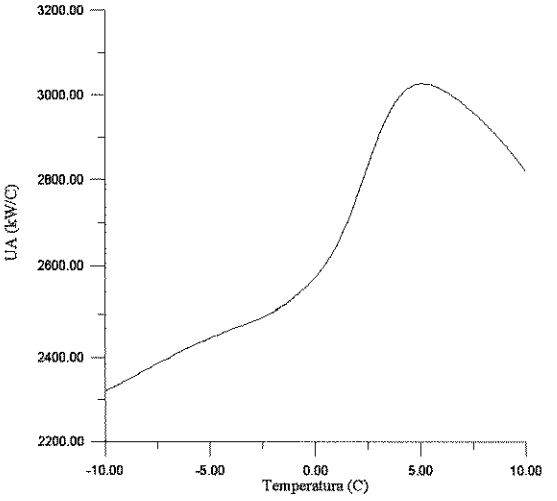


Figura 3.4 - Efeito da mudança da temperatura de alimentação no UA dos trocadores de calor

O impacto das alterações das temperaturas de alimentação no coeficiente global de transferência de calor (UA) é verificado na Figura 3.4. Nota-se a existência de um ponto de máximo para um certo valor de temperatura de alimentação refletindo as não linearidades causadas pela interação do reator (operando com diferentes temperaturas de alimentação) e o sistema de transferência de calor (trocadores de calor).

A Figura 3.5 mostra o efeito das variações da vazão de alimentação na energia liquida da planta (energia fornecida menos a energia gerada). Deve-se ressaltar que alterações na vazão vão ter impacto nos coeficientes globais de transferência de calor, o que implica em equipamentos com dimensões fora das estabelecidas em projeto. Diante disto, caso perturbações desta natureza venham a ocorrer, é possível em casos extremos, que as condições de temperaturas estabelecidas no projeto inicial não sejam atendidas, e por

conseqüência, afetando tanto o desempenho do reator , assim como o das unidades de separação.

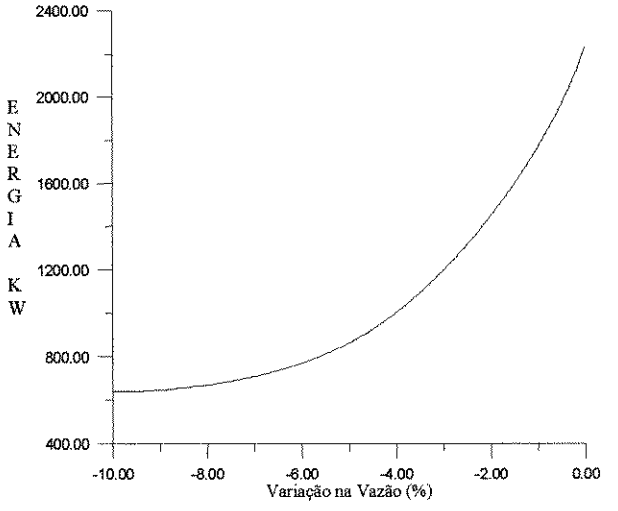


Figura 3.5 - Efeito da mudança de vazão de alimentação na energia

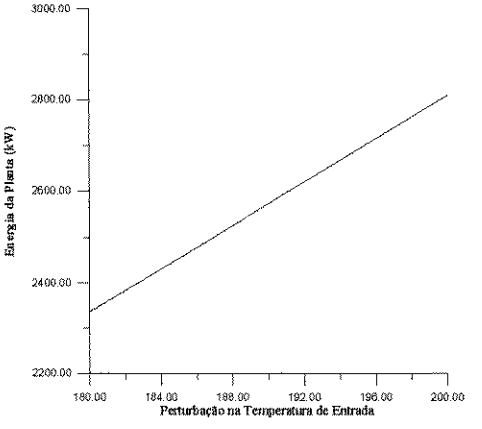


Figura 3.6 - Efeito da mudança da temperatura na corrente de alimentação do reator

Do ponto de vista energético é mostrado na Figura 3.6, o aumento do consumo de energia no processo, decorrente principalmente da elevação da temperatura de entrada na corrente de alimentação do reator, e esta por sua vez irá influenciar diretamente o desempenho de todo o processo. Ainda, pelo fato de uma quantidade adicional de massa ter sido introduzida no processo, requerendo aquecimento até que sejam atingidas as condições estabelecidas no projeto. Com este parâmetro, quando da necessidade de maiores taxas de produção, o operador e/ou projetista deverão adequar, tanto, a rede de

trocadores de calor, através de maiores vazões e ou fluidos refrigerantes em temperaturas adequados, assim como alterando as condições de operação da unidade de reação e de separação.

Por outro lado, quando mudanças na relação ar/etanol ocorrerem, observa-se um decréscimo na demanda energética do processo. Isto se deve ao favorecimento da relação ar/etanol uma vez que o ar utilizado como agente de remoção de calor, propicia uma melhor distribuição do perfil de temperatura no reator, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Resposta das perturbações

Perturbação		UA (kw/ °C)	Energia (kw)
	9	641.3	3.439,3
Ar/Etanol	14	645.4	2.333,4
	25	632,8	3.499,0
	30	637,0	3.066,0
	31	616,7	1.563,3
Temperatura (°C)	175	642,6	2.559,7
	178	645,5	2.335,2
	182	648,8	2.098,5

Do ponto de vista global, o balanço térmico do processo apresenta uma diminuição do perfil em virtude do decréscimo da temperatura de saída do reator, que por sua vez, interfere diretamente na especificação da temperatura de entrada do reator.

Como conseqüência, a demanda de transferência de calor aumenta gradativamente com o aumento da temperatura de alimentação.

Finalmente, são avaliados os efeitos das perturbações nas colunas de separação de acetaldeído e recuperação de etanol não reagido.

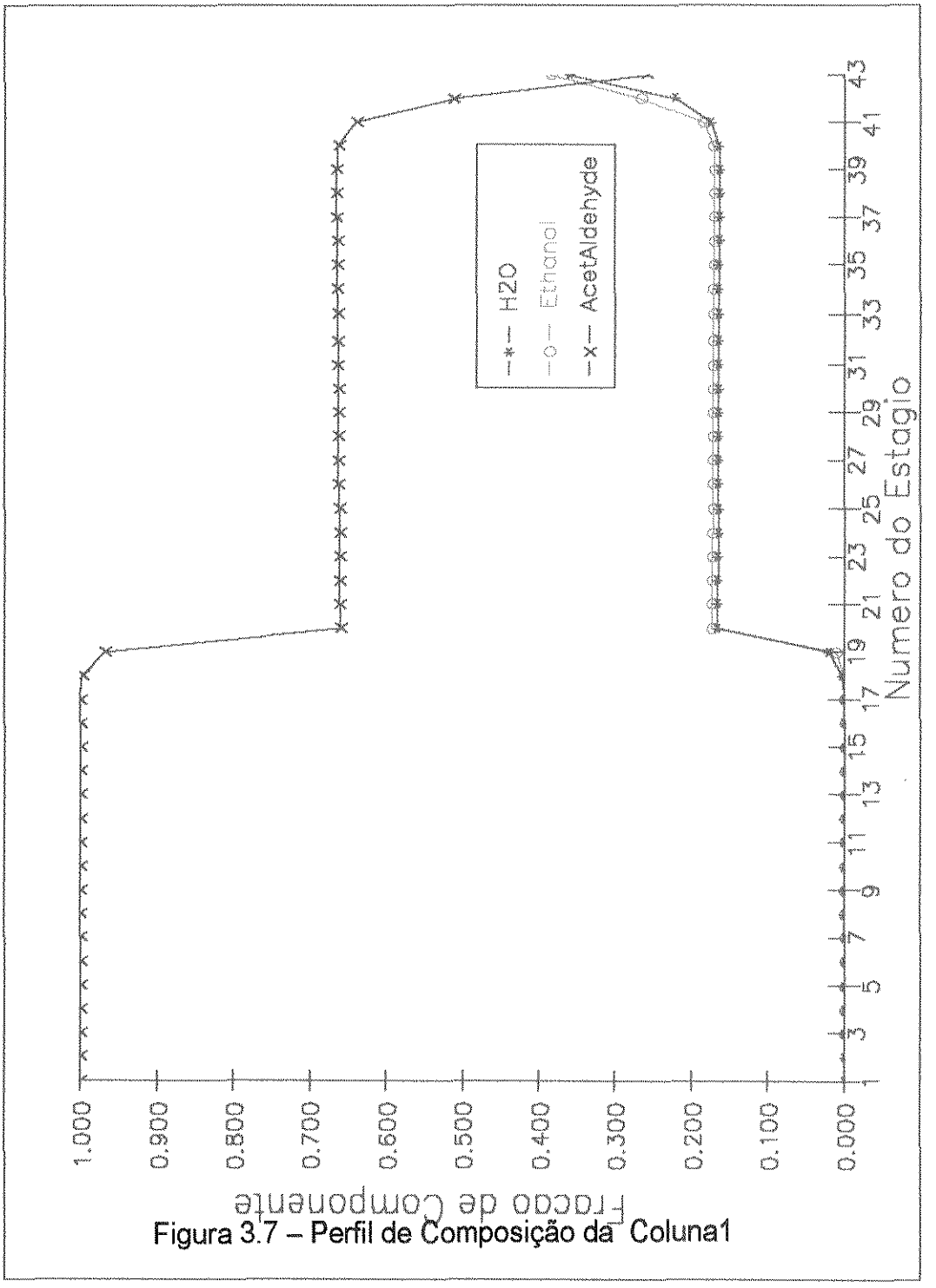


Figura 3.7 – Perfil de Composição da Coluna1

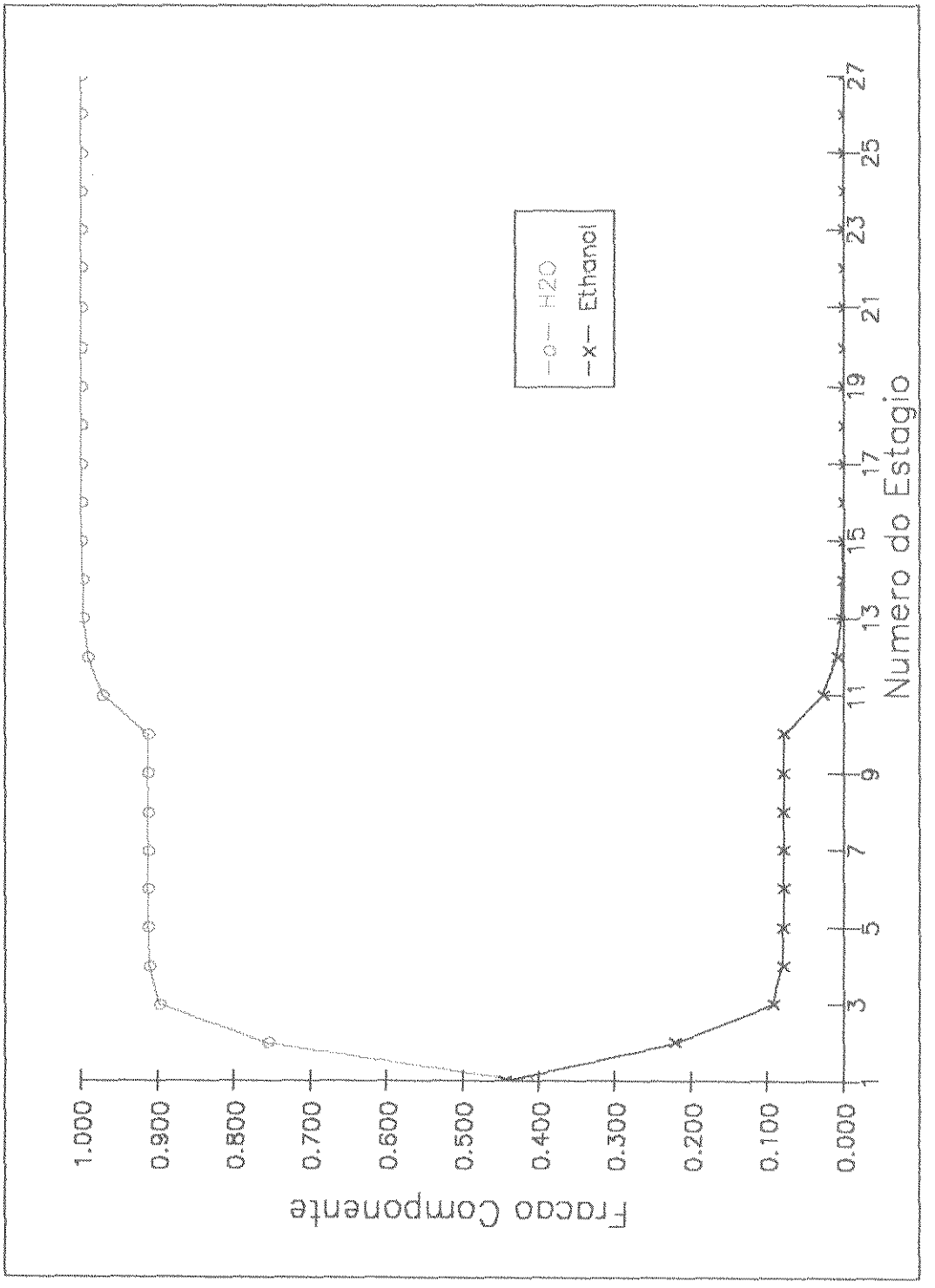


Figura 3.8 - Perfil de Composição na Coluna 2.

A Coluna 1, visa fundamentalmente separar o acetaldeído obtido como produto da reação 1 dos demais componentes da corrente proveniente do reator. Na base tem-se uma corrente rica em água e etanol. O acetaldeído, produto desejado, é recuperado no topo da coluna conforme ilustrado no perfil de composição na Figura 3.7. Observa-se ainda, no prato de alimentação número 19, tendências de separação gradual do acetaldeído-água-etanol nas frações molares correspondentes. A eficiência de separação é garantida em aproximadamente 99.99 % do acetaldeído.

A coluna 2 é responsável pela separação da mistura etanol/água. O etanol purificado é coletado no topo da coluna e a água sai pela base de acordo com a Figura 3.8. Esta corrente alimenta a segunda coluna de destilação, no estágio 10, e tem por objetivo recuperar o etanol remanescente da reação e reciclá-lo ao reator novamente.

Os perfis de composição no topo e na base da coluna de separação de acetaldeído, ilustram a separação de etanol como produto de topo (no ponto de azeotropia) e água como produto de base, conforme é mostrado na Figura 3.8.

3.3.6 CONCLUSÕES

A metodologia de análise de flexibilidade e operação de processos apresentada neste trabalho teve como finalidade mostrar uma sistemática que permita orientar na concepção e análise de processos químicos, mediante técnicas de simulação. Através desta sistemática é possível estabelecer estratégias que levam em consideração aspectos operacionais e econômicos no projeto de plantas visando atingir um melhor desempenho.

Com esta abordagem são possíveis de serem avaliadas as variações explicitas, tais como mudança de composições, vazões de alimentação bem como nos gastos energéticos e a eficiência nos trocadores de calor.

Consideradas todas as possibilidades de interações entre as unidades de processo pode-se estabelecer uma estratégia de controle de forma a permitir uma maior flexibilidade e operação segura sem que mudanças nas condições internas venham a comprometer tanto o produto final quanto a integridade das unidades.

Deve-se ainda ressaltar, que este tipo de análise permite identificar as regiões da planta com maior potencial para as aplicações de procedimentos "Pinch" para a otimização energética e também mássica.

3.4 Processo de produção de acetaldeído com minimização da geração de efluentes

3.4.1 Introdução

Os incentivos para o desenvolvimento de processos com a minimização de efluentes, tem sido alvo de frentes estudos. Isto deve-se não somente aos aspectos ambientais, mas existem também implicações econômicas, pois a estratégia utilizando tratamento tipo "end-of-pipe" (tratamento no final do processo) de efluentes é extremamente cara e demanda muito tempo **(Stefanis et al., 1995).**

A estrutura tradicional de desenvolvimento de processos químicos consiste em uma seqüência de passos onde, não necessariamente, existem estudos das interações entre cada uma unidade do processo, de forma a maximizar sua produtividade, o que implica em uma redução da carga poluidora.

Na verdade, mesmo que sejam avaliadas algumas das interações que ocorrem entre as unidades na fase de desenvolvimento do processo, isto não garante, convenientemente, a redução da carga poluidora do ponto de vista ambiental, econômico e de operabilidade.

Pretende-se portanto mostrar um processo alternativo para obtenção do acetaldeído, minimizando-se a geração da carga poluidora deste processo.

Os processos convencionais via rota petroquímica apresentam algumas restrições quanto as baixas taxas de conversão (menores que 72%) e em rendimento (menores que 95%) **(Maciel Filho e Domingues, 1992).**

A prata é o componente atual empregado nos catalisadores industriais e requer processos de separação eficientes para garantir alta pureza de acetaldeído.

O processo alternativo é baseado na oxidação do etanol pelo ar sobre um catalisador comercial a base de Fe_2-Mo_3 (ferro, molibdênio) em faixas de temperatura entre 180 a 240 °C a pressão de uma atmosfera. Os dados cinéticos experimentais foram obtidos em um reator integral, mediante interpretação do mecanismo de Temkin para a obtenção da expressão da taxa de reação. Um novo reator multitubular é proposto para garantir a alta performance e segurança, levando-se em conta os limites de inflamabilidade do acetaldeído. Esta nova configuração permite um melhor controle de temperatura quando comparado aos reatores convencionais.

3.4.2 Processo Proposto

O processo alternativo proposto usando a minimização de efluentes foi baseado no diagrama de fluxo do processo de produção do acetaldeído conforme mostrado na Figura 3.1. O diagrama do novo processo consiste de um reator multitubular não convencional, alimentado com uma mistura de ar e etanol. O efluente do reator é encaminhado a um resfriador onde os produtos condensáveis, tais como água, acetaldeído e etanol são removidos. A mistura líquida alimenta uma coluna de destilação. Acetaldeído puro é obtido no topo da coluna e água, com fração molar de 0,9854 (a diferença é etanol), como produto de base. A simplicidade do "flowsheet" proposto, apresentado na

Figura 3.7, quando comparado as unidades convencionais deve-se ao projeto do reator.

A oxidação do etanol sobre Fe_2-Mo_3 industrial aparece como uma alternativa potencial para aplicações práticas. Este catalisador mostra uma melhor performance em comparação aos conhecidos, e em termo de conversão, permite atingir a 99 % de conversão de etanol com estabilidade e, consequentemente, melhores rendimentos em acetaldeído **(Maciel Filho e Domingues, 1992).**

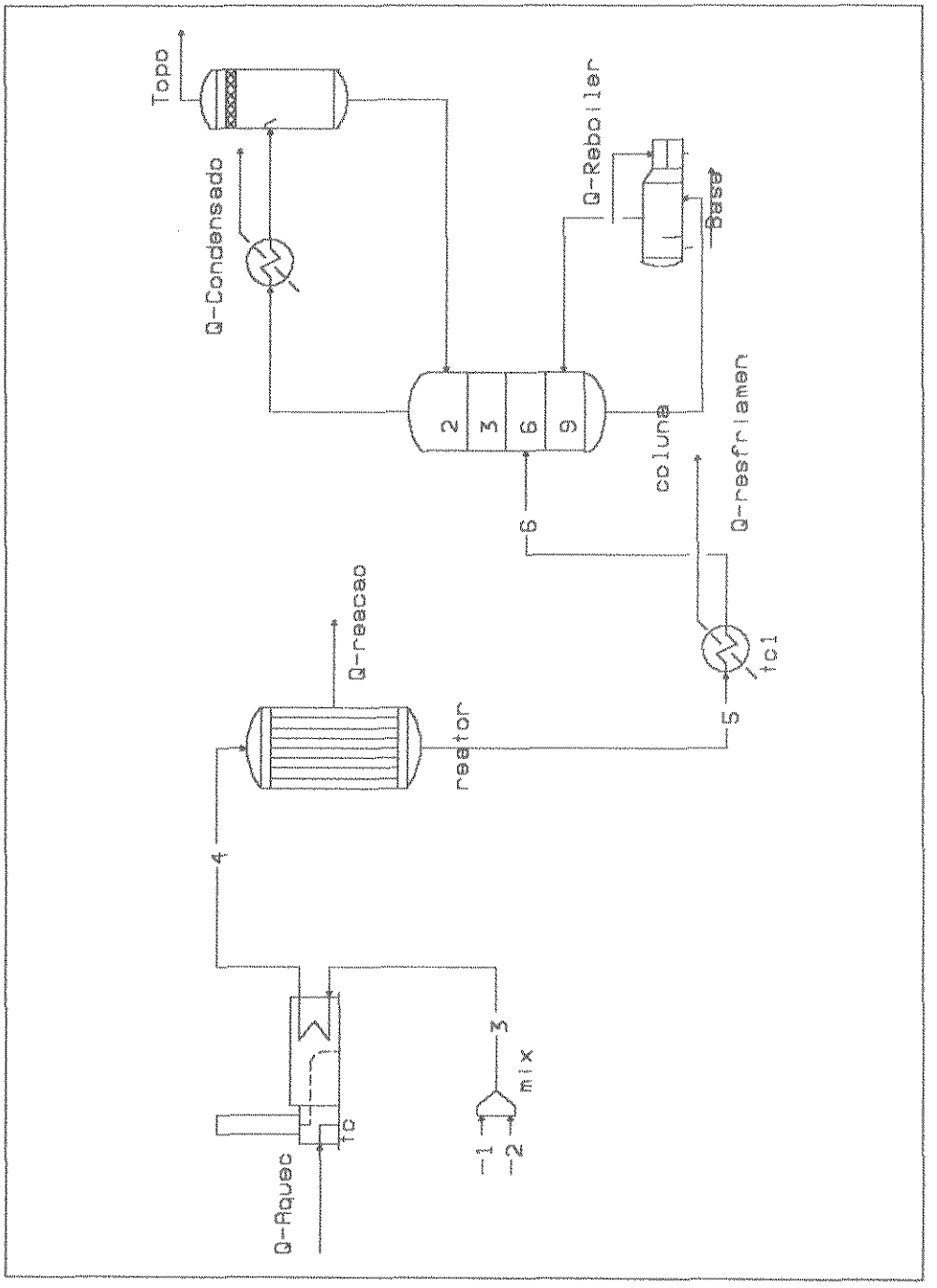


Figura 3.9. Diagrama de Fluxo Proposto para a Produção de Acetaldeído

3.4.3 Reator de Produção de Acetaldeído

O objetivo é encontrar um projeto de um reator industrial capaz de operar com segurança e alta performance, garantindo-se sempre as restrições operacionais do processo. Estas restrições estão essencialmente referenciadas ao controle de temperatura ao longo do reator. Observa-se experimentalmente, que em temperaturas superiores a 243 °C ocorre um decréscimo da seletividade, possibilitando entretanto, altas taxas de conversão. Portanto, o projeto do reator deve exibir um sistema de remoção de calor conveniente. Para garantir altas conversões e uma produção razoável, faz-se necessário um reator multitubular. Através deste reator é possível um melhor manuseio do calor de reação, garantindo-se altas taxas de reação com o decréscimo da concentração do etanol. O reator não convencional é apresentado na Figura 3.10.

A comparação entre o reator alternativo caracterizado pela existência de refrigeração intermediária e um reator típico de leito fixo é mostrada na Tabela 3.2.

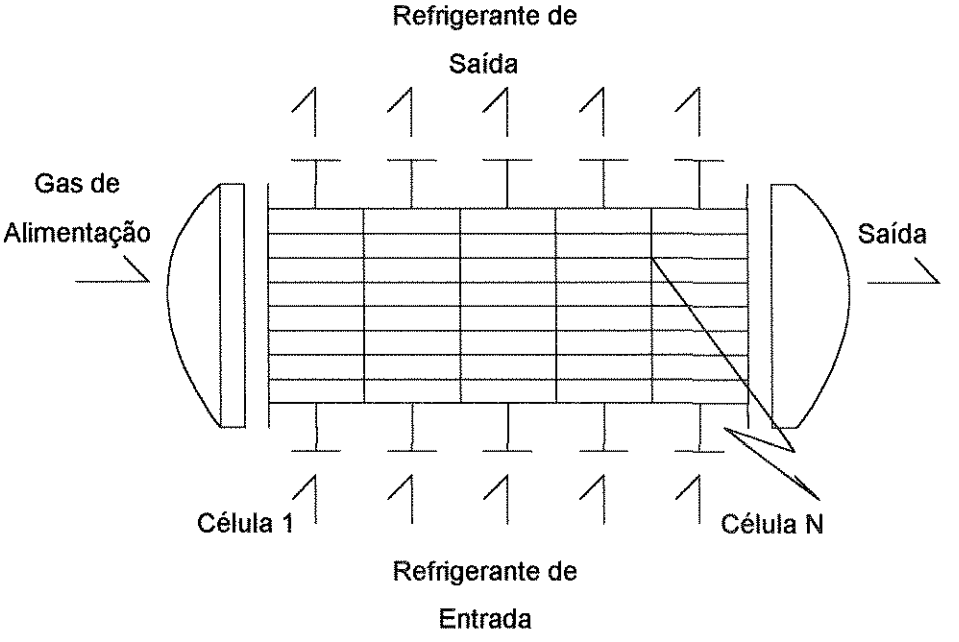


Figura 3.10 – Reator Multitubular

Tabela 3.2. Efeito da refrigeração intermediária na performance do reator.

	Máxima temperatura no reator	**Conversão de Etanol**	**Seletividade de Acetaldeído**	**Gradiente de temperatura nas diversas zonas do reator**
Projeto Alternativo	242°C	98%	100%	11°C
Projeto Convencional	242°C	82%	100%	16 °C
	248°C	98%	< 89%	27 °C

Pode ser notado que melhores desempenhos são obtidos com o projeto alternativo, que permite operações a temperaturas mais baixas, conversões mais altas e seletividade completa em acetaldeído. Tal situação é desejada pois requer um tratamento simplificado no processo de separação do acetaldeído como mostrado a seguir.

3.4.4 Processo de Separação do Acetaldeído

A mistura de acetaldeído, água e etanol com uma pequena quantidade de oxigênio é conduzida à uma coluna de destilação para a obtenção de acetaldeído puro. Esta tarefa apresenta, em parte, facilidade devido a alta performance do reator. Na verdade, através desta sistemática a seletividade é completa e uma conversão muito maior ao processo convencional é obtida, a água, como produto da reação, é removida da mistura e o etanol é reciclado ao processo. Os não condensáveis são facilmente separados em um tambor "flash".

Nestas condições torna-se necessário somente uma única coluna de destilação. O acetaldeído 99% de pureza é obtido como produto de topo, e a mistura etanol e água é removida na base da coluna. Este é um procedimento razoável desde que a alta conversão seja obtida.

Na Tabela 3.3 são apresentadas as condições iniciais, especificações e alguns detalhes de projeto e condições de operação da coluna. As simulações de desempenho da coluna foram realizadas usando-se o simulador comercial Hysim **(Hyprotech, 1995),** com uma interface do modelo do reator proposto de forma a simulá-lo de acordo com a cinética química específica do processo.

Tabela 3.3 - Condições de Operação e Especificações do Processo

Reator		Coluna de Destilação
Fluxo molar de alimentação (Kgmol/h)	99,9105	90,2100
Etanol	49,9552	0,1989
Água	0,0000	49,4624
O_2	49,9552	0,0154
Acetaldeído	0.0000	40,5387
Temperatura de Alimentação (C)	180	50
Especificações	Taxa de refluxo na coluna igual a 1 e fração molar no topo da coluna é de 0.99	
Numero de estágios : 10 Posição do prato de alimentação : estágio 6 Pressão da coluna : 1 atmosfera		
Resultados Obtidos	Fluxo molar no topo de acetaldeído puro no topo da coluna =40,5370 Kgmol/h Fluxo molar de água na base da coluna= 49,6300 Kgmol/hl	

Na Figura 3.11 mostra-se a distribuição de componentes ao longo da coluna de destilação. No topo da coluna observa-se uma quantidade expressiva de acetaldeído. Por outro lado como produto de base encontramos uma proporção elevada de água e menos intensa de etanol. Este produto de base é conduzido a estação de tratamento de efluentes.

Na Tabela 3.4, apresenta-se as especificações de entrada e na Tabela 3.5 as características da corrente de alimentação, produto de topo e produto de base da coluna de destilação

Tabela 3.4 – Condições de entrada da coluna de destilação

	Entrada
Número de Estágios	10
Pressão no estágio 1	1 atm
Pressão no estágio 10	1 atm
Temperatura no estágio 1	25 oC
Temperatura no estágio 10	50 oC
Posição de Alimentação – estágio	6
Especificações	
1. Fração molar de Acetaldeído	0,99
2. Refluxo no estágio 1	1

Tabela 3.5 – Característica das correntes da coluna de destilação

	Corrente de Alimentação	Corrente de Topo	Corrente da Base
Temperatura, C	50	22,96	99,02
Pressão, atm	1,6	1	1
Fluxo Molar, kgmol/h	90,21		
Entalpia, kw	-577		
Acetaldeído, kgmol/h	40,5380	40,5370	0,0000
Etanol, kgmol/h	0,1989	0,0310	0,1680
Água, kgmol/h	49,4624	0,2360	49,2260
Oxigênio, kgmol/h	0,0154	0,0150	0,0000
Nitrogênio, kgmol/h	0,0000	0,000	0,0000

Na Tabela 3.5 são mostrados as condições de entrada da coluna de destilação e os produtos de topo e base da coluna. Observa-se uma quantidade de 40 kgmol/h no topo de acetaldeído, valor este correspondente a 99 % de pureza, e na base praticamente 100 % de água, justificando desta forma a estratégia de obtenção de acetaldeído em uma coluna de destilação, desde que sejam obtidas altas conversões no reator.

3.4.5 Conclusões

Mostrou-se neste capítulo um processo alternativo para obtenção de acetaldeído, conforme apresentado na Figura 3.11, baseado na oxidação de etanol sobre catalisador industrial a base de Fe_2-Mo_3. Os resultados baseados em testes experimentais, bem como as simulações computacionais mostram à viabilidade do processo. O catalisador Fe_2-Mo_3 mostrou melhor desempenho que os melhores catalisadores conhecidos, em termos de alta conversão, estabilidade e no rendimento total em acetaldeído. Como a reação é muito exotérmica, o bom controle da temperatura é essencial para garantir segurança na operação e melhor desempenho da reação, sendo necessário

um projeto alternativo do reator e uma definição de política operacional adequado para conduzir o processo de forma conveniente.

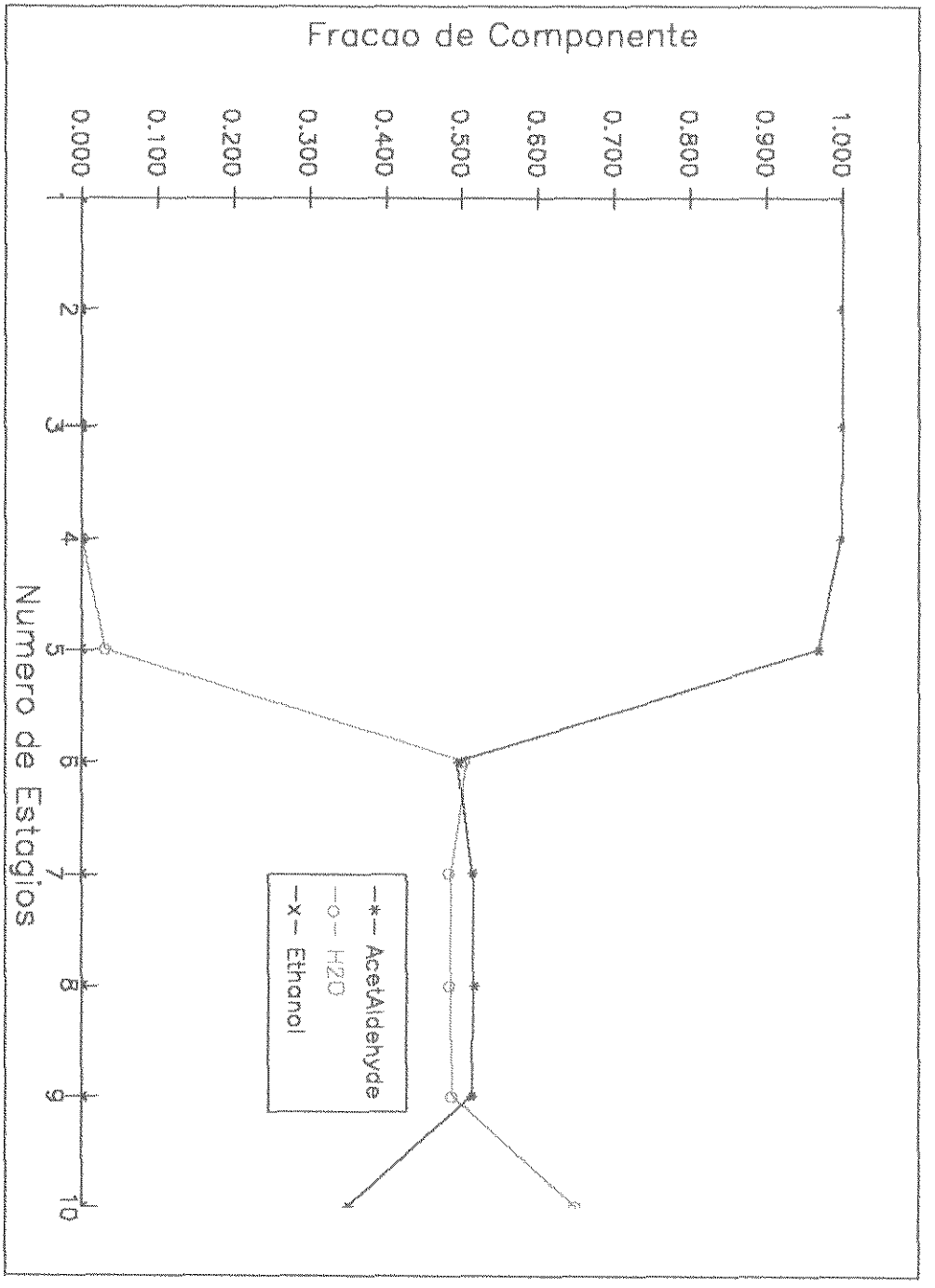


Figura 3.11 – Distribuição de componentes ao longo da coluna de destilação

O procedimento de separação proposto faz uso de somente de uma coluna de destilação cujo produto de topo é o acetaldeído puro, e na base encontra-se praticamente água a uma pureza de 98,54%. Portanto, mostra-se a possibilidade de concepção de processos com baixas quantidades de efluentes, o que por si só reduz em valor significativo o impacto no tratamento dos efluentes. Outro aspecto importante está relacionado na eliminação da segunda coluna de destilação para a separação do etanol remanescente.

Os resultados apresentados neste capítulo são referentes a um caso de estudo, porém o procedimento geral de simulação e principalmente a forma de abordar um processo a nível do estágio inicial do projeto conceitual é genérico. De fato é mostrado a importância de propor projeto alternativo para o reator, procurando reduzir ao máximo a geração de subprodutos. Esta prática permite simplificações substanciais na etapa de separação e uma redução significativa no impacto ambiental.

Para o processo ser economicamente competitivo pelo maior tempo possível, a redução nos custos operacionais é um requisito importante. Para tanto a análise energética e o desenvolvimento de procedimentos que permitam diminuir o consumo de energia devem ser usados como ferramentas na definição das condições operacionais e projeto da planta química. Este aspecto será considerado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DE PROCESSOS

4.1 Introdução

A otimização energética de processos vem crescendo, gradativamente, nas últimas décadas. Este crescimento deve-se, principalmente, a necessidade da utilização adequada da energia. Desde então, muita atenção tem sido dada, principalmente na recuperação de utilidades de plantas já existentes, bem como no projeto de novas plantas, de forma que operem perfeitamente integradas, tanto do ponto de vista energético, como de massa (este último ainda em estágio de desenvolvimento quando comparado com a otimização energética).

Normalmente, os vários equipamentos dos processos tais como; reatores, separadores e trocadores de calor são arranjados de maneira a proporcionar a formação de produtos químicos específicos, sendo conectados entre si por correntes térmicas e massicas **(Tjoe e Linnhoff, 1986)**.

Enquanto os fluxos de massa seguem restrições impostas pela disposição física dos equipamentos, a qual é essencialmente determinada pelo seqüênciamento das operações unitárias, necessárias para a obtenção dos produtos desejados, os fluxos de energia podem ser manuseados com um grau de flexibilidade muito maior, com possibilidades de reciclos e utilização da energia gerada pelos equipamentos de maneira não seqüencial **(Stinghen, 1992)**. Isto sugere a possibilidade de utilização de sistemas integrados energeticamente, visando torná-los economicamente mais eficazes, aproveitando-se a energia disponível nas próprias correntes do processo.

Dentro deste contexto, é de fundamental importância o estudo da síntese de redes de trocadores de calor, haja visto que os trocadores de calor são, na maioria dos casos, os equipamentos que concentram as maiores quantidades de energia nos processos.

Várias técnicas têm sido propostas para otimizar redes de trocadores. Em especial, a busca da rede ótima não é um problema regular de otimização porque a representação matemática da estrutura da rede é um tarefa muito difícil (**Kumar,1981).** Normalmente, as simplificações dos modelos e as limitações da solução matemática dos algoritmos, quando na presença de mínimos locais, desestimula o uso dessas técnicas puramente determinísticas.

Muitos estudos têm sido feitos na associação de correntes quentes e correntes frias através de técnicas de cunho combinatório visando a integração das mesmas como forma de recuperação energética. Entretanto, quando estendidos a processos complexos, cujo número de correntes geralmente exceda a 10, esta tarefa torna-se difícil.

Como os processos industriais típicos contém entre 30 a 80 correntes que necessitam de aquecimento e resfriamento, a tarefa de otimizar sem preceitos bem estabelecidos não é possível. Além disso, a definição de certas temperaturas "alvo" deve ser respeitada, devido a requisitos da própria configuração do processo e, portanto, a correta integração destas correntes e essencial para a economia global do mesmo. Finalmente, pode-se mostrar restrições de ordem prática que impeçam ou obriguem a troca térmica entre duas correntes, tais como as limitações na queda de pressão, o custo de bombeamento e a intermitência do mesmo.

Neste Capítulo são apresentados os conceitos essenciais para a integração energética de processos com vistas à aplicação para o caso do processo de produção de acetaldeído. Uma breve aplicação industrial, de um processo já existente relacionado com a produção de óleo de soja (Ceval Agro Industrial) é apresentada para validar os procedimentos adotados.

4.2 Estado da Arte da Síntese e Integração Energética de Processos

De acordo com Linnhoff **(Linnhoff, 1983)**, a síntese do processo pode ser representada mediante camadas conforme Figura 4.1. Assim, cada nível ou camada deverá ser tratado como um subproblema de otimização.

Dentro deste contexto, o problema da síntese da rede de trocadores de calor é visualizado como uma camada intermediária entre o processo em si e o sistema de utilidades. Devido as interações entre a rede de trocadores de calor e os demais, é importante avaliar o fato de que alguns parâmetros das correntes são rígidos enquanto outros são mais brandos. Além disto, existirão aspectos qualitativos quanto a operabilidade, flexibilidade, segurança e controlabilidade.

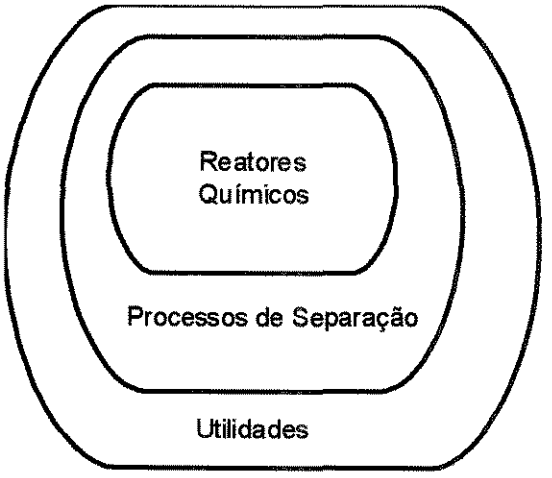


Figura 4.1 - Diagrama cebola de síntese de processos

Dentre as estratégias empregadas para a síntese de redes de trocadores de calor encontra-se a programação dinâmica que se constitui em tentativas na integração energética de processos, entretanto, nem sempre bem sucedidas.

Dentre os trabalhos de integração energética um dos pioneiros é o de Hohmann **(Hohmann, 1971)**, na década de 1970, que apresentou sua metodologia baseada nos conceitos termodinâmicos. Entretanto, o pouco interesse que fora dado a esta sistemática deve-se, em parte, ao fato de pouco embasamento matemático à síntese de trocadores de calor e pelas poucas publicações feitas.

4.3 Síntese de Trocadores de Calor

A área de síntese de trocadores de calor (HENS) foi revisada previamente várias vezes como uma parte da síntese global de processos. **Hendry et al. (1973)** apresentaram o problema da HENS como um subproblema homogêneo da síntese de processos, onde a principal dificuldade envolvida é a associação combinatorial de correntes e o problema de sequenciamento. **Siirola (1974)** classificou os métodos apresentados até então e propôs novas regras de sondagem ("branching") para reduzir o tamanho do problema. Ele foi também um dos primeiros a perceber que os métodos deveriam relaxar a obrigatoriedade das utilidades. De acordo com o diagrama "onion" existe uma hierarquia , onde o manuseio na última subcamada deve ser relacionado com as utilidades. **Rathore & Powers (1975)** e **Nishida et al. (1977),** compararam seus próprios métodos com trabalhos anteriores em uma revisão tabular, e **Hlavacek(1975, 1978)** revisou a área como parte da atividade da síntese global de processos, incluindo a simulação e síntese de processos em regime permanente e em processos dinâmicos.

Uma revisão completa na área de HENS foi apresentado por **Nishida et al. (1981),** onde HENS é uma das várias áreas da síntese de processos. Desde então, **Hohmann(1984)** apresentou HENS como um problema seqüencial e revisou as últimas descobertas fazendo uso de métodos termodinâmicos. **Westerberg & Grossmann (1985)** deram uma ótima introdução à síntese global de processos com ênfase na rede de trocadores de calor e na aplicação de métodos matemáticos. **Grossmann (I985a)** revisou a

aplicação da Programação Linear Inteira Mista (MILP) em várias situações de síntese de processos, incluindo HENS e sistemas de refrigeração.

De início, a redução do consumo energético foi o objetivo da pesquisa e dos métodos disponíveis. Isto resultou na descoberta de importantes e fundamentais conceitos, como o da "recuperação energética pinch "como um gargalo (ponto de estrangulamento) para a redução do consumo energético.

Os últimos métodos colocavam ênfase no custo total da energia e dos equipamentos. Os aspectos de flexibilidade e operabilidade eram remetidos à etapa de projeto ao invés de serem atacados simultaneamente. Embora os projetos de "retrofit" (rearranjo de um processo já existente do ponto de vista da eficiência energética e econômica) sejam mais difíceis de ser encontrados em períodos em que o preço da energia é baixo, (tal como em 1976), métodos agora são disponíveis para novos projetos, que encontram o correto compromisso entre investimentos e custos operacionais para qualquer cenário de preços.

Quando tentava-se resolver o problema da HENS sistematicamente, iniciava-se transformado-o em um modelo matemático, resolvido através de métodos numéricos. A complexidade dos problemas industriais mencionados envolvendo HENS, fazem com que várias simplificações necessárias sejam feitas para tornar esses modelos matemáticos manejáveis. Primeiramente, poder-se-ia questionar a utilidade industrial desses modelos simplificados. Em seguida, mesmo com a aceitação desses modelos, se o tamanho do problema a ser resolvido, devido à inerente natureza combinatorial, fosse menor do que 10 correntes, o que, por si só, seria uma severa limitação para aplicações industriais, poder-se-ia levantar outro ponto de questionamento.

O estudos na área da integração de processos tem sido direcionados em três diferentes pontos os quais são:

1. Os métodos de cunho matemático ;
2. A utilização de conceitos da primeira e segunda lei da termodinâmica;

3. Os métodos empíricos de projetar os processos baseado nos conhecimentos adquiridos sobre os mesmos.

Portanto, para que o sucesso da otimização seja garantido seria conveniente tirar vantagens em todos estes três pontos como forma de obter soluções para problemas industriais.

As HENS representam o mais promissor campo da síntese de processos, quando partem para a aplicação de métodos sistemáticos. Os aumentos dos preços da energia durante os anos 70 e início dos anos 80 foram a grande impulsão para o desenvolvimento de novas metodologias para a recuperação energética a preços competitivos. Quando as metodologias começaram a se desenvolver, a ênfase mudou das estruturas que procuravam o ótimo energético (o consumo mínimo de utilidades de processo), para estruturas interessadas no custo ótimo das redes. Os mais modernos métodos podem obter o apropriado compromisso entre os custos de investimento e os custos de operação para qualquer cenário de preços (incluindo fatores regionais tais como a temperatura da água de refrigeração, etc), independente do projeto considerado. Entretanto, nem todos os problemas estão resolvidos e importantes trabalhos continuam sendo desenvolvidas em todas as áreas das HENS, as quais são: o estabelecimento de metas, a síntese e a otimização **(Gundersen & Naess, 1988).**

Uma possível abordagem do problema é feita através da utilização dos conceitos da ***Pinch Tecnology***, técnica esta baseada em preceitos termodinâmicos e heurísticos. O termo "Pinch Tecnology" foi proposto originalmente por Linnhoff e Vredeveld **(Linnhoff, 1984)** baseado nos trabalhos de Hohmann **(Hohmann, 1971).** Hohmann foi o primeiro pesquisador a demonstrar a possibilidade de estabelecer redes com um número mínimo de trocadores de calor (e conseqüente, mínima área de transferência) com "projeto" de mínimo consumo de energia

A seguir será apresentado, em síntese, alguns dos métodos utilizados para a busca de redes ótimas.

4.3.1 Formulação mediante preceitos matemáticos

O problema de transferir energia de correntes de processo quentes para correntes frias teve como um de seus primeiros estudos, o trabalho de **Kesler & Parker (1969)** que dividiram cada corrente em pequenas "células" de transferência de calor de igual tamanho. Transformaram, assim, a associação entre correntes quentes e frias em um problema de programação linear. Esta abordagem foi melhorada por **Kobayashi et al. (1971)** que usaram diagramas de conteúdo térmico de forma a permitir a ocorrência de divisões de correntes ("splits") e associações cíclicas ("matches") . **Nishida et al.(1971)** introduziram regras para a associação de correntes, visando a minimização da área total da rede de equipamentos térmicos, e **Cerda et al. (1977),** permitiram o acoplamento de restrições e utilidades múltiplas.

Outra tentativa para resolver o problema das associações, por métodos simultâneos mediante programação separável, é mencionado no trabalho de **Hwa (1965).**

4.3.2 Decomposição ou procura em profundidade ("Tree Search")

Vários métodos foram publicados através da decomposição ou busca em profundidade. **Lee et al. (1970)** introduziram um método "branch " e "bound", mas os problemas combinatórios eram ainda severos. **Siirola (1974)** introduziu novas regras para procura ("branching"). **Pho & Lapidus (1973)** usaram enumeração parcial e sua "matriz de síntese" foi usada por **Kelahan & Gaddy (1977)** que fizeram uso de procura randômica adaptativa. A desvantagem dessa matriz é a exclusão de estruturas cíclicas e "split" de correntes. **Greenkorn et al. (1978)** relaxaram esta restrição e introduziram uma função de disponibilidade térmica (um conceito precursor da "grande curva composta" que será mencionada adiante) para assegurar boas soluções iniciais. **Rathore & Powers (1975)** usaram procura em profundidade avançada

(sondagem) para evitar a geração e avaliação de soluções infactíveis. **Grossmann & Sargent (1978a)** combinaram enumeração implícita com estimativas heurísticas para resolver problemas de configuração com possibilidade de restrições nos "matches". Finalmente, **Menzies & Johnson (1972)** usaram "branch and bound" para a síntese de redes ótimas de recuperação energética.

4.3.3 Métodos heurísticos e abordagem termodinâmica

A abordagem heurística foi introduzida por **Masso & Rudd (1969)** que ponderaram um conjunto de regras de acordo com um aprendizado adaptativo durante o projeto. **Ponton & Donaldson (1974)** sugeriram associar a corrente quente com a mais alta temperatura de entrada (temperatura forte) com a corrente fria de mais elevada temperatura de saída (temperatura alvo), uma abordagem que foi seguida, posteriormente, por inúmeros pesquisadores. **Wells & Hodgkinson (1977)** apresentaram uma extensa lista de regras heurísticas para considerações gerais de síntese de processos, metas e associação de correntes.

A tabela de factibilidade de Hohmann (**Hohmann,1971)** foi a primeira tentativa rigorosa de se estabelecer a meta de mínimo consumo de utilidades, antes do projeto. A conhecida regra (N-1) dá uma meta próxima para o número mínimo de trocadores de calor para uma rede (onde N representa o número de correntes existentes em um dado processo), muito embora **Linhoff et al. (1979),** posteriormente, apontaram que existiriam casos onde essa meta não poderia ser alcançada. Hohmann **(1971)** realmente discutiu em seu trabalho, o efeito de ""loops"" e "subgrafos". A meta para a mínima área de transferência de calor foi também estudada em um diagrama de temperatura versus carga térmica, pelo conceito de contenção de temperaturas, que dava uma orientação para a separação das correntes ("spliting"), para atingir uma meta especificada. Se informações sobre custos são disponíveis, é possível determinar as

quantidades ótimas de utilidades e os correspondentes valores para a menor diferença de temperatura, antes do projeto.

Uma parte muito importante do trabalho de Hohmann é o espaço de soluções factíveis de redes, demonstrado pelo diagrama área de troca versus energia gasta no processo mostrado na Figura 4.2.

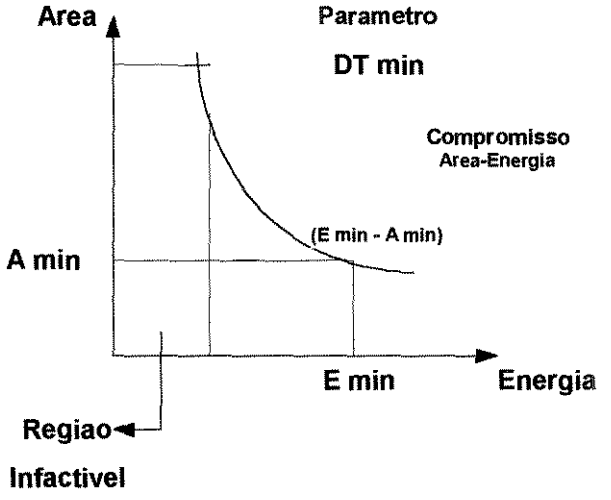


FIGURA 4.2 – ESPAÇO DE REDES FACTÍVEIS

A curva conectando as metas, área mínima de transferência de calor, denotada por A_{min}, e a energia mínima do processo, E_{min}, para os vários valores de ΔT_{min}, divide o espaço em soluções factíveis e infactíveis. **Hohmann (1971)** apontou que esta linha, de fato, define um número máximo efetivo de unidades necessárias a se alcançar a minimização da área da rede. O mesmo diagrama foi também usado para se discutir a situação limite. Quando se reduz o valor da área, aumenta o valor da energia (compromisso área-energia). Para alguns sistemas de correntes existe um valor limite de gradientes de temperatura, ΔT_{min}, onde o consumo de energia permanece constante enquanto a curva vai se tornando vertical, como indicado na Figura 4.2. Seguindo a linha vertical, ocorre um aumento da área de troca térmica necessária e uma redução no número de unidades de troca térmica (compromisso área - número de unidades). De acordo com **Gundersen & Naess (1988)** sabe-se, hoje, que este compromisso é mais complexo, uma vez que a redução nos gradientes de

temperatura tem o indesejável efeito colateral de aumentar o número de unidades de troca de calor.

Em seu procedimento, Hohmann (1971) apontou que as redes com mais unidades do que o número mínimo de trocadores incluem ""loops"" de cargas térmicas representando graus de liberdade que deveriam ser usados para a minimização da área. Nesta otimização, deve-se manter a possibilidade de quebra desses ""loops"", cada "loop" reduz o número de unidades em um, e assim, uma redução de etapas no custo global. Finalmente, fatores de sensibilidade foram calculados e usados para substituir a simulação rigorosa das condições de operabilidade. A aditividade de mudanças simultâneas nas taxas de escoamento das correntes, e em suas temperaturas de entrada, foram também discutidas

4.3.4 A Recuperação de energia através do método "PINCH"

Estudos de recuperação térmica mediante a tecnologia "pinch" como forma de remoção de gargalos de processo visando economia de energia tem recebido esforço crescente, nos meios acadêmicos e industriais, para o desenvolvimento de uma metodologia de aplicação desses conceitos, tanto em processos novos como nos já existentes. **Umeda et al. (1979)** representaram duas linhas compostas no diagrama de temperatura versus energia disponível, de tal modo que as curvas se tocavam em um ponto. Este ponto, denominado "pinch point ", forma um gargalo que evita posterior aproveitamento térmico e, portanto, economia de energia. **Huang & Elshout (1976)** apresentaram idéias bastante similares.

A compreensão fundamental da recuperação energética mediante utilização do ponto "pinch", incluindo os efeitos de decomposição de correntes, veio com o trabalho de **Linnhoff et al.(1979).** Linnhoff e colaboradores **(Linnhoff et al.,1979),** posteriormente, relacionaram o consumo em excesso de utilidades com a transferência de energia através do ponto "pinch", causando consumo das utilidades quente e fria acima do mínimo. Portanto, o

estabelecimento de conceitos apropriados para a correta integração de turbinas, bombas de calor e colunas de destilação dentro de processos globais.

Desde então, Linnhoff, aplicando primeiramente na Imperial Chemical Industry (ICI) e posteriormente na UMIST (University of Manchester Institute of Science and Techology), tem desenvolvido o conceito do "pinch point", dentro de uma metodologia conhecida como "Tecnologia Pinch", endereçada aos vários aspectos da síntese de processos.

A análise da integração energética de processos começa pelo cálculo das quantidades mínimas de aquecimento e resfriamento, requeridas por um dado processo, para atender sua rede de equipamentos térmicos. Esses cálculos podem ser realizados, a priori, sem qualquer especificação dos equipamentos da rede. De modo similar, pode ser estimado o número mínimo de equipamentos térmicos para o processo, atendendo aqueles mínimos requisitos energéticos. Estas informações proporcionam uma forma de incentivo ao desenvolvimento de projetos alternativos, uma vez que apontam no sentido de que o processo real é ainda passível de melhorias.

4.3.4.1 TECNOLOGIA "PINCH "

4.3.4.1.1 Balanços Energéticos

As redes de trocadores de calor são compostas por correntes quentes, denominadas "hot streams" e correntes frias, denominadas "cold streams". Por definição, uma corrente quente precisa ser resfriada e, consequentemente, possui energia disponível. Da mesma forma, correntes frias precisam ser aquecidas e necessitam, desta forma, de energia. Determinadas as cargas térmicas disponíveis entre as correntes quentes e frias, a diferença entre estes valores é a quantidade de calor que deverá ser fornecida ou removida do sistema para satisfazer o princípio da conservação da energia imposta pela 1° Lei da Termodinâmica.

A quantidade calorífica de cada corrente pode ser expressa pela seguinte equação 4.1.

$$Q_i = \sum_{i=1}^{N} F_i Cp_i \Delta T_i \qquad (4.1)$$

onde F_i denota o fluxo mássico da corrente i e sua respectiva capacidade calorífica, Cp_i. O número de correntes que compõem a rede é representada por N.

O aplicação da 1° Lei da Termodinâmica não considera o fato da energia poder ser transferida de uma corrente quente para uma corrente fria, apenas se a temperatura da corrente quente exceder a da corrente fria. Consequentemente, para obter-se uma estimativa das cargas de aquecimento e resfriamento condizentes com a realidade física (2° Lei da Termodinâmica), deve existir uma diferença de temperatura positiva ("driving force") entre ambas as correntes.

Uma forma muito simples de incorporar estas considerações foi apresentada , originalmente, por Hohmann et alli **(Hohmann,1971)**. Se a mínima "driving force" escolhida for, por exemplo, 10 °C, então pode-se estabelecer duas escalas de temperaturas com uma defasagem de 10 °C entre as escalas propostas para as correntes quentes e as correntes frias, conforme apresentado na Figura 4.3. As variações de temperatura das correntes quentes e frias são representadas pelas setas descendentes e ascendentes, respectivamente, formando intervalos de temperatura, onde é garantida a possibilidade de transferência térmica. A criação destes intervalos acarreta na decomposição do problema em sub-redes as quais possibilitam avaliar o comportamento do fluxo térmico na rede. A equação 4.2 é utilizada para quantificar a variação do fluxo térmico ao longo das sub-redes e o resultado final obtido é o mesmo que o proporcionado pela análise da 1° Lei da Termodinâmica.

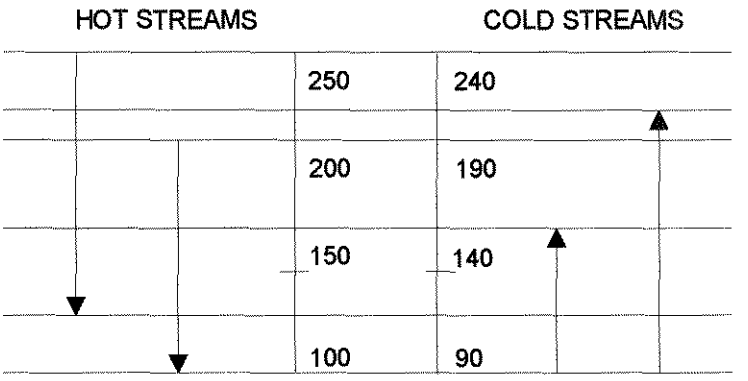


Figura 4.3 - Intervalos de Temperatura

$$Q_i = \left[\sum_{i=1}^{N} (FCp)_{hot,i} - \sum_{i=1}^{N} (FCp)_{cold,i} \right] \Delta T_i \qquad (4.2)$$

Obviamente, se a temperatura de mínima "driving force" for alterada, então a escala de temperaturas deverá ser substituída. Consequentemente, a carga energética em cada intervalo também será alterada, bem como as cargas mínimas de aquecimento e resfriamento.

4.3.4.1.2 "Projeto Alvos " e o Ponto " Pinch"

Na otimização da rede de trocadores de calor é necessário estabelecer qual a mínima quantidade de energia a ser fornecida e retirada. Estas quantidades térmicas ótimas são denominadas de alvos de projeto (**Linnhoff e Polley, 1988).** Estes são avaliados antes do projeto da rede e são baseados no fluxo de dados do processo. Os alvos de projeto são comumente denominados utilidades quentes, "hot utilities" e utilidades frias, "cold utilities". A diferença entre as utilidades quentes e frias ainda corresponde a energia calculada com base na 1° Lei da Termodinâmica, mas estas cargas são fixadas de tal forma que satisfazem também a mínima diferença de temperatura estabelecida na 2° Lei da Termodinâmica.

A decomposição do problema e a determinação das utilidades estabelecem o intervalo (sub-rede) e a temperatura (geralmente a média entre

a as correntes quentes e frias do intervalo) em que não há transferência de calor para os intervalos próximos. Este valor de temperatura que proporciona a decomposição do problema em duas regiões distintas do projeto é denominado de ponto "Pinch". Acima do "pinch" deve-se evitar a inserção de utilidades frias, assim como abaixo do "pinch" não é conveniente colocar utilidades quentes, porque, em ambos os casos, os gradientes térmicos são elevados. Também não é conveniente transferir calor através do "pinch", pois fatalmente as cargas das utilidades não serão as mínimas para a rede.

De uma maneira geral, é possível estabelecer as seguintes regras heurísticas denominadas "regras áureas da tecnologia "Pinch" que garantem a otimização do consumo energético

1. *não transferir calor através do "pinch"*
2. *aquecer apenas acima do "pinch"*
3. *resfriar apenas abaixo do "pinch"*

4.3.4.1.3 Diagramas Temperatura e Entalpia

As correntes quentes e frias de um processo podem ser representadas em um gráfico cujas coordenadas são a temperatura e a entalpia do processo. Iniciando pelas correntes individuais é possível construir uma curva de composição, para todas as correntes quentes e outra para todas as correntes frias denominada de curva composta do processo. Na curva composta do processo existe um ponto de mínimo onde as correntes quentes e frias aproximam-se e que caracteriza a menor diferença de temperatura do processo. O ponto onde é verificado a menor diferença de temperatura é o denominado de ponto "pinch" da rede (fluxos de calor constantes e diferença de entalpia nula).

Na análise da curva composta apresentado Figura 4.4, a diferença entre a curva das correntes quentes e a das correntes frias, acima do "pinch",

representa a mínima quantidade de energia externa requerida e abaixo do "pinch", a mínima quantidade de resfriamento da rede ("projeto alvos")

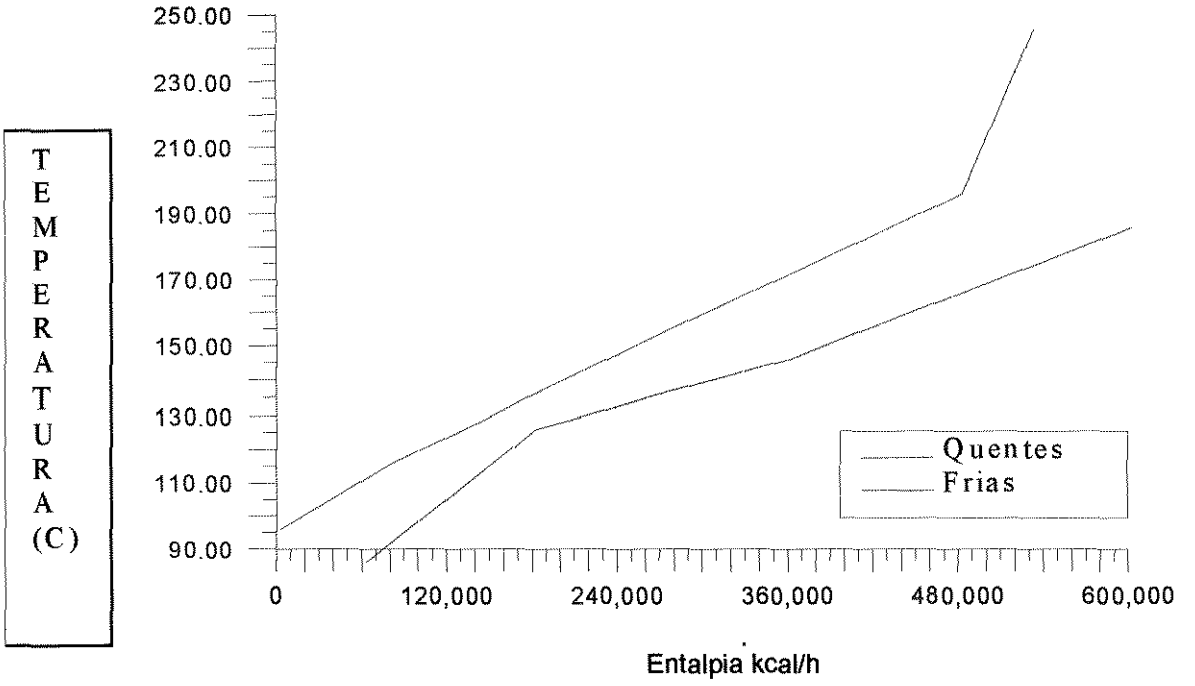


Figura 4.4 –Curva Composta de um Processo

Outro diagrama importante é a denominada grande curva composta apresentada na Figura 4.5 . Este estabelece com bastante nitidez a divisão do problema em dois intervalos termodinâmicos distintos, as regiões de fornecimento e demanda de energia.

A grande curva composta é, particularmente, utilizada para avaliar o perfil de calor no estudo da integração energética, a fim de obter as estruturas otimizadas mediante a inserção de novos trocadores, e na redistribuição das correntes.

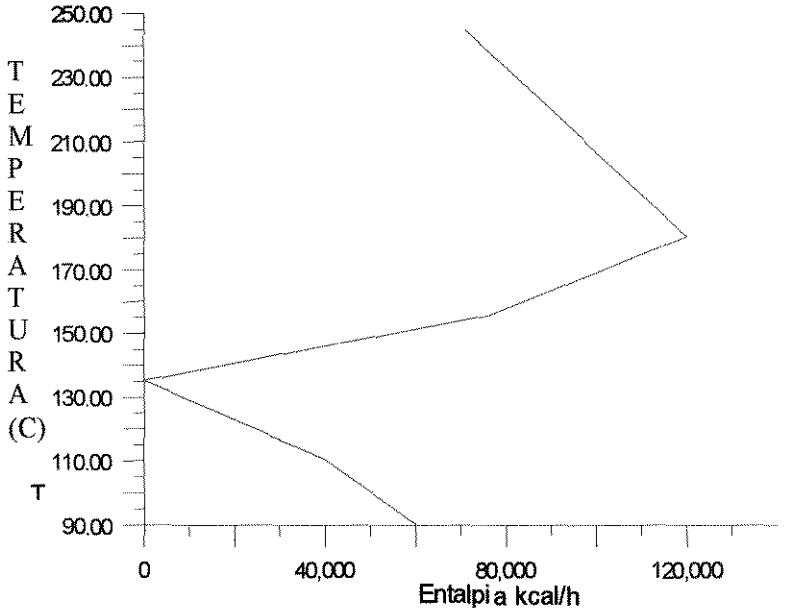


Figura 4.5 – Grande Curva Composta de um Processo Típico

Observa-se uma possibilidade de integração entre as correntes do processo e as utilidades quentes e frias

4.3.4.1.4 Número Mínimo de Trocadores

Para a determinação do número mínimo de trocadores de calor a Figura 4.6 **(Douglas, 1988,** processo de hidroalquilação**)** será considerada.

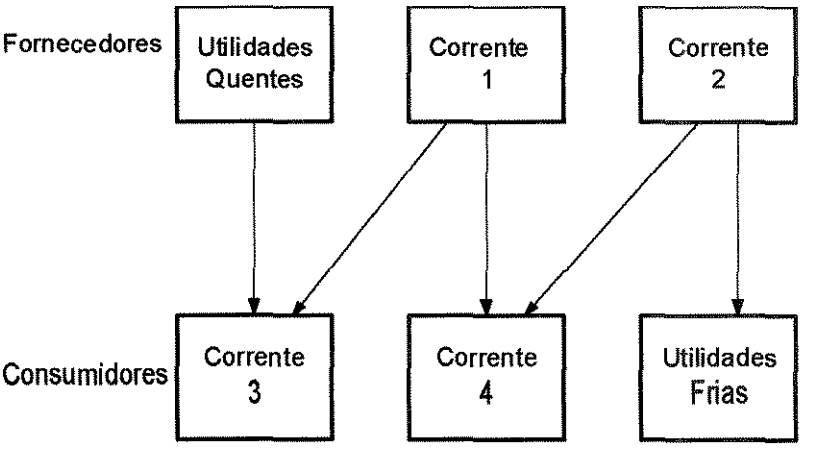


Figura 4.6 - Número Mínimo de Trocadores

Observa-se uma possibilidade de integração entre as correntes do processo e as utilidades quentes e frias.

Se forem ignorados os valores mínimos das temperaturas para troca térmica, o número de caminhos é igual ao número mínimo de trocadores necessários à rede. Portanto, o número mínimo de trocadores necessários é 5. Pode-se generalizar este resultado expressando o número de trocadores de calor necessário para uma determinada rede como sendo:

Número de Trocadores = número de correntes + utilidades (4.3)

No entanto, a equação (4.3) nem sempre expressa o número real de trocadores necessários. Uma nova configuração possível é apresentada na Figura 4.7.

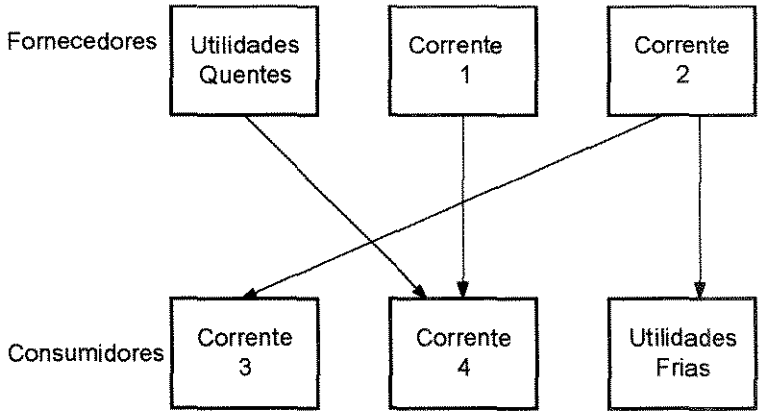


Figura 4.7 - Problemas Independentes

Neste caso, são necessários apenas 4 trocadores. Isto ocorre porque há duas redes distintas, ou seja, dois problemas totalmente independentes.

4.3.4.1.5 Análise dos "Loops"

Em redes de trocadores pode ainda ocorrer os chamados ""loops"". Um "loop" é um conjunto de conecções que podem ser traçadas através da rede de trocadores partindo de um trocador (ou de um aquecedor ou resfriador) e retornando para o mesmo trocador. A existência de um "loop" implica em um trocador de calor extra na rede. Obviamente a quebra do "loop" remove o trocador extra.

Na Figura 4.8 é mostrada a possibilidade de ocorrência de ""loops"" na rede do processo de hidroalquilação **(Douglas,1988)**.

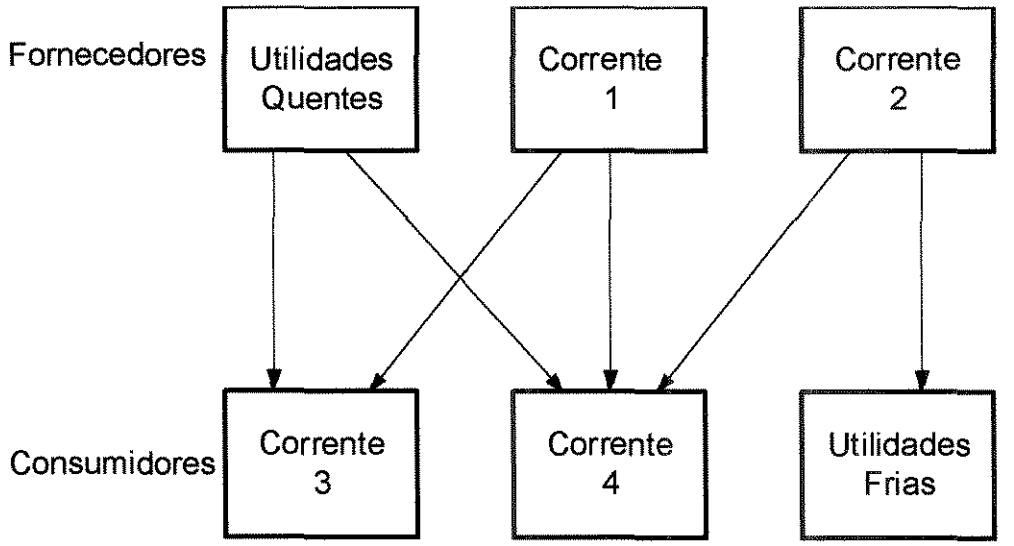


Figura 4.8 – Análise dos ""loops""

Neste caso, a expressão para o número de trocadores pode ser expressa através da equação (4.4).

$$\begin{pmatrix}\text{numero de}\\ \text{trocadores}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{numero de}\\ \text{correntes}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{numero de}\\ \text{utilidades}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{numero de}\\ \text{loops}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{numero de}\\ \text{problemas independentes}\end{pmatrix} \quad (4.4)$$

4.3.4.1.6 Minimização Energética de Redes de Trocadores de Calor

O procedimento de minimização energética da rede parte da análise, em separado, das correntes acima do "pinch" e abaixo do pinch **(Hindmarsch e Linnhoff, 1983)**

O primeiro passo no procedimento de otimização é calcular as cargas térmicas das correntes quentes e frias, acima e abaixo do "pinch", conforme mostrado na Figura 4.9.

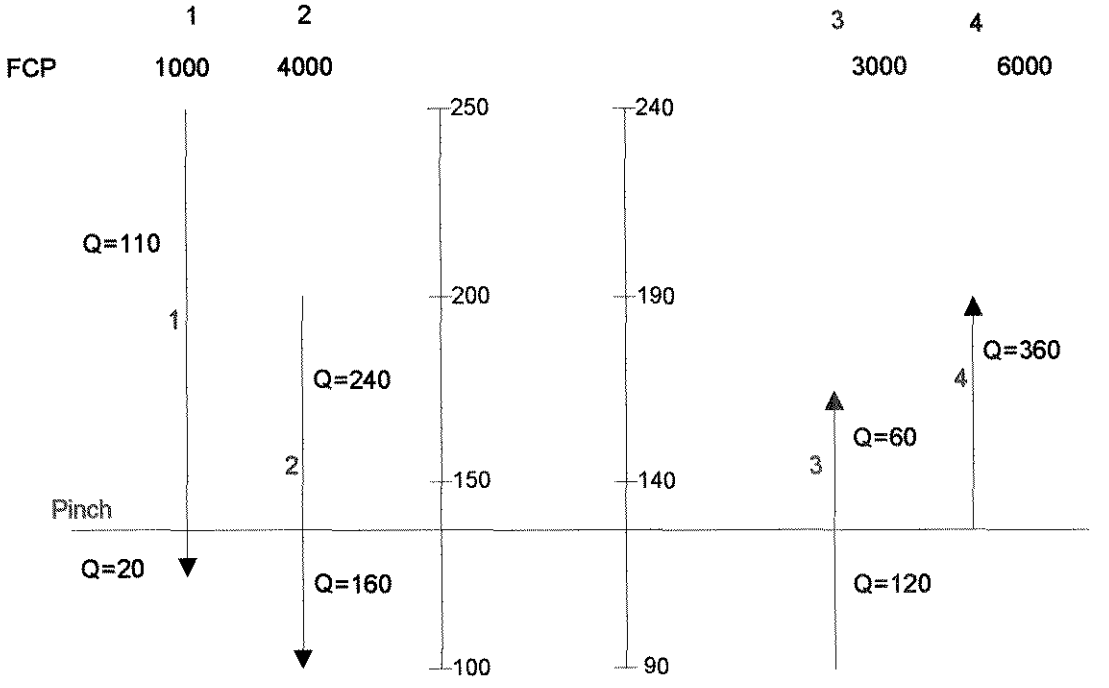


Figura 4.9 - Cargas térmicas acima e abaixo do "pinch"

a) Posicionamento dos trocadores acima do "PINCH"

O número de trocadores e a sua posição na rede são estabelecidos pelas uniões entre as correntes. Por exemplo, é possível unir a corrente 1 (Q_H=110) ou a corrente 2 (Q_H=240) com a corrente 3 (Q_C=60). O critério

para estabelecer a possibilidade destas conexões é baseado na temperatura mínima de aproximação (no caso 10°F). A violação da temperatura mínima irá ocorrer acima do "pinch" sempre que $(FCp)_{frias} \geq (FCp)_{quentes}$. Neste caso o FCp é expresso em kcal/h. Respeitando-se este critério é possível estabelecer a união entre a corrente 1 e a corrente 3, mas não entre a corrente 2 e a corrente 3 , pois neste caso $(FCp)_{fria} \leq (FCp)_{quente}$.

De uma maneira geral pode se estabelecer como critério de projeto a seguinte regra heurística, acima do "pinch":

$$\left(F_H Cp_H\right) \leq \left(F_C Cp_C\right) \tag{4.5}$$

O projeto completo acima do "pinch" é mostrado na Figura 4.10. Existem 4 trocadores (número mínimo possível) sendo um aquecedor. A temperatura mínima de aproximação na rede no final de cada trocador é igual ou maior que 10°F (a mínima diferença de temperatura).

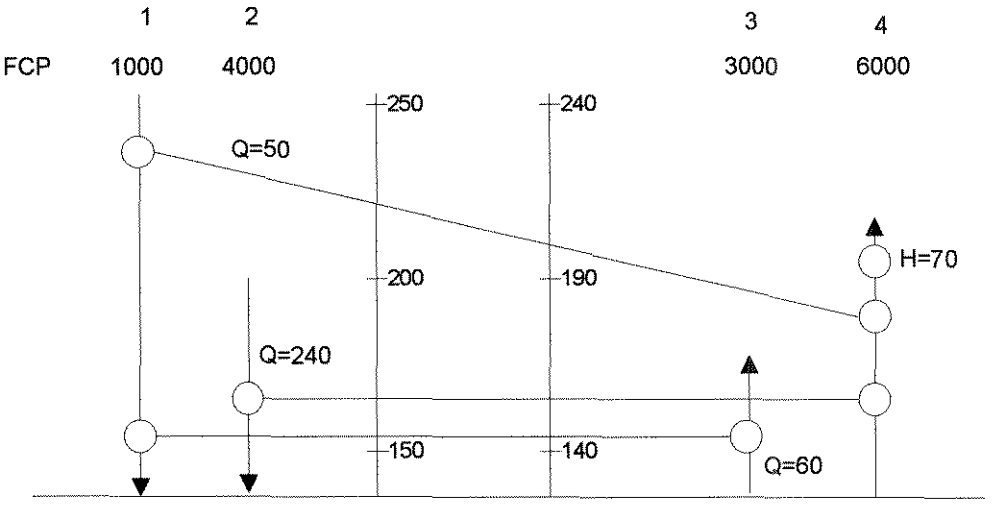


Figura 4.10 - Projeto acima do "Pinch"

b) Posicionamento dos trocadores abaixo do "PINCH"

O procedimento utilizado é muito semelhante ao projeto acima do "pinch". No entanto, o critério da possibilidade de uniões abaixo do "pinch" é definido como:

$$(F_H Cp_H) \geq (F_C Cp_C) \qquad (4.6)$$

O arranjo de trocadores abaixo do "pinch", que garante a diferença de temperatura mínima entre as correntes quentes e frias, é mostrado na Figura 4.11. Novamente, o número de trocadores utilizados é mínimo e igual ao número de correntes e a mínima diferença de temperatura é alcançada.

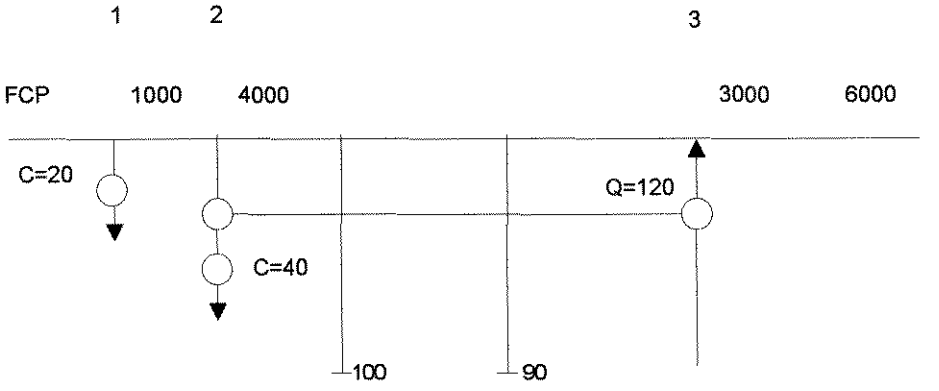


Figura 4.11 - Projeto abaixo do "Pinch"

c) Determinação da energia mínima

O projeto completo que satisfaz as necessidades mínimas de energia estabelecidos pela 1° Lei da Termodinâmica, e o número mínimo de trocadores acima e abaixo do "pinch" mantendo uma temperatura mínima de aproximação imposto pela 2° Lei da Termodinâmica , são mostrados na Figura 4.12.

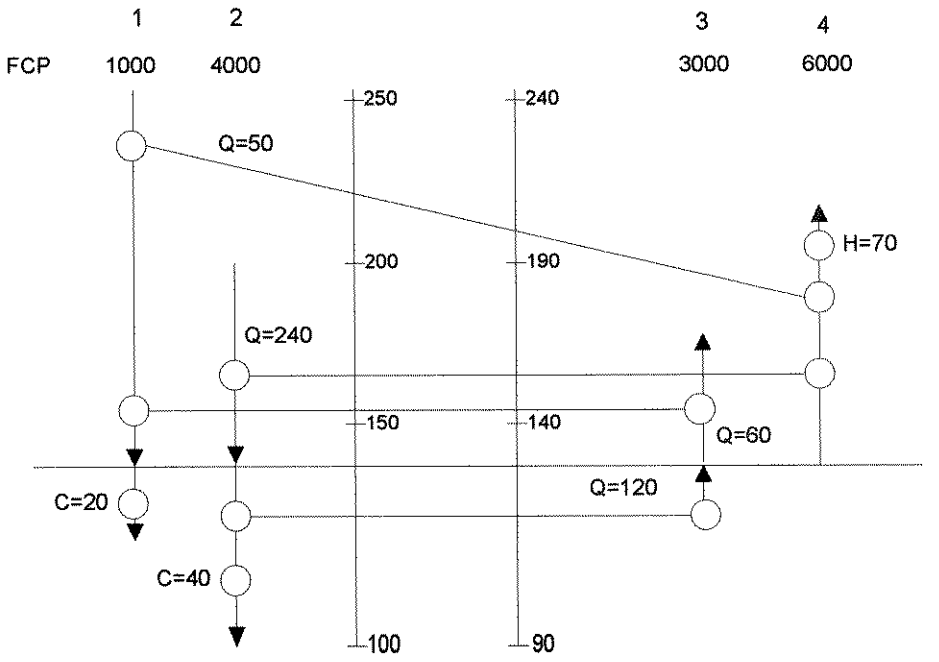


Figura 4.12 - Projeto da Mínima Energia

A quantidade mínima de energia a ser fornecida para a rede é de 70.000 kcal/h, a qual corresponde a quantidade de utilidades quentes posicionado acima do "pinch" na corrente 4. A quantidade mínima de energia a ser removida é equivalente a 60.000 kcal/h correspondente a soma das cargas dos utilidades frias instalados abaixo do "pinch" nas correntes 1 e 2

No total, esta rede é composta por 7 trocadores. No entanto, aplicando a equação (4.3), o número mínimo total de trocadores é igual a 5. Isto sugere a existência de 2 "loops" na rede, o que permite a possibilidade de remoção de dois trocadores, possibilitando um segundo projeto da rede.

d) Projeto do mínimo número de trocadores de calor

Normalmente, a rede calculada com base no projeto de mínima energia apresenta "loops" internos, o que acarreta num número elevado de trocadores de calor **(Towsend e Linnhoff, 1983).** Diante a isto é possível conceber a rede de outra forma, minimizando o número de trocadores, com aumento da energia necessária para operação. Somente uma análise mais criteriosa de viabilidade econômica poderá mostrar a situação mais interessante.

e) Quebrando "loops" com a menor carga térmica

A presença de um "loop" acarreta na inserção de um trocador de calor extra na rede. Consequentemente , cada quebra de "loop" da rede reduz um trocador de calor. Para efetuar esta alteração são propostas três regras heurísticas:

1°) quebrar o "loop" que inclui o trocador com a menor possibilidade de troca térmica ;

2°) sempre remover a menor carga térmica de um "loop"

3°) se o "loop" quebrado atravessar o "pinch", normalmente é violada a temperatura de aproximação mínima. É necessário, então, restaurar o ΔT_{min} alterando as quantidades térmicas nas conexões entre os aquecedores(H) e resfriadores(C), incrementando o consumo de energia do processo.

Baseado nestes princípios a quebra do "loop" irá ocorrer na menor carga térmica no equipamento da rede, resfriador (C), com Q_C=20 unidades de energia, conforme Figura 4.13.

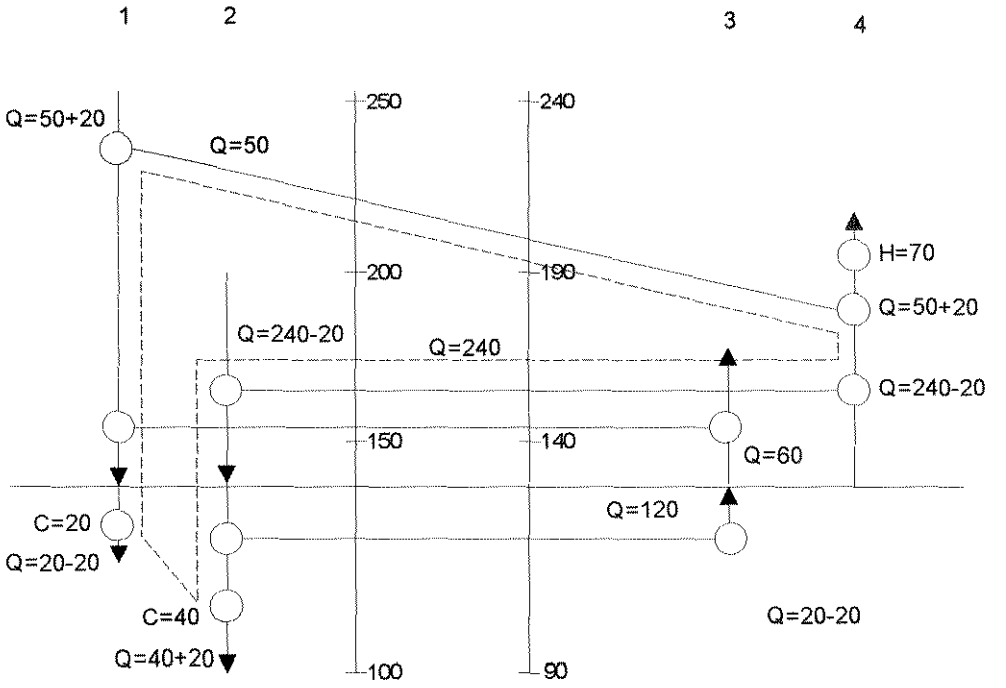


Figura 4.13 - Quebrando o "loop" com a menor carga térmica

Desta forma é adicionado e subtraído Q=20.000 kcal/h deste resfriador estendendo esta alteração ao restante do "loop". É necessário, então, reavaliar as novas cargas térmicas e os novos valores das temperaturas intermediárias de acordo com a Figura 4.14.

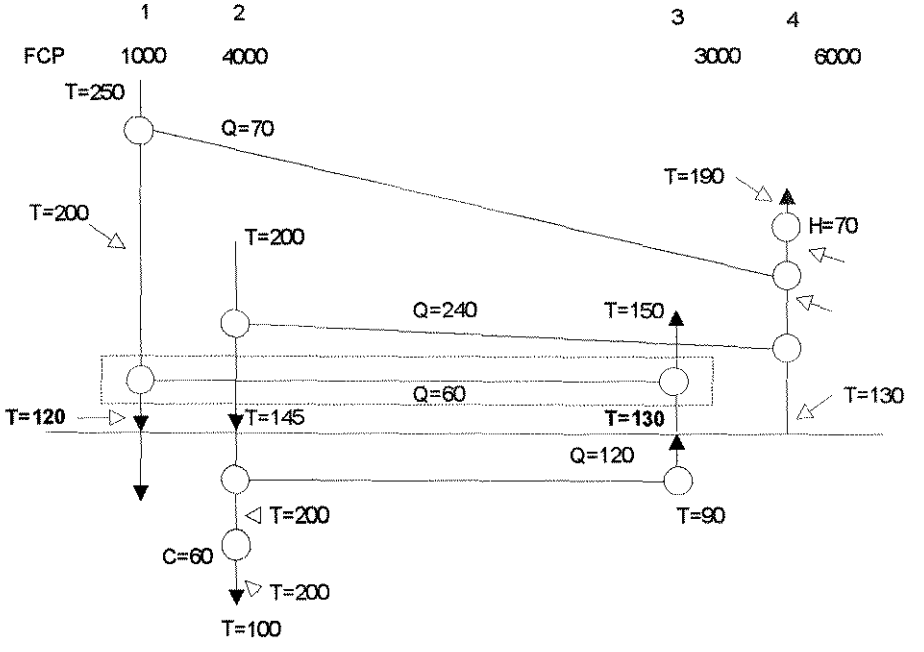


Figura 4.14 – Remoção de um resfriador (C)

Neste caso a temperatura de saída da corrente quente ficou 10 °F abaixo da temperatura da corrente fria, violando o ΔT_{min} estabelecido para o problema. Portanto, faz-se necessário restaurar o gradiente mínimo imposto a rede alterando, as quantidades térmicas.

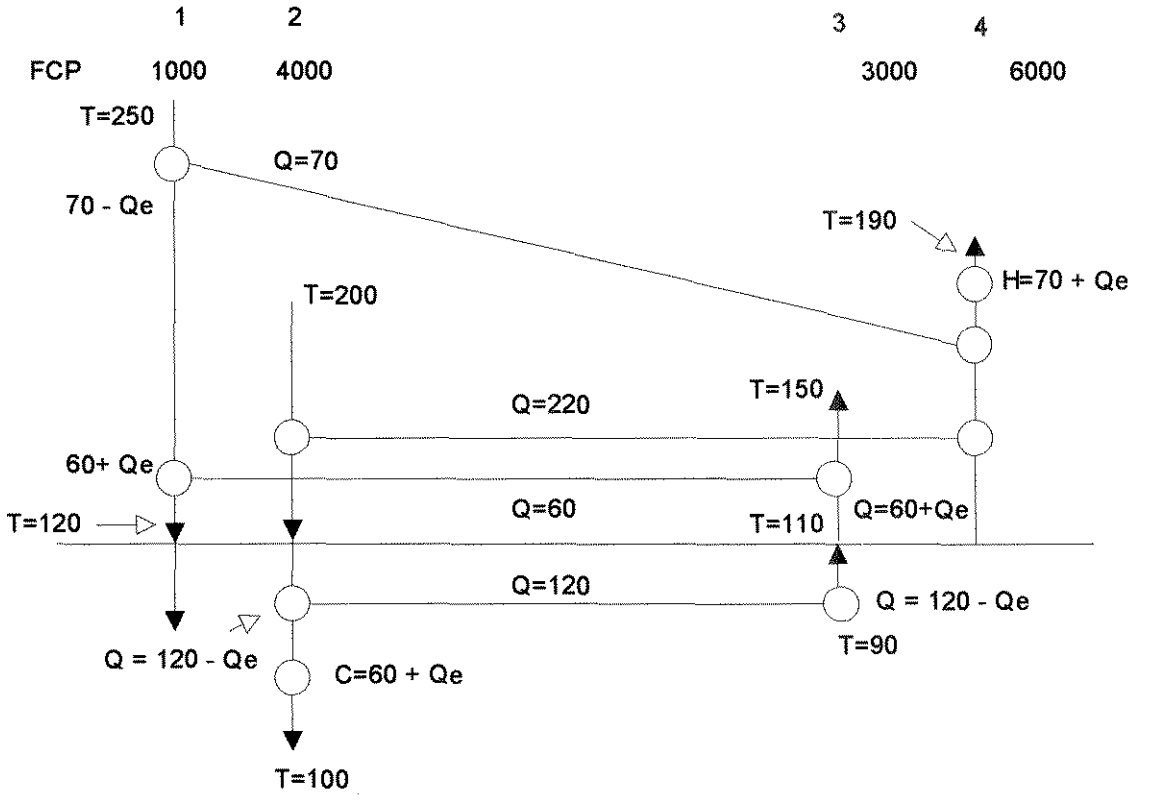


Figura 4.15 - Usando "path" para restaurar ΔT_{min}

A Figura 4.15 mostra a violação do $\Delta T_{mínimo}$ e, portanto, deve-se restaurar através da quantidade de calor que deve ser adicionada e/ou removida ao longo do "path" de acordo com a expressão:

$$(120 - Q_e)x10^3 = 3000(110 - 90)$$

ou seja

$$Q_c = 60x10^3 \text{ kcal/h}$$

O rompimento do "loop" através do resfriador quebra ambos os "loops" da rede. Entretanto, há um segundo "loop" remanescente (Figura 4.16) . Neste caso, a menor carga térmica do "loop" é Q=10 unidades de energia no resfriador.

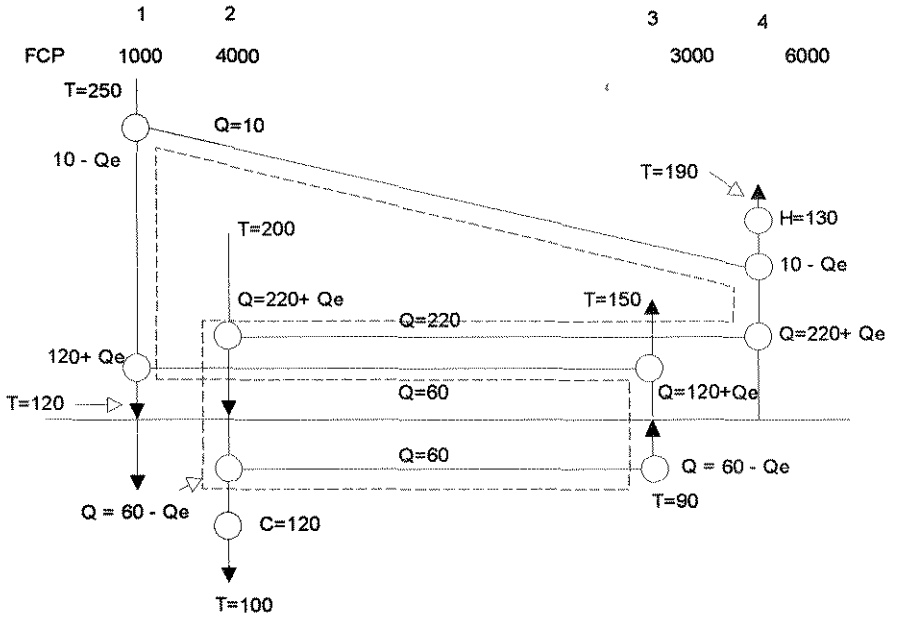


Figura 4.16 - Quebrando o segundo "loop"

O resultado final é apresentado na Figura 4.17, onde não há nenhum "loop", nem violação do ΔT_{minimo}, e satisfazendo a equação (4.5).

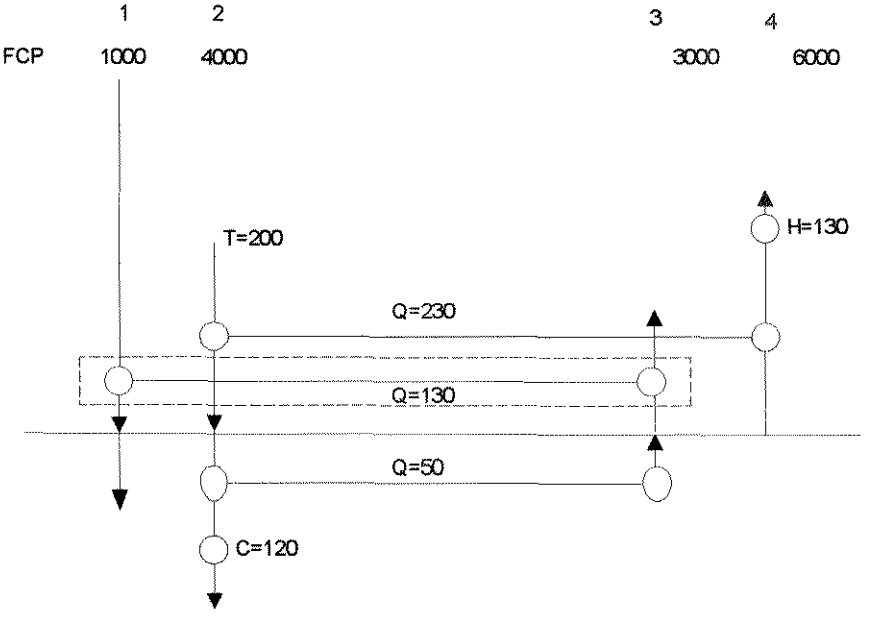


Figura 4.17 - Projeto final - número mínimo de trocadores

Com as quebras de "loop" o número de trocadores é reduzido de 7 para 5 unidades. No entanto, a necessidade de utilidades quentes é ampliado de $70x10^3$ para $130x10^3$ kcal/h, enquanto as utilidades frias passa de $60x10^3$ para $120x10^3$ kcal/h. Obviamente, é essencial considerar o capital investido frente aos gastos operacionais para estabelecer o projeto ótimo desejado.

f)Fracionamento de Correntes

Existem algumas situações onde o procedimento de projeto descrito não proporciona soluções adequadas sob o ponto de vista térmico. Considerando o problema mostrado na Figura 4.18, pode-se dizer que os valores de FCp_H para ambas correntes quentes são menores que os valores de FCp_C para as correntes frias.

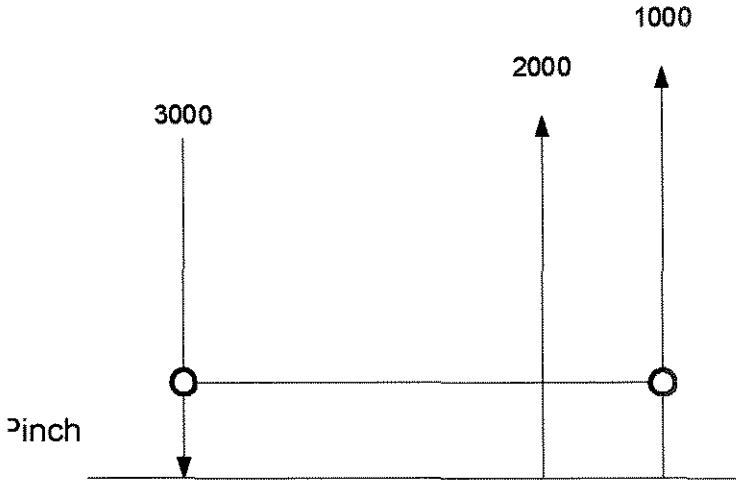


Figura 4.18 - Possibilidades de uniões

De acordo com a equação (4.6) isto impossibilita qualquer conexão entre as correntes quentes e frias , inviabilizando a rede de troca térmica ótima. Se algum trocador for instalado , será violado o critério de temperatura mínima de aproximação estabelecido.

É possível solucionar este problema de uma maneira muito simples, fracionando a corrente quente em duas , cada qual com valor de FCp menor

que os das correntes frias correspondentes. Ou seja, a corrente com FCp igual a 3.000 é particionado em duas com 2.000 e 1.000, respectivamente. Isto possibilita garantir que o $FCp|c \leq FCp|h$

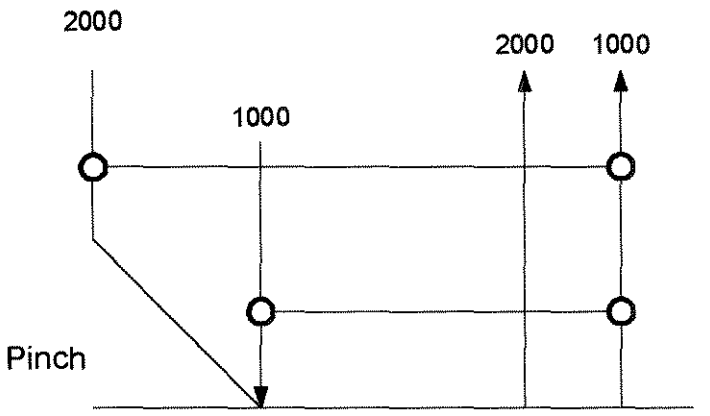


Figura 4.19 - Fracionando uma corrente Quente

De uma maneira geral é possível estabelecer o projeto heurístico de forma a proporcionar o procedimento genérico para a solução da rede ótima baseado no número de correntes quentes e frias acima e abaixo do "pinch". Este procedimento é ilustrado nas Figuras 4.20 e 4.21 onde NH é o número de correntes quentes que iniciam no "pinch" (incluindo as fracionadas) e NC o número de correntes frias que iniciam no "pinch" (incluindo as fracionadas).

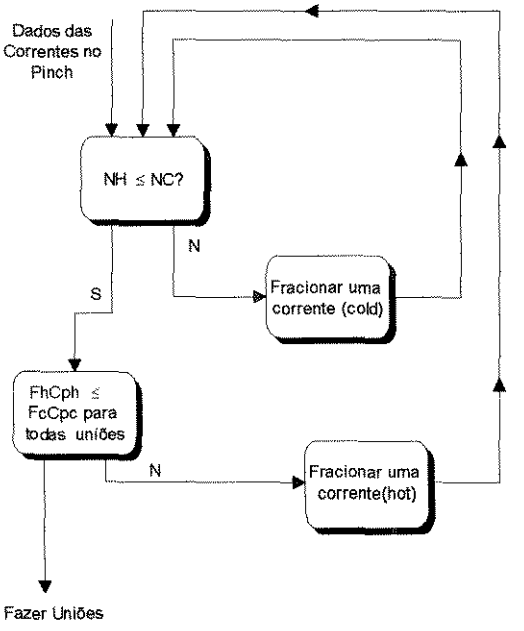


Figura 4.20 - Procedimento geral de projeto acima do "pinch"

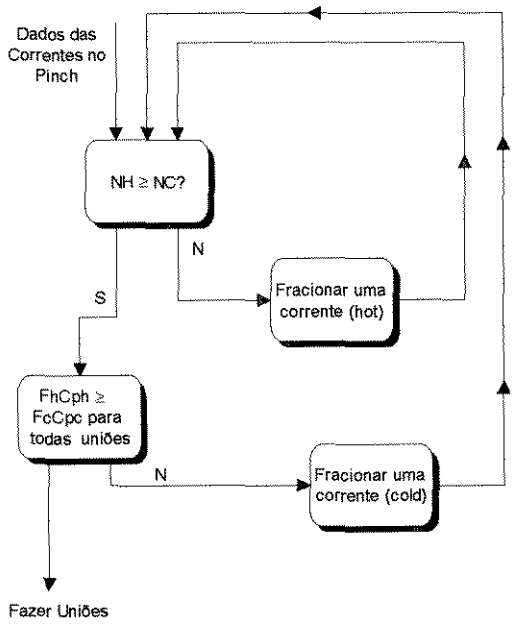


Figura 4.21 - Procedimento geral de projeto abaixo do "pinch"

4.4 Outras estratégias para a síntese de trocadores de calor

Suaysompol & Wood (1991a), apresentaram, em seu trabalho, algumas estratégias de projeto para a síntese de redes de recuperação energética, empregando algoritmos e métodos evolucionários e sistemáticos. Os métodos algorítmicos são aqueles baseados na Programação Matemática. Já os métodos evolucionários mais conhecidos são o denominado PDM ("Pinch Projeto Method"), desenvolvido por Linhoff & Hindmarsh(1983) , e já discutido nas seções anteriores, e o DATM ("Dual Approach Temperature Method") desenvolvido por **Challand et al. (1981).** A aplicação do método do ponto "pinch" (PDM) requer que o ΔT_{min} (o qual determina o consumo de energia para uma dada rede de equipamentos térmicos), seja usado como um limitante inferior, para o dimensionamento dos trocadores de calor da rede. Por seu lado, o método "dual" de abordagem de temperaturas, incorpora o valor HRTA ("Heat Recovety Approach Temperature") que seria uma espécie de ΔT_{min}, para a definição do consumo mínimo de utilidades de processo. Um outro parâmetro, EMTA (Exchanger Minimun Approach Temperature), pode ser direcionado para o dimensionamento dos trocadores de calor da rede. De

acordo com Suaysompol & Wood (1991a), com duas abordagens de temperatura o projeto da rede ganha em flexibilidade e consideráveis economias nos custos de capital podem ser alcançadas, quando comparado ao projeto através do PDM.

Suaysonipol & Wood (1991a) propuseram uma abordagem evolucionária denominada Método do Ponto Flexível "Pinch"(FPDM), baseado no conceito de abordagem de temperatura variável, para tentar contornar o problema que tanto o PDM quanto o DATM podem levar a projetos muito complicados, nos quais a existência de "loops", e sua conseqüente quebra, não pode ser resolvida de forma direta. **Suaysonipol & Wood (1991b)** desenvolveram um procedimento computacional para o projeto de redes denominado FLEXNET, que evita tanto a utilização das rotinas heurísticas até então desenvolvidas, as quais são consideradas passíveis de falhas pelos citados pesquisadores, quanto a exaustiva procura por todas as alternativas possíveis para o projeto da rede. O método por eles desenvolvido faz uso do denominado Método de Busca A, oriundo da linha envolvida na inteligência artificial, e que centra o seu desenvolvimento sobre certas alternativas de redes mais promissoras.

Dentre os "softwares" mais importantes desenvolvidos por diversos grupos de pesquisadores, nas diversas partes do mundo, com o projeto de redes de recuperação de energia, pode-se enumerar **(Gundersen & Naess, 1988):**

1. HEXTRAN - desenvolvido por Challand and O'Reilly em 1980, foi o único procedimento computacional disponível no mercado, por um longo tempo, voltado à área de projeto de redes de recuperação de energia. Baseia-se na abordagem "dual" de temperaturas (mencionada anteriormente) para obter o mínimo consumo de energia da rede e o dimensionamento de seus trocadores de calor.

2. ADVENT - foi introduzido comercialmente pela Union Carbide Corporation. em 1985 e é baseado na tecnologia "pinch". ADVENT opera em ambiente

de estações de trabalho com uma forma de apresentação que possibilita uma grande interação usuário/máquina.

3. INTERHEAT - é um programa basicamente interativo, mas possui algumas características automatizadas para a geração de redes e a otimização de parâmetros. Foi, originariamente, desenvolvido pelo Instituto Norueguês de Tecnologia, em Trondheim, pelo Professor Loken, mas uma extensão do programa denominado HEATNET foi desenvolvido em cooperação com o "National Engineering Laboratory" (NEL), no Reino Unido.

4. TARGET II - Desenvolvido com base nos estudos realizados por Linnhoff e seu grupo de pesquisa, no UMIST em Manchester, Inglaterra.

5. SUPERTARGET - foi desenvolvido também em Manchester, pelo grupo de estudos encabeçado por Linnhoff, incorporando a idéia de estabelecer um valor ótimo, na etapa antes do projeto, para uma abordagem de temperaturas (ΔT_{min}) apresentada por Su Ahmad (sua tese de doutoramento intitulada "Heat exchanger networks: cost trade-off in energy and capital" apresentada na University of Manchester, Institute of Science and Technology em 1985). Importantes ferramentas incorporadas a esse procedimento são a tabela de Cp (capacidades caloríficas) e um gráfico da disposição dos potenciais térmicos da rede analisada (o chamado "Driving Force Plot ou DFP").

6. RESHEX - Desenvolvido pelo grupo de estudos liderado pelo Professor Morari, na University of Wisconsin e, posteriormente, no CALTECH (California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA). Endereçado às metas de mínimo consumo de energia e equipamentos térmicos, este procedimento permite que cada corrente de processo contribua para o $\Delta T_{min,,}$ da rede. Um método automático de geração de redes é baseado numa modificação do modelo de **Papoulias & Grossmann (1983)**.

7. MAGNETS - é um procedimento computacional desenvolvido pelo grupo do Grossmann, na área de sínteses de redes de trocadores de calor, na

Carnegie - Mellon University, em que técnicas e modelos de Programação Linear Inteira Mista (MILP) foram implementados em um programa de síntese automático (MAGNETS)- Nesse procedimento, o modelo do transporte de **Papoullas & Grossmann (I983)** direciona , rigorosamente, às metas de mínimo consumo de energia e número mínimo de equipamentos térmicos para a rede.

4.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE PROJETOS DE REDES DE TROCADORES DE CALOR

Com base nos valores estimados para as áreas de troca térmica totais do processo, para um dado valor de ΔT_{min}, além dos requisitos energéticos mínimos (água de refrigeração e utilidades de aquecimento) para cada uma das redes "ótimas", pretende-se avaliar, economicamente, as diversas situações possíveis e obter aquela que proporcione o menor custo monetário total anualizado. Para tanto, será necessária uma estimativa para o custo dos equipamentos térmicos utilizados, em função de suas áreas de troca térmica ou da carga térmica por eles processada (no caso dos fornos). Além disso, deve-se conhecer o custo do consumo de utilidades.

4.5.1 Aspectos básicos para avaliação econômica de projetos

Na avaliação de um dado projeto industrial, tem-se vários custos a serem considerados: gastos de capital, custos de operação e de manutenção (O+M) e, que, geralmente, incluem os custos com energia, custos da substituição de equipamentos durante a vida útil da planta, e também uma estimativa do valor dos equipamentos, após sua vida útil, para uma possível venda. Desses custos, os gastos de capital são de prioridade imediata para o projeto, cobrindo os custos de construção do sistema, incluindo o custo da compra de todos os equipamentos (trocadores de calor, torres de fracionamento, etc). Os custos de manutenção e de operação são investimentos que se fazem periodicamente: capital para a substituição de

equipamentos, colocação de filtros, uso de lubrificantes, pagamento de mão de obra para serviços de emergência, etc **(Boehm, 1987)**.

4.5.2 Estimativa de Custos de Trocadores de Calor

Da literatura **(Peters & Timmerhaus, 1991)** obteve-se uma expressão de ajuste para a estimativa do custo de trocadores de calor, do tipo com cabeçote flutuante, para uma queda de pressão de projeto, de 150 lb_f/in^2 (1,13 MPa), em função de sua área de troca térmica. Os pontos lidos da literatura citada foram ajustados e aparecem na Fig. 4.22, abaixo (a base do dólar norte americano é de Janeiro de 1990). A expressão de ajuste, obtida a partir dos dados ajustados na Figura 4.22, tem a forma:

$$C_{tc} := 1005{,}8.\ (\text{área de troca})^{0{,}59} \qquad (4.9)$$

Na expressão (4.9) a área de troca térmica deve ser dada em m^2 e C_{tc}, será dado em dólares (US$).

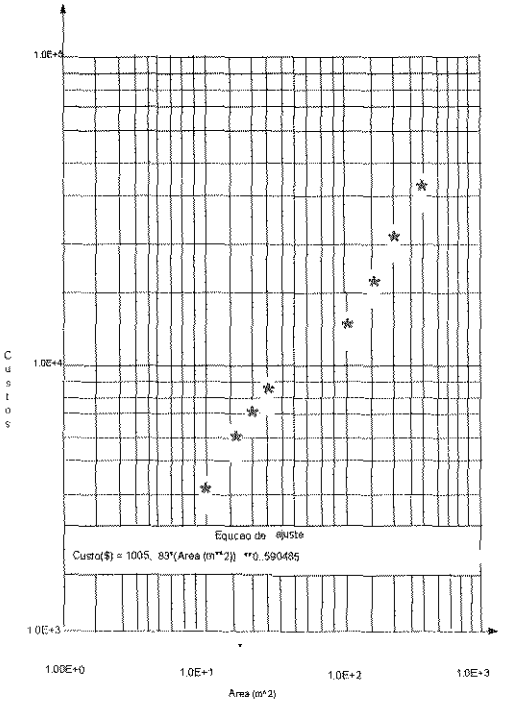


Figura. 4.22 - Cálculo do custo de trocadores de calor,

4.5.3 Estimativa para o custo das utilidades do processo

Para cada condição de máxima recuperação de energia ditada pela escolha do ΔT_{min}, é necessário fornecer ao processo uma certa quantidade de aquecimento e de resfriamento. De acordo com os dados encontrados na literatura o óleo combustível utilizado para aquecimento tem um custo estimado de US$ 90/ton. Já para a água de refrigeração, a literatura **(Piovesani, 1990)** indica um valor estimado de US$ 15/1000 m^3 de água. Para a água, será adotado seu estado como sendo o de líquido saturado a 10^{O} C.

Será utilizada, para o cálculo do custo relativo ao uso das utilidades de processo, a seguinte expressão conforme **Piovesani (1990)**.

$$\text{Custo das Utilidades} = 3600*\text{Horas Operacão } (2{,}1857 \times 10^{-6}.\text{Utilidades Quentes} + 3{,}57228 \times 10^{-7}\ \text{Utilidades Frias})$$

onde o número de horas de operação do processo por ano está referenciado em cerca de 8000 horas, de acordo com **Piovesani (Piovesani,1990)**. Os coeficientes de UQ e UF, referentes respectivamente às necessidades de se utilizar aquecimento e resfriamento, representam os custos dessas utilidades em US$/kJ.

4.5.4 Custo anualizado da rede de trocadores de calor

Para um dado valor de ΔT_{min}, os valores obtidos para os custos dos trocadores de calor da rede devem ser somados entre si e somados também aos custos relativos à utilização do forno. Assim sendo, tem-se uma estimativa dos custos de capital totais para uma rede que atende à máxima recuperação de energia. O custo do capital, assim obtido, deverá ser anualizado, supondo-se uma taxa de atratividade *i*, para captação de valor monetário, e uma vida útil T_u para os equipamentos. Da literatura **(Piovesani, 1990)** obteve-se os valores médios de 1%, para a taxa de atratividade e de 15 anos para a vida útil estimada dos equipamentos. A seguinte expressão foi utilizada para o cálculo da anualização do capital, conforme **Piovesani (1990)**:

$$C_{Anual.Equip} = C_{rede} \cdot \frac{(1+i)^{Tu}}{Tu} \quad (4.10)$$

onde C_{rede}, representa a soma dos custos relativos aos trocadores de calor e ao forno, e $C_{anual\ equip}$ os custos anualizados dos equipamentos de processo, tendo como base um período T de vida útil dos equipamentos, estipulado e uma taxa de atratividade financeira *i*.

Desta forma, para um dado valor de ΔT_{min}, pode-se obter os custos totais anualizados do processo.

A seguir são apresentados casos estudos que fazem uso da teoria apresentada. O primeiro caso considera o processo de limpeza de óleo de soja (Winterizaçâo) e foi utilizado para validar o procedimento adotado já que se trata de um caso industrial real. O segundo caso refere-se à proposição do projeto conceitual da planta de produção de acetaldeído.

4.6 APLICACÕES INDUSTRIAIS DA TECNOLOGIA "PINCH"

Estudo de Caso 1

4.6.1 Análise de Integração Energética do Processo de Processamento de Óleo de Soja

"Winterização" é o termo usado para denotar a retirada de ceras de óleos vegetais mediante uso de centrífugas em plantas de refinação alcalina (**Eickoff e Klein, 1987**) .

De uma maneira geral, o processo inicia-se com o aquecimento do óleo, seguindo para a etapa de neutralização. Após a saída da centrífuga neutralizadora, o óleo é resfriado sistematicamente num conjunto de trocadores dispostos em série, tendo como fluído refrigerante água gelada oriunda de um "chiller"(equipamento de resfriamento a base de gás amonia). O óleo frio é depositado em tanques cristalizadores, equipados com serpentinas de resfriamento, que mantém a temperatura da massa entre 7 - 9 °C. Uma

bomba de deslocamento positivo faz com que o óleo circule por outros 3 trocadores de calor, elevando a temperatura do óleo para 15 a 18 °C, temperatura esta ideal para a separação das ceras na centrífuga "winterizadora". Um destes trocadores de calor funciona em contra-corrente com o óleo que se destina ao cristalizador. O óleo "winterizado" é, então, aquecido, lavado e seco.

Na aplicação da tecnologia "pinch" optou-se pelo processo de "winterização", cujas possibilidades de integração energética serão analisadas. Isto porque o processo dispõe de um grande número de trocadores e sua caracterização pode ser vista no fluxograma do processo apresentado na Figura 4.23.

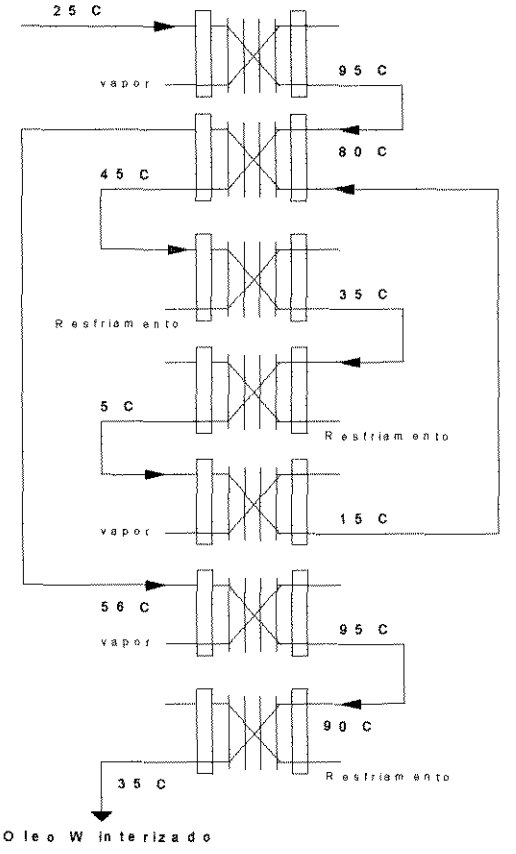


Figura 4.23 – Fluxograma do Processo de "Winterização"

4.6.2 Análise de Integração Energética

Para avaliação do projeto de mínima energia foi efetuado o cálculo do $Qc_{MÍN}$, $QH_{MÍN}$, ponto "pinch" e construção dos diagramas temperatura - entalpia.

Na avaliação dos fluxos mássicos ao longo do processo foram consideradas as perdas de massa (em percentual sobre o fluxo total) nas etapas de neutralização, "winterização" e lavagem como sendo:

⇨ neutralização ~ (1,35 W.L)
⇨ winterização ~ 0,5 %
⇨ lavagem ~ 0,15 %

onde

WL = (acidez do óleo + umidade + fósforo)

A mínima diferença de temperatura estabelecida foi de 20 °C, o que garante a troca térmica entre as correntes quentes e frias do processo. Na Tabela 4.1 são apresentados os fluxos mássicos e suas respectivas cargas térmicas para avaliação do Q total da rede original

Tabela 4.1 – Dados do Processo de Winterização

Corrente	Condição	FCp (Kcal/h °C)	T_e °C	T_s °C	Q disponível (Kcal/h)
1	Cold	2411	25	95	-168770
2	hot	2264,7	80	45	79264,5
3	hot	2197,3	45	35	21973
4	hot	2140,2	35	5	64206
5	cold	2111,6	5	15	-21116
6	cold	2174,67	15	56	-89161,47
7	cold	2294,2	56	95	-89473,8
8	Hot	2251,4	90	35	123827
					-79250,77

O passo seguinte é a determinação do Q_H e Q_C mínimo (Tabela 4.2). A diferença entre estas cargas ainda corresponde ao Q_{Total} avaliado.

Tabela 4.2 – Balanços Energéticos

	Acumulado		Fluxo de Calor	
"Déficit"	Entrada	Saída	Entrada	Saída
117.630	0	-117.630	145.082	27.452
24.538	-117.630	-142.168	27.452	2.914
756,4	-142.168	-142.924	2.914	2.157,6
2.157,6	-142.924,4	-145.082	2.157,6	0
-22.740	-145.082	-122.342	0	22.740
-290	-122.342	-122.052	22.740	23.030
-42.803,2	-122.052	-79.249	23.030	65.833,2

QHmin =	145.082
Qcmin =	65.833,2
Qtotal =	-79.249

A Tabela 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, a determinação dos valores necessários para a geração da curva composta do processo e a grande curva composta.

Tabela 4.3 – Determinação da Quantidade de Calor

Correntes Quentes				
T (°C)	Fluxo	T_e	T_s	$\Delta H_{acumulado}$
5				0
25	2.140,16	25	5	42.803,2
35	2.140,16	35	25	64.204,8
45	4.448,7	45	35	108.692
76	4.448,7	76	45	248.692
80	4.448,7	80	76	266.759
90	2.251,4	90	80	289.273
115				289.273
	Correntes Frias			$\Delta H_{acumulado}$
Temperatura	Fluxo	T_E	T_S	
-15				65.833
5				65.833
15	2.111,6	15	5	86.949,2
25	2.174,7	25	15	108.696
56	4.585,7	56	25	250.853
60	4.705,2	60	56	269.674
70	4.705,2	70	60	316.726
95	4.705,2	95	70	434.356

Tabela 4.4 – Energia Acumulada nos Intervalos

Déficit	Temperatura (°C)	Temperatura	Entalpia
-117.630	25	-5	65.833
-24.538	35	15	23.030
-756,4	45	25	22.740
-2.157,6	76	35	0
22.740	80	66	2.160,6
290	90	70	2.914.5
42.803,2	115	80	2.7452
		105	145.082

De acordo com a Tabela 4.2 o $QH_{MÍN}$ para a planta de "winterização" é de 145.082,00 Kcal/h. O valor do $QC_{MÍN}$ é de 65.833,20 Kcal/h. Estes parâmetros são evidenciados na curva de composição do processo apresentado na Figura 4.24.

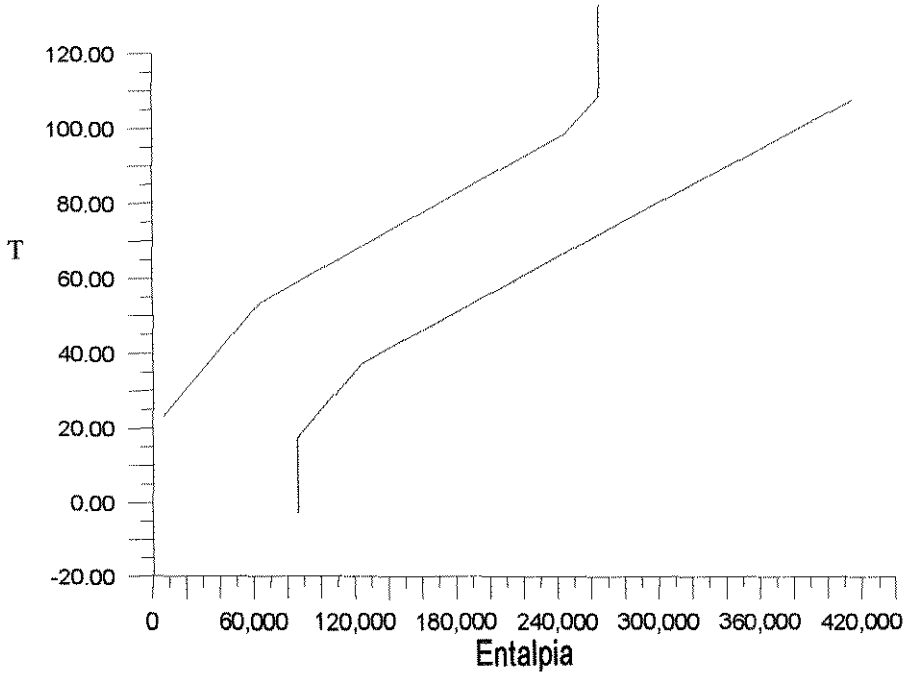


Figura 4.24- Curva composta da planta de "winterização"

De acordo com a Tabela 4.4 o ponto "pinch" é de 35 °C, temperatura esta que é a média da temperatura das correntes quentes e frias na sub-rede. Isto é evidenciado na grande curva composta apresentada na Figura 4.25, que sugere ainda uma grande possibilidade de minimização dos gradientes de entalpia frente ao consumo de energia da rede atual.

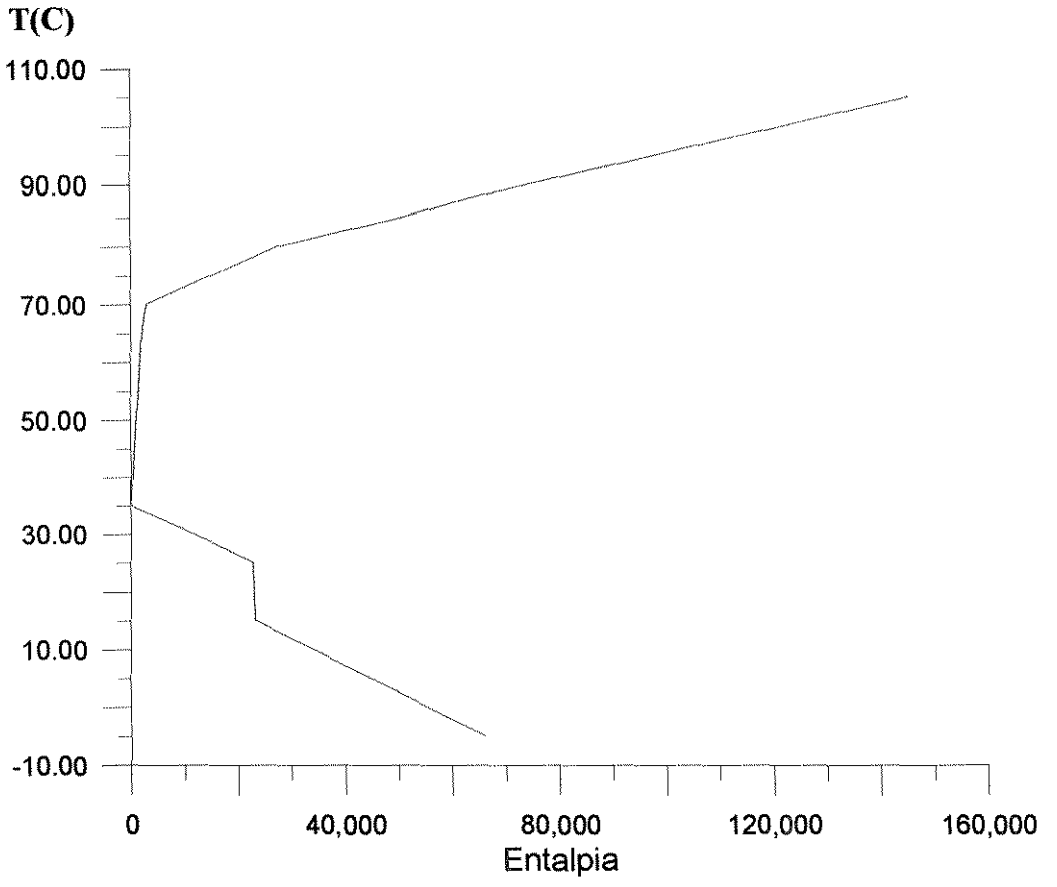


Figura 4.25- Grande curva composta da planta de "winterização"

O esquema de intervalos de temperatura da planta de "winterização" é mostrado na figura 4.26. Este esquema é básico na análise das possíveis uniões entre as correntes acima e abaixo do "pinch".

coc

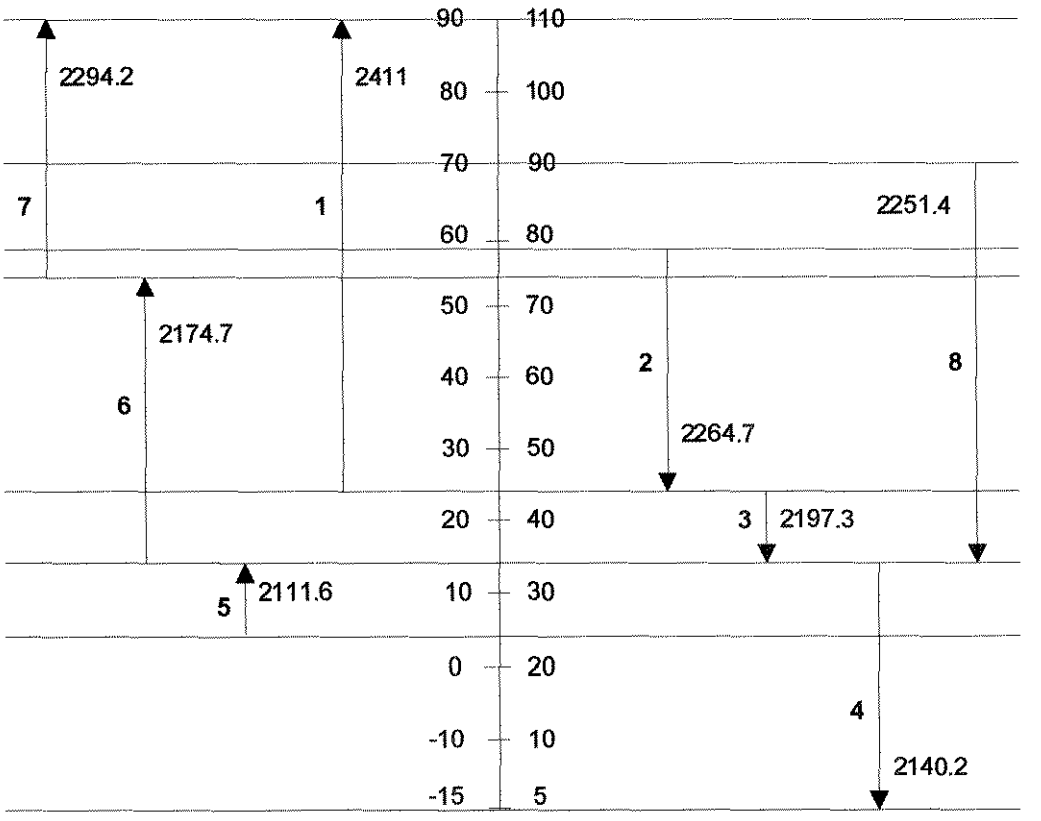


Figura 4.26 - Intervalos de temperatura - Planta de "Winterização"

Após os cálculos dos fluxos mássicos e das temperaturas intermediárias foi estabelecido o projeto de mínima energia. Em função do critério de uniões entre correntes ter sido violado acima do "pinch", nas correntes 1 e 2, estas foram fracionadas, de acordo com o esquema proposto no fluxograma apresentado na Figura 4.20. O resultado desta análise é mostrado na Figura 4.27.

Existem inúmeras possibilidades de estabelecer as uniões entre as correntes, respeitando os valores de $Q_{CMÍN}$ e $Q_{HMÍN}$. No entanto, a alternativa apresentada é a mais conveniente, em função de permitir o "start-up" da planta com o uso dos trocadores alimentados exclusivamente por utilidades externas a rede.

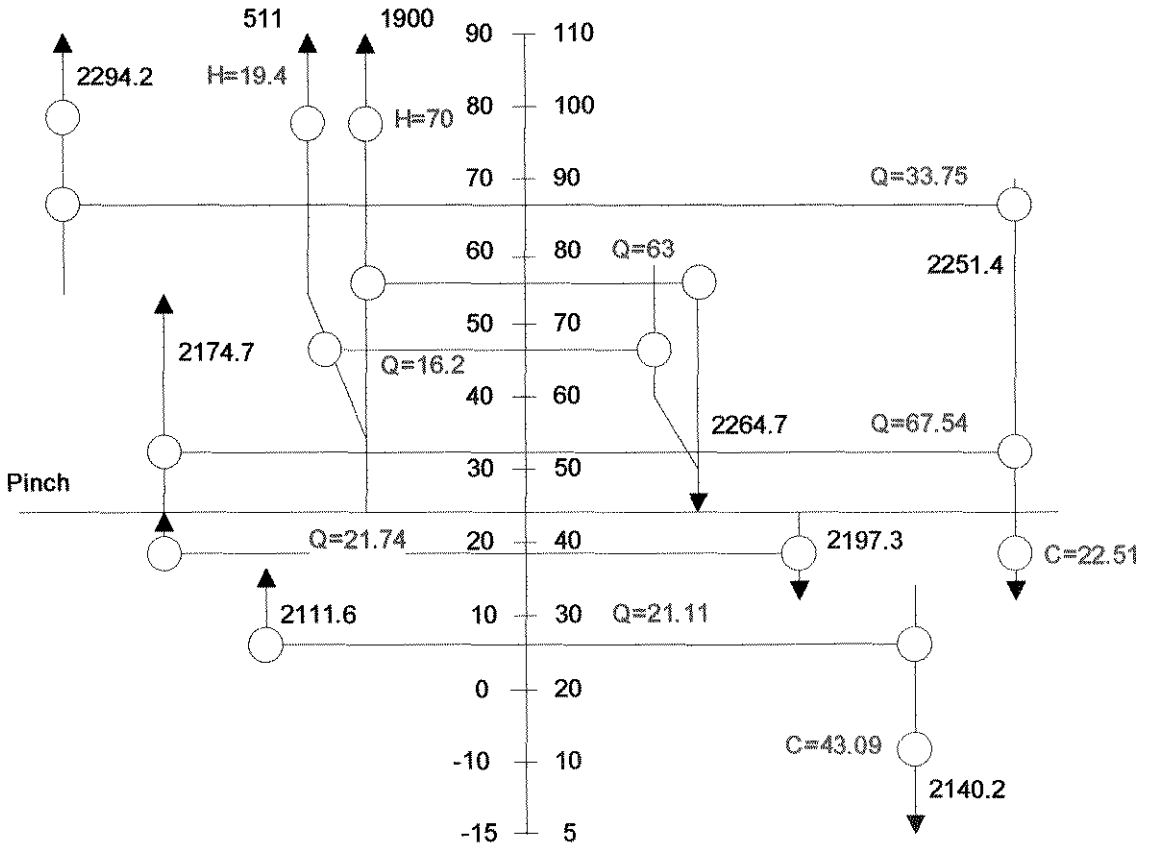


Figura 4.27 - Projeto de Mínima Energia

A rede proposta (Figura 4.28) encontrada tem um número de trocadores total igual a 11, o que corresponde ao número mínimo de trocadores, de acordo com o projeto de mínima energia, mostrado na Figura 4.27.

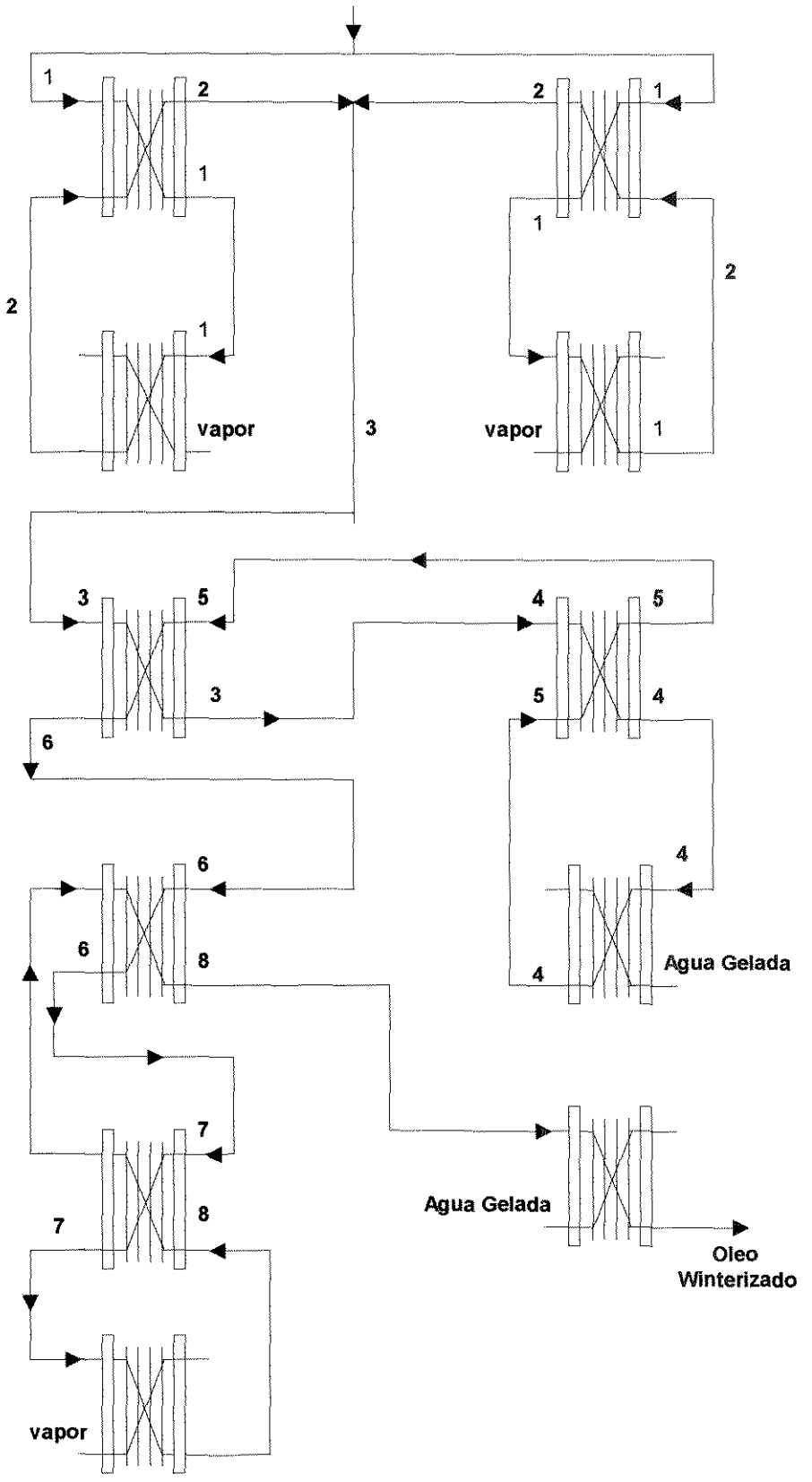


Figura 4.28 - Projeto de Mínima Energia - Rede Proposta

4.6.3 Conclusões

Diante do exposto, observa-se uma sensível redução nas cargas de utilidades, conforme mostrado na Tabela 4.5. Com isto, nesta etapa pode-se encontrar tendências de possíveis melhorias na unidade em estudo.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos após integração energética

Tipo de Utilidade	Consumo de Utilidades Na Rede original (Kcal/h)	Consumo de Utilidades na Rede Modificada (Kcal/h)	Economia Aparente (%)
Quentes	260.539,00	145082,00	44,27
Frias	210.006,00	65833,20	68,65

A metodologia aplicada neste estudo parece ser uma alternativa potencial para ser empregada em processos industriais já existentes, e que, necessitam da minimização dos custos de operação, de forma a tornar-se mais competitivos. De fato o procedimento proposto foi aplicado com sucesso em planta de processo de limpeza de óleo de soja do grupo CEVAL Agroindustrial S.A. (Figura 4.29). Este caso estudo foi importante para avaliar o procedimento de otimização, bem como, avaliar as restrições encontradas em plantas existentes e pode-se verificar uma redução significante no consumo de energia.

A seguir o procedimento será utilizado como uma estratégia de projeto no estágio conceitual para o processo de produção de acetaldeído.

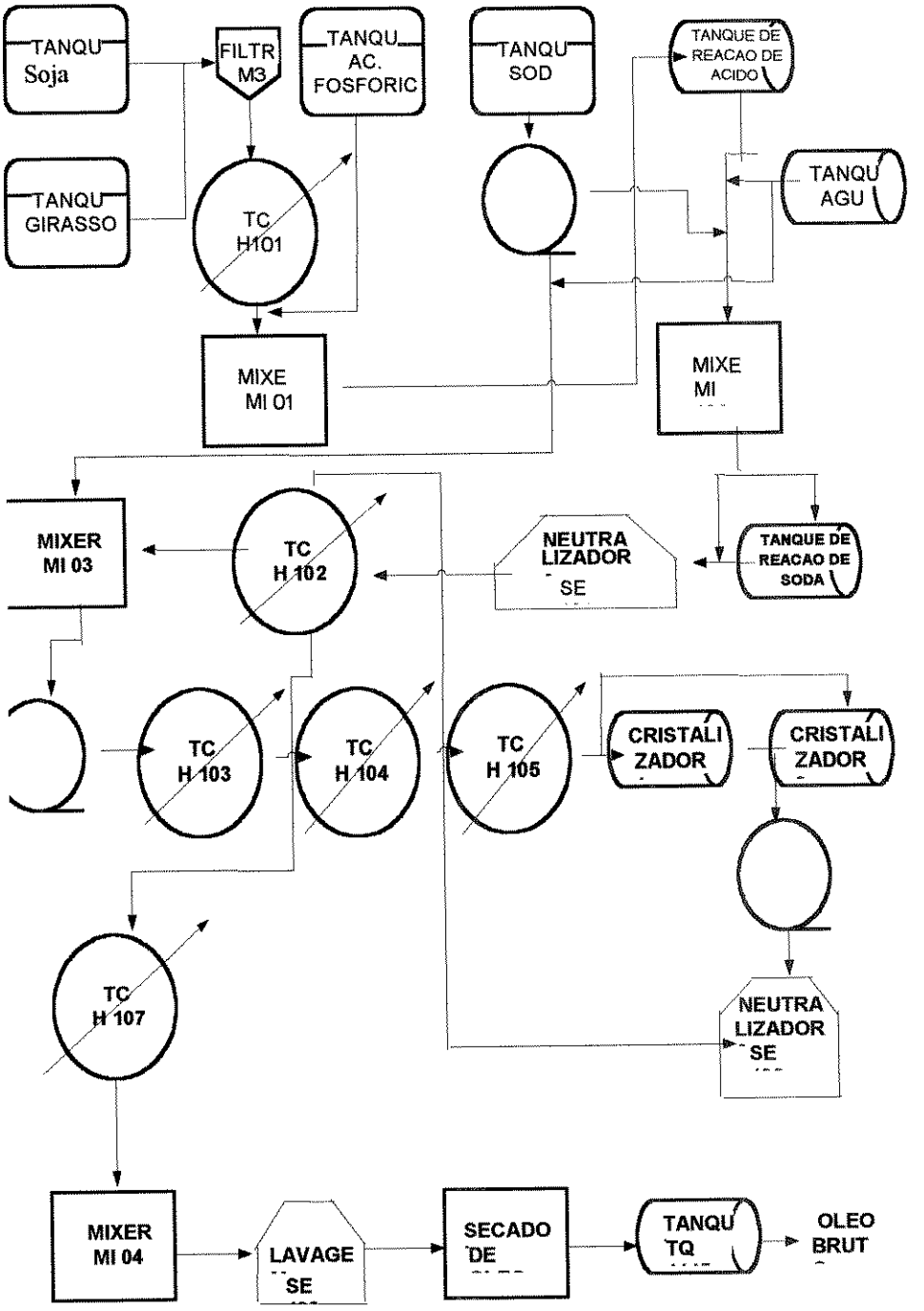


Figura 4.29 Diagrama de Fluxo do Processo de Limpeza do Oleo de soja

4.7 Otimização do Processo de Obtenção de Acetaldeído – Caso Estudo 2

A seguir, apresenta-se a análise energética do processo de obtenção de acetaldeído, que como já colocado anteriormente, será considerada como uma ferramenta para o projeto conceitual da planta.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as características das correntes a serem avaliadas, mediante análise do diagrama de fluxo do processo apresentado no Capítulo 3, através da Figura 3.1.

4.7.1 – Dados do Processo

Propôs-se realizar a otimização energética do processo constituído de 8 correntes que devem ser integradas, adequadamente, de forma a minimizar os gastos com energia. Os dados apresentados na Tabela 4.6, mostram as quantidades térmicas a serem manuseadas, bem como os gradientes de temperaturas a serem respeitados.

Tabela 4.6- Dados do Processo de Obtenção de Acetaldeído

Corrente	Condição	FCp(kcal/h)	T_E (°C)	T_S (°C)
1	fria	5.125,52	25	85
2	fria	5.799,98	85	141
3	Fria	20.390,00	141	180
4	Quente	20.900,00	245	98
5	Quente	22.460,00	98	12
6	fria	12.490,00	12	85
7	Quente	21.420,00	85	112
8	Fria	22.460,00	85	33

Para o problema proposto, deseja-se avaliar a integração energética a partir de um ΔT_{min} de 20 °C. Os dados apresentados acima foram extraídos do fluxograma do processo. Mediante os dados são feitos balanços energéticos

para cada uma das correntes, de acordo com o princípio da primeira Lei da Termodinâmica, conforme Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Análise da Primeira Lei da Termodinâmica

Corrente Nº	Condição	F.Cp (kcal/h°C)	T_E (°C)	T_S (°C)	$Q_{disponivel}$ kcal/h
1	Fria	5.125,52	25	85	307.531,20
2	Fria	5.799,981	85	141	324.798,90
3	Fria	20.390,00	141	180	795.051,60
4	Quente	20.900,00	245	98	-3.073.000,00
5	Quente	22.460,00	98	12	-1.931.000,00
6	fria	12.490,00	12	85	911.962,00
7	quente	21.420,00	85	112	578.407,80
8	fria	22.460,00	85	33	-1.168.000,00
		Q_H			**2.917.751,50**
		Q_C			**6.172.000,00**
		Diferênça			**-3.254.248,00**

Por conveniência, adotou-se sinal negativo para as correntes quentes, ou seja, há uma demanda de calor a ser manuseada, e sinal positivo para as correntes frias, isto é, correntes que apresentam carência de calor, de forma a satisfazer as características do processo. Na Tabela 4.7 apresenta-se um balanço entre as quantidades a serem fornecidas e as que devem ser removidas. Observa-se uma necessidade de refrigeração equivalente a 3.254.248,50 kcal/h

4.7.2 Análise de Integração Energética

A análise energética mediante "Pinch", é realizada através dos fluxos de calor, a cada sub-intervalo do diagrama de temperatura proposto na Figura 4.30.

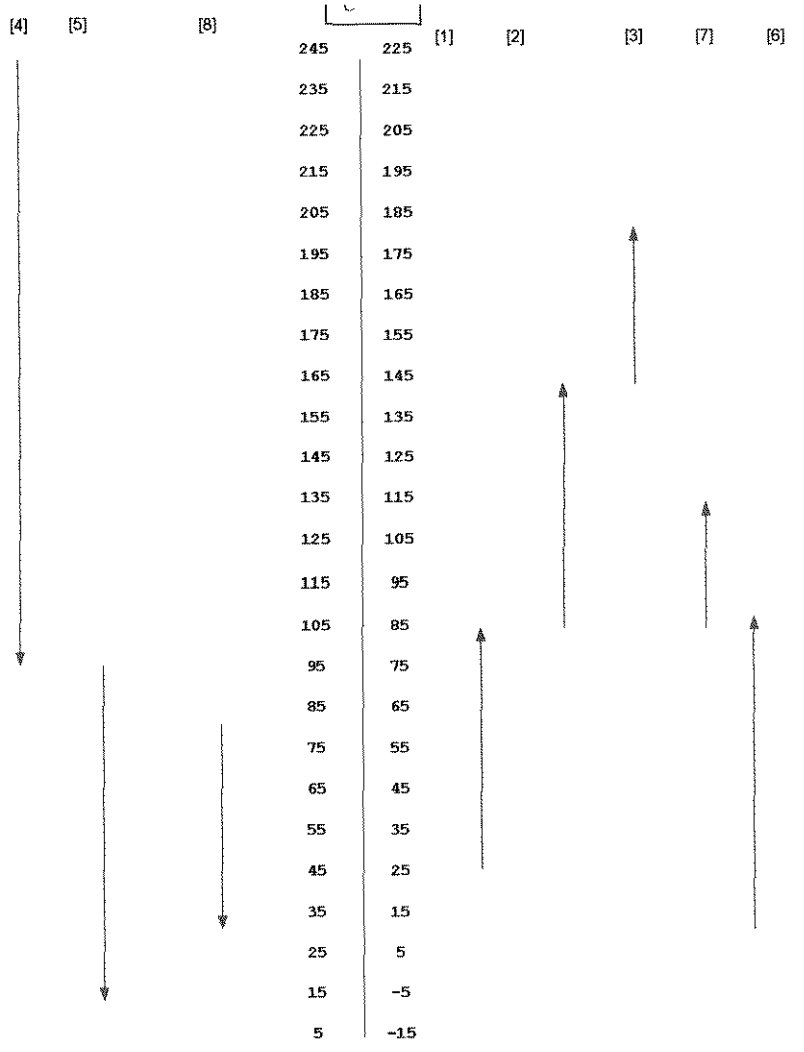


Figura 4.30 – Escalas de Temperaturas

De acordo com o suposto pela tecnologia "Pinch", determina-se as cargas térmicas em cada um dos sub-intervalos. As quantidades de calor são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Balanços Térmicos na Rede

Correntes Quente				
Corrente	FCp (kcal/h.°C)	Te (°C)	Ts (°C)	ΔH acumulada (kcal/h)
4	20.900	245	98	3.073.000
5	22.460	98	12	1.931.000
7	22.460	85	33	1.168.000
Correntes Frias				
		Te	Ts	H acumulada.
1	5.125	25	85	307.531,20
2	5.799,98	85	141	324.798,90
3	20.390	141	180	795.051,60
6	12.490	12	85	911.962,00
8	21.420	85	112	578.407,80

O balanço entre as correntes frias e quentes, em cada um dos sub-intervalos da rede, é obtido através da análise da 2ª Lei da Termodinâmica, conforme equação 4.2

Tabela 4.9 - Análise de Calor nos Sub-intervalos

Déficit	Entrada na Rede	Saída da Rede	Entrada	Saída
-940.596,00	0,00	+940.596,80	0.0	940.596,80
-20.132,30	+940.596,80	+960.629,10	+940.596,80	+960.629,10
-438.270,90	+960.629,10	+1.399.000,00	+960.629,10	+1.399.000,00
+171.000,00	+1.399.000,00	+1.228.000,00	+1.399.000,00	+1.228.000,00
-23.000,00	+1.228.000,00	+1.251.000,00	+1.228.000,00	+1.251.000,00
-63.000,00	+1.251.000,00	+1.314.000,00	+1.251.000,00	+1.314.000,00
-1.092.000,00	+1.314.000,00	+2.406.000,00	+1.314.000,00	+2.406.000,00
-389.000,00	+2.406.000,00	+2.795.000,00	+2.406.000,00	+2.795.000,00
-10.000,00	+2.795.000,00	+2.805.000,00	+2.795.000,00	+2.805.000,00
-449.000,00	+2.805.000,00	+3.254.000,00	+2.805.000,00	+3.254.000,00

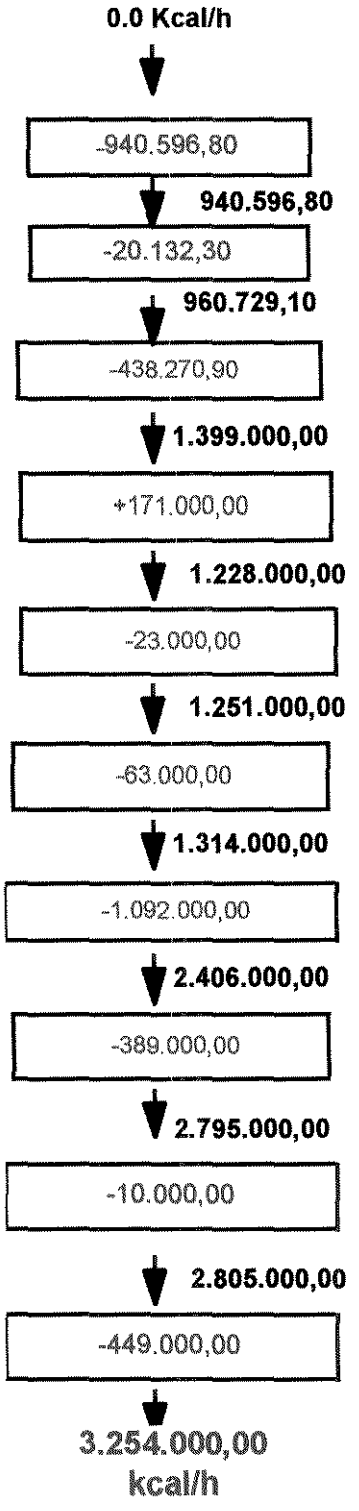


Figura 4.31 – Disposição em Cascata da Energia do Processo

A partir destes dados, cria-se o diagrama cascata, com o objetivo de se definir o ponto "Pinch", que é o ponto onde não existe troca de calor. Este ponto representa a temperatura nas correntes quentes e frias, onde nas quentes é 20 °C maior que nas frias conforme apresentado na Figura 4.31.

Através dos balanços de calor em cada um dos sub-intervalos gerados na malha de trocadores de calor é possível extrair a demanda mínima de aquecimento; neste caso não há necessidade de fornecimento de calor, e a demanda de resfriamento é igual a 3.254.000,00 kcal/h a ser removido das correntes quentes, aqui denominado de $Q_{hmínimo}$ e $Q_{cmínimo}$, respectivamente. Entretanto, devido a funcionalidade do processo faz-se necessário a inserção de utilidades quente para garantir a partida do processo.

A análise gráfica da mudança de entalpia com a temperatura do processo é determinada pelo cálculo da energia acumulada em cada intervalo do lado das correntes quentes e frias. Este gráfico é denominada de curva composta do processo. De acordo com a Figura 4.32

Uma vez determinadas as cargas térmicas de calor em cada um dos intervalos através da utilização da primeira e segunda lei da termodinâmica obtém-se a curva composta do processo (Figura 4.32) e a grande curva composta (Figura 4.33). Esta, por sua vez, é obtida mediante o ponto "pinch" determinado na Tabela 4.8, equivalente a temperatura média de 235 ^{o}C. Portanto, acima do "pinch" a demanda de aquecimento é desnecessária e a necessidade de resfriamento abaixo do ponto "pinch" igual a 3.254.000,00 kcal/h.

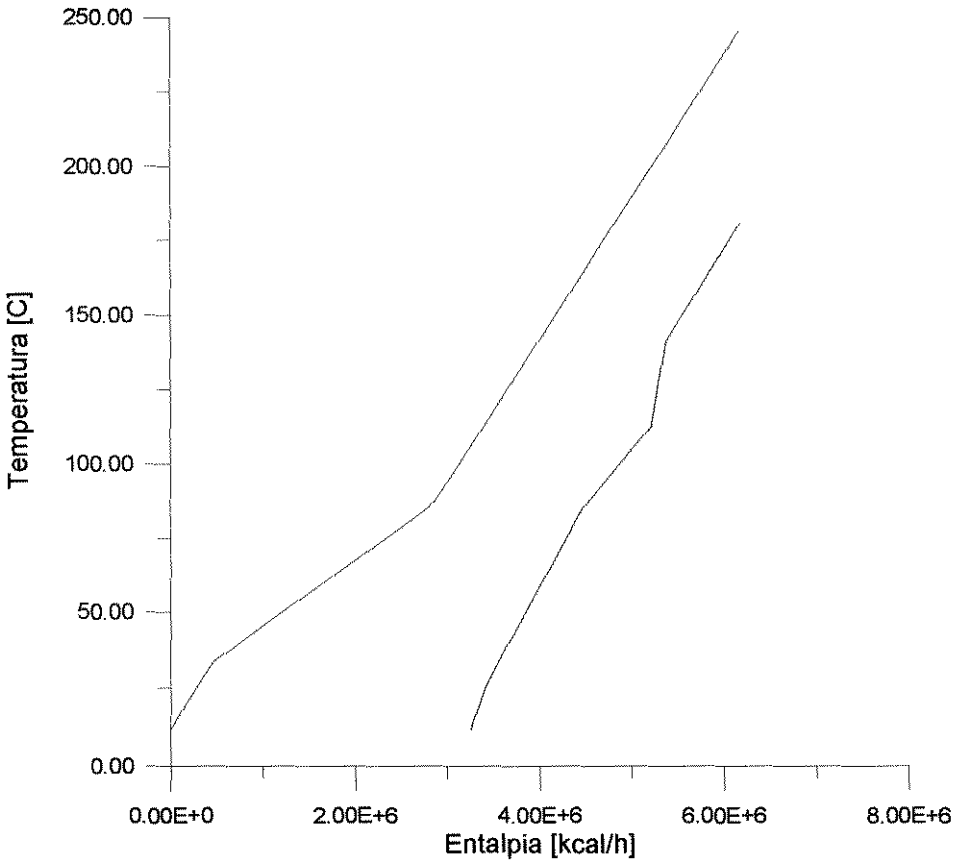


Figura 4.32 - Curva Composta do Processo

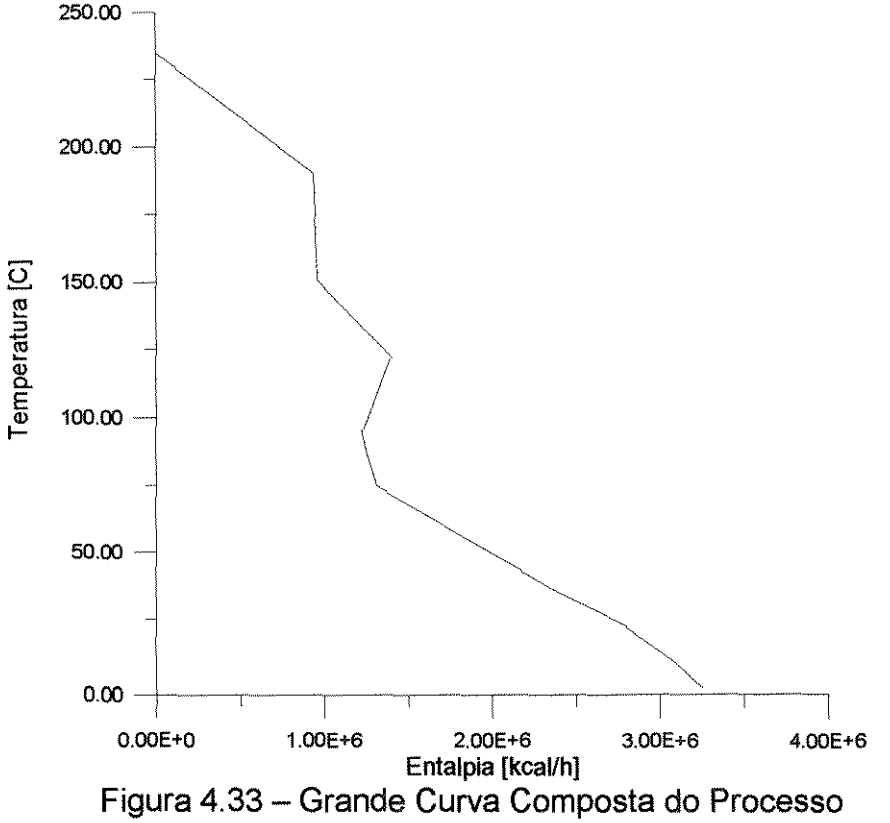


Figura 4.33 – Grande Curva Composta do Processo

A determinação do número mínimos de trocadores de calor pode ser obtida mediante utilização da equação 4.3.

$$n^{o}_{\ min} = 8 + 1 - 1 = 8$$

Através dos conceitos da tecnologia "pinch" tem-se:

Acima do PINCH $\quad FCp_{hot} \leq Fcp_{cold}$

Abaixo do PINCH $\quad FCp_{hot} \geq FCp_{cold}$

Com o uso destas informações o projeto da rede de trocadores, visando a integração das correntes quentes e frias do processo de produção do acetaldeído é proposto na Figura 4.34. Um refinamento procurando por uma ótima condição em termos da integração é ainda possível. Através de extensivos estudos e análise do desempenho energético do processo.

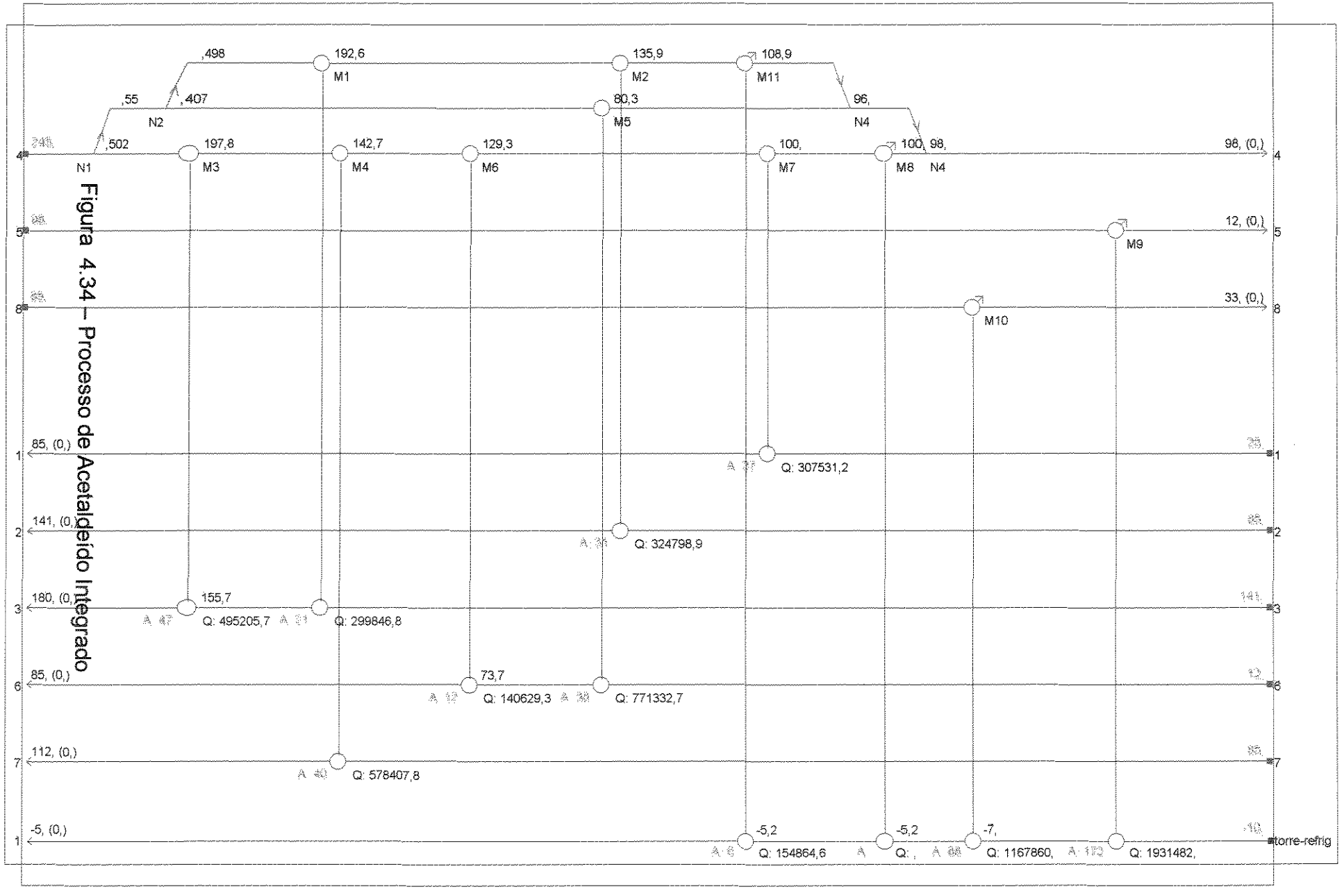


Figura 4.34 – Processo de Acetaldeído Integrado

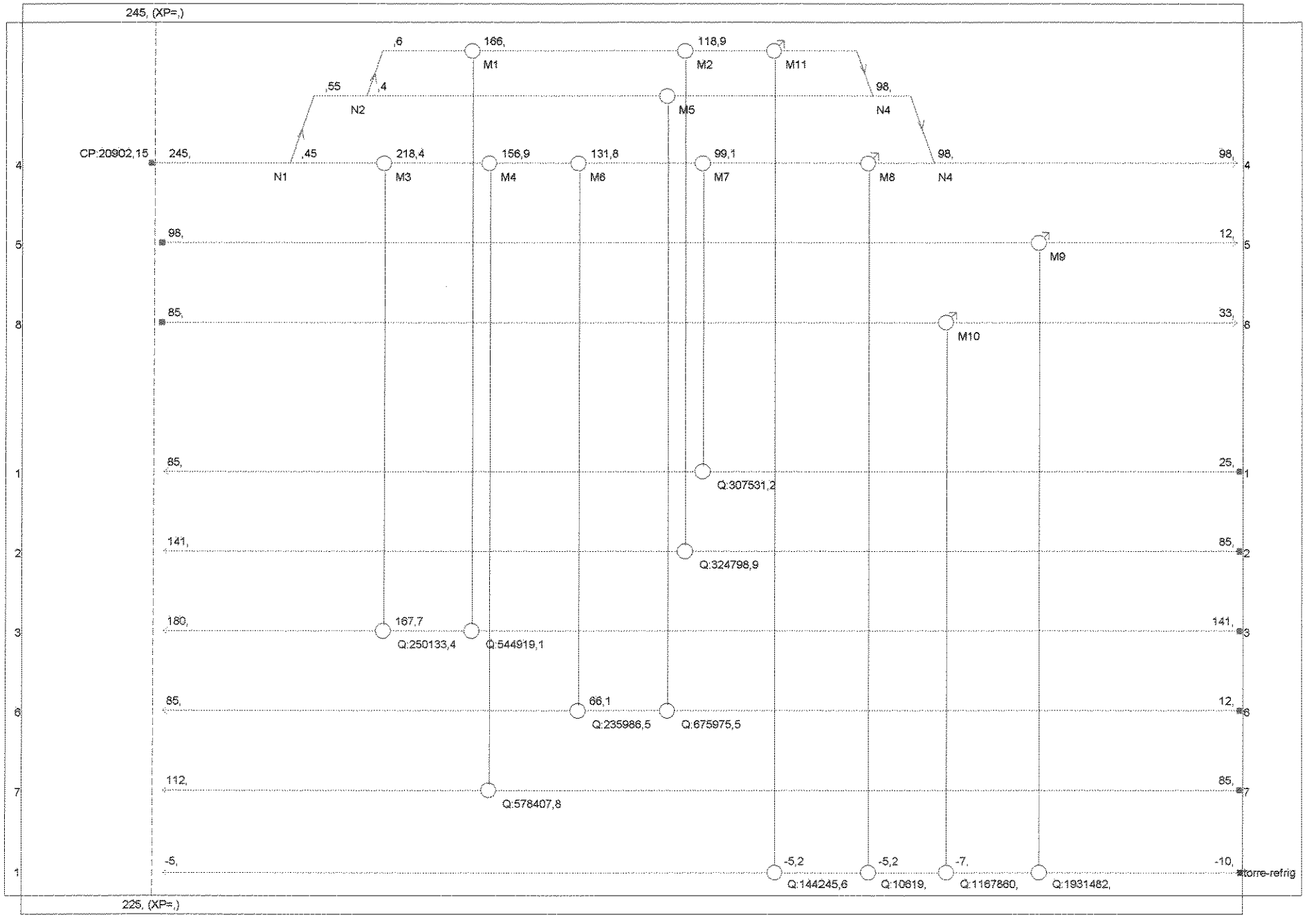


Figura 4.35 – Processo de Acetaldeído Otimizado

Na Figura 4.35 mostra-se a rede de trocadores de calor integrada e otimizada. Observa-se uma redução na área de troca de calor dos trocadores frente as mudanças nas relações de fluxo nas correntes fracionadas. Estes estudos de integração dos trocadores de calor na rede original mostrada na Figura 4.30, mediante utilização do SuperTarget **(Linnhoff March, 1996).** Como resultado da otimização do fluxos nas correntes, conforme metodologia do pacote de otimização, que faz uso da minimização do gasto de energia da rede, variando-se os fluxos em cada uma das correntes fracionadas.

Na Tabela 4.10 são mostradas as respectivas áreas de troca de calor bem como os gradientes de temperatura encontrados em cada um dos trocadores de calor posicionados na rede mostrada na Figura 4.35. Observa-se uma redução da área de 507,23 m^2 encontrado na arquitetura proposta na Figura 4.34 para 482,41 m^2, conforme apresentado na Figura 4.35. Esta redução de área deve-se as mudanças de fluxos ocorridas nos nós **N1** e **N2,** permitindo desta forma a remoção do trocador de calor M8.

Tabela 4.10 - Condições de projeto dos trocadores de calor

Resultados do Projeto apresentado na Figura 4.34					Resultados do Projeto apresentado na Figura 4.35			
Nome	Fcp (kcal/h)	Área (m^2)	Te(C)	Ts(C)	Fcp (kcal/h)	Área (m^2)	Te(c)	Ts(C)
M1	544919.1	57,20	245	166	299846,8	20,88	245	192,64
M2	324798.9	60,52	166	118,9	324798,9	31,10	192,64	135,93
M3	250133.4	20,57	245	218,41	495205,7	47,18	245	197,80
M4	578407.8	31,74	218,41	156,91	578407,8	40,08	197,80	142,68
M5	675975.5	27,30	245	98	771332,7	38,28	245	80,28
M6	235986.5	16,24	156,91	131,82	140629,3	11,65	142,68	129,28
M7	307531.2	26,81	131,82	99,13	307531,2	27,12	129,28	99,97
M8	10619.0	0,5	99,13	98	0	0	99,97	99,97
M9	1.931e6	172,2	98	12	1.931e6	172,14	98	12
M10	1.168e6	88,32	85	33	1.168e6	88,32	85	33
M11	144245.6	5,93	118,91	98	154864,6	5,67	135,93	108,89
	Total,m2	507,23				482,41		

4.7.3 Conclusões

No presente estudo de caso, avaliou-se a integração do processo de obtenção de acetaldeído visando-se a minimização de energia. A análise do processo original indica uma necessidade de 2.917.751,50 kcal/h na forma de vapor para garantir a elevação da temperatura das correntes frias a serem aquecidas, conforme mostrado na Tabela 4.7 Por outro lado, existe necessidade de resfriamento equivalente a 6.172.000,000 kcal/h. Após estudos de integração, constatou-se a necessidade de 482,41 m^2, devendo-se principalmente a divisão das correntes, cujas cargas térmicas associadas sofreram alterações nos seus fluxos (vide Tabela 4.10). Tendo em vista que o objetivo é a máxima recuperação de energia, verifica-se uma redução de 100% na demanda de calor, e de 61,72 % em água de resfriamento. Estes benefícios são decorrentes da integração das correntes quentes com as correntes frias, promovendo-se desta forma uma utilização adequada das diversas formas de energia associadas a planta de acetaldeído, contribuindo para um projeto mais adequado e eficiente.

CAPITULO 5 OTIMIZAÇÃO EVOLUCIONÁRIA

5.1 Introdução

O planejamento estratégico de qualquer indústria está intimamente ligado a adequação de sua capacidade de produção. Para que isto possa ser realizado com eficácia deve-se levar em consideração alguns aspectos tais como:

1. As tendências do mercado, tanto no que se refere a demanda de produtos, quanto no tocante às inovações tecnológicas. Deve-se considerar, ainda, com que precisão pode-se prever estes fatores;
2. O aparecimento de novos produtos e novos procedimentos de produção;
3. Aspectos referentes ao aumento de tempos de operação de utilização de horas-extras e a inclusão de novos turnos de trabalho suas possibilidades, políticas e impactos no produto final.
4. Melhorias através da expansão. Uma expansão da planta já existente, aproveitando sua estrutura ou a opção pela concepção de uma nova planta. Deve-se também determinar seu tamanho ótimo e se o seu incremento (a capacidade) será de forma mais gradual (através da adição de pequenas unidades de produção conforme a necessidade) ou a instalação de unidades maiores em intervalos de tempo também maiores.

É necessário, portanto, optar-se por uma das estratégias para o posicionamento em relação à demanda. Dentre elas encontra-se antecipar-se, postecipar-se ou tentar um meio termo entre ambos.

Dentro do contexto deste trabalho, e refletindo também uma realidade da indústria de transformação, além dos problemas expostos, consideraram-se outros fatores adicionais e específicos.

Um deles é a "flexibilidade" do processo. Na maioria das indústrias costuma-se considerar o número de unidades produzidas por batela, ou um equipamento produz certa quantidade de toneladas de uma determinada substância, porém esta quantidade de toneladas, contém apenas uma percentagem do produto desejado, e este rendimento pode variar, alterando-se, desta forma, a produtividade da produção das operações unitárias que fazem parte do processo envolvido. Esta produtividade obtida é afetada através de diversas estratégias , entre elas pode-se citar :

1. qualidade das matérias-primas;
2. temperaturas de operação;
3. concentração de reagentes (e suas proporções);
4. quantidade de catalisador;
5. tempo de residência, que é afetado pelas vazões de operação;
6. tempo de processamento em cada batelada, entre outras variáveis controladas, que passam a desviar a qualidade e quantidade de produção.

Cada processo possui suas particularidades e, portanto, deve ser estudado cuidadosamente para se obter seu ponto de operação ótimo. Isto implica em aumentar os rendimentos individuais de cada um dos equipamentos, de forma a buscar condições de melhor performance do processo como um todo.

Muitas vezes, estas variações nos fatores de produção, podem causar alterações sensíveis, ou mesmo críticas na qualidade final do produto, a ponto deste não mais poder ser utilizado, causando, assim, uma redução na capacidade de um determinado equipamento. Visando minimizar os efeitos que conduzam ao decaimento da capacidade (ou seja, manter a produtividade) e a otimização do processo (aumentar a produtividade sem grandes investimentos em novos equipamentos), faz-se uso dos procedimentos evolutivos, aqui denominado de **EVOP (Box, 1963)** (Operação Evolucionária ou Evolutiva), a ser discutida detalhadamente nas próximas seções. Este procedimento pode

ser utilizado para atingir estes objetivos no caso de plantas existentes e também é proposto neste trabalho como uma técnica de definição de condições de operação para se obter altos desempenhos operacionais no estágio conceitual de desenvolvimento do processo. Levando-se isto em consideração, o EVOP será implementado para o reator de produção de acetaldeído.

Como o desempenho do reator afeta toda a planta, consideração será dada para a otimização deste equipamento. De fato, se o reator não for convenientemente operado, as unidades de separação (por exemplo, colunas de destilação) deverão ser projetadas e operadas de forma a se obter o produto nas condições específicas. Isto significa, um produto com custo significantemente mais alto, plantas mais complexas de serem operadas e maiores possibilidade de ataque ao meio ambiente.

5.2 CONCEITUAÇÃO DE CAPACIDADE

Dentre as diversas definições encontradas na literatura, a produtividade pode ser definida como a capacidade de se produzir uma quantidade de um produto em um determinado período, dentro de uma determinada especificação **(Buffa, 1987)**. Assim, pode ser expressa em termos de unidades produzidas de massa e/ou volume produzidos em um dado período de tempo.

Pode-se considerar a produtividade uma relação direta com a política de utilização de equipamentos. Pode-se, por exemplo, avaliar a capacidade de produção de uma máquina como 1.000 unidades ao mês, quando está operando durante um turno (entenda-se por turno, 1/3 de um dia), e ao longo de cinco dias, por semana. Porém, sabe-se que a operação em dois turnos e por seis dias na semana, este valor duplicaria, por exemplo ao mês.

Deste modo, a capacidade pode ser aumentada por um incremento no tempo de operação da unidade. É possível afirmar que a capacidade de um equipamento, ou de um conjunto de equipamentos, pode ser aumentada ou

diminuída sem que se ampliem as instalações do processo. Em certos casos, até uma simples mudança efetuada na disposição das unidades de um processo pode aumentar sua capacidade de produção.

Como pode-se constatar, a capacidade sofre a influência de diversos fatores, devendo ser analisada mais cuidadosamente para obter-se os melhores resultados.

5.3 PROJETO DA CAPACIDADE

O projeto da capacidade está ligado a fatores, tais como:

- demanda atual do processo;
- demandas futuras;
- aparecimento de produtos concorrentes com tecnologias diferentes;
- política de utilização de equipamentos, turnos, horas excedentes aos turnos, subcontratações, terceirização.

Na indústria farmacêutica, a análise da demanda pode possuir um fator complicador. No caso da produção de vacinas, a demanda tende a sofrer um drástico aumento no caso de epidemias, que evidentemente, não são de fácil previsão. Neste caso, estabelecer uma estratégia para atender o mercado, por muitas vezes, demanda investimentos altíssimos. Manter sempre um estoque para estas eventuais ocorrências, também poderia ser um fator complicador, pois, isto acarretaria em custos de manutenção deste estoque. Estes e muitos outros fatores tornam complexo o projeto da capacidade e aumentam a necessidade de cuidados em sua execução.

5.3.1 Uso da Capacidade

Muitos mercados apresentam uma grande sazonalidade e, consequentemente, o manejo da capacidade neste meio deve ser regulado conforme suas necessidades mercadológicas.

Em uma situação de elevada demanda, a capacidade pode chegar a ser utilizada em seu nível máximo, não sendo possível conseguir atender o mercado. Neste caso, pode optar-se por aumentar o tempo de operação, e, se isto for possível, promover subcontratações e até a terceirização.

A partir do momento em que se decide pelo aumento da capacidade, devem-se avaliar os pontos da ampliação e de que forma esta será conduzida.

É possível, para um mesmo período de tempo, fazer-se mais investimentos de menor freqüência ou vice-versa. Pode-se também optar por investir no momento de baixo consumo. Isto depende do tipo de mercado, do ciclo da demanda, da disponibilidade de capital e dos riscos envolvidos, entre outros aspectos. De qualquer forma, os custos são fatores importantíssimos nas decisões com relação à capacidade da produção.

Além do custo de investimento, deve-se chamar a atenção para o custo de produção. Este custo pode ser afetado pelo tamanho da unidade de produção. Muitas vezes obtém-se reduções nos custos totais pelo aumento na sua capacidade, o que torna a análise desta capacidade mais interessante, ou seja, o ganho de escala.

5.3.2 Atividades e Capacidade

Dependendo da área de atuação da empresa, o estudo da capacidade pode levar a resultados muito interessantes. Na indústria de laticínios, por exemplo, obtém-se, como subproduto, o creme-de-leite. Para este ser comercializável, são necessários gastos extras, como o processo de

separação, porém, o ganho obtido por quantidade produzida do subproduto é bem superior ao ao obtido com o próprio leite. Desta maneira, pode-se, com investimentos relativamente pequenos, aumentar-se a capacidade de separação do equipamento e, com isso, incrementar-se os ganhos.

5.3.3 Operação Evolucionária – Aspectos Gerais

EVOP é a forma abreviada para a ***Evolucionary Operation (Box, 1963).*** Consiste de uma metodologia para a melhoria de processos contínuos ou descontínuos sendo, portanto, de grande aplicabilidade nos mais variados processos.

Trata-se de uma ferramenta estatística para a busca de melhoria da qualidade, produtividade e da capacidade de plantas químicas. O EVOP é operacionalmente simples, porém, tem-se mostrado instrumento gerencial para a otimização da produção, já que sua base matemática é precisa, consistente e robusta **(Box, 1969).**

Sua versatilidade, quanto da sua utilização, está associada a aplicação direta no próprio processo, durante a rotina normal de produção.

Esta sistemática já tem obtido bons resultados e tem larga aplicação na indústria mundial desde 1958, conforme ilustrado na Tabela 5.1 **(Box,1963).**

Tabela 5.1 - Aplicações Industriais do Evop

Indústrias	Tipo de Processo	Aplicação
Chemstrand Corporation	Modificações em equipamentos diversos	1958
I.C.I	Corantes em Batelada	1959
Americam Cyanamid	Cianeto de Hidrogênio	1960
Dow Chemical	Extrusão de Plásticos	1961
Tennessee Eastman	Produtos químicos (15 processos)	1961
Standard Oil of Ohio	Óleos Lubrificantes e Craqueamento	1962
Maumee Chemical	Sacarina, biocida, anidridos, ácido antranílico e benzotriazol	1963
A. E. Stanley	Moagem de Milho	1963
Indústrias Automotivas	Soldas de Chapas Metálicas	1960
Rhodia S.A.	Paulinia	1963
Instituto Militar de Engenharia	Nitração	1994
Copol	Filme de polipropileno	1995

5.3.4 Similaridade da Evolução Biológia e Evolução de um Processo

A operação evolucionária pode ser considerada análoga à evolução biológica, ou seja, existe uma "força evolucionária (força motriz)" responsável pela condução de um processo, de forma contínua e automática, para a condição ótima, a mais adequada para o estado em que as condições do meio se encontram (meio ambiente ou meio industrial).

A natureza provoca mutações nos seres vivos, causando variações entre indivíduos da mesma espécie. As condições do meio ambiente irão selecionar

os mais aptos, que sobrevivem, enquanto os demais morrem, desaparecem e não transmitem suas características para a posteridade.

Da mesma forma, o sistema de produção tem uma variabilidade intrínseca, que é aumentada de forma controlada (mutação). Os valores mais adequados, tais como: rentável, produtivo ou barato – deverá ser escolhido ("seleção"). Assim, as combinações dos níveis das variáveis que não interferem no processo serão descartadas e, portanto, avalia-se mais detalhadamente as variáveis controladas que provocam maiores rendimentos. Assim sendo pode-se escrever:

Evolução Natural* = *Mutações* + *Seleção Natural

Operação Evolutiva = *Variações* + *Seleção das Variáveis Favoráveis*

A grande diferença do ***EVOP,*** em relação às outras técnicas experimentais, deve-se ao fato destas variações serem controladas de modo que não venham a provocar uma alteração grande na resposta do processo, bem como não alterar as especificações de saída, isto é, a qualidade do produto final.

O ***EVOP*** foi desenvolvido estudando-se as respostas, após variações dos fatores (variáveis) relevantes do processo. Através de métodos estatísticos, pode-se chegar a informações não previstas pela teoria ou modelos determinísticos utilizados no estudo de projeto e otimização de unidades.

Diante a isto, elaborou a seguinte pressuposto:

> *"É ineficiente operar um processo industrial de forma que só o produto seja produzido, um processo deve ser operado de forma a produzir não só um produto, mas também informações sobre como melhorar este produto."*

Desta forma, um dos objetivos da técnica, otimização evolucionaria, é buscar substituir uma operação estática comum pela contínua investigação, através de uma operação evolucionária. O sucesso de implantação desta metodologia, depende da busca constante de melhorias que não deve ser uma atividade isolada no processo, e sim incorporada a rotina da empresa. De fato, a operação evolutiva, que efetivamente busca novas condições de operação deve ser uma atividade do cotidiano das pessoas responsáveis por um conjunto de unidades de produção.

5.3.5 Dificuldades em otimizar a produção

Os procedimentos operacionais corriqueiros, que são quase unanimidade na indústria, geralmente são organizados em forma de instruções individuais em uma seqüência linear e restritiva. Ou seja, a operação dos processos tem sido feita de forma seqüencial e rígida. Isto pode, inclusive, ser exacerbado pela implementação dos procedimentos ISO. Assim, a inexistência de mudanças nas condições da operação acabam impedindo que se façam melhorias durante a produção.

Quando a busca de melhorias é desejada, são destinados fundos para ensaios de laboratório, piloto, escala de produção, entre outras atividades. Entretanto, efeitos particulares da escala laboratorial ou piloto, por exemplo: efeitos de fluxo, transporte de calor, agitação, especialmente ligados à geometria e à escala, requerem, quando aplicados na planta, que se realize um ajuste mais rigoroso do processo em ponto que pode ser distinto daquele obtido em escala reduzida, conforme apresentado na Figura 5.1. Esta hierarquia mostra um esquema representativo dos tipos de pesquisa que podem ser realizadas em relação ao estudo uma planta industrial.

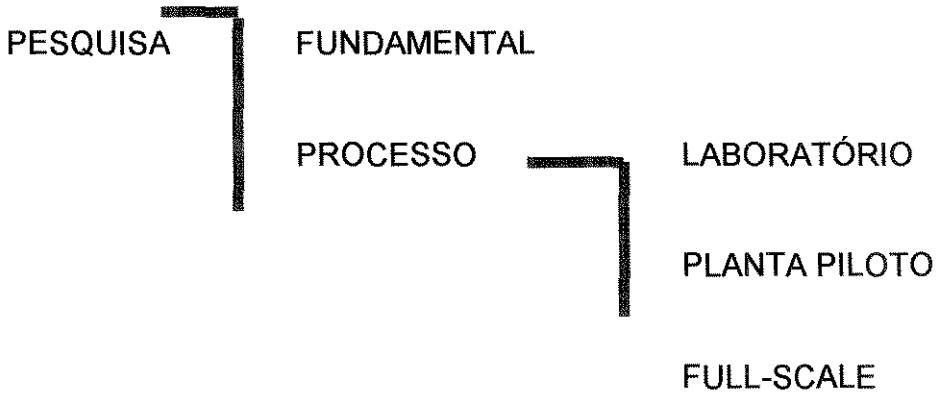


Figura 5.1. Tipos de Pesquisa Realizadas Fora da Operação Normal da Planta

Quando os estudos são realizados em escala reduzida, demandam de muito tempo e pessoal especializado e, ainda, uma infra-estrutura experimental custosa. Portanto, quando realizado em escala de produção, muitas vezes é necessário provocar ou aguardar uma parada da mesma, com a conseqüente perda de tempo, produto e de capacidade. Estes ensaios têm duração limitada e, para muitas indústrias, trata-se de um fator complicador.

5.3.6 Restrições da aplicação do EVOP

O EVOP introduz uma variabilidade adicional no sistema correndo-se o risco de descontrole da produção. Contudo, com o próprio desenrolar da aplicação, amortiza-se esta variabilidade e faz-se com que estas oscilações sejam minimizadas. Além disso, requer um trabalho consensual e de equipe, prevenindo extrapolações nas decisões.

Um apresentação sucinta das vantagens e desvantagens da técnica é mostrado na Tabela 5.2 **(Box,1963).**

Tabela 5.2 – Vantagens e desvantagens da aplicação da operação evolucionária

Vantagens do EVOP	Desvantagens do EVOP
Resultados da produção podem ser utilizados na otimização, sem incremento significativo dos custos	Pequeno aumento inicial da variabilidade da produção em decorrência das perturbações
Processo de otimização mais acelerado quanto comparado as procedimentos de otimização "off-line"	Pequena diminuição inicial na relação custo/benefício
A otimização pode levar em conta a variabilidade do processo	Busca de condições que permitam a operação segura e confiável, porém estas podem não ser obtidas imediatamente
Metodologia não depende de árduo tratamento matemático e estatístico.	
Resultados na grande maioria dos casos imediato, proporcionando retorno instantâneo de benefícios	

5.3.7 Aspectos para implantar o EVOP

O EVOP, ao contrário do que uma técnica simplista que aparente transparecer, solicita alguns pressupostos para sua aplicação.

O primeiro deles é o da existência de uma constância da variância do processo. Como o ***EVOP*** é do uma série de experimentos fatoriais, ou seja, de testes de hipótese, requer-se uma variância definida e constante para que as diferenças das médias possam ser a ela comparadas. Não é possível tirar conclusões precisas se o processo variar muito e de forma heterogênea.

Entretanto, **Box (Box,1963),** afirma que os processos industriais, especialmente os químicos, apresentam, em suas variáveis, uma variabilidade suficientemente estável para que se possa tirar inferências estatísticas sem risco, ou melhor, com os riscos usuais dos testes estatísticos.

Um segundo requisito, é de que o EVOP deve ser esquematizado como tarefa rotineira, ou seja, deve passar a fazer parte das atividades do processo, e não ser encarado como uma "tentativa isolada" de otimização. Pelas tentativas de implantação do **EVOP,** apresentadas na Tabela 5.1, observa-se um risco do método na sua continuidade de aplicação. Isto deve-se, principalmente, ao conceito de estabelecer procedimentos a serem seguidos com certa rigidez na condução das unidades de produção.

5.3.8 Operação Estática versus Operação Evolucionária

Uma importante diferença entre os dois modelos de condução da operação, refere-se a operação estática e evolucionária.

Na operação estática o procedimento de operação procura reproduzir exatamente as mesmas condições, consideradas ótimas até aquele momento. Não há variação, mas mantém-se a produtividade e as especificações. Por outro lado na operação evolucionária a operação é conduzida em consenso com um ciclo cuidadosamente planejado de variações mínimas, cada uma realizada a cada vez, repetindo-se o ciclo de forma contínua. Os efeitos não devem ser detectáveis em uma rodada independente do ciclo. As repetições acumulam evidências das alterações da capacidade, da produção e características do produto na vizinhança. As variações observadas servem como referências para a condução seqüencial de operação neste indicador e seleção dos resultados mais favoráveis.

5.3.9 A Intensidade das Variações de um Processo

Um aspecto importante relacionado com a intensidade das variações, refere-se aos níveis de ruído e de controle do processo.

O nível de ruído contém as variações aleatórias devidas à diversas causas, tais como oscilação na qualidade das matérias-primas, inabilidade de manter ajustes *("conjuntos de condições de entrada")*, erros analíticos, erros de instrumentação e de medida, vazamentos, efeitos de variação da temperatura ambiente entre outros. Este nível de ruído é medido pelo desvio-padrão.

Na Figura 5.2 são apresentados os vários efeitos significativos (traços verticais) que passam normalmente despercebidos devido a variações aleatórias, muitas não detectadas pelos sistemas de controle.

No nível superior (tracejado azul) encontram-se os ruídos detectáveis na aplicação da operação evolucionária, muitas vezes de difícil detecção na operação normal.

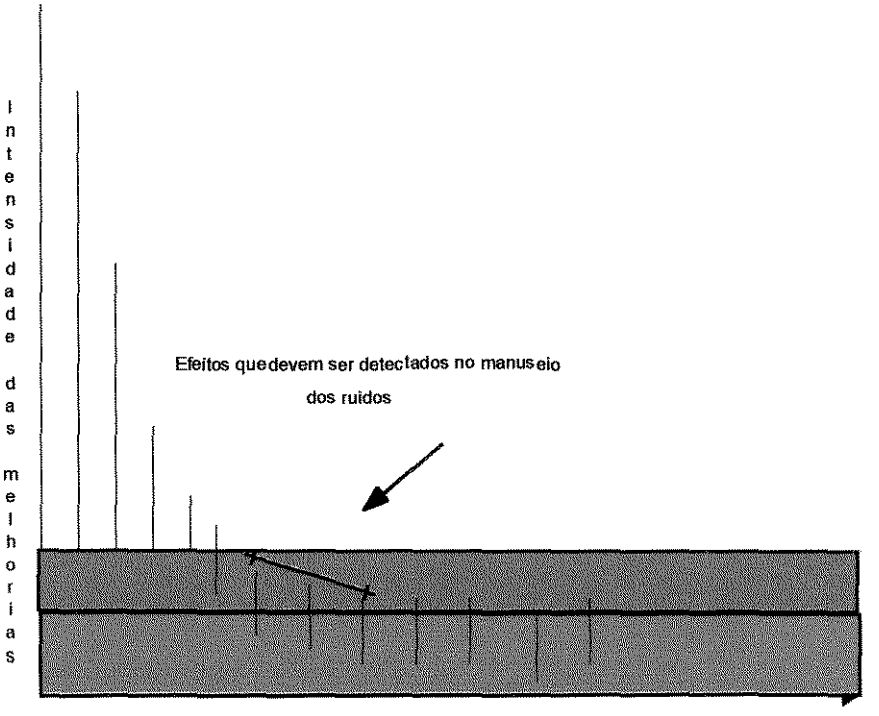


Figura 5.2 - Níveis do Ruído de um Processo

O nível de controle do processo contém um certo número de desvios-padrão, dependendo do grau de controle do sistema. É o nível em que se aceitam variações do processo sem que elas sejam consideradas efeitos de problemas na produção. Quando ocorre uma resposta acima deste nível, procura-se identificar sua causa não-aleatória e corrigí-la.

O objetivo do **EVOP** é diminuir estas variações para que seja possível visualizar os efeitos significativos destes no processo e, assim, aumentar a sua produtividade.

Portanto, uma variação nas condições de entrada *do processo* pode provocar uma resposta que não exceda o nível de controle. Neste caso, o efeito não é detectado e não pode ser explorado. Para se detectar efeitos inferiores ao nível de controle deve-se melhorar a relação sinal-ruído, aumentando o sinal ou diminuindo o ruído. O EVOP provoca ambas variações do sinal, mais repetição e seleção do ruído. No nível 2 (camada em vermelho), encontra-se a faixa do erro.

5.3.10 Sistemática empregada para aplicação do EVOP

A seguir apresenta-se a terminologia empregada na otimização evolucionária bem como os procedimentos para sua implementação.

As variáveis ou fatores de um processo são os fenômenos controladamente variados de forma a observar seus efeitos na resposta. Como o EVOP é baseado em um projeto fatorial de base 2, apenas 2 níveis de cada variável são ajustados em cada ciclo: alto e baixo, em torno do valor usual de operação do momento. Podem ser estudadas uma, duas ou três variáveis (respectivamente, fatoriais 2^2, 2x2 e 2^3, 2x2x2), já que acima desta configuração a análise fica muito dificultada, pelo grande número de informações a serem tratadas.

Como exemplo de planejamento fatorial 2^2, pode-se ter a temperatura de uma dada reação e a concentração de um reagente, aqui tratados como variáveis **A** e **B,** respectivamente, conforme apresentado na Figura 5.3.

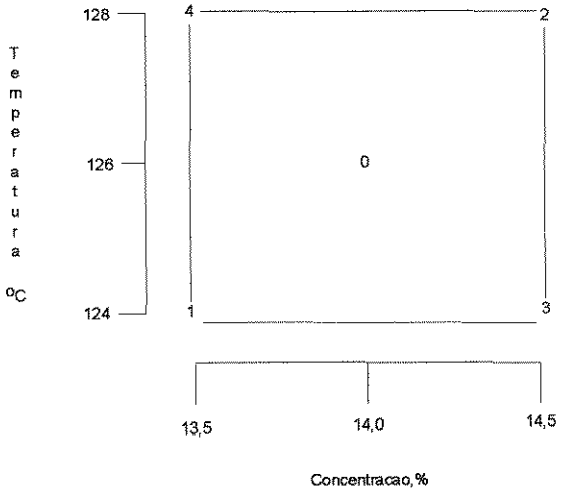


Figura 5.3 - Planejamento fatoriais 2^2

Desta forma, com estes dois fatores tem-se uma conjunto de 2 dimensões **A** e **B** (altura e largura do retângulo) com 4 vértices (**A** baixo, **B** baixo; **A** alto, **B** baixo, **A** alto, **B** alto e **A** baixo, **B** alto). Pode ser utilizado um 5º ponto (centro da figura), sendo esta a condição atual de operação.

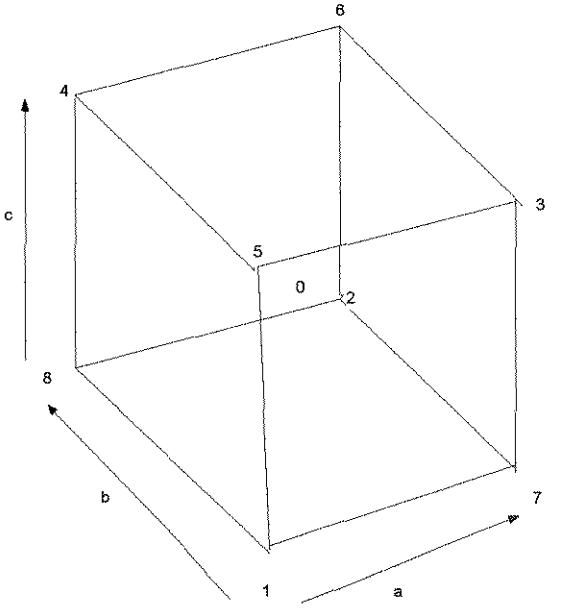


Figura 5.4 - Esquemas de ciclos de EVOP com 3 variáveis

Analogamente, com três fatores, tem-se uma figura de 3 dimensões A, B e C, que corresponde a um cubo. Esta configuração é apresentada na Figura 5.4 .

A variável cujo efeito decorrente da variação dos fatores pode ser medida é denominada de resposta do processo. As avaliações normais indicam o estudo de apenas uma resposta em cada aplicação, mas, isto não implica na exclusão de estudar várias respostas, desde que sejam rodados um EVOP para cada uma resposta, mesmo que simultaneamente.

O tratamento de um conjunto de respostas obtidas em diversos ciclos da aplicação do EVOP resulta em uma superfície de resposta. Esta superfície não é previamente conhecida, mas na medida da evolução do EVOP será construída de forma a se determinar seu máximos e mínimos, locais e globais.

A um conjunto completo de condições executados em condição isolada denomina-se de ciclo, conforme apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4.

Um ciclo é formado por 2^k pontos de trabalho, ou seja, combinações de ajustes da variável (A baixo e B baixo, A alto e B baixo etc.), onde k é um número inteiro e denota as variáveis controladas do processo. Após o ajuste do ponto de trabalho (condição atual do processo) e o estabelecimento da estabilidade do sistema, determina-se a resposta, ou seja, um ponto de resposta, que é o valor da variável que se quer analisar em função dos fatores que compõem um ciclo. A Figura 5.5 mostra, espacialmente, os ciclos dos fatores (com o ponto de trabalho) e a superfície de resposta correspondente.

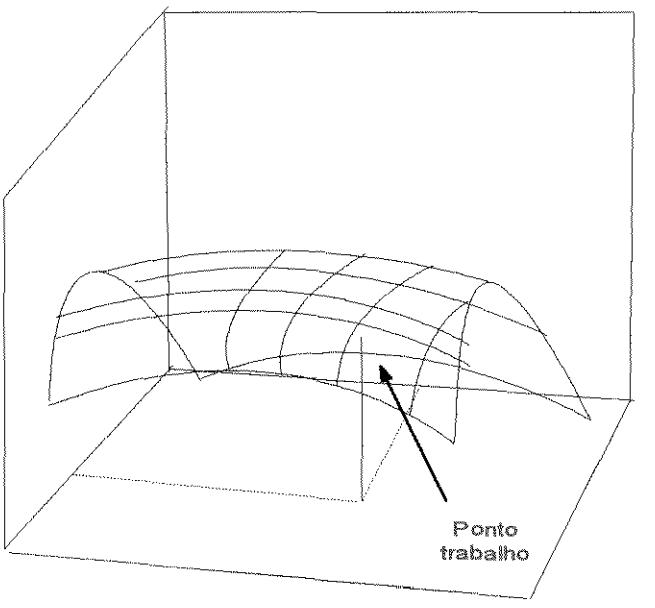


Figura 5.5 - Superfície de resposta em função de seus fatores

A Figura 5.5 mostra, espacialmente, os ciclos dos fatores (com o ponto de trabalho) e a superfície de resposta correspondente.

A repetição das rodadas em ciclos de condições de operação constitui uma fase do EVOP. Seu objetivo consiste em promover sucessivas repetições em um mesmo ciclo, ou seja, dos mesmos níveis de fatores, computar um tamanho representativo e suficiente da amostra e, assim, avaliar com precisão o desvio-padrão do processo e fazer a inferência estatística de forma segura na próxima seqüência.

Um número de rodadas recomendável para uma boa confiabilidade compreende entre 2 e 10 ciclos. Entretanto, em muitas situações pode-se interromper as rodadas de um mesmo ciclo e encerra-se a fase no momento em que o desvio-padrão do sistema estabilizar.

Neste momento, analisa-se os resultados e decide-se qual o ciclo e ou quais os 2^k pontos de trabalho que serão utilizados na próxima fase. Como

ilustração de uma fase apresenta-se a Figura 5.6. A partir destas mudanças constrói-se uma superfície de resposta, desconhecida até então.

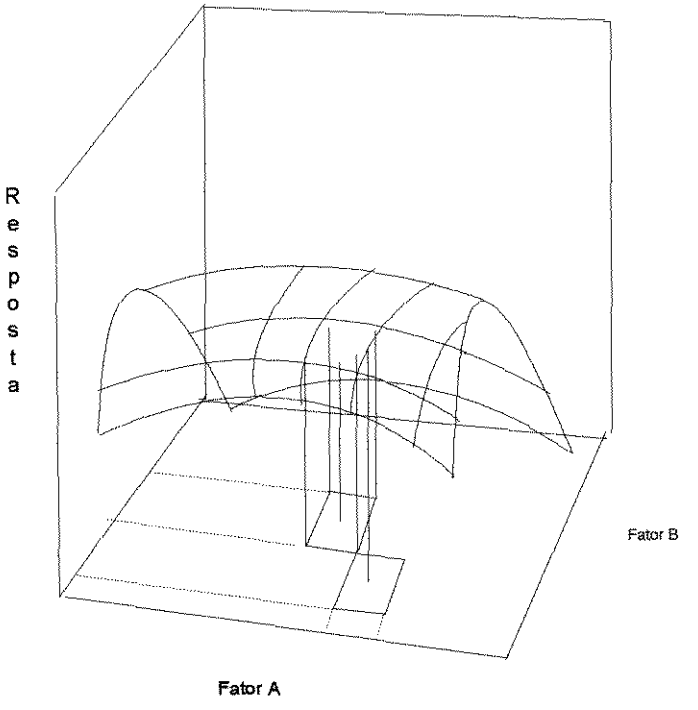


Figura 5.6 - Superfície de Resposta obtida mediante mudança de fase.

5.3.11 Aleatoriedade da Seqüência de Experimentos

Com o objetivo de garantir independência entre fatores atuantes na resposta, é recomendável promover os experimentos práticos através de uma seqüência aleatória de pontos de trabalho, de modo a prevenir-se contra tendências seqüenciais e contra efeitos de erros seriamente correlacionados.

Contudo, existe uma seqüência recomendada na literatura, conforme segue. **(Box e Draper, 1969).** Matematicamente, demonstra-se a eliminação de erros estatísticos dentro da faixa de interação dos dois fatores AB, que

geralmente são desprezíveis nos processos químicos (exceto bioquímicos), conforme apresentado na Figura 5.7.

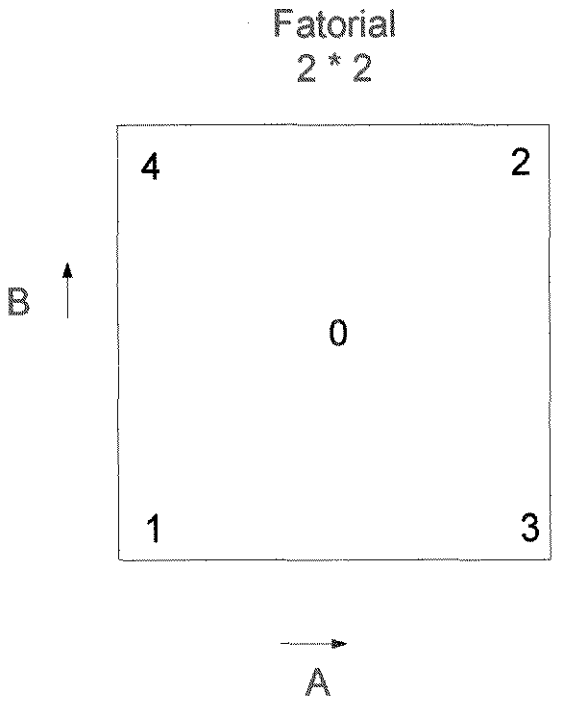


Figura 5.7. Ilustração de um planejamento de 2 fatores

5.3.12 O Projeto Fatorial

O EVOP compreende um conjunto de experimentos previamente estabelecidos mediante execução de planejamentos fatoriais.

As disposições apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4 permitem avaliar os efeitos de cada um dos 2 e 3 fatores de cada vez, e, aleatorizado, permite evitar-se o erro experimental.

O EVOP permite rodar um fatorial durante a rotina de processamento de um determinado produto. Entretanto, as dificuldades aumentam na medida que o número de variáveis a serem avaliadas também aumenta, requerendo, desta forma, um número maior de ensaios e análises, de forma a buscar uma superfície de resposta que permita avaliar os caminhos de ascendência e ou descendência do problema de otimização.

5.3.12.1 Planejamento Fatorial 2^2 (2 x 2):

Este planejamento permite avaliar, em dois níveis definidos, as respostas da operação . Após várias rodadas, avaliam-se os efeitos principais e secundários conforme segue:

Efeito Primário

O efeito da concentração $A = 1/2 (y4 + y2 - y3 - y1)$

O efeito da temperatura $B = 1/2 (y4 + y3 - y2 - y1)$

Efeito Secundário

A interação entre A e B $AB = 1/2 (y4 + y1 - y3 - y2)$

Para a determinação do erro experimental faz-se uso, normalmente, de dados obtidos em duplicata e/ou triplicata.

5.3.12.2 Planejamento Fatorial 2^3 (2 x 2 x 2)

Quando o problema requer a solução a curto tempo, procede-se a divisão em blocos. O planejamento 2^3 pode ser dividido em 2 fatoriais, por exemplo, um para cada uma das bateladas ou dias de produção. Se arranjar-se as médias de produção de forma a coincidirem com a interação dos três fatores, o efeito dia a dia deverá ser somado ao efeito dos três, de menor importância, libertando as outras medidas deste efeito temporal indesejado. Um bloco deve ser construído de forma a ser mais homogêneo do que o conjunto de dados completo.

Na seqüência, são mostradas as formas de avaliar o efeito das diferenças entre as medidas, associando-as a interação de duas variáveis.

Efeito Principal:

$A = 1/4\ (y2 + y4 + y6 + y8) - 1/4(y1 + y3 + y5 + y7)$

$B = 1/4\ (y3 + y4 + y7 + y8) - 1/4(y1 + y2 + y5 + y6)$

$C = 1/4\ (y5 + y6 + y7 + y8) - 1/4(y1 + y2 + y3 + y4)$

Efeito Secundário

$AB = 1/4\ (y1 + y4 + y5 + y8) - 1/4(y2 + y3 + y6 + y7)$

$AC = 1/4\ (y1 + y3 + y6 + y8) - 1/4(y2 + y4 + y5 + y7)$

Efeitos Terciários:

$ABC = 1/4\ (y2 + y3 + y5 + y8) - 1/4\ (y1 + y4 + y6 + y7)$

Mudanças na média:

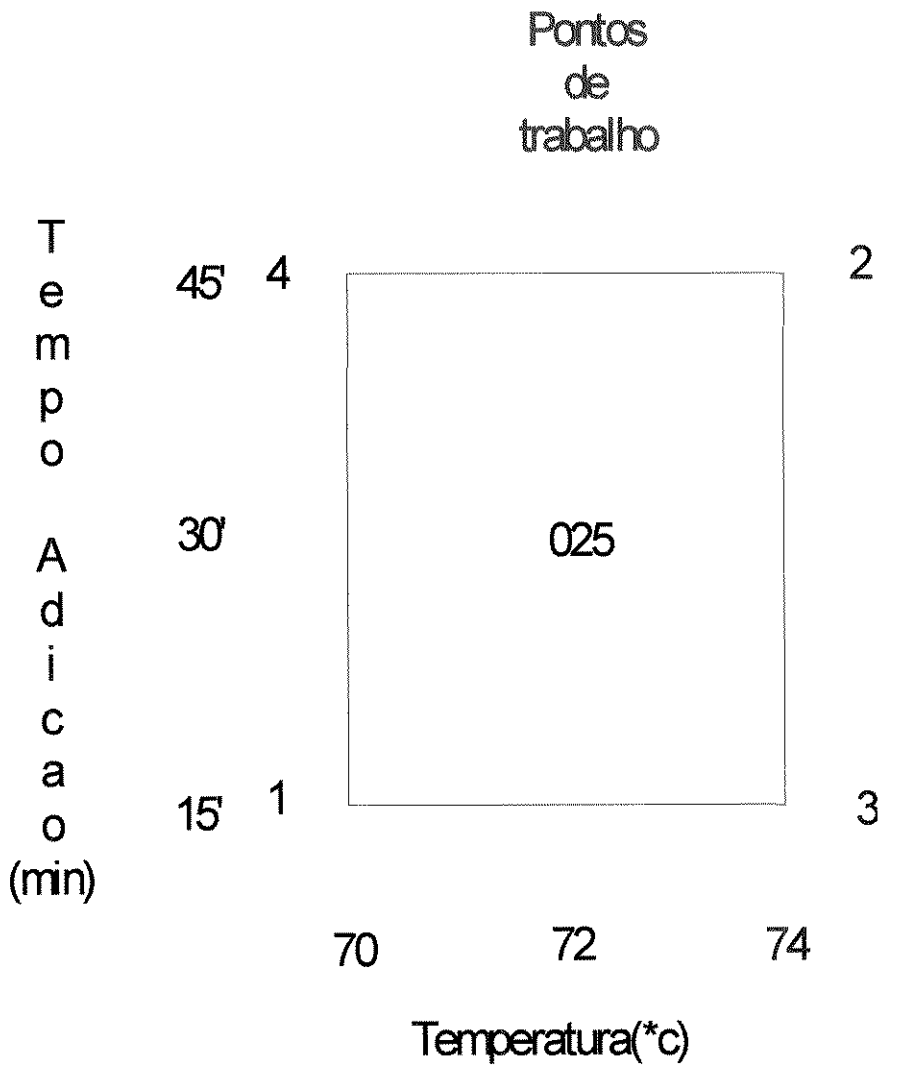
Bloco 1 : $MM = 1/5(y1 + y2 + y3 + y4 - 4y_o)$

Bloco 2: $MM = 1/5\ (y5 + y6 + y7 + y8 - 4y_o)$

média: $MM = 1/10(y1+y2+y3+y4- 4yo+y5+y6+y7+y8 -4yo)$

variância da $MM = 0,4\ \sigma^2/n$

Para as diversas fases do EVOP, avaliando-se um caso hipotético onde o parâmetro temperatura e tempo de reação são as variáveis controladas, são mostradas as Figura 5.8, 5.12 e 5.13. As observações estatísticas para cada uma das fases são apresentadas nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11.



	Tempo Prep (h)	Tensao Estir.(psi)	Preco / h (U$$)
Requisitos	Minimo	Maior que 2465	Minimo
Medias das rodadas	27 26 25 25,5 24	4100 3800 4150 3900	217 225 234 230 244

Figura 5.8 - Primeira Fase do EVOP – 1°-Ciclo

Fatorial 2^2 com condição de referência adicionada

CICLO n=1

Resposta Tempo

						Cálculo do desvio padrão
Conduces de Operacão	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa prévia de S: 0,42
(I)Soma do ciclo Prévio	24.5	25.7	26.0	24.3	28.0	Soma prévia de S
(II)Media do ciclo Prévio	24.5	25.7	26.0	24.3	28.0	
(III)Novas observacões	24.9	25.3	26.3	24.0	27.4	Média Prévia de S Nova S :0.36
(IV)Diferencas (II) e (III)	-0,6	0.4	-0.3	0.3	0.6	Variacão:1.2
(V) Novas médias	49.4	51.0	52.3	48.3	55.4	Nova média de S:0.36
(VI)Novas médias	24.7	25.5	26.2	24.2	27.7	Nova média de S:0.36

Cálculo dos efeitos	Cálculo de 2 erros padrões
Média da fase $= \frac{1}{5} * (y0 + y1 + y2 + y3 + y4) = 25.6$ Efeito Temperatura $= \frac{1}{2} * (y2 + y3 - y1 - y4) = 1.4$ Efeito Adição. $= \frac{1}{2} * (y2 + y4 - y1 - y3) = 2.1$ Efeito Adiç * temp. $= \frac{1}{2} * (y1 + y2 - y3 - y4) = 0.1$ Efeito na mudanca de média : 0.9	Para nova média s: 0.59 Para novos efeitos: 0.59 Para alteraçao na média:0.53

Tabela de Fatores Multiplicadores

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_{5,n}$		0.30	0.35	0.37	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41
1/n	1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11	0.10
1/(n-1)		1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11
$2/\sqrt{n}$	2.00	1.41	1.15	1.00	0.89	0.82	0.76	0.71	0.67	0.63
$1.79/\sqrt{n}$	1.79	1.26	1.03	0.89	0.80	0.73	0.68	0.63	0.60	0.57

Figura 5.9– Dados experimentais da execução da 1ª fase

Fatorial 2^2 com condição de referência adicionada
CICLO n=2
Resposta Tempo

						Cálculo do desvio padrão
Condicões de Operacão	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa prévia de S: 0,42
(I)Soma do ciclo Prévio	24.5	25.7	26.0	24.3	28.0	Soma prévia de S
(II)Media do ciclo Prévio	24.5	25.7	26.0	24.3	28.0	
(III)Novas observacões	24.9	25.3	26.3	24.0	27.4	Média Prévia de S
						Nova S :0.36
(IV)Diferencas (II) e (III)	-0,6	0.4	-0.3	0.3	0.6	Variacão:1.2
(V) Novas médias	49.4	51.0	52.3	48.3	55.4	Nova média de S:0.36
(VI)Novas médias	24.7	25.5	26.2	24.2	27.7	Nova média de S:0.36

Cálculo dos efeitos	Cálculo de 2 erros padrões
Média da fase $= \frac{1}{5} * (y0 + y1 + y2 + y3 + y4) = 25.6$	Para nova média s: 0.59
Efeito Temperatura $= \frac{1}{2} * (y2 + y3 - y1 - y4) = 1.4$	Para novos efeitos: 0.59
Efeito Adic. $= \frac{1}{2} * (y2 + y4 - y1 - y3) = 2.1$	Para alteraçao na média:0.53
Efeito Ad. * temp. $= \frac{1}{2} * (y1 + y2 - y3 - y4) = 0.1$	
Efeito na mudanca de média : 0.9	

Tabela de Fatores Multiplicadores

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_{5,n}$		0.30	0.35	0.37	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41
1/n	1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11	0.10
1/(n-1)		1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11
$2/\sqrt{n}$	2.00	1.41	1.15	1.00	0.89	0.82	0.76	0.71	0.67	0.63
$1.79/\sqrt{n}$	1.79	1.26	1.03	0.89	0.80	0.73	0.68	0.63	0.60	0.57

Figura 5.10 – Dados de Execução da 1ª Fase, ciclo 2

Fatorial 2^2 com condição de referência adicionada
CICLO n=3
Resposta Tempo

						Cálculo do desvio padrão
Condicões de Operacão	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa prévia de S: 0,42
(I)Soma do ciclo Prévio	49.4	51.0	52.3	48.3	55.4	Soma prévia de S:0.36
(II)Media do ciclo Prévio	24.7	25.5	26.2	24.0	27.4	
(III)Novas observacões	25.2	25.3	26.1	23.9	26.8	Média Prévia de S:1.38
						Novo s =variação * $f_{5,n}$S 0.39
(IV)Diferencas (II) e (III)	-0.5	0.2	0.1	0.1	0.6	Variacão: 1.1
(V) Novas médias	74.6	76.5	78.4	72.2	82.2	Nova média de S: 0.75
(VI)Novas médias	24.9	25.5	26.1	24.1	27.4	Nova média de S:0.38

Cálculo das Médias	Cálculo de 2 erros padrões
Média da fase $= \frac{1}{5} * (y0 + y1 + y2 + y3 + y4) = 25.6$	Para nova média s: 0.44
Efeito Temperatura $= \frac{1}{2} * (y2 + y3 - y1 - y4) = -1.35$	Para novos efeitos: 0..44
Efeito Adic. $= \frac{1}{2} * (y2 + y4 - y1 - y3) = 1.95$	Para alteração na média: 0.39
Efeito Ad. * temp. $= \frac{1}{2} * (y1 + y2 - y3 - y4) = 0.1$	
Efeito na mudanca de média : 0.7	

Tabela de Fatores Multiplicadores

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_{5,n}$		0.30	0.35	0.37	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41
1/n	1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11	0.10
1/(n-1)		1.00	0.50	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.12	0.11
$2/\sqrt{n}$	2.00	1.41	1.15	1.00	0.89	0.82	0.76	0.71	0.67	0.63
$1.79/\sqrt{n}$	1.79	1.26	1.03	0.89	0.80	0.73	0.68	0.63	0.60	0.57

Figura 5.11 - Planilha da 1ª Fase, 3ª ciclo

5.3.12.3 Fases para aplicação do EVOP

A aplicação da operação evolutiva pode ser apresentada de uma maneira mais objetiva de acordo com os passos mostrados abaixo. Para tanto faz-se uso de um caso hipotético para produção de resina. Os efeitos de mudanças na temperatura e tempo de adição de reagentes são avaliadas na resistência ao estiramento e custo de produção do lote.

1. Estimativa do desvio-padrão.

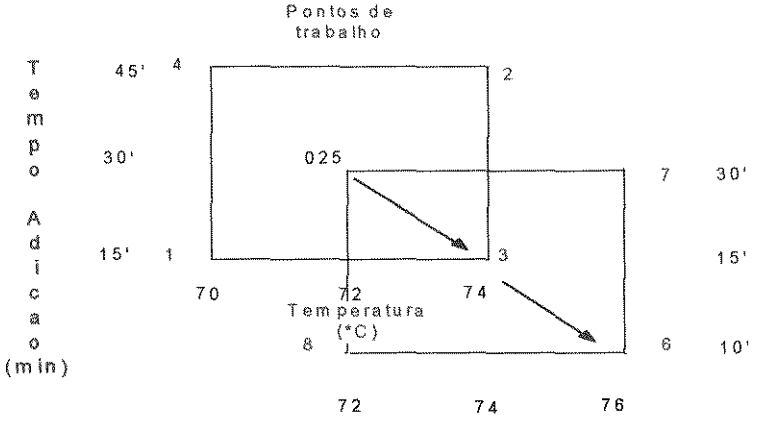
Normalmente, em um processo industrial, o desvio-padrão não varia muito de uma fase para outra. As fases anteriores da EVOP limitam os efeitos indesejáveis, que vão sendo melhorados, e faz decrescer a variância, que passa a ser usada como única, e são testadas periodicamente. Até o 2ª ciclo, aproveitam-se as estimativas das fases anteriores e/ou do histórico do processo.

2. Análise dos Dados.

Como se observa nas Figuras 5.12 e 5.13, o ponto 3 (centro dos dois retângulos), cujas condições de operação da temperatura foram de 74 ^{0}C e tempo de 15 minutos para adição de um dado reagente, permite determinar a melhor resposta. A influência na média, tanto da temperatura como do tempo de adição, foi estatisticamente significante sobre o tempo de preparação, as variações deste tempo decorrentes do efeito da temperatura e do tempo de adíção foram de -1,7 e 2,0 respectivamente, determinados mediante cálculo dos efeitos principais e secundários. Estes valores absolutos maiores que os dois desvios-padrões do sistema, que correspondem a 0,44. Isto significa um decréscimo em 1,7 no rendimento. Note-se que, por outro lado, o efeito da interação entre os dois fatores não foi estatisticamente significativo, e a variação média de 0,30 é menor que o desvio padrão 0,44. Neste estudo também foi contemplado como resposta o custo de produção, em termos do preço do lote de produção por hora de operação.

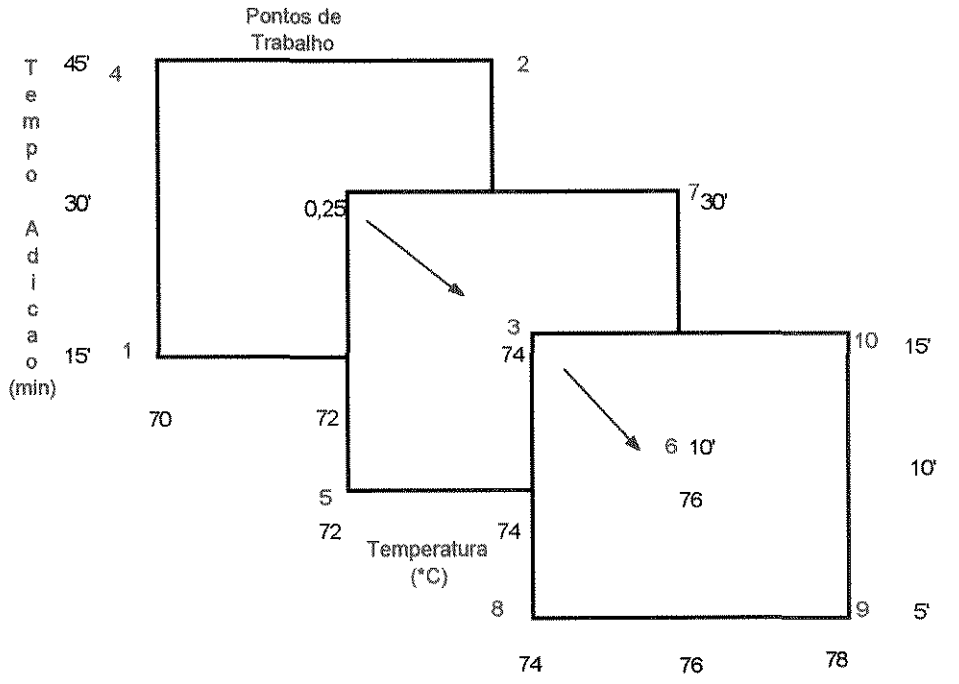
3. Modificação da operação e início de nova fase do esquema EVOP.
   a) Adotou-se a melhor das variações (ponto 3) como a nova condição do processo, centro do novo ciclo;

b) Explorou-se a direção indicada como favorável para avanço e recomeça-se um novo ciclo a partir destas observações. Os resultados decorrentes desta investigação são mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13.



	Tempo Prep. (h)	Tensao Estir.(Psi)	Preco / h (U$$)
Requisitos	Minimo	Maior que 2465	Minimo
Medias das rodadas	27 26 25 25,5 24	4100 3800 4150 3900	217 225 234 230 244
	25 23 24 22 21	4000 3950 3900 4100 4150	234 255 244 266 279

Figura 5.12 – Resultados decorrentes da aplicação da segunda fase



	Tempo Prep.(h)	Tensao Estir.(psi)	Preco /h (U$$)
Requisitos	Minimo	Maior que 2465	Minimo
Medias das rodadas	27 26 25 25,5 24	4100 3800 4150 3900	217 225 234 230 244
	25 23 24 22 21	4000 3950 3900 4100 4150	234 255 244 266 279
	24 20 21 22 18	3900 4050 4150 4000 4000	244 293 279 266 325

Figura 5.13 - 3ª Fase do EVOP

O número de ciclos em cada fase será determinado pela diminuição das variâncias (espalhamento das distribuições de erro das médias amostrais), referentes a cada vértice do ciclo.

Finalmente, após a 3ª fase chegou-se a condição considerada como a melhor (ponto mais alto da superfície de resposta) para a unidade de reação de 78 °C e apenas 5 minutos de intervalo para adição. Foi obtido um preço de lote por hora de fabricação de US$ 325, que corresponde ao maior retorno possível para esta unidade. Da mesma forma, pode-se analisar os resultados em relação à resposta 2 ou outras. Pode-se partir, então, para o estudo da influência de outros fatores, além da temperatura e do tempo de adição dos reagentes, nas respostas que se quer otimizar.

5.3.12.4 Calcular a Mudança na Média: Os seguintes cálculos das médias são usuais. Se a condição de referência é um dos vértices do ciclo tem-se:

$$MM = 1/4\ (y1 + y2 + y3 - 3*y4)$$

Se está próximo ao ciclo, mas não é vértice pode-se escrever:

$$MM = 1/5\ (y1 + y2 + y3 + y4 - 4yo)$$

A resposta média de todas condições na presente fase pode ser escrita como:

$$= 1/4\ (y1 + y2 + y3 + y4) \text{ ou } 1/5\ (yo + y1 + y2 + y3 + y4)$$

5.3.12.5 Custo do Evop

A aplicação do EVOP acarreta um custo temporariamente um pouco superior ao custo do centro de referência, ou seja à condição anterior de operação. Todavia, o ganho permanente, após o aumento da capacidade é, na grande maioria das vezes, compensatório.

Uma análise do desempenho da aplicação do EVOP pode ser observada na Figura 5.14, onde o nível padrão do processo, situado sobre a superfície de custos totais, é ligeiramente inferior ao custo direto do EVOP, que é o ponto médio entre o nível superior e o nível inferior do ciclo, representado como o ponto médio do segmento de reta tracejado. Este ponto médio está situado fora da superfície, já que é resultado de um cálculo de média entre os pontos do ciclo.

No entanto, sucede-se a otimização nas fases seguintes do EVOP, o que faz com que todos os pontos destaquem-se, "deslizem" curva abaixo, conforme seqüência indicada pela seta, acarretando uma sensível diminuição do custo da operação evolucionária.

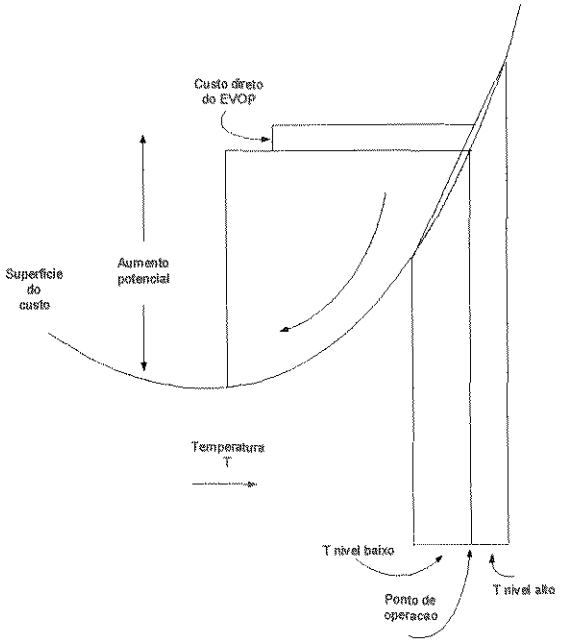


Figura 5.14 - Custo direto do EVOP

5.4 Aplicação do EVOP no reator de produção de acetaldeído

A produção de acetaldeído, mediante reator catalítico, é avaliada segundo aplicação da operação evolucionária. Pretende-se buscar as condições de maximização da conversão através da manipulação das variáveis de entrada do reator.

O processo de busca das condições ótimas de trabalho para o reator de acetaldeído foi feito através de simulações em código de computador desenvolvido para este fim, como forma de caracterizar uma unidade de produção. As variáveis estudadas nesta busca evolutiva foram: a temperatura de entrada dos reagentes, a vazão mássica na alimentação, razão ar/etanol, temperatura final da reação, comprimento do reator, diâmetro dos tubos do reator, diâmetro das partículas de catalisador e principalmente o rendimento da reação.

A simulação evolucionária foi desenvolvida em fases, onde em cada fase avaliou-se as alterações ocorridas na resposta do processo, isto é, a taxa de conversão de etanol a acetaldeído em função de pequenas alterações provocadas nas variáveis de entrada. Faz-se também, em cada fase, uma análise estatística dos resultados, avaliando-se os efeitos principais e secundários, bem como avaliou-se a variância e o desvio padrão.

Definiu-se um intervalo de confiança de 95%, sendo o mesmo determinado através da seguinte expressão:

Intervalo de confiança = estimativa do efeito $\pm 2 \times \sqrt{\frac{S^2}{n \cdot 2^{k-2}}}$

onde n denota o número de réplicas de cada experimento e k o número de variáveis manipuladas. O desvio padrão, denotado por S é calculado de acordo com equação

$$S = \frac{R}{d_2} \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

sendo, **R,** a amplitude entre as diferenças de resultados, d_2 um parâmetro estatístico tabelado, e igual a 2,326, conforme citado **Box (Box, 1963).**

Conforme metodologia apresentada, procede-se a busca evolucionária em fases.

Na primeira fase, avaliou-se o rendimento da reação nas seguintes condições. Estabeleceu-se a temperatura de alimentação entre 180 e 182 °C e a razão de ar/etanol entre 9,0 e 10. Este procedimento tem por finalidade a não inserção de grandes perturbações. Como resposta do processo, avalia-se a conversão de etanol. A respostas preliminares obtidas na simulação do reator nas condições apresentadas na Figura 5.15, são mostradas na Figura 5.16.

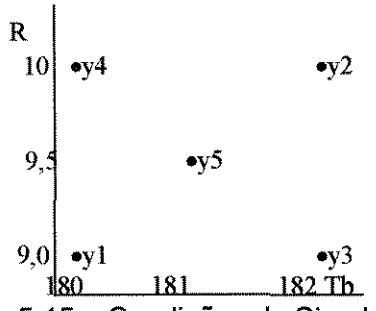


Figura 5.15 – Condições da Simulação

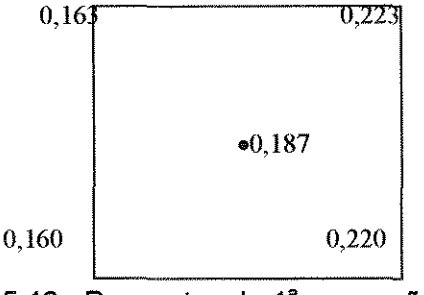


Figura 5.16– Respostas da 1ª execução

Nos vértices da Figura 5.16, têm-se as conversões obtidas mediante simulação do reator. Para cada fase calculam-se as estimativas dos efeitos da temperatura e da razão do ar/etanol, bem como os efeitos da iteração entre a temperatura e a razão ar/etanol na corrente de alimentação, como forma de avaliar a direção a ser conduzida no novo ciclo, visando a maximização da conversão.

As seguintes estimativas são necessárias:

Estimativa dos efeitos de Temperatura(Tb)

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left(\sum \mathrm{Re}nd_{(Talta)} - \sum \mathrm{Re}nd_{(Tbaixa)}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left[0{,}22 + 0{,}22 - 0{,}16 - 0{,}16\right] = 0{,}06$$

Estimativa dos efeitos da Razão Ar/Etanol(R)

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left(\sum \mathrm{Re}nd_{(Ralto)} - \sum \mathrm{Re}nd_{(Rbaixo)}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left[0{,}16 + 0{,}22 - 0{,}16 - 0{,}22\right] = 0{,}0$$

Estimativa dos efeitos da iteração

$$\mathrm{R\ x\ Tb} \Rightarrow \frac{1}{2}\left(\sum \mathrm{Re}nd_{(R=Tb)} - \sum \mathrm{Re}nd_{(R\neq Tb)}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\left[0{,}16 + 0{,}22 - 0{,}16 - 0{,}22\right] = 0{,}0$$

O intervalo de confiança de 95% é definido como:

$$\text{Estimativa dos efeitos } \pm\left(2 \times \sqrt{\frac{s^2}{n.2^{k-2}}}\right)$$

onde: $n = 3$ (nº de réplicas)
$k = 2$ (nº de variáveis)
s = desvio padrão

Na Tabela 5.3 são mostradas as execuções dos cálculos das médias na resposta dos resultados apresentados na Figura 5.16.

Tabela 5.3 – Avaliação Estatística da 1ª Fase

	Condições de operação				
	1	2	3	4	5
Média dos ciclos I e II	0,165	0,225	0,218	0,165	0,186
Ciclo III	0,160	0,220	0,220	0,160	0,190
Ciclo III – Média dos ciclos I e II	-0,05	-0,05	0,002	-0,05	0,04

Entenda-se, como respostas nas condições de operação 1 a 5, a taxa de conversão de etanol à acetaldeído.

Amplitude das diferenças $\Rightarrow$ R = 0,04 - (-0,05) = 0,09

Estimativa do desvio padrão $\Rightarrow$ $S = \frac{R}{d_2}\sqrt{\frac{n-1}{n}} = S = \frac{0,09}{2,326}\cdot\sqrt{\frac{3-1}{3}} = 3,16\cdot10^{-2}$

Efeito da temperatura $\Rightarrow$ $0,06 \pm 2\cdot\sqrt{\frac{\left(3,16\cdot10^{-2}\right)^2}{3\cdot2^{2-2}}} = \left(9,65\cdot10^{-2};\ 2,35\cdot10^{-2}\right)$

Efeito razão ar / etanol $\Rightarrow$ $0,0 \pm 2\cdot\sqrt{\frac{\left(3,16\cdot10^{-2}\right)^2}{3\cdot2^{2-2}}} = \left(-3,65\cdot10^{-2};\ 3,65\cdot10^{-2}\right)$

Efeito da Interação razão x Temperatura $\Rightarrow$

$$0,0 \pm 2\cdot\sqrt{\frac{\left(3,16\cdot10^{-2}\right)^2}{3\cdot2^{2-2}}} = \left(-3,65\cdot10^{-2};\ 3,65\cdot10^{-2}\right)$$

Mudança na média $\Rightarrow$ $\left(\frac{y1+y1+y3+y4+y5}{5}\right) - y5$

$$\Rightarrow \left(\frac{0,187+0,163+0,160+0,220+0,220}{5}\right) - 0,187 = 0,003$$

Variância $\Rightarrow$ $\left(\frac{y1+y2+y3+y4-4\cdot y5}{5}\right) = \frac{20}{25}S^2 = 0,00080$

Adotando-se como intervalo de confiança de 95% na mudança da média tem-se como resultados iniciais os valores apresentados na Tabela 5.4

Tabela 5.4 – Avaliação Estatística da 2ª Fase

Estimativa dos efeitos de Tb	0,06
Estimativa dos efeitos de R	0,0
Estimativa da interação R x Tb	0,0
Amplitude das diferenças	0,09
Estimativa do desvio padrão	$3,16 \times 10^{-2}$
Efeito da temperatura	($9,65 \times 10^{-2}$; $2,35 \times 10^{-2}$)
Efeito razão ar / etanol	($-3,65 \times 10^{-2}$; $3,65 \times 10^{-2}$)
Efeito da iteração R x Tb	($-3,65 \times 10^{-2}$; $3,65 \times 10^{-2}$)
Mudança na média	0,003
Variância	0,00080
Intervalo de 95% de confiança	($-5,35 \times 10^{-2}$; $5,95 \times 10^{-2}$)

A partir destes resultados, observa-se um pequeno aumento na conversão quando a temperatura do reator for conduzida ao nível mais alto. Entretanto, em se tratando do primeiro ciclo, existem ainda, informações insuficientes para quaisquer conclusões quanto a tendência de otimização. Diante destes resultados será conduzida a fase seguinte.

Na segunda fase aumenta-se a razão de ar/etanol, bem como a temperatura de alimentação do reator e avalia-se o rendimento da reação nas condições apresentadas na Figura 5.17.

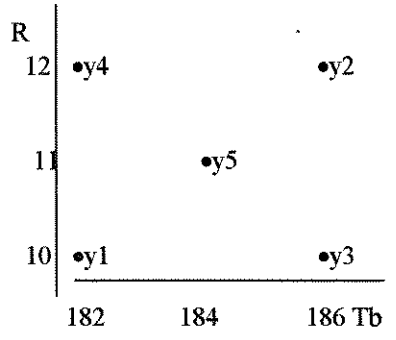


Figura 5.17 - Condições de operação

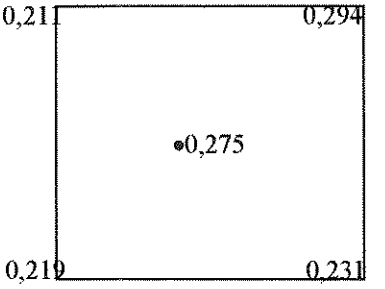


Figura 5.18 - Resultados obtidos

De acordo com os procedimentos apresentados na 1ª fase determina-se a significância estatística destes resultados. Observam-se pequenas alterações, em relação à primeira fase. Os resultados no rendimento da reação

apresentam diferenças consideráveis conforme Figura 5.18. As análises estatísticas destes resultados são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Avaliação Estatística da 3ª Fase

Estimativa dos efeitos de Tb	0,0475
Estimativa dos efeitos de R	0,0275
Estimativa dos ef. a iteração R x Tb	0,0355
Amplitude das diferenças	0,011
Estimativa do desvio padrão	$3,86 . 10^{-3}$
Efeito da temperatura	$(4,53 \times 10^{-2} ; 4,97 \times 10^{-2})$
Efeito razão ar / etanol	$(2,52 \times 10^{-2} ; 2,97 \times 10^{-2})$
Efeito da iteração R x Tb	$(3,33 \times 10^{-2} ; 3,77 \times 10^{-2})$
Mudança na média	0,0290
Variância	0,0000119
Intervalo de 95% de confiança	$(-3,59 \times 10^{-2} ; -2,20 \times 10^{-2})$

Nesta fase têm-se indicativos de um caminho de ascendência máxima da conversão, ou seja elevando-se a razão ar/etanol e mantendo-se a temperatura de entrada próxima a 186 °C. Portanto, a execução da próxima fase deverá enfocar esta tendência.

A terceira fase tem como condições de operação os níveis mostrados na Figura 5.19.

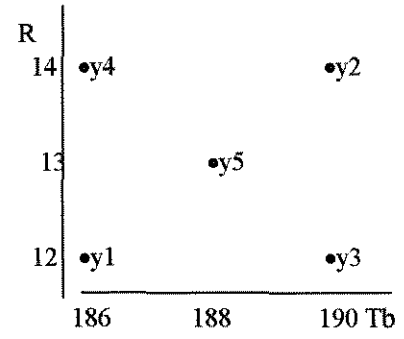


Figura 5.19 - Condições de operação

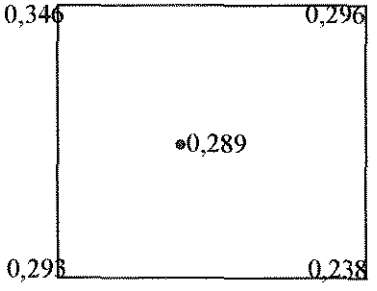


Figura 5.20 - Resultados obtidos

O aumento da razão de ar/etanol e a permanência da temperatura do reator a um nível mais baixo, propicia uma conversão de 0,35, muito baixa, entretanto, indicando uma tendência de otimização evolutiva

As análises estatística desta simulação são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Análise Estatística – 4ª Fase

EFEITOS	
Estimativa dos efeitos de Tb	-0,0525
Estimativa dos efeitos de R	0,0555
Estimativa dos ef. A iteração R x Tb	0,0025
Amplitude das diferenças	0,0275
Estimativa do desvio padrão	$9{,}65 \cdot 10^{-3}$
Efeito da temperatura	$(-6{,}36 \cdot 10^{-2}\ ;\ -4{,}13 \cdot 10^{-2})$
Efeito razão ar / etanol	$(4{,}43 \cdot 10^{-2}\ ;\ 6{,}66 \cdot 10^{-2})$
Efeito da iteração R x Tb	$(-8{,}64 \cdot 10^{-3}\ ;\ 1{,}36 \cdot 10^{-2})$
Mudança na média	0,0290
Variância	$7{,}455 \cdot 10^{-5}$
Intervalo de 95% de confiança	$(-1{,}387 \cdot 10^{-2}\ ;\ 2{,}067 \cdot 10^{-2})$

Novamente, pode-se observar que uma pequena mudança nos valores de entrada provocaram significativa mudança nos valores de saída, sempre na direção de um valor máximo.

Na quarta fase, avalia-se a resposta do processo aumentando-se a razão de etanol/ar. Como benefício encontra-se uma conversão próxima a 80 %. Os efeitos principais e secundários são apresentados na Tabela 5.7.

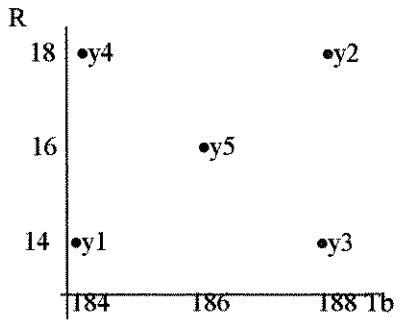


Figura 5.21 Condições de operação

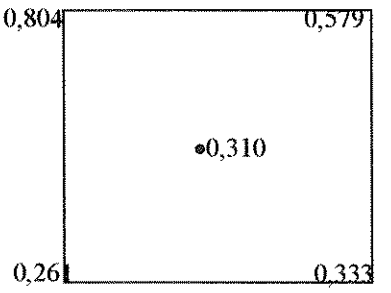


Figura 5.22 Resultados obtidos

Os efeitos de R são bem maiores que os efeitos de T, sendo que aumentando R tem-se um aumento de conversão, ao contrário do encontrado quando aumenta-se a temperatura de alimentação.

Tabela 5.7 - Avaliação Estatística da 5ª Fase

RESUMINDO A 4ª FASE	
Estimativa dos efeitos de Tb	-0,0763
Estimativa dos efeitos de R	0,394
Estimativa dos ef. a iteração R x Tb	-0,153
Amplitude das diferenças	0,216
Estimativa do desvio padrão	$7,59 . 10^{-2}$
Efeito da temperatura	(- 0,164 ; $1,14 . 10^{-2}$)
Efeito razão ar / etanol	(0,307 ; 0,482)
Efeito da iteração R x Tb	(-0,241 ; $6,56 . 10^{-2}$)
Mudança na média	0,147
Variância	$4,61 . 10^{-3}$
Intervalo de 95% de confiança	(0,011 ; 0,283)

Na quinta fase, avaliou-se o rendimento da reação nas condições cuja razão de ar/etanol tenha no nível inferior 18 e superior 20, conforme mostrado na Figura 5.23. Como resultado, conversões próximas a 99 % foram alcançados(Figura 5.24), dando evidência de se estar próximo à região de otimalidade:

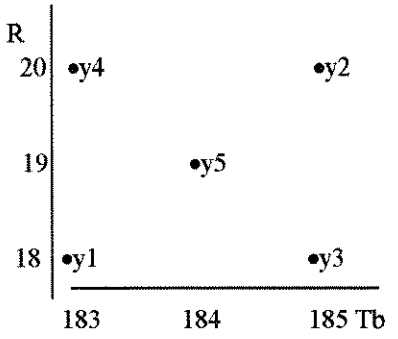


Figura 5.23 Condições de operação

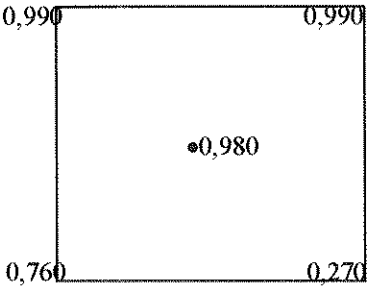


Figura 5.24 Resultados obtidos

Tabela 5.8 - Avaliação Estatística da 6ª Fase

RESUMINDO A 5ª FASE	
Estimativa dos efeitos de Tb	-0,245
Estimativa dos efeitos de R	0,475
Estimativa dos ef. a iteração R x Tb	0,245
Amplitude das diferenças	0,01
Estimativa do desvio padrão	$3,51 . 10^{-3}$
Efeito da temperatura	(- 0,249 ; -0,241)
Efeito razão ar / etanol	(0,471 ; 0,479)
Efeito da iteração R x Tb	(0,241 ; 0,249)
Mudança na média	-0,182
Variância	$9,85 . 10^{-6}$
Intervalo de 95% de confiança	(-0,188 ; -0,175)

Como o efeito da temperatura na conversão é negativo (vide Tabela 5.8), ou seja, um crescente aumento da mesma poderá conduzir a um menor rendimento da reação, é conveniente, na próxima fase, procurarmos uma redução da mesma para garantir conversões maiores e operação estável.

Por outro lado, tem-se o efeito positivo do aumento de R na conversão, portanto, na próxima fase deve-se utilizar níveis mais altos de R, conforme apresentado na Figura 5.25. Os resultados decorrentes destas simulações evolutivas evidenciam a região de ótimo da operação do reator, justificando uma nova fase para corroborar estes resultados apresentados na Figura 5.26.

Portanto, mais duas fases são desenvolvidas, visando-se confirmar a região de ótimo. Avalia-se as seguintes condições:

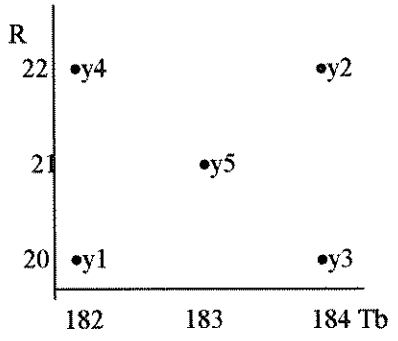


Figura 5.25 Condições de operação

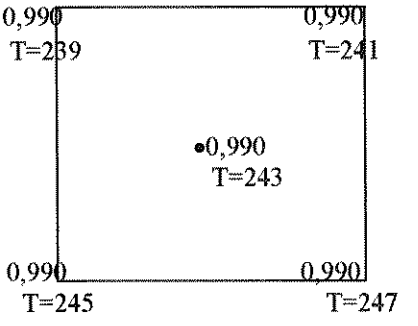


Figura 5.26 Resultados obtidos

Tabela 5.9 - Avaliação Estatística da 7ª Fase

RESUMINDO A 6ª FASE	
Estimativa dos efeitos de Tb	0,00
Estimativa dos efeitos de R	0,00
Estimativa dos ef. a iteração R x Tb	0,00
Amplitude das diferenças	0,00
Estimativa do desvio padrão	0,00
Efeito da temperatura	0,00
Efeito razão ar / etanol	0,00
Efeito da iteração R x Tb	0,00
Mudança na média	0,00
Variância	0,00
Intervalo de 95% de confiança	0,00

Como em todos os vértices do retângulo, os resultados obtidos apresentam valor máximo, pode-se concluir, ser está a região de ótimo. Finalizando, resta avaliar o ponto de trabalho na condições apresentadas na Figura 5.27, onde, a temperatura final do reator permite a operação com estabilidade, garantindo-se o objetivo da maximização da conversão.

Na sétima fase, além do rendimento, avaliou-se também a temperatura final de reação.

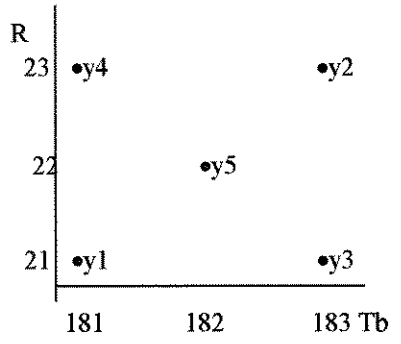


Figura 5.27 Condições de operação

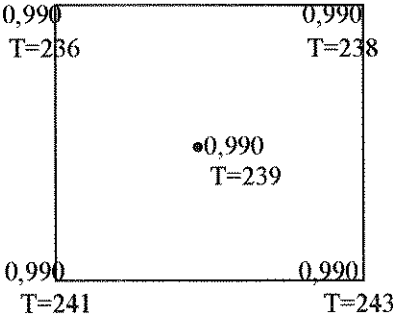


Figura 5.28 Resultados obtidos

Como a conversão em todos os pontos está no valor máximo e, não há mais variância no processo, pode-se concluir o processo de busca, pois, as condições apresentadas na Figura 5.27 e os resultados destas mostrados na Figura 5.28, garantem um ótimo global dentro de uma faixa de confiança de 95 %.

Portanto, o melhor ponto de trabalho do reator para uma conversão de 99,9%, utilizando a otimização evolucionária foi:

Temperatura de entrada dos reagentes = 181°C

Razão de alimentação dos reagentes ar/etanol = 23

Temperatura final do reator = 236°C

Comprimento do reator = 5 m

Uma avaliação mais quantitativa do comportamento do reator é mostrado na Tabela 5.10. Observa-se a evolução gradativa do rendimento do reator quando mudanças controladas são efetuadas, principalmente na razão do ar/etanol.

Tabela 5.10 – Posição Final da Operação Evolutiva

	Condições		
Fase	Melhor rendimento	Temperatura dos reagentes	Razão ar / etanol na alimentação
1ª fase	0.223	182	10
2ª fase	0.294	186	12
3ª fase	0.346	186	14
4ª fase	0.804	184	18
5ª fase	0.990	183	20
6ª fase	0.999	182	20
7ª fase	0.999	181	23

Os demais parâmetros do reator, tais como, diâmetro dos tubos, diâmetro das partículas de catalisador, porosidade do leito, fluxos mássicos de alimentação, também avaliados não apresentaram significância estatística, e portanto, foram descartados no estudo de rendimento da reação de produção de acetaldeído.

Os resultados obtidos pela otimização evolucionária não são diretamente alcançados pelos procedimentos convencionais de otimização **(Stinghen, et al., 1997).** De fato, a estratégia de otimização evolucionária permite a análise quantitativa e qualitativa de dados intermediários durante a busca pelas condições ótimas, possibilitando a tomada de decisões considerando além das restrições operacionais, a resposta física do sistema e as suas tendências.

Por outro lado, as técnicas deterministicas são baseadas em algoritmos que tomam as decisões sem as interferências externas (que podem gerar erros) e de forma rápida. Portanto seria interessante combinar-se ambas as técnicas. Isto será visto no próximo item.

5.5 Otimização Deterministica

5.5.1 Introdução

O procedimento proposto combina simulação com otimização determinística, visando a maximização do desempenho do reator de leito fixo.

Na metodologia estatística combina um algoritmo de otimização com análise de superfície de resposta e a operação evolucionária, conforme apresentado anteriormente. Como resultado tem-se a construção de um modelo empírico que represente uma ou mais respostas do processo. É possível determinar como uma resposta particular é afetada por um conjunto de variáveis de entrada e, então, estabelecer uma superfície de otimização onde a flexibilidade da operação possa ser garantida.

Basicamente, há duas possibilidade para atacar o problema de otimização:

1. Empregando Métodos Estatísticos

   Esta metodologia consiste na aplicação de planejamentos fatorial, bem como o desenvolvimento de modelos empíricos que representem uma ou mais respostas do processo.

2. Aplicação da Otimização Deterministica

   Faz uso de algoritmos de otimização como o gradiente reduzido generalizado, multiplicadores de Lagrange, programação quadrática sucessiva, algoritmo de Fletcher e Powell, algoritmo de Rosembrock e o método de complex.

Portanto a formulação do problema consiste na maximização da conversão do etanol em relação ao seu comprimento. O problema de simulação e otimização de muitos sistemas consiste na solução dos balanços de massa e energia mediante algoritmo de simulação acoplado à um algoritmo de otimização executados em nível de hierarquia separado, entretanto integrados entre sí. Isto permite encontrar as condições de operação ótima. O procedimento global é iniciado com a avaliação da sensibilidade do processo frente as mudanças nas variáveis de entrada. Neste procedimento, é possível estabelecer uma configuração inicial para o reator que deverá ser trabalhada, através do algoritmo de complex. A sistemática desenvolvida, leva em conta a busca aleatória de várias condições das variáveis de entrada e avalia-se estas na função objetivo e nas restrições do processo.

5.5.2 Algoritmo de Simulação

O desenvolvimento dos balanços mostrados abaixo levará, a um sistema de equações diferenciais ordinárias simultaneamente resolvidos pelo método numérico de Runge-Kutta 4ª ordem. O reator de leito fixo é considerado pseudo-homogêneo, não isotérmico e unidimensional, ou seja as variáveis de estado sofrerão variações somente na direção axial.

5.5.2.1 BALANÇO DE MASSA

Fundamentado no modelo geral da equação da continuidade para uma espécie química j, tem-se:

$$\frac{\partial Cj}{\partial t} + \nabla \left(Cj * u \right) = Rj$$

onde: Rj é a taxa da reação, que para o caso da obtenção de acetaldeído será apresentado a seguir.

5.5.2.2 BALANÇO DE ENERGIA

A equação do balanço de energia para um reator de leito fixo, com as suposições descritas anteriormente pode ser escrita como:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\Delta H \rho_b}{GCp(Ra+1)} r_w - \frac{4U}{GDCp}(T - Tb)$$

5.5.2.3 BALANÇO QUANTIDADE DE MOVIMENTO

A equação abaixo explicita a perda de carga ao longo do reator

$$\frac{dP}{dz} = -7{,}615x10^{-13}\left(1{,}75 + 150\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\right)\frac{G^2}{\rho Dp}$$

5.5.2.4 CORRELAÇÕES UTILIZADAS:

As seguintes correlações foram utilizadas no desenvolvimento do modelo matemático do reator.

PM =(Ra / (Ra + 1)) * 28.85 + (1 / (Ra + 1)) * 46.068

R_W = (PM*P) / (0.08206 * Tr)

m = -0.0382 + 0.0061 * exp (0.5 * ln (Tk))

Re = G *Dp / m

Kg = exp (-9.624 + 0.8641 *ln (Tr))

Ka =2.6788 *exp (- 0.7618 + 0.3695 * ln (Tr))

h = (4.8825 *3.5 *Kg / Di) * exp (- 4.6 * (Dp/ D)) *$Re^{0.7}$

Cp = 28.94 + 0.4147 *10^{-2} T - 0.3191 * 10^{-5} T^2 - 1.965 *10^{-9} T^3

1 / U = (1 / he) + (Do *ln (Do / D) / (2 * Ka)) + (1 / h)

5.5.2.5 – Equação da Taxa da Reação

As pressões parciais em função da conversão de etanol à acetaldeído em termos das pressões totais:

$$Pe\tan ol = \frac{(1-X)}{1+0{,}5X+Ra} P_T$$

$$Poxigenio = \frac{(0.21Ra-0.5X)}{1+0{,}5X+Ra} P_T$$

$$Pagua = \frac{X}{1+0{,}5X+Ra} P_T$$

$$Pacetaldeido = \frac{X}{1+0{,}5X+Ra} P_T$$

$$Pnitrogenio = \frac{0{,}75X}{1+0{,}5X+Ra} P_T$$

A taxa global da reação de oxidação do etanol à acetaldeído, obtida pelo procedimento de Temkin, é dada por **(Maciel, 1985):**

$$R_W = \frac{A}{B+C+D+E}$$

onde,

$$A = 2K_2K_1P_{O2}P_{C2H5OH}$$

$$B = K_1P_{C2H5OH}$$

$$C = 2K_2P_{O2}$$

$$D = K_3K_4P_{CH3CHO}P_{H2O}$$

$$E = K_3K_1P_{C2H5OH}P_{CH3CHO}$$

Parâmetros cinéticos da equação:

$K_1 = 3{,}41492 \times 10^6 * \exp(-15746/RT_k)$ Nl_{etanol} / min. $g_{catal.}$ atm

$K_2 = 2{,}34757 \times 10^8 * \exp(-21793/RT_k)$ Nl_{etanol} / min. g_{catal} atm

$K_3 = 1{,}19281 \times 10^{-4} * \exp(9347/RT_k)$ atm^{-1}

$K_4 = 1{,}78585 \times 10^7 * \exp(-13674/RT_k)$ Nl_{etanol} / min. g_{catal} atm

R = 1,987 Kcal/ Kmol K

Os seguintes dados de projeto e condições iniciais serão considerados:

Do = 0,0334 m
Di = 0,0301 m
Dp = 0,0030 m
G = 4500 Kg de etanol/ h m^2
R = 9 (razão etanol-ar)
he = 2500 h m oC /Kcal
R = 1,987 Kcal / Kmol K
X = 0 (valor inicial)
T = 178 ° C
P_T = 2 atm
Tb = 178 ° C
$\in$ = 0,4
Gb = 10000 Kg /h m^2
ρ_b = 2314 Kg / m^3
$\Delta H = 41{,}44 \times 10^3$ Kcal / Kmol

5.5.3.4 Análise e Discussão dos Resultados

A simulação do comportamento do reator foi obtida mediante os dados iniciais apresentados anteriormente. A Figura 5.29, apresenta as regiões de conversões (dadas pela escala de cores) como função das principais variáveis operacionais do reator, a saber: temperatura de alimentação e razão molar ar-etanol.

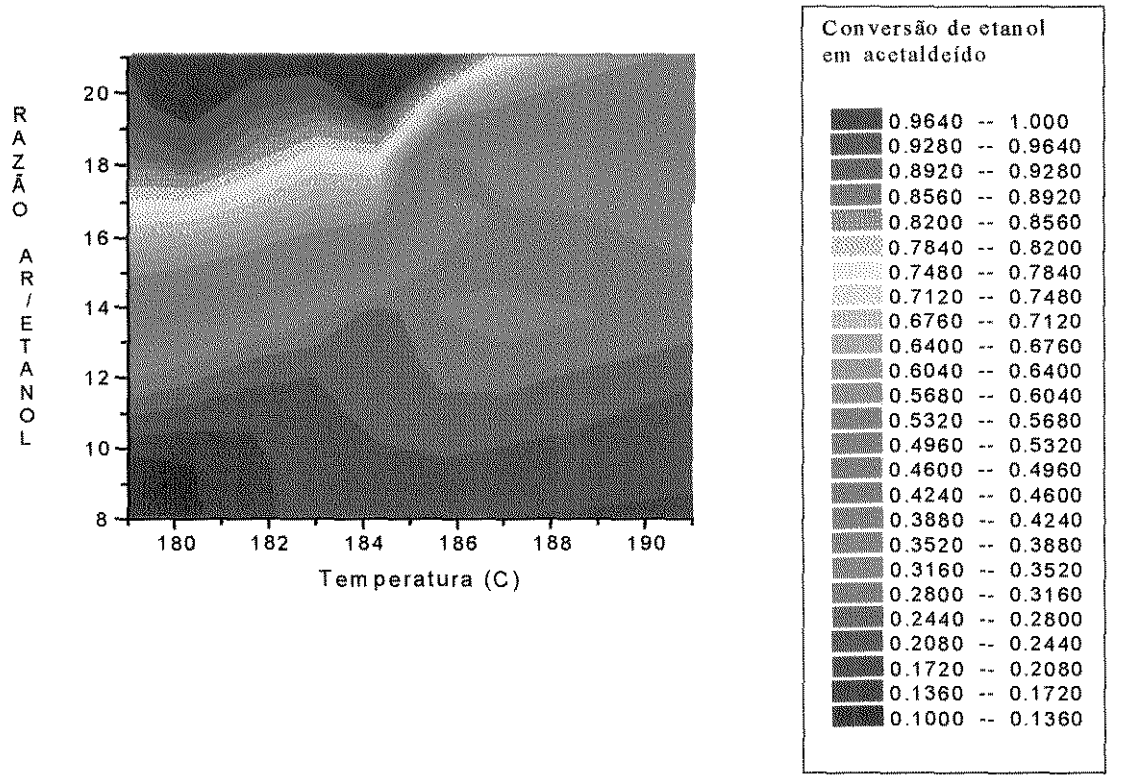


Figura 5.29 – Regiões de Conversão em função da temperatura de alimentação e razão molar ar/etanol

A temperaturas elevadas e baixas razões de ar/etanol a fração de conversão não ultrapassam a 0,3. Por outro lado, quando a relação ar/etanol encontra-se em faixas elevadas e temperaturas baixas, encontra-se grandes taxas de conversão. As informações contidas contidas na Figura 5.25 permitem um mapeamento das zonas de altas conversões possibilitando a definição de políticas operacionais que levem o sistema a operar com alto desempenho.

Na Figura 5.30, é mostrada a queda de pressão da mistura reacional ao longo do comprimento do reator.

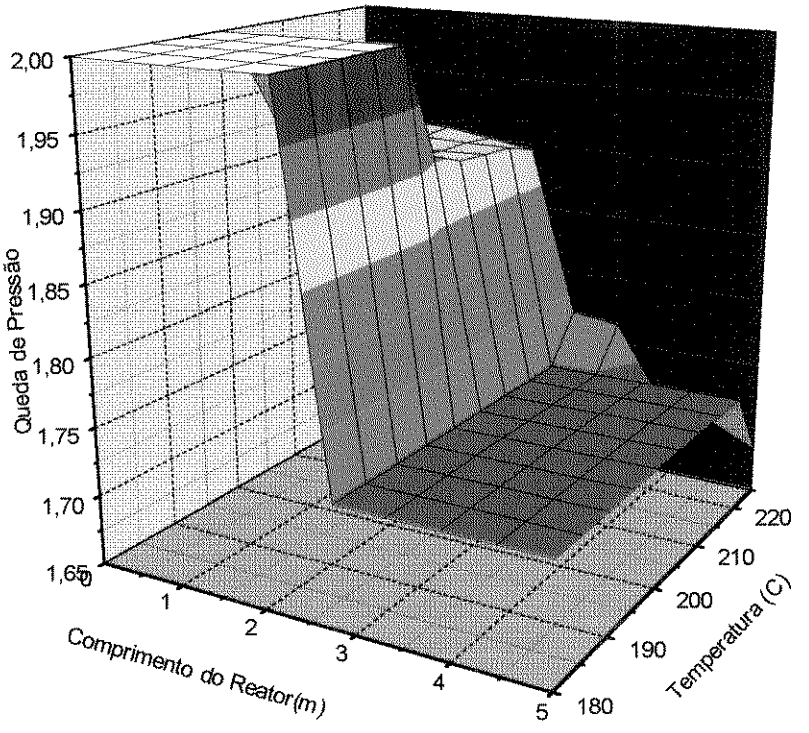


Figura 5.30 – Queda de Pressão no Reator (atm)

Com a simulação realizada observa-se que a melhor conversão é obtida em um comprimento do reator igual a 1,0 (m), nas condições iniciais citadas. Embora este seja um bom resultado, neste comprimento a temperatura do meio reacional, obtida no final da simulação foi muito alta, o que, possivelmente, acarretaria problemas relacionados com a atividade do catalisador. Diferentes condições operacionais podem ser tentadas, através de extensivas simulações, observando-se basicamente as conversões e máximas temperaturas alcançadas, assim como a perda de pressão obtida. No entanto esta atividade pode consumir muito tempo e mesmo assim um ótimo pode não ser obtido. Dentro deste contexto métodos de otimização determinísticos pode ser adequado.

5.4.1 Algoritmo de Otimização

A simulação do comportamento do reator é efetuada mediante a solução dos balanços de massa, energia e momento, e a otimização incorpora as funções objetivo, levando-se em consideração as restrições do processo.

A função objetivo pode ser elaborada de várias maneiras, porém a desenvolvida neste trabalho correlaciona a taxa de conversão e o rendimento através da seguinte expressão:

$$fob = X^{*}Fluxo\ Mássico$$

$$fob = X$$

onde, ***X*** denota a conversão no reator e **fob,** função objetivo a ser otimizada.

O critério de convergência prevê a maximização de ***fob*** (função objetivo) quando a máxima taxa de conversão for atingida, respeitando o comprimento do reator e demais restrições operacionais do processo.

5.4.1 Método "Complex"

Dentre os inúmeros métodos de otimização o "complex" tem sido amplamente utilizado na busca de perfis os que fazem uso da determinação dos mínimos e máximos de uma função objetiva. É um método de otimização de pesquisa randômica. Utiliza a técnica de pesquisa seqüencial e foi proposto por **Box (Box,1963)**, obtendo bons resultados para funções não lineares com restrições de igualdade e desigualdade **(Stinghen, 1992).**

A maximização de ***fob*** é fruto da interface do simulador com o otimizador. Esta ocorre através de sucessivas simulações utilizando variações da taxa de etanol/ar e a temperatura de entrada do reator. A geração destes pontos dá-se em função das respostas do simulador, estabelecendo-se, assim, um enlace entre os dois algoritmos.

De uma forma geral, os algoritmos de simulação e otimização desenvolvidas neste trabalho seguem a rotina apresentada na Figura 5.31.

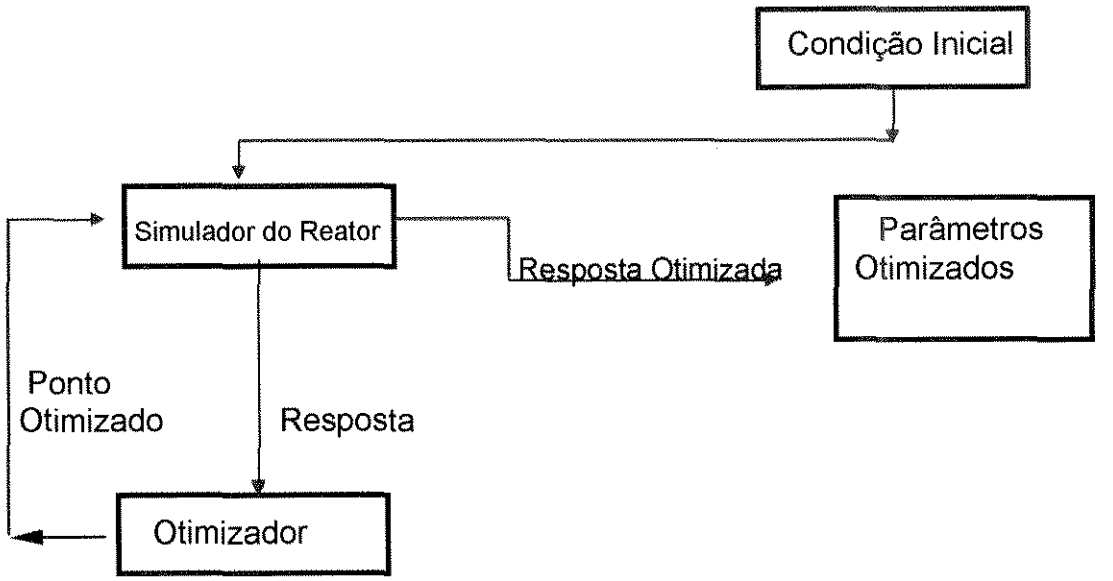


Figura 5.31 – Integração do Algoritmo de Simulação e Otimização

O Problema de otimização consiste:

Maximizar $f(x_1, x_2, \ldots x_n)$, restrito a:

$$(xi)_{inf} \leq X_i \leq (x_i)_{sup} \text{ com } i=1,2,\ldots,K$$

onde

- X_i são as variáveis controladas, neste caso, a razão etanol/ar e a temperatura de alimentação do reator;
- $(X_i)_{inf}$ - limite inferior atribuído a cada variável controlada;
- $(X_i)_{sup}$ - limite superior atribuído a cada variável controlada;
- K número de variáveis controladas

O método "Complex" consiste de uma figura geométrica de K ≥ K + 1 pontos gerados através do sequenciamento de busca da superfície de resposta gerados pelo simulador do reator.

A geração da figura ("Complex") dá-se através de um ponto possível (condição inicial), e sucessivos pontos obtidos mediante a seguinte expressão:

$$X_{i,j} = (X_i)_{inf} + r_{i,j}((X_i)sup - (X_i)inf)$$

sendo,

K - o número de pontos do "Complex";

$x_{i,j}$ - pontos do "Complex"

$r_{i,j}$ - números randômicos contidos no intervalo (0,1)

Os pontos selecionados devem satisfazer as restrições explícitas e implícitas.

Havendo qualquer violação das restrições o ponto é rebartido a uma distância δ para o interior do limite violado. Quando a restrição implícita for violada o ponto é movido para a posição correspondente a metade da distância do centróide dos pontos remanescentes:

$$X_{i,j} = \frac{(x_i)_{old} + (x_{o,j(medio)})}{2}$$

$$(x_{i,j})_{medio} = \frac{1}{K+1}[\sum_{j=1}^{K}(x_{i,j} - x_{i,j(old)})]$$

onde as coordenadas do centróide dos pontos remanescentes $x_{i,j}$ são definidos pela equação acima.

O problema de simulação e otimização, neste caso, tem por objetivo avaliar a influência da taxa de ar e oxigênio e temperatura da corrente de alimentação na taxa de conversão e comprimento do reator.

O objetivo é mostrar a possibilidade de operar o reator em dimensões industriais de produção de acetaldeído com alto desempenho, garantindo-se a segurança operacional, respeitando-se as restrições operacionais do reator. As variáveis que podem ser manipuladas são a relação molar ar/etanol, temperatura de alimentação e o fluxo de alimentação. Estudos preliminares mostram que o melhor desempenho do reator é alcançado quando altas taxas de ar e etanol são obtidas à temperaturas mais baixas possíveis, ou seja, na temperatura mínima para que ocorra a ignição da reação.

5.5.4.2 – Análise e Discussão dos Resultados

As condições operacionais iniciais fornecidas para o reator são:

1. Relação de Ar/Etanol = 9
2. Temperatura de Alimentação: 180°C
3. Fluxo mássico de alimentação: 4500 kg/h

Os resultados decorrentes dos melhores resultados a serem utilizados como condição inicial para a otimização do reator, através do algoritmo apresentado anteriormente (Figura 5.31), são mostrados na Figura 5.32.

Os resultados preliminares revelam a possibilidade de manter altas conversões quando a razão ar e etanol são mantidas as mais altas possíveis e o nível de temperatura de alimentação na menor possível.

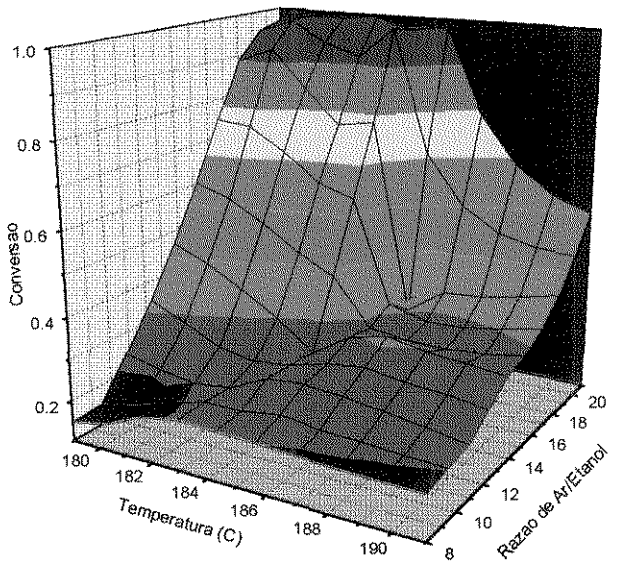


Figura 5.32 - Desempenho do reator mediante simulação

A partir destas condições iniciais, obtidas pelo algoritmo de simulação, procede-se a otimização do reator mediante algoritmo de "Complex" . O resultado do desempenho da função objetivo diante de diversas situações é mostrado na Figura 5.33.

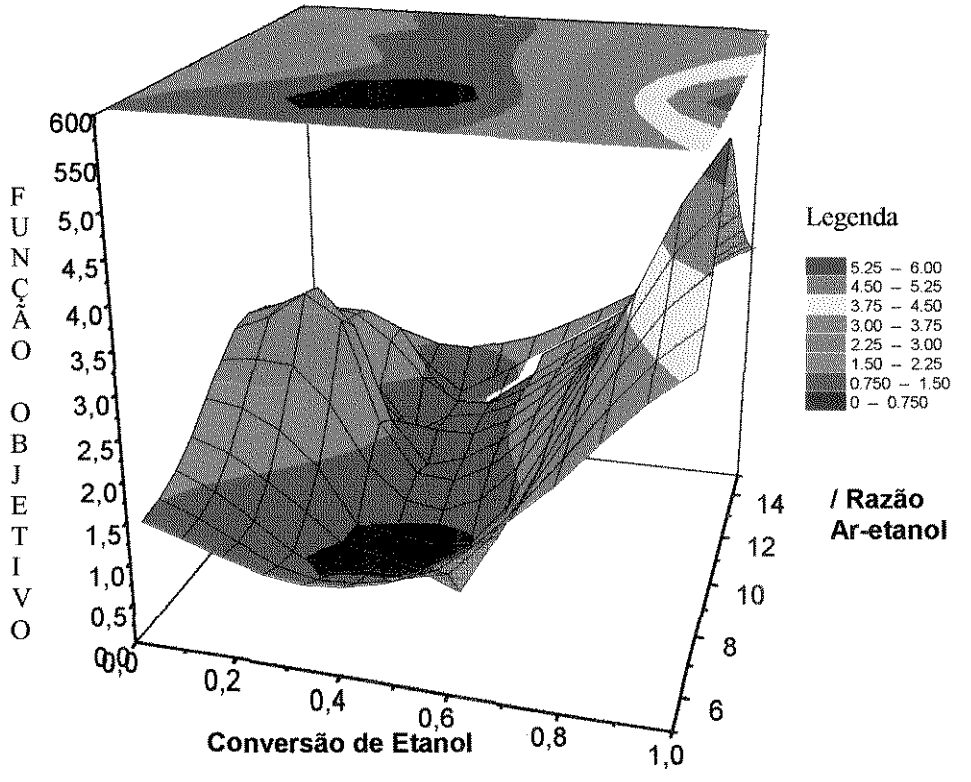


Figura 5.33. Performance da Função Objetivo

O estudo do desempenho da conversão do etanol variando-se a razão de alimentação ar/etanol, permite obter melhores conversões quando as mesmas são mantidas aos níveis mais altos, ou seja altas quantidades de ar comparadas as quantidades de etanol. O efeito das várias condições de operação geradas pelo algoritmo de otimização, e, testadas pelo algoritmo de simulação, de forma que seja satisfeitos, tanto, os critérios da função objetivo como das restrições físicas do processo são mostradas na Tabela 5.11. Os resultados mostram a melhor condição de operação quando a mínima quantidade de catalisador e a máxima conversão de etanol forem desejadas. No caso as mais altas conversões (em torno de 97 %) forma obtidas com a temperatura de alimentação de 178 °C e uma relação molar de ar/etanol em torno de 28.

Tabela 5.11. Condições de Operação do Reator obtidas mediante Interface da Simulação e Otimização

Conversão de Etanol	Relação Ar/Etanol	Temperatura de alimentação (°C)
0.3064	9	177.0
0.2687	6.5	169,0
0.2494	6.8	184,2
0.0998	7.4	195,3
0.2932	11.90	174,6
0.4143	5	200,0
0.7763	19.95	200,0
0.4551	14.9	175,0
0.3232	12.0	191,0
0.968	28.2	178

5.5.4.3 – Conclusões

Mostrou-se nesta seção a viabilidade do emprego de procedimentos de otimização determinística, acoplado com um simulador do comportamento do reator, na busca de condições ótimas de operação. O método de "Complex" foi empregado com sucesso nesta tarefa, sendo de rápida solução, garantindo as restrições de operabilidade.

De fato este procedimento determinístico, conforme proposto neste trabalho, que integra um simulador a um algoritmo de otimização é uma ferramenta importante para definir as condições operacionais que levem o reator, e portanto o processo, a operar em altos níveis de desempenho.

A otimização evolucionária, por sua vez é um dispositivo de acompanhamento e constante busca a partir de um dado inicial que possa ser considerado ótimo, através da análise determinística. Propõe então neste trabalho um acoplamento destes dois procedimentos, uma vez que a otimização evolucionária pode considerar, de forma adequada, mudanças nas características do processo (por exemplo, variações nas condições operacionais, desativação do catalisador). Tais mudanças não são fáceis de serem prontamente incorporadas e em procedimento determinístico.

Neste Capítulo a enfase foi dada para a definição de condições ótimas para o reator, porém os procedimentos propostos podem ser prontamente utilizados em outros equipamentos e mesmo sobre a planta global.

No apêndice II é apresentado o procedimento extendido para toda a planta de produção de acetaldeído, visando a emissão mínima de poluentes. As condições utilizadas referem-se a uma planta de porte industrial.

CAPITULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 - Conclusões

Este trabalho apresenta uma proposta alternativa para o projeto e definição de políticas operacionais de processos químicos, tomando-se como caso estudo base a obtenção de acetaldeído por oxidação catalítica do etanol sobre catalisador a base de ferro-molibdenio.

A proposta consiste no acoplamento das várias metodologias atualmente existentes para a otimização de processos químicos ou correlatos que operam de forma contínua. A idéia é utilizar as informações destas metodologias, cada qual contribuindo com determinados aspectos, em um estágio conceitual de concepção de projeto de processo.

Atualmente as plantas químicas são projetadas e concebidas utilizando-se procedimentos que não contemplam a necessidade de operação próxima de pontos ótimos (que podem gerar instabilidades), a minimização de energia e a mínima geração de poluentes (térmicos e mássicos). Como tais características são desejadas, elas são consideradas a posteriori com relação ao projeto da planta e portanto as soluções dificilmente serão ótimas. Dentro deste contexto, este trabalho procura trazer um procedimento de projetar novas plantas (ou mesmo agir a nível de "retrofit") onde tais características sejam naturalmente consideradas no desenvolvimento conceitual do processo

No presente trabalho apresenta-se uma abordagem global das diversas estratégias de otimização de processo. No capítulo 2, preparou-se de forma objetiva as diversas maneiras de formulação e solução dos problemas de otimização determinística. Como resultado desta apresentou-se a simulação e a otimização do reator de produção de acetaldeído, no capítulo 5, cujo objetivo

principal era de avaliar a máxima conversão. Os resultados mostraram-se satisfatórios.

A suposição de um processo alternativo para a produção de acetaldeído é mostrada no Capítulo 3. É apresentado um projeto de concepção para este novo processo. Baseado em informações da cinética da reação do processo em escala de laboratório é proposto um processo para operar em escala industrial. Através do uso de técnicas de simulação foi possível conceber uma planta com as condições operacionais que permitam a obtenção de um produto desejado com um mínimo de unidades de separação.

No Capítulo 4, mostrou-se o potencial da aplicação de técnicas de otimização energética. Mediante avaliação das correntes e unidades de transferência fez-se uma reestruturação da disposição das unidades de trocas de calor assim como a inserção de novas, garantindo-se desta forma uma redução de 60 % nos custos, sendo para isto, necessário investimentos em novos trocadores, que por sua vez, terão retorno de capital não superior a 8 meses, no processo de "Winterização" de óleo de soja, da Ceval S.A., situada em Gaspar, SC. Neste estudo contemplou-se a integração do processo já existente, respeitando-se problemas de partida. Neste caso constatou-se uma redução de 44 % no gasto com vapor e 68 % no gasto com água de refrigeração. Diante dos resultados animadores fora proposto a integração de toda unidade de Gaspar, que atualmente é responsável por grande parte do produto comercializável na região Sul.

A otimização empregando operação evolutiva, mostrou ser uma técnica promissora, tanto do ponto de vista da otimização de processos já existentes, assim como ferramenta para o desenvolvimento de novos processos. Além de permitir uma avaliação real de todos os parâmetros envolvidos no processo, possibilitam otimizações gradativas, justificando desta forma sua implementação em plantas já em operação, desde que devidamente monitoradas. O emprego

deste procedimento juntamente com modelos matemáticos deterministicos, como é proposto neste trabalho abre-se perspectivad interessantes como mecanismos de projeto e definições de políticas operacionais. A aplicação deste procedimento para o reator de produção de acetaldeído mostrou o potencial proposto.

Para completar as informações necessárias para o desenvolvimento de processo a nível de projeto conceitual foi ainda proposto um algoritmo que acopla algoritmos de otimização deterministica com o modelo matemático do sistema, usando-se o algoritmo de "Complex", juntamente com um modelo pseudohomogêneo unidimensional para descrever o reator de acetaldeído foi possível mapear zonas de altas conversões com relação as principais variáveis operacionais. Tais informações devem ser usadas juntamente com os resultados de outras técnicas para a definição de projeto e das condições operacionais que levem a operações com alto desempenho. Estas técnicas foram aplicadas sobre o reator de acetaldeído, porém a extensão para outros equipamentos ou para toda a planta é prontamente realizável.

6.2 – Sugestões para Trablhos Futuros

De acordo com os resultados obtidos e o conhecimento adquirido na realização deste trabalho, as seguintes sugestões são apresentadas:

1. Desenvolvimento de algoritmos que permitam a ampliação dos conceitos da metodologia "Pinch", para a análise mássica e não somente energética. Esta seria uma ferramenta importante para a definição de reciclos em comparação com novas soluções (busca de novos catalisadores e ou reatores, novos processos de separação) no estágio de projeto conceitual de um processo novo.
2. Desenvolvimento de procedimentos que sistematizem o emprego de teoria de otimização evolucionária, partindo-se de restrições com relação à descarga de poluentes. Potenciais industriais que se beneficiariam deste procedimento,

além das indústrias químicas e de alimentos, são os processos de tingimentos de fibras têxteis e obtenção de papel e celulose.

3. Implementação de algoritmos mais complexos e com mais recursos que o "Complex" na otimização determinística de processo. A utilização do SQP seria interessante pois possibilitaria a consideração de forma bastante natural e adequada de certas restrições que garantem segurança, enquanto se procure condições que permitam a operação com alto desempenho.
4. Extensão dos procedimentos propostos neste trabalho para aplicação de simuladores dinâmicos, que permitam a definição de estratégias de controle e otimização (por exemplo, Hysis, Speed Up).

Utilização da Operação Evolutiva como finalidade de redução nos gastos em estações de tratamentos de efluentes tem por finalidade a redução dos custos com materiais necessários ao tratamento, quando o processo é considerado agregado, e sugerindo situações de tratamento distribuído, usando-se a filosofia de reciclo e re-uso de águas industriais, conforme sistemática apresentada no capítulo 5. Outra característica da utilização do EVOP, permite o rastreamento das variáveis importantes nos processo, por exemplo, o caso estudo de melhorias nos rendimentos de máquinas de tingimento, cujas características de relação de banho, temperatura de operação, curvas de tingimento e necessidades de águas de lavagem, em grande parte das empresas são sistemáticas pré-concebidas pelo fabricante, em condições adversas, e que podem vir a ser alteradas quando feitos estudos de maximização de tempos de tingimento, garantindo-se padrões de qualidade impostos pelo mercado internacional. Dentro deste ponto de vista tem-se um projeto de parceria visando estas melhorias. Além destas aplicações encontramos nas indústrias metais mecânicas deficiências quanto a operacionalização do ciclo produtivo, tais como, curvas de resfriamento de fundidos, fluidos utilizados, tempos de tempera entre outros difíceis de serem equacionados mediante estratégias de otimização determinística, devido as característica intrinsicas dos mesmos.

Ainda, existe um vasto campo da aplicação da otimização energética e mássica nas industrias de papel e celulose cujos possibilidades apontam para uma melhora significante.

Fazer uso de simuladores dinâmicos, que permitem caracterizar de maneira mais precisa e acoplamento de unidades otimizantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Banerjee and Bhattacharyya.; Evolucionary Operation (EVOP) to Optimize Three Dimensional Biological Experiments, Biothecnology and Bioengineering, John Wiley & Sons 41, pp 67-71, l993.

Bazaraa, M.S., and C.M. Shettry, Nonlinear Programming, John Wiley, New York, 1979.

BIRD R. D., Steward W. E., e Lightfoot E. N., 1960, Transport Phenomena, Wiley, New York.

Box, M.J.; A new method of constrained optimization and the comparation with other methods, *The Computer Journal*, vol. 8, pp 42-52,1965.

Box and Draper; Evolucionary Operation. New York, John & Sons, 1969.

Box and Draper.; Isn't My Process Too Variable for EVOP?, *Technometrics*, vol.102, 3, august, 1963.

Brito, L.; Recuperacion Energética en Plantas de Refinacion de Aceites Comestibles, Aceytes e Grassas, 1996.

Buffa, E. S.; "Modern Production and Operations Management. New York, John Wiley & Sons, 1987.

Cerda, J. and Westerburg. A W. ;"Synthesizing Heat Exchanger Networks Havbing Restricted Stream/Stream Matches Using Trasportation Problem Formulations". *Chemical Engineerign Science*, vol 38, nº10, 1983.

Chair, Andre I. and Cornell, John; A.Response surfaces Designs and Analyses. New.York, 1987.

Douglas, J. M.; Conceptual Design of Chemical Process, McGraw-Hill Book Company, U.S.A, 1988.

Edgar, Thomas F. Edgar and Himmelblau, David Mautner. Optimization of Chemical Processes,. McGraw-Hill International Editions, New York, 1988.
Fromment and Bischoff; Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, U.S.A,1979.

Greenkorn, R. A., Koppel, L.B. and Raghavan, S.; "Heat Exchanger Networks Synthesis – A Thermodynamic Approach". *AIChE Mtg.*, Miami, *1*978.

Grossmann, I.E. and Sargent, R.W.H.; "Optimum Design of Heat Exchanger Networks". *Computer chem Engng*, vol 2, pp 1-7, 1978.

Grossmann, I.E.; "Mixed Integer Programming Approach for the Synthesis of Integrated Process Flowsheets, *Computers chem. Engng*, vol 9, pp 463-482, 1985.

Gundersen. T. and Naess, L.; "The Synthesis of Cost Optimal Heat Echanger Networks – Na Industrial Review of the State of the Art"; *Computers chem. Engng*, vol 12, n°6, pp 3030-330,1988.

Hlavacek, V. "Synthesis in the design of chemical process", *Computers Chem. Engng*. Vol 2, pp 67-75, 1978

Hendry, J. E., Rudd, D.F. and Seader, J.D.; "Synthesis in the Design of Chemical Process", *AIChE Journal*, vol 19 nº 1, January, 1973.

HILL, Charles G. An Introduction to Chemical Engineering Kinects and Reactor Design. New York. John Wiley, 1987.

Hohmann, E.C.; "Optimum networks for Heat Exchange". PhD Thesis, Univewrsity of Southern California, 1971.

Hohmann, E.C., "Heat Exchange Technology, Network Synthesis, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn., Suppl. Pp 521-545. Wiley New York,1984.

Huang, F. and R. V. Eshout." Optimizing the heat recovery of crude units".*Chem. Engng. Prog.*, vol 72, pp 68-74, 1976.

Hunter and Kittrell; Evolucionary Operationl:-A Review. *Technometrics*, vol 81, nº3, august 1966.

Hyprotech of Canada , User Guide Hysim , Soteica do Brasil, 1995.

Husain, A.; Chemical Process Simulation. McGraw-Hill, New Delhi, 1986.

Hwa, V.S.; "Mathematical Formulation and Optimization of Heat Exchanger Networks Using Separable Programming". *AIChE-I Chem. E. Symp. Ser.* vol 4 pp 101-106, 1965.

Kelly. EVOP Technique Improves Operations at AMOCO's Gas Processing Plants Oil acid Gas Journal, vol, 71, Part 44, pp. 94-96, October 1973.

Kelahan, R. C. and Gaddy, J.L.; "Synthesis of Heat Exchange Networks by Mixed Integer Optimization". *AIChE Journal*, vol 23, pp 816-822, 1977.

Kesler, M.G.; and Parker, R.º; "Optimal Networks of Heat Echange". *Chem. Engng. Prog*, Symp, Sep. Vol. 65, pp 111-120, 1969.

Kobayashi, S., Umeda, T. and Ichikawa, A.,;"Synthesis of Optimal Heat Exchange Systems – Na Approach by the Optimal Assignment Problem in Linerar Programming". *Chemical Engineerign Science,* vol 26, nº9, 1971.

Kuester, J.L. and Mize, J.H; Optimization Techniques with Fortran. McGraw-Hill Book Company, N.Y., 1973.

Kumar, A.; Chemical Process Syntesis and Engineering Design, McGraw Hill, 1981.

Lee, K. F., Masso, A.H. and D.F. Rudd; "Branch and Bound Synthesis of Integrated Process Designs". *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol 9, nº1, pp 48-58, february, 1970.

Linnhoff, B.; New Concepts in thermodynamics for better chemical process design, *Chem Eng Res Des,* vol 61, july, 1983.

Linnhoff et alli; A User Guide on Process Integration for the Efficiente Use of Energy. *The Institution of Chemical Engineers*, 1983.

Linnhoff, B., Hindmarsh, E.; The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks, *Chemical Engineering Science*, 1983.

Linnhoff, B.; Pinch Tecnology Has Come of Age. *Chemical Engineering Progress*, july, 1984.

Linnhoff, B.,and Polley, G.T.; General Process Improvements Through Pinch Tecnology,*Chemical Enginerring Progress*, june, 51-58, 1988.

Linnhoff, B., Smith, R., Williams, J.D.; The optimization of process changes and utility selection in heat integrated processes , *Chemical Engineering Research*, 1990.

Linnhoff March, Super Target – User Guide, Manchester, UK, 1997.

Maciel Filho, R , Wolf Maciel, M.R. , Domingues, A. ,Stinghen, A. O.; Computer Aided Design of Acetaldehyde Plant with Zero Avaoidable Pollution"; *Computers & Chemical Engineerign*, 1388-1393, Grecia, 1997.

Maciel Filho, R. and Domingues,A.A; Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol. *Chemical Engineerign Science*, vol. 47, pp 2571-2576, 1992.

Maciel Filho, R e Moura, J.C; Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Óxido de Ferro Molibdênio, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1985.

Masso, A.H. and Rudd, D.F.; "The synthesis of system designs. II Heuristic Structuring. *AIChE J.*, vol 15, pp 10-17, 1969.

Menzies, M. A and & Johnson, A.I."Synthesis of Optimal Energy Recovery Networks Using Discrete Methods. "*Can. J.Chem. Engng,* vol 50, pp 290-296,1972.

Montgomery, D.C; Design and Analysis of Experiments. John Wiley, N.Y., 1988.

Nishida, N. Kobayashi, S. and Ichikawa, A.; "Optimal Syntghesis of Heat Echange Systems, Necessary Conditions for Minimum Heat Transfer Area and their Applications to Systems Slynthesis". *Chemical Engineering Sciece,* vol 26, nº11, 1971.

Nishida, N., Liu, Y.A. and Lapidus, L.; "Studies in Chemical Process Design and Synthesis: III. A Simple and Practical Approach to the Optimal Synthesis of Heat Exchanger Networks". *AIChE Journal*, vol. 23, nº1, January, 1977,

Nishida, N. Stephanopoulos, G. and Westergerg, A. W.;"A Review of Process Synthesis", *AIChE Journal,* vol 27, pp 321-351, 1981,

Nunes, Seidl and Fabríani; Uma Proposta de Metodologia para Químicos. *Revista de Química Industrial*, 695, jan-mar, 1994.

Pho, T.K. and Lapidus, L.; "Topics in Computer Aided Design: Part I. Na Optimum Tearing Algorithm for Recycle Systems". *AIChE Journal*, vol 19, nºf6, november, 1973.

Ponton, J.W. and Donaldson, R.A.B.; "A Fast Method for the Synthesis of Optimal Heat Exchanger Networks". *Chemical Engineering Science,* vol 29, nº 12,1974.

Raman, R.; Chemical Process Computation, Londres, Elsevier Applied Science, 1985.

Ravagnani, M. A. S. S., Andrade, A. L.; "Um Programa para o Cálculo de Redes de Trocadores de Calor". IV Encontro Nacional de Ciências Térmicas, Rio de Janeiro, RJ, Dezembro de 1992.

Rathore, R.N.S. and Powers, G.J.;"A Forward Branching Scheme for the Synthesis of Energy Recovery Systems". *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.* Vol 14 pp 175-181, 1975.

Rosen, E., " Steady State Chemical Process Simulations – State of Art Review", *Computer Aplications to Chemical Engineering*, 123, p3, 1980.

Scarrah; Improve Production Efficiency via Evolutionary Operation. Chemical Engineering, december, vol 7, 1987.

Siirola, J.J. "Status on Heat Exchanger Network Synthesis". *AIChE Mtg.,* Tulsa,1974.

Stefanis, S. K., Livingston, A.G. and Pistikopoulos, E.N.; "Minimizing the Environmental Impact of Process Plants. A Process Systems Methodology", *Computer Chem. Engng*, vol19, supple s39-s44, 1995

Stinghen, A. O.; Análise de Flexibilidade e Operação de Processos Químicos. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1992.

Stinghen, A. O., Maciel Filho, R. "The Combination of deterministic optimisation and surface response analysis as a tool for high performance, ECCE, Florence, Italia, 1997.

SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetcs, 2 Edition. Mc Graw-Hill. Kogakusha, LTD,1970. Tokyo, Japan.

Swaney, R. E., Grossmann, I.E; An Index for operational Flexibility in Chemical Process Design. AIChE Journal, vol. 31, pp 4, 1985.

Tjoe, T. N.; Linnhoff, B. Using Pinch Tecnology for Process Retrofit, *Chemical Engineering*, 1986.

Townsend, D. W., Linnhoff, B.; Heat and Power Networks in Process Design, *AIChE*, 1983.

Umeda, T., T. Harada and K. Shiroko. " A Thermodynamic approach to the synthesis of heat integration systems in chemical process". *Computers chem. Engng, vol 3, pp 273-282,* 1979.

Wells, G.. and Hodgkinson, M.; "The Heat Contgent Diagram Way to Heat Exchanger Networks". *Proc. Engng*, August, pp 59-63,1977.

Westerberg, A.W. and Grossmann, I.E.; "Process Synthesis Techniques in The Chemical Industry and Their Impact of Energy Use. Report. Chem. Engng Dept, CMU, Pittsburgh, 1985.

ANEXO I

CONDIÇÕES E ESPECIFICAÇÕES UTILIZADAS PARA CONCEPÇÃO DA PLANTA DE ACETALDEÍDO MEDIANTE UTILIZAÇÃO DO SIMULADOR HYSIM

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:34 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		01	21-Teste	02	05-1
Description					
Vapour frac.		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000*
Temperature	C	25.0000*	57.0471	28.0000*	78.0000*
Pressure	kPa	202.6500*	202.6500*	202.6500	202.6500*
Molar Flow	kgmole/h	151.9268	15.3948	167.3216	41.8304*
Mass Flow	kg/h	6493.6006*	658.0000*	7151.6001	1787.9000
LiqVol Flow	m3/h	8.1440	0.8252	8.9692	2.2423
Enthalpy	kW	-1351.9080	-117.0128	-1468.9207	-281.1954
Density	kg/m3	808.5454	770.6195	805.0791	744.5373
Mole Wt.		42.7416	42.7418	42.7416	42.7416
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.7992	0.8314	0.8019	0.8572
Therm Cond	W/m-K	0.1916	0.1817	0.1908	0.1745
Viscosity	cP	0.9817	0.5794	0.9298	0.4308
Z Factor		0.0043	0.0041	0.0043	0.0040
Sur Tension	dyne/cm	28.0301	24.9336	27.7503	22.7810
Std Density	kg/m3	819.9292	819.9291	819.9292	819.9292
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Ethanol	mole frac.	0.8814*	0.8814*	0.8814	0.8814*
H2O	mole frac.	0.1186*	0.1186*	0.1186	0.1186*
Oxygen	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*
Nitrogen	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000*

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:35 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		03	04	ETC1	STC1
Description					
Vapour frac.		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature	C	38.2595	78.0000	90.0000*	50.0000*
Pressure	kPa	202.6500	202.6500	101.3250*	101.3250
Molar Flow	kgmole/h	209.1520	209.1520	409.1214	409.1214
Mass Flow	kg/h	8939.5000	8939.5000	7370.3628	7370.3628
LiqVol Flow	m3/h	11.2115	11.2115	7.3852	7.3852
Enthalpy	kW	-1750.1161	-1405.9784	-3378.7958	-3722.9335
Density	kg/m3	793.1021	744.5394	956.2577	988.2734
Mole Wt.		42.7416	42.7416	18.0151	18.0151
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.8116	0.8572	1.0027	1.0018
Therm Cond	W/m-K	0.1877	0.1745	0.6759	0.6432
Viscosity	cP	0.7788	0.4308	0.3113	0.5442
Z Factor		0.0042	0.0040	0.0006	0.0007
Sur Tension	dyne/cm	26.7778	22.7810	60.4865	67.7355
Std Density	kg/m3	819.9292	819.9292	1014.8360	1014.8360
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Ethanol	mole frac.	0.8814	0.8814	0.0000*	0.0000
H2O	mole frac.	0.1186	0.1186	1.0000*	1.0000
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:35 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		05	06	07	08
Description					
Vapour frac.		0.0000	0.0000	1.0000	1.0000
Temperature	C	78.0000*	78.0000	30.0000*	25.0000*
Pressure	kPa	202.6500	202.6500	202.6500*	202.6500*
Molar Flow	kgmole/h	41.8304	167.3216	46.8750	10.3984
Mass Flow	kg/h	1787.9000*	7151.6001	1500.0000*	300.0000*
LiqVol Flow	m3/h	2.2423	8.9692	1.3185	0.3468
Enthalpy	kW	-281.1957	-1124.7827	114.4607	24.9887
Density	kg/m3	744.5394	744.5394	2.5765	2.3607
Mole Wt.		42.7416	42.7416	32.0000	28.8506
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.8572	0.8572	0.2198	0.2419
Therm Cond	W/m-K	0.1745	0.1745	0.0268	0.0259
Viscosity	cP	0.4308	0.4308	0.0213	0.0188
Z Factor		0.0040	0.0040	0.9986	0.9991
Sur Tension	dyne/cm	22.7810	22.7810	---	---
Std Density	kg/m3	819.9292	819.9292	---	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000	0.0000*	0.0000*
Ethanol	mole frac.	0.8814*	0.8814	0.0000*	0.0000*
H2O	mole frac.	0.1186*	0.1186	0.0000*	0.0000*
Oxygen	mole frac.	0.0000*	0.0000	1.0000*	0.2101*
Nitrogen	mole frac.	0.0000*	0.0000	0.0000*	0.7899*

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:35 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		09	10	12-1	14
Description					
Vapour frac.		0.3142	1.0000	1.0000	0.4943
Temperature	C	54.7953	141.0000*	220.0000*	79.7909
Pressure	kPa	202.6500	202.6500	182.3850*	182.3850
Molar Flow	kgmole/h	224.5950	224.5950	273.6544*	273.6544
Mass Flow	kg/h	8951.5996	8951.5996	8951.1621	8951.1621
LiqVol Flow	m3/h	10.6345	10.6345	10.8591	10.8591
Enthalpy	kW	-985.3332	1086.0407	1550.1889	-521.1851
Density	kg/m3	9.3822	2.3743	1.4661	4.1878
Mole Wt.		39.8566	39.8566	32.7097	32.7097
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.6783	0.3956	0.4433	0.5708
Therm Cond	W/m-K	---	0.0257	0.0323	---
Viscosity	cP	---	0.0118	0.0129	---
Z Factor		---	0.9879	0.9924	---
Sur Tension	dyne/cm	---	---	---	---
Std Density	kg/m3	---	---	---	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000	0.0000	0.3585*	0.3585
Ethanol	mole frac.	0.6566	0.6566	0.1803*	0.1803
H2O	mole frac.	0.0884	0.0884	0.4311*	0.4311
Oxygen	mole frac.	0.2184	0.2184	0.0000*	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.0366	0.0366	0.0300*	0.0300

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:35 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		12	11	ETC2	STC2
Description					
Vapour frac.		1.0000	1.0000	1.0000*	0.0000
Temperature	C	220.0000*	182.8748	185.0000*	170.0000*
Pressure	kPa	182.3850	202.6500	1123.1848	1123.1848
Molar Flow	kgmole/h	273.6544	224.5950	16.6192	16.6192
Mass Flow	kg/h	8951.5215	8951.5996	299.3958	299.3958
LiqVol Flow	m3/h	10.8597	10.6345	0.3000*	0.3000
Enthalpy	kW	1550.2153	1263.5670	68.6802	-108.8461
Density	kg/m3	1.4662	2.1498	5.5747	884.8724
Mole Wt.		32.7110	39.8566	18.0151	18.0151
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.4433	0.4192	0.4869	1.0468
Therm Cond	W/m-K	0.0323	0.0293	0.0317	0.6810
Viscosity	cP	0.0129	0.0134	0.0151	0.1585
Z Factor		0.9924	0.9909	0.9529	0.0062
Sur Tension	dyne/cm	---	---	---	44.4468
Std Density	kg/m3	---	---	---	1014.8360
AcetAldehyde	mole frac.	0.3586	0.0000	0.0000*	0.0000
Ethanol	mole frac.	0.1803	0.6566	0.0000*	0.0000
H2O	mole frac.	0.4311	0.0884	1.0000*	1.0000
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.2184	0.0000*	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.0300	0.0366	0.0000*	0.0000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:36 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		ENEREAT	ETC4	STC4	15
Description					
Vapour frac.		2.0000*	0.0000	0.0000	0.0334
Temperature	C	0.0000*	-5.0000*	-4.0599	0.0100*
Pressure	kPa	0.0000*	101.3250*	101.3250	182.3850
Molar Flow	kgmole/h	0.0000*	83263.4844	83263.4844	273.6544
Mass Flow	kg/h	0.0000*	1.50000E+06*	1.50000E+06	8951.1621
LiqVol Flow	m3/h	0.0000*	1503.0271	1503.0271	10.8591
Enthalpy	kW	4457.4765	-853844.0258	-852204.6861	-2160.5537
Density	kg/m3	0.0000	1029.5243	1028.8410	72.3440
Mole Wt.		0.0000	18.0151	18.0151	32.7097
Spec. Heat	kcal/kg-C	---	1.0005	1.0005	0.6914
Therm Cond	W/m-K	---	0.5627	0.5644	---
Viscosity	cP	---	1.0686	1.0588	---
Z Factor		---	0.0008	0.0008	---
Sur Tension	dyne/cm	---	77.2520	77.0911	---
Std Density	kg/m3	---	1014.8360	1014.8360	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.3585
Ethanol	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.1803
H2O	mole frac.	0.0000*	1.0000*	1.0000	0.4311
Oxygen	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000	0.0300

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:36 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		23	16	ETC5	STC5
Description					
Vapour frac.		1.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Temperature	C	0.0100	0.0100	95.0000*	80.0000*
Pressure	kPa	182.3850	182.3850	84.5394	84.5394
Molar Flow	kgmole/h	9.1490	264.5055	570.2336	570.2336
Mass Flow	kg/h	270.8819	8680.2803	10272.8154	10272.8154
LiqVol Flow	m3/h	0.3377	10.5214	10.2935	10.2935
Enthalpy	kW	20.2061	-2180.7600	-4649.5804	-4829.0359
Density	kg/m3	2.3854	853.3482	952.0981	964.4478
Mole Wt.		29.6080	32.8170	18.0151	18.0151
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.2535	0.7051	1.0029	1.0025
Therm Cond	W/m-K	0.0226	0.3129	0.6785	0.6698
Viscosity	cP	0.0157	0.7528	0.2944	0.3510
Z Factor		0.9968	0.0031	0.0005	0.0005
Sur Tension	dyne/cm	---	48.8335	59.5498	62.3375
Std Density	kg/m3	---	837.9092	1014.8360	1014.8360
AcetAldehyde	mole frac.	0.1002	0.3675	0.0000*	0.0000
Ethanol	mole frac.	0.0008	0.1865	0.0000*	0.0000
H2O	mole frac.	0.0027	0.4460	1.0000*	1.0000
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.8962	0.0001	0.0000*	0.0000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:36 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		ALIM-COLUNA1	TOPO1	CONDENSADOR1	REBOILER1
Description					
Vapour frac.		0.0000	1.0000	2.0000*	2.0000*
Temperature	C	25.0000*	3.2338	0.0000*	0.0000*
Pressure	kPa	182.3850	50.6625	0.0000*	0.0000*
Molar Flow	kgmole/h	264.5055	62.5593	0.0000*	0.0000*
Mass Flow	kg/h	8680.2803	2755.7683	0.0000*	0.0000*
LiqVol Flow	m3/h	10.5214	3.5467	0.0000*	0.0000*
Enthalpy	kW	-2001.3044	145.0764	829.6949	1463.5246
Density	kg/m3	827.4679	0.9838	0.0000	0.0000
Mole Wt.		32.8170	44.0505	0.0000	0.0000
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.7214	0.2788	---	---
Therm Cond	W/m-K	0.3149	0.0118	---	---
Viscosity	cP	0.5006	0.0064	---	---
Z Factor		0.0029	0.9872	---	---
Sur Tension	dyne/cm	45.0297	---	---	---
Std Density	kg/m3	837.9092	---	---	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.3675	0.9998	0.0000*	0.0000*
Ethanol	mole frac.	0.1865	0.0000	0.0000*	0.0000*
H2O	mole frac.	0.4460	0.0000	0.0000*	0.0000*
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000*
Nitrogen	mole frac.	0.0001	0.0002	0.0000*	0.0000*

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:36 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		BASE1	TOPO2	21-RECICLO	BASE2
Description					
Vapour frac.		0.0000	1.0000	0.0000	0.0002
Temperature	C	62.8767	20.3127	43.0038*	73.6816
Pressure	kPa	101.3250	101.3250	101.3250*	141.8550
Molar Flow	kgmole/h	201.9461	1.1353	50.0037*	200.8108
Mass Flow	kg/h	5924.5112	50.0141	1796.1936	5874.4971
LiqVol Flow	m3/h	6.9748	0.0644	2.2158	6.9104
Enthalpy	kW	-1510.4230	2.8926	-334.0489	-1444.4934
Density	kg/m3	814.3942	1.8706	785.1779	712.0432
Mole Wt.		29.3371	44.0540	35.9212	29.2539
Spec. Heat	kcal/kg-C	0.8294	0.2928	0.7124	0.8407
Therm Cond	W/m-K	0.3816	0.0131	---	---
Viscosity	cP	0.3980	0.0069	---	---
Z Factor		0.0013	0.9780	---	---
Sur Tension	dyne/cm	45.8604	---	---	---
Std Density	kg/m3	862.5595	---	---	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.1716	1.0000	0.4272*	0.1669
Ethanol	mole frac.	0.2443	0.0000	0.2418*	0.2457
H2O	mole frac.	0.5841	0.0000	0.3311*	0.5874
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000
Nitrogen	mole frac.	0.0000	0.0000	0.0000*	0.0000

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/04/18 Version C2.54 Case Name ORIGINAL.SIM
Time 21:57:37 Prop Pkg UNIQUAC-Virial/POY

Stream		CONDENSADOR2	REFERVEDOR2
Description			
Vapour frac.		2.0000*	2.0000*
Temperature	C	0.0000*	0.0000*
Pressure	kPa	0.0000*	0.0000*
Molar Flow	kgmole/h	0.0000*	0.0000*
Mass Flow	kg/h	0.0000*	0.0000*
LiqVol Flow	m3/h	0.0000*	0.0000*
Enthalpy	kW	16.1788	84.6831
Density	kg/m3	0.0000	0.0000
Mole Wt.		0.0000	0.0000
Spec. Heat	kcal/kg-C	---	---
Therm Cond	W/m-K	---	---
Viscosity	cP	---	---
Z Factor		---	---
Sur Tension	dyne/cm	---	---
Std Density	kg/m3	---	---
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000*
Ethanol	mole frac.	0.0000*	0.0000*
H2O	mole frac.	0.0000*	0.0000*
Oxygen	mole frac.	0.0000*	0.0000*
Nitrogen	mole frac.	0.0000*	0.0000*

ANEXO II

PROJETO ALTERNATIVO PARA PRODUÇÃO DO ACETALDEÍDO

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/05/29 Version C2.54 Case Name ZERO1.SIM
Time 19:9:22 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream		1	2	3
Description				
Vapour frac.		0.0000	1.0000	0.6424
Temperature	C	24.0000*	25.0000*	11.1566
Pressure	kPa	101.3250*	303.9750*	101.3250
Molar Flow	kgmole/h	6500.0000*	10665.7510	17165.7500
Mass Flow	kg/h	275748.0625	341304.0313	617052.1250
LiqVol Flow	m3/h	342.5548	300.0000*	642.5548
Enthalpy	kW	-58157.6229	25655.8486	-32501.7744
Density	kg/m3	809.5293	3.9240	2.3955
Mole Wt.		42.4228	32.0000	35.9467
Spec. Heat	kJ/kg-C	3.3446	0.9154	1.9319
Therm Cond	W/m-K	0.1954	0.0265	---
Viscosity	cP	1.0010	0.0210	---
Z Factor		0.0021	1.0000	---
Sur Tension	dyne/cm	28.6922	---	---
Std Density	kg/m3	817.6513	---	---
Ethanol	mole frac.	0.8700*	0.0000*	0.3294
H2O	mole frac.	0.1300*	0.0000*	0.0492
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000
Oxygen	mole frac.	0.0000*	1.0000*	0.6213

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/05/29 Version C2.54 Case Name ZERO1.SIM
Time 19:10:19 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream		4	5	6
Description				
Vapour frac.		1.0000	1.0000	0.7602
Temperature	C	175.0000*	245.0000*	50.0000*
Pressure	kPa	101.3250	101.3250	101.3250
Molar Flow	kgmole/h	17165.7500	19991.8359	19991.8359
Mass Flow	kg/h	617052.1250	617047.5000	617047.5000
LiqVol Flow	m3/h	642.5548	658.4209	658.4209
Enthalpy	kW	78533.0701	101924.9391	-564.8600
Density	kg/m3	0.9775	0.7259	1.5308
Mole Wt.		35.9467	30.8650	30.8650
Spec. Heat	kJ/kg-C	1.3841	1.4890	1.5774
Therm Cond	W/m-K	0.0327	0.0380	---
Viscosity	cP	0.0204	0.0195	---
Z Factor		1.0000	1.0000	---
Sur Tension	dyne/cm	---	---	---
Std Density	kg/m3	---	---	---
Ethanol	mole frac.	0.3294	0.0001	0.0001
H2O	mole frac.	0.0492	0.3250	0.3250
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000	0.2827	0.2827
Oxygen	mole frac.	0.6213	0.3921	0.3921

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/05/29 Version C2.54 Case Name ZERO1.SIM
Time 19:10:56 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream		heater	e-re	q-cool
Description				
Vapour frac.		2.0000*	2.0000*	2.0000*
Temperature	C	0.0000*	0.0000*	0.0000*
Pressure	kPa	0.0000*	0.0000*	0.0000*
Molar Flow	kgmole/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*
Mass Flow	kg/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*
LiqVol Flow	m3/h	0.0000*	0.0000*	0.0000*
Enthalpy	kW	111034.8400	249895.0767	102489.8024
Density	kg/m3	0.0000	0.0000	0.0000
Mole Wt.		0.0000	0.0000	0.0000
Spec. Heat	kJ/kg-C	---	---	---
Therm Cond	W/m-K	---	---	---
Viscosity	cP	---	---	---
Z Factor		---	---	---
Sur Tension	dyne/cm	---	---	---
Std Density	kg/m3	---	---	---
Ethanol	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000*
H2O	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000*
AcetAldehyde	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000*
Oxygen	mole frac.	0.0000*	0.0000*	0.0000*

Hyprotech's Process Simulator HYSIM - Licensed to UNIVERSIDADE
Date 98/05/29 Version C2.54 Case Name ZERO1.SIM
Time 19:11:05 Prop Pkg UNIQUAC-Ideal

Stream Description		base	cond	reb
Vapour frac.		0.0000	2.0000*	2.0000*
Temperature	C	35.4548	0.0000*	0.0000*
Pressure	kPa	111.4575	0.0000*	0.0000*
Molar Flow	kgmole/h	9993.0918	0.0000*	0.0000*
Mass Flow	kg/h	271062.1875	0.0000*	0.0000*
LiqVol Flow	m3/h	315.4969	0.0000*	0.0000*
Enthalpy	kW	-75616.9975	81395.5594	27188.6479
Density	kg/m3	862.7312	0.0000	0.0000
Mole Wt.		27.1250	0.0000	0.0000
Spec. Heat	kJ/kg-C	3.1341	---	---
Therm Cond	W/m-K	0.4141	---	---
Viscosity	cP	0.3982	---	---
Z Factor		0.0014	---	---
Sur Tension	dyne/cm	53.4341	---	---
Std Density	kg/m3	882.7701	---	---
Ethanol	mole frac.	0.0003	0.0000*	0.0000*
H2O	mole frac.	0.6502	0.0000*	0.0000*
AcetAldehyde	mole frac.	0.3496	0.0000*	0.0000*
Oxygen	mole frac.	0.0000	0.0000*	0.0000*