

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**COBET: ABORDAGEM TERMODINÂMICA PARA A
OTIMIZAÇÃO E O CONTROLE DE PROCESSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ÁGATA PAIM

PORTO ALEGRE, RS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COBET: ABORDAGEM TERMODINÂMICA PARA A OTIMIZAÇÃO E O CONTROLE DE PROCESSOS

ÁGATA PAIM

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Subárea: Projetos, Simulação, Controle e Otimização de Processos Químicos e Biotecnológicos

Orientador:
Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

PORTO ALEGRE, RS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *COBET: Abordagem Termodinâmica para a Otimização e o Controle de Processos*, elaborada por Ágata Paim, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr.-Ing. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Sc. Rafael de Pelegrini Soares

Dr. Luis Antonio Rezende Muniz

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider

"Dominar um assunto e percebê-lo bem, dá-nos ao mesmo tempo a perspectiva e a compreensão de muitas coisas".

Vincent Van Gogh

Agradecimentos

Agradeço à minha Mãe, ao meu Pai e à minha amiga Martina, pelo apoio, motivação e amizade.

Agradeço também ao meu orientador Pedro Rafael Bolognese Fernandes, pela orientação e paciência, e pelas valiosas discussões.

E por fim, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da UFRGS e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional, e pelo apoio financeiro.

Resumo

O aumento do custo e da demanda de energia, juntamente com a escassez de recursos não renováveis e o crescente apelo para a sustentabilidade dos processos, incentiva o desenvolvimento de equipamentos e sistemas mais eficientes mediante a otimização e o controle dos recursos energéticos disponíveis. A proposta deste trabalho consiste em estabelecer uma abordagem termodinâmica para o controle e a otimização de processos visando o aumento da eficiência na operação dos mesmos. Para tanto, foi desenvolvido um problema de controle ótimo formulado com base no critério de eficiência termodinâmica de acordo com a 2ª Lei, com o objetivo de otimizar a transição entre estados com respeito a taxa de geração de entropia do sistema, mantendo as variáveis controladas como restrições de desigualdade dependentes do tempo. A estratégia proposta, chamada COBET (controle baseado na eficiência termodinâmica), foi aplicada a uma coluna de destilação binária para controlar a pureza do destilado e do produto de fundo, manipulando a razão de refluxo e a taxa de transferência de calor do refeedor. O COBET apresentou ajuste simples, tempo computacional razoável e desempenho de controle aceitável, quando comparado com controladores convencionais. Foi proposta uma estratégia alternativa, de modo a aprimorar o COBET, chamada R-COBET, que consiste no uso de restrições adicionais que garantem que as variáveis de controle permaneçam entre o estado inicial e final. O R-COBET obteve um desempenho aceitável, menor integral do erro quadrático das variáveis de controle e maior lucro, quando comparado ao COBET. A fim de demonstrar a aplicabilidade da metodologia proposta a outras funções objetivo, uma função empírica de eficiência baseada na 1ª Lei da Termodinâmica foi determinada e utilizada no problema de controle ótimo, sujeito às mesmas restrições consideradas no controlador R-COBET. Também se aplicou a metodologia proposta a um reator CSTR com o intuito de controlar a temperatura e a concentração do produto, considerando-se o controlador na forma R-COBET, e obteve-se um desempenho similar ao do estudo da coluna de destilação. Com estas análises, concluiu-se que a metodologia proposta pode ser aplicada com sucesso a problemas de controle ótimo com estados final e inicial definidos.

Palavras-chave: 1. Controle Ótimo. 2. Eficiência Termodinâmica. 3. Colunas de destilação. 4. Reatores CSTR.

Abstract

The increasing demand of energy and its rising costs, in addition to the non-renewable resources depletion and to the growing interest in the sustainability in industrial processes, stimulate the development of equipment and systems that are more efficient through the control and optimization of available energy resources. The purpose of this work is to establish a thermodynamic approach to process control and optimization, in order to improve operational efficiency. To this end, it is developed in this work an optimal control problem formulated on the basis of a thermodynamic efficiency criterion, as dictated by the 2nd Law. The principle is to optimize the transition between states with respect to thermodynamic efficiency – regarded as the square of entropy generation rate – while maintaining the controlled variables as time dependent inequality constraints. The proposed strategy, called here TEBC (Thermodynamic Efficiency Based Control) was applied to a binary distillation column in order to control distillate and bottom product purities within specifications while manipulating the reflux ratio and reboiler heat transfer rate. When compared to other controllers, TEBC presented practical tuning, reasonable computational time and acceptable control performance. An alternative strategy was also proposed in order to improve TEBC, called R-TEBC, which considers additional constraints to ensure that control variables remain between the initial and final states. The R-TEBC achieved acceptable performance, smaller integral squared error in the control variables and larger profit, when compared to TEBC. In order to demonstrate the applicability of the proposed methodology to other objective functions, an empirical efficiency function was proposed for the distillation column example and used in the optimal control problem, in the form of a R-TEBC controller. Moreover, an exothermic CSTR reactor with product concentration and reactor temperature as controlled variables was also studied, using additional constraints (R-TEBC), and the results was similar to those obtained in the distillation column. With this analysis, it was concluded that the proposed methodology can be applied to optimal control problems of this kind with fixed initial and final states.

Key-words: 1. Optimal Control. 2. Thermodynamic Efficiency. 3. Distillation Columns. 4. CSTR Reactors.

Sumário

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Símbolos	xxiii
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Estrutura da dissertação	3
Capítulo 2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Eficiência termodinâmica	5
2.1.1 Entropia	5
2.1.2 Balanço de entropia para sistemas abertos	7
2.1.3 Trabalho perdido e Exergia	8
2.2 Teoria do controle ótimo e otimização dinâmica	11
2.2.1 Métodos Indiretos	12
2.2.2 Métodos Diretos	13
2.2.2.1 Métodos Sequenciais	13
2.2.2.2 Métodos Simultâneos.....	15
Capítulo 3 Revisão Bibliográfica	19
3.1 Aplicações da 2ª Lei da Termodinâmica no Controle e na Otimização de Processos.....	19
3.1.1 Controladores que visam a estabilidade global do processo.....	19

3.1.2	Uso da eficiência termodinâmica (2 ^o lei) na análise e otimização de processos	21
3.2	Minimização da taxa de geração de entropia.....	24
Capítulo 4 Desenvolvimento da Metodologia.....		27
4.1	Determinação da Equação da Taxa de Geração de Entropia para Colunas de Destilação	27
4.2	Determinação da Equação da Taxa de Geração de Entropia para Reatores CSTR.....	29
4.3	Formulação do Problema de Controle Ótimo.....	32
Capítulo 5 Controle de Colunas de Destilação.....		37
5.1	Estudo de Caso.....	37
5.2	Implementação Computacional.....	40
5.3	Resultados e Discussões.....	40
5.3.1	Controle Monovariável – SISO.....	42
5.3.1.1	Análise de Sensibilidade	43
5.3.1.2	Testes com o Controlador	44
5.3.1.3	Desempenho do Controlador.....	47
5.3.1.4	Tolerância Final.....	50
5.3.1.5	Distúrbios	52
5.3.2	Controle Multivariável – MIMO	55
5.3.2.1	Análise de Sensibilidade	55
5.3.2.2	Desempenho do Controlador.....	57
5.3.2.1	Inclusão de restrições adicionais	64
5.3.2.2	Funções Empíricas de Eficiência Baseada na 1 ^a Lei.....	68
Capítulo 6 Controle de Reatores		73
6.1	Estudo de Caso.....	73
6.3	Implementação Computacional.....	77
6.4	Resultados e Discussões.....	77

6.4.1	Análise de Sensibilidade	77
6.4.2	Desempenho do Controlador	80
	Capítulo 7 Considerações Finais e Perspectivas	87
	Referências Bibliográficas	91
	Apêndice	95

Lista de Figuras

Figura 2.1. Ilustração das entradas discretizadas utilizando o método sequencial (ALBLAS, 2010).....	14
Figura 2.2. Esquema representativo dos perfis das variáveis de estado e de controle com multiple shooting (BIEGLER, 2010).....	16
Figura 3.1. Esquema com as principais formas de análise de eficiência.....	22
Figura 4.1. Efeito do parâmetro α na faixa de tolerância.....	34
Figura 4.2. Efeito do parâmetro σ na faixa de tolerância	35
Figura 4.3. Efeito do parâmetro tol na faixa de tolerância	35
Figura 5.1. Diagrama da coluna de destilação.....	38
Figura 5.2. Sensibilidade da taxa de geração de entropia à razão de refluxo, caso SISO .	43
Figura 5.3. Influência da fração molar de A no destilado na taxa de geração de entropia, caso SISO	43
Figura 5.5. Fração molar de A no destilado: Simulação de degrau em rr , PO1→PO2, caso SISO	45
Figura 5.6. Taxa de geração de entropia: Simulação de degrau em rr , PO1→PO2, caso SISO	45
Figura 5.7. Fração molar de A no destilado: COBET PO1 → PO2, caso SISO	46
Figura 5.8. Razão de refluxo: COBET PO1 → PO2, caso SISO	46
Figura 5.9. Taxa de geração de entropia: COBET PO1 → PO2, caso SISO.....	47
Figura 5.10. Fração molar de A no destilado: COBET <i>versus</i> CA PO5→PO6, caso SISO48	
Figura 5.11. Razão de refluxo: COBET <i>versus</i> CA PO5→PO6, caso SISO.....	49
Figura 5.12. Taxa de geração de entropia: COBET <i>versus</i> CA PO5→ PO6, caso SISO ..	49
Figura 5.13. Tolerância final, PO3→PO4, caso SISO	51
Figura 5.14. Fração molar de A no destilado: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO	52
Figura 5.15. Razão de refluxo: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO	52
Figura 5.16. Taxa de geração de entropia: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO	53
Figura 5.17. Fração molar de A no destilado: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO.....	53

Figura 5.18. Razão de refluxo: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO.....	54
Figura 5.19. Taxa de geração de entropia: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO.....	54
Figura 5.20. Sensibilidade da taxa de geração de entropia às variáveis manipuladas	56
Figura 5.20. Curvas de nível da função objetivo, Destilação.....	56
Figura 5.21. Influência das variáveis controladas na taxa de geração de entropia	57
Figura 5.22. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis controladas	61
Figura 5.23. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis manipuladas	62
Figura 5.24. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil da taxa de geração de entropia.....	63
Figura 5.25. COBET-2 versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Controladas	65
Figura 5.26. COBET -2 versus R-COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Manipuladas.....	66
Figura 5.27. COBET -2 versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil da Taxa de Geração de Entropia.....	67
Figura 5.28. H-COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Controladas.....	69
Figura 5.29. H- COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Manipuladas.....	70
Figura 5.30. H- COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil da Taxa de Geração de Entropia.....	71
Figura 5.31. H- COBET versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil da Eficiência da 1ª Lei.....	71
Figura 6.1. Diagrama do reator CSTR	74
Figura 6.2. Sensibilidade da taxa de geração de entropia às variáveis manipuladas, CSTR.....	78
Figura 6.3. Sensibilidade da concentração de propilenoglicol às variáveis manipuladas, CSTR.....	78
Figura 6.4. Sensibilidade da temperatura do reator às variáveis manipuladas, CSTR.....	79
Figura 6.5. Curvas de nível da função objetivo, CSTR.....	79
Figura 6.6. Variáveis Manipuladas: COBET PO1 → PO2, CSTR.....	81
Figura 6.7. Variáveis de Controle: COBET PO1 → PO2, CSTR.....	81
Figura 6.8. Taxa de geração de entropia: COBET PO1 → PO2, CSTR.....	82
Figura 6.9. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis manipuladas	83

Figura 6.10. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis controladas.....	83
Figura 6.11. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil da taxa de geração de entropia.....	84
Figura A.1.....	97
Figura A.2.....	98

Lista de Tabelas

Tabela 5.1. Parâmetros operacionais da coluna de destilação	38
Tabela 5.2. Pontos de operação considerados nos testes do controlador, caso SISO	44
Tabela 5.3. COBET versus CA, caso SISO	50
Tabela 5.4. Pontos Operacionais, caso MIMO	58
Tabela 5.5. Desempenho do controlador, caso MIMO	59
Tabela 5.6. Parâmetros de ajuste, caso MIMO	60
Tabela 6.1. Parâmetros operacionais do reator CSTR	75
Tabela 6.2. Pontos de operação, CSTR	80
Tabela 6.3. Parâmetros de ajuste, CSTR	83
Tabela 6.4. Desempenho do controlador, CSTR	85

Lista de Símbolos

D	Vazão de destilado	mol.s^{-1}
F	Vazão de alimentação	mol.s^{-1}
F_R	Vazão de líquido na secção de retificação	mol.s^{-1}
F_S	Vazão de líquido na secção de <i>stripping</i>	mol.s^{-1}
V	Vazão de vapor	mol.s^{-1}
z	Fração molar de A na alimentação	
x	Fração molar de A na fase líquida	
y	Fração molar de A na fase vapor	
rr	Razão de refluxo	
n_B	<i>Holdup</i> do refeedor	mol
n_C	<i>Holdup</i> do condensador	mol
n_T	<i>Holdup</i> dos pratos	mol
h	Entalpia	kJ.mol^{-1}
n	Nº de mols	
\dot{Q}_B	Taxa de transferência de calor do refeedor	kJ.s^{-1}
\dot{Q}_C	Taxa de transferência de calor do condensador	kJ.s^{-1}
s	Entropia	$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\dot{S}_{ger}	Taxa de geração de entropia	$\text{kJ.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$
T_B	Temperatura do refeedor	K
T_C	Temperatura do condensador	K
T_0	Temperatura do meio	K
e	Exergia	kJ.mol^{-1}
R	Constante universal dos gases	$\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Δh_{vap}	Entalpia de vaporização	kJ.mol^{-1}
T_A^{eb}	Temperatura de ebulição do componente A	K
T_B^{eb}	Temperatura de ebulição do componente B	K

U	Região viável definida pelas restrições operacionais	
x_1	Fração molar de A no destilado	
x_{32}	Fração molar de A no produto de fundo	
$y_{n,ini}$	Valor inicial da variável de controle n	
$y_{n,ref}$	Valor de referência da variável de controle n	
tol	Parâmetro de ajuste da faixa de tolerância	
rr_{ref}	Razão de refluxo de referência	
$\dot{Q}_{B,ref}$	Taxa de referência da transferência de calor do refeedor	$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$
η	Eficiência termodinâmica baseada na 1ª Lei	
q	Porção líquida da alimentação	
u	Variáveis manipuladas	
m_c	Vazão do líquido de resfriamento	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$F_{op,o}$	Vazão de alimentação de óxido de propileno	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
T	Temperatura do reator	K
C	Concentração na saída do reator	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
C_o	Concentração na alimentação do reator	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
θ_j	Razão entre o número de moles do componente j de alimentação e o número de moles do componente chave de alimentação	
V	Volume do meio reacional	m^3
v_o	Vazão volumétrica	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
C_p	Calor específico à pressão constante	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T_r	Temperatura padrão da reação	K
T_o	Temperatura de alimentação	K
T_c	Temperatura de alimentação do líquido de resfriamento	K
A	Área de troca térmica da jaqueta	m^2
U_c	Coefficiente da transferência de calor da jaqueta	$\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
Δh_R^o	Entalpia padrão da reação a 298K	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Δg_R^o	Energia livre de Gibbs padrão da reação a 298K	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
E	Energia de ativação	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
k_o	Fator de frequência	s^{-1}
ρ	Massa específica a 298K	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
MM	Massa Molar	$\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$
r	Taxa de reação	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

\dot{Q}	Taxa de transferência de calor do reator para a jaqueta	kJ.s^{-1}
τ	Tempo de residência	s
γ	Coefficiente estequiométrico	
k	Velocidade específica da reação	s^{-1}
$C_{pg,ref}$	Concentração de propilenoglicol de referência	mol.m^{-3}
T_{ref}	Temperatura de referência do reator	K
φ	Raiz de Underwod	
ξ	Eficiência da planta	
β_1	Parâmetro de ajuste do CA	
β_2	Parâmetro de ajuste do CA	
α_1	Parâmetro de ajuste do CA	
α_2	Parâmetro de ajuste do CA	
β	Parâmetro de ajuste do CA	
α	Parâmetro de ajuste do CA	
σ	Parâmetro de ajuste da faixa de tolerância	
μ	Parâmetro de ajuste da faixa de tolerância	

Subíndices

q	Química
f	Física
i	Estágio
j	Componente
B	Produto de fundo
C	Condensador
D	Destilado
F	Alimentação
min	Valor mínimo
pg	Propilenoglicol
op	Óxido de propileno
m	Metanol
w	Água

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo tem como objetivo apresentar as motivações do presente trabalho e a estrutura em que o mesmo está organizado. As justificativas deste trabalho estão relacionadas com os conceitos de eficiência termodinâmica baseada na 2ª Lei, perdas energéticas e o controle de processos.

1.1 Motivação

O aumento dos custos de produção e da demanda por energia tem levado ao desenvolvimento de pesquisas que permitam a utilização das fontes de energia de maneira mais eficiente através da minimização de perdas energéticas (RUIZ-MERCADO, 2012). A eficiência termodinâmica, considerada com base na 2ª Lei da Termodinâmica, consiste na capacidade de se realizar determinada transformação com a mínima perda de trabalho útil. Nesse contexto, a eficiência de um sistema pode ser determinada a partir da relação entre a perda mínima de trabalho que é necessária para se atingir o estado final do processo e a quantidade de trabalho perdida nas condições reais em que a transformação ocorre. Assim, as perdas energéticas do processo podem ser reduzidas através da maximização da sua eficiência.

Deste modo, a eficiência termodinâmica, aqui considerada na forma da 2ª Lei, tem sido utilizada na análise, otimização e controle de processos tais como colunas de destilação, trocadores de calor, reatores, entre outros, devido à sua capacidade de propor ações para evitar destruição de trabalho útil (MANZI et al., 2009; GUTIÉRREZ & MÉNDEZ, 2012; AZOUMAH et al., 2006; GUO et al., 2009; MYAT et al., 2011; LI & LAI, 2013; MYAT et al., 2012; MANZI et al., 2011). Além disto, a 2ª Lei da Termodinâmica pode ser utilizada para

atingir objetivos de controle de forma mais eficiente, ou na formulação de uma função de Lyapunov, de forma a se gerar um controlador que garanta a estabilidade global do processo em malha fechada.

Quanto à proposição de processos termodinamicamente mais eficientes, a maioria dos trabalhos que utilizam a 2ª Lei da Termodinâmica concerne à otimização estacionária das variáveis de projeto, e a maior parte dos trabalhos que considera a eficiência energética no controle de processos utiliza apenas a 1ª Lei da Termodinâmica. Assim, existe a oportunidade de se explorar a aplicação da eficiência termodinâmica, como estabelecida pela 2ª Lei, no controle e otimização dinâmica de processos. Esse estudo é oportuno quando se trabalha com a transição entre pontos operacionais ou em casos nos quais não existe um *setpoint* evidente, como por exemplo, quando se tem apenas uma faixa operacional para a variável controlada ou mesmo um valor mínimo ou máximo que determine a qualidade do processo. Nessas situações, a possibilidade de se estabelecer critérios de desempenho em termos de eficiência, e não em termos somente de velocidade e característica das respostas, é bastante interessante.

A forma mais direta de se considerar a eficiência de um processo para o seu controle é formulá-lo como um problema de controle ótimo. Este, por sua vez, assume a forma de um problema de otimização formado por uma função objetivo a ser maximizada ou minimizada, associada a restrições de igualdade e de desigualdade nas variáveis de estado e de controle, além do conjunto de equações que constituem o modelo do processo. Desse modo, tendo uma função objetivo associada à eficiência do processo, a solução do problema se baseia em determinar as ações de controle que minimizam essa função para se atingir um determinado estado final, respeitando as equações do modelo dinâmico e as restrições operacionais. O avanço computacional e o desenvolvimento de algoritmos de otimização de rápida convergência favorecem o emprego do controle ótimo de sistemas através da utilização de métodos iterativos. Assim, é interessante desenvolver-se uma abordagem termodinâmica para o controle de processos utilizando tais métodos e aplicá-la a um processo no qual a eficiência energética seja um elemento crucial, como em uma coluna de destilação ou em um reator exotérmico.

O objetivo deste trabalho é propor uma abordagem termodinâmica para o controle de processos visando o aumento da eficiência baseada na 2ª Lei na operação dos mesmos. Para tanto, foi desenvolvido um problema de controle ótimo formulado com base no critério de eficiência termodinâmica (COBET). A metodologia proposta consiste em realizar a otimização dinâmica do processo maximizando a sua eficiência termodinâmica, enquanto o

setpoint é garantido através de restrições de desigualdade dependentes do tempo. Tais restrições limitam as variáveis de controle a uma faixa que se afunila com o tempo, e assim, fixam o estado final do processo. Deste modo, a minimização da taxa de geração de entropia pode ser aplicada a um problema de controle ótimo para determinar a maneira mais eficiente de se realizar uma transição entre pontos operacionais.

1.2 Estrutura da dissertação

A estrutura desta dissertação é constituída desta introdução, seguida de uma fundamentação teórica (Capítulo 2), que apresenta os conceitos de eficiência termodinâmica de acordo com a 2ª Lei, de entropia e de exergia, e introduz a teoria de controle ótimo e os métodos para a solução de tais problemas. No Capítulo 3 são apresentadas as principais abordagens para a aplicação da eficiência termodinâmica (2ª Lei) no controle e otimização de processos

No Capítulo 4, a taxa de geração de entropia é derivada a partir dos balanços de entropia, energia e massa para uma coluna de destilação e para um reator CSTR, equipamentos de grande importância na indústria química. Neste capítulo é proposta uma metodologia que consiste na formulação de um problema de controle ótimo, considerando a maximização de um conceito de eficiência termodinâmica.

Nos Capítulos 5 e 6, a abordagem proposta é aplicada a uma coluna de destilação e a um reator exotérmico, respectivamente. São discutidas possibilidades de implementação que facilitem a convergência computacional, a praticidade do método e o desempenho do controlador. Os resultados obtidos são então analisados em comparação com outros controladores ótimos. Assim, é possível validar a abordagem proposta, empregá-la com outras funções objetivo e avaliar a sua importância no controle de processos.

Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados apresentados nos Capítulos 5 e 6 acerca da aplicação da eficiência baseada na 2ª Lei da Termodinâmica, na forma da taxa de geração de entropia, como objetivo do controle ótimo de colunas de destilação e de reatores CSTR. Também são apresentadas possibilidades de trabalhos futuros e a contribuição científica deste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Este capítulo tem como objetivo apresentar os principais conceitos utilizados no desenvolvimento do restante do trabalho. Inicialmente, a questão da eficiência termodinâmica de acordo com a 2ª Lei é apresentada, introduzindo os conceitos de entropia e exergia, assim como a descrição matemática do balanço de entropia e de exergia. A segunda parte deste capítulo consiste na apresentação da teoria de controle ótimo, e na introdução de métodos diretos e indiretos para a solução de tais problemas.

2.1 Eficiência termodinâmica

A eficiência é considerada neste trabalho com base na 2ª Lei da Termodinâmica. Deste modo, as propriedades e os balanços introduzidos pela 2ª Lei, segundo SMITH *et al.* (2001), além da metodologia de maximização da eficiência termodinâmica utilizada, estão apresentados a seguir.

2.1.1 Entropia

O conceito de entropia está associado à 2ª Lei da Termodinâmica, assim como a energia interna está associada à 1ª Lei. A entropia é uma propriedade intrínseca de um sistema, relacionada funcionalmente às coordenadas mensuráveis que caracterizam o mesmo. Como a entropia é uma função de estado, a mudança de entropia de um sistema devido a um processo reversível é igual àquela ocasionada por um processo irreversível (SMITH *et al.*, 2001, p. 158).

A variação infinitesimal de entropia de um sistema fechado, considerando um processo reversível, é dada por:

$$dS = \frac{d\dot{Q}_{rev}}{T} \quad (2.1)$$

onde \dot{Q}_{rev} é a soma das transferências de calor entre o sistema e a vizinhança para um processo reversível, T é a temperatura na qual ocorre a troca de calor, e S é a entropia total do sistema.

Para um mol ou uma unidade de massa de fluido sofrendo um processo mecanicamente reversível em um sistema fechado, da equação da 1ª Lei da Termodinâmica, tem-se:

$$dU = d\dot{Q}_{rev} - PdV \quad (2.2)$$

Onde U é a energia interna, P é a pressão interna, e V é o volume do sistema. A diferenciação da equação de definição da entalpia, $H = U + PV$, resulta em:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.3)$$

Substituindo dU :

$$dH = d\dot{Q}_{rev} - PdV + PdV + VdP \quad (2.4)$$

$$d\dot{Q}_{rev} = dH - VdP \quad (2.5)$$

Considerando propriedades molares (ou específicas), para um gás ideal, $dh = c_p dT$ e $v = RT/P$; dividindo-se a equação anterior pelo número de mols e pela temperatura T , e então substituindo esses termos na equação resultante, tem-se:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (2.6)$$

Onde s é a entropia molar de um gás ideal, c_p é o seu calor específico a pressão constante e R é a constante dos gases. Ainda que essa equação tenha sido derivada para um processo mecanicamente reversível, ela relaciona apenas propriedades de estado e é, portanto, independente do processo que causa a mudança de estado. Portanto, é uma equação geral para o cálculo da mudança de entropia de um gás ideal e aproximada para um gás real.

Considerando então um processo que ocorre a pressão constante, a entropia específica de uma mistura de gases ideais pode ser dada pela equação a seguir:

$$s^V = \sum_j x_j \left(s_j^0 + \int_0^T \frac{c_{p,j}}{T} dT \right) - R \sum_j x_j \ln x_j \quad (2.7)$$

Onde x_j é a fração molar de j na mistura, $c_{p,j}$ é o calor específico a pressão constante do componente j , s_j^0 é a entropia padrão molar de referência do componente j e T é a temperatura da mistura. Para determinar a entropia específica de uma mistura líquida ideal, s^L , pode se utilizar a expressão a seguir.

$$s^L = s^V - \sum_j \left(x_j \frac{\Delta h_{vap,j}}{T_j^{eb}} \right) \quad (2.8)$$

Onde $\Delta h_{vap,j}$ é a entalpia molar de vaporização do componente j , avaliada em T_j^{eb} , e T_j^{eb} é a temperatura de ebulição do mesmo.

2.1.2 Balanço de entropia para sistemas abertos

O balanço de entropia para um sistema aberto pode ser escrito de forma análoga ao balanço de energia, com uma importante diferença: a entropia não é conservada. A 2ª Lei estabelece que a mudança de entropia total associada a um processo deve ser sempre positiva, sendo igual a zero apenas no caso de processos reversíveis. Desse modo, o balanço de entropia considera o sistema e a sua vizinhança, além de um termo de geração de entropia associado às irreversibilidades do processo, de acordo com a equação a seguir:

$$\sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e + \frac{d(m_s)_{vc}}{dt} + \frac{dS_{viz}}{dt} = \dot{S}_{ger} \geq 0 \quad (2.9)$$

O primeiro termo representa a taxa líquida de entropia que é transportada para o volume de controle pelas correntes de entrada e de saída, o segundo termo, a taxa de variação de entropia do fluido contido dentro do volume de controle, o terceiro termo, a taxa de variação de entropia na vizinhança devida à transferência de calor entre esta e o sistema, e \dot{S}_{ger} é a taxa de geração de entropia, a qual é igual a zero para um processo reversível.

Considerando uma taxa de transferência de calor \dot{Q}_f que ocorre através da superfície de controle associada a uma temperatura T_f , onde f denota a vizinhança, a taxa de variação da geração de entropia na vizinhança resultante dessa transferência é dada por:

$$\frac{dS_{viz}}{dt} = - \sum_f \frac{\dot{Q}_f}{T_f} \quad (2.10)$$

Onde o sinal negativo é empregado, pois \dot{Q}_f é definida com relação ao sistema. Assim, a taxa de geração de entropia pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e + \frac{d(ms)_{vc}}{dt} - \sum_f \frac{\dot{Q}_f}{T_f} = \dot{S}_{ger} \geq 0 \quad (2.11)$$

Onde \dot{m}_e , \dot{m}_s , s_s , e s_e são as vazões e as entropias específicas de entrada e de saída. Para um processo em regime permanente, a entropia específica não varia com o tempo, de modo que o termo $d(ms)_{vc}/dt$ é nulo, e, portanto, a taxa de geração de entropia é dada por:

$$\dot{S}_{ger} = \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e - \sum_f \frac{\dot{Q}_f}{T_f} \quad (2.12)$$

A seguir, a taxa de geração de entropia será associada à eficiência termodinâmica de um processo com base na 2ª Lei.

2.1.3 Trabalho perdido e Exergia

O potencial de um sistema em realizar trabalho que é desperdiçado como resultado das irreversibilidades de um processo é chamado trabalho perdido, $\dot{W}_{perdido}$, e é definido como a diferença entre o trabalho real desenvolvido ao longo do processo e o trabalho de um processo ideal (reversível) que acarreta a mesma transformação de estado. Em termos de taxas, podemos então escrever:

$$\dot{W}_{perdido} = \dot{W}_{real} - \dot{W}_{ideal} \quad (2.13)$$

A partir da 1ª Lei da Termodinâmica, podemos escrever que a taxa de realização de trabalho real de um processo em regime estacionário é definida pela seguinte equação:

$$\dot{W}_{real} = \Delta \left[\left(h + \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right] - \dot{Q} \quad (2.14)$$

Onde u é a velocidade relativa com que o volume de controle se desloca em relação a um referencial, z é a altura do volume de controle em relação ao nível de referência, g é a aceleração da gravidade, \dot{m} é a vazão mássica e \dot{Q} é a taxa de transferência de calor do processo (assumindo apenas um processo de transferência de calor entre o sistema e a vizinhança). A taxa de trabalho ideal é dada pela equação a seguir:

$$\dot{W}_{ideal} = \Delta \left[\left(h + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right] - T_0 \Delta(\dot{s}m) \quad (2.15)$$

sendo T_0 a temperatura na vizinhança. Deste modo, a taxa de trabalho perdido pode ser escrita como:

$$\dot{W}_{perdido} = T_0 \Delta(\dot{s}m) - \dot{Q} \quad (2.16)$$

Uma vez que $\Delta(\dot{s}m) - \dot{Q}/T_0$ é igual à taxa de geração de entropia, multiplicando-se esse termo pela temperatura do meio e substituindo na equação de trabalho perdido, tem-se:

$$\dot{W}_{perdido} = T_0 \dot{S}_{ger} \quad (2.17)$$

O significado dessa equação é que quanto maior a irreversibilidade de um processo, maior a taxa de geração de entropia e maior a quantidade de energia que precisa estar disponível para realizar trabalho (SMITH *et al.*, 2001, p. 174) ou, por outro lado, para uma dada energia do sistema, menor sua capacidade de realizar trabalho útil.

Segundo BEJAN (2002), exergia é o maior trabalho teórico que pode ser obtido (ou o trabalho mínimo que é requerido) de uma corrente ou de uma quantidade de matéria durante a transição entre um determinado estado inicial e o estado de equilíbrio com a vizinhança. Assim, a exergia é uma medida da distância entre um determinado estado e o estado da vizinhança – quanto maior essa distância, maior o potencial de realizar trabalho.

A exergia pode ser dividida em 4 componentes: cinética, potencial, física e química. As exergias cinética e potencial podem ser completamente convertidas em trabalho, quando avaliadas em relação à condição da vizinhança. Assim, a exergia específica cinética (e_c) e potencial (e_p) são iguais à energia específica cinética e potencial (SILVA *et al.*, 2012).

Pode-se considerar que a velocidade do sistema e a altura sejam nulas em relação ao ambiente, e estas parcelas podem ser assumidas como nulas sem perda de generalidade; portanto, a exergia do sistema passa a ser a combinação da exergia física e da exergia química.

Quando a exergia física do sistema é nula, pode-se dizer que o mesmo está em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente, mas ainda é possível obter trabalho adicional até alcançar o equilíbrio químico com este (SILVA *et al.*, 2012). A exergia química se define como o trabalho adicional que pode ser obtido de uma corrente através da transição de um

determinado estado até o estado de equilíbrio químico (além do térmico e mecânico) com a vizinhança (BEJAN, 2002).

A exergia específica física (e_f) e a exergia específica química (e_q) são dadas pelas seguintes equações:

$$e_f = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (2.18)$$

$$e_q = \sum_{j=1}^N (\mu_j^* - \mu_{0,j}) \frac{n_j}{n} \quad (2.19)$$

Onde h e s são a entalpia específica e a entropia específica do fluido, respectivamente, e o índice “0” corresponde ao estado de referência, N é o número de componentes da mistura, μ_j^* é o potencial químico do componente j no estado em que foram alcançados apenas o equilíbrio térmico e mecânico (T_0, P_0, μ_j^*), $\mu_{0,j}$ é o potencial químico do componente j no estado de equilíbrio termodinâmico completo (térmico, mecânico e químico) com a vizinhança, n_j é o número de moles do componente j na mistura, e n é o número de moles total da mistura.

Como o potencial químico de uma substância, considerando uma solução ideal, pode ser dado por:

$$\mu_{0,j} = \mu_j^* + RT_0 \ln x_j \quad (2.20)$$

onde x_j é a fração molar do componente j na mistura e R é a constante dos gases, a exergia específica química de uma corrente constituída de uma mistura ideal em um sistema não reativo pode ser escrita da seguinte forma:

$$e_q = RT_0 \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j \quad (2.21)$$

Deste modo, o balanço de exergia para sistemas abertos pode ser representado pela equação a seguir:

$$\frac{d(n \cdot e)}{dt} = \sum_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right) \dot{Q}_f - \left(\dot{W}_{cv} - p_0 \frac{dV_{cv}}{dt}\right) + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - T_0 \dot{S}_{ger} \quad (2.22)$$

Onde n é o número de mols do sistema, e é a exergia específica do sistema, \dot{Q}_f é a taxa de transferência de calor entre o sistema e a vizinhança, T_f é a temperatura da troca de calor, T_0 é a temperatura da vizinhança, \dot{W}_{cv} é a taxa de transferência de trabalho excluindo-se o

trabalho de fluxo, p_0 é a pressão da vizinhança, V_{cv} é o volume do sistema, \dot{m}_e , \dot{m}_s , e_s , e e_e são as vazões e as exergias específicas de entrada e de saída, e \dot{S}_{ger} é a taxa de geração de entropia.

2.2 Teoria do controle ótimo e otimização dinâmica

O controle ótimo estabelece que as ações de controle $u(t)$ para as saídas $y(t)$ de um dado sistema sejam determinadas por meio de um problema no qual um funcional associado aos objetivos de controle é otimizado, conforme a representação abaixo:

$$\begin{aligned} \min_{u(t)} \quad & \int_0^{t_f} J(u, y) \\ \text{sujeito a} \quad & f(x(t), z(t), u(t), p) = \frac{dx(t)}{dt}, x(t_0) = x_0, \\ & g(x(t), z(t), u(t), p) = 0, \\ & h(x(t), z(t), u(t), p) \geq 0 \end{aligned} \quad (23)$$

Este tipo de formulação corresponde a um problema de otimização dinâmica, o qual envolve a minimização numérica de uma função objetivo com respeito a restrições de igualdade e desigualdade, das quais uma ou mais restrições de igualdade são equações algébrico-diferenciais. Assim, o funcional de controle $J(u(t))$ representa a função objetivo e $f(x(t), z(t), u(t), p)$ são as restrições de igualdade dinâmicas. As restrições de igualdade e de desigualdade estáticas são representadas pelas funções $g(x(t), z(t), u(t), p)$ e $h(x(t), z(t), u(t), p)$, respectivamente, e correspondem às saídas do modelo ou restrições das variáveis. As variáveis $x(t), z(t), u(t)$ são as variáveis diferenciais, algébricas e de controle, respectivamente. O vetor p contém os parâmetros independentes do tempo.

Estabelecida a função objetivo e as restrições relativas ao controle ótimo, existem diversas maneiras de resolver o problema resultante. Como o controle ótimo é uma abordagem de otimização dinâmica, pode-se resolver o problema através de uma metodologia direta ou indireta. De uma maneira geral, os métodos de otimização, assim como suas vantagens e desvantagens, estão apresentados a seguir.

2.2.1 Métodos Indiretos

Os métodos indiretos consistem em resolver as clássicas condições necessárias de otimalidade do problema de dimensão infinita a fim de derivar um problema do valor de contorno (PVC) em termos de equações diferenciais ordinárias. Esse PVC deve ser resolvido numericamente por técnicas de *shooting* ou de colocação. A estratégia de solução indireta pode ser abordada através de dois métodos: cálculo variacional (princípio do máximo de Pontryagin) e programação dinâmica.

Segundo NETO (2011), a aplicação desses métodos na otimização de processos químicos está mais voltada à análise da estrutura da solução do que na obtenção da solução propriamente dita. Isso é devido à complexidade do problema das condições de contorno e das estruturas das trajetórias ótimas obtidas em problemas com restrições de estado. Além disso, é necessário realizar a derivação explícita das equações adjuntas, equações de controle e de todas as condições de transversalidade, o que nem sempre é factível, e é preciso determinar valores para as variáveis adjuntas, pois elas não são quantidades físicas, o que pode tornar o problema muito mal condicionado, e faz com que o método básico seja pouco robusto (BETTS, 2001).

O cálculo variacional é baseado na solução das condições de otimalidade de primeira ordem que são obtidas do princípio de máximo de Pontryagin. As condições de otimalidade são formuladas como um conjunto de equações algébrico-diferenciais. Esse procedimento leva a um problema de duplo valor de contorno que pode ser resolvido através de diferentes métodos, como *single-shooting*, *multiple shooting* ou algum método de discretização como colocação em elementos finitos ou diferenças finitas (CERVANTES, 2009).

A programação dinâmica aplica o princípio de otimalidade de Bellman nos intervalos de tempo – qualquer fração final de uma trajetória ótima é ótima (ou seja, a partir de qualquer ponto dessa trajetória até o mesmo ponto final da trajetória ótima, tem-se um caminho também ótimo). A ideia desse método consiste em, ao invés de determinar a sequência ótima de decisões a partir de um estado fixo do sistema, determinar a decisão ótima a ser tomada em qualquer estado do sistema, através da resolução da equação diferencial de Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB).

A vantagem desse método está na sua simplicidade e no fato de que não requer a avaliação prévia da função objetivo, e de que a solução obtida é global (CARLSSON, 2009).

No entanto, a solução da equação de HJB não é factível para problemas não lineares de larga escala (VINTER, 2000).

2.2.2 Métodos Diretos

Os métodos diretos empregam a discretização do problema de otimização dinâmica de modo a transformá-lo em um problema de programação não linear (NLP) através da parametrização das variáveis. Essa estratégia tem tido maior aplicabilidade em problemas de grandes dimensões e com condições de desigualdade, ou para aqueles nos quais não é possível resolver o PVC. Os métodos podem ser classificados em sequencial, no qual o problema é parcialmente discretizado (somente as variáveis de controle) e simultâneo, no qual o problema é totalmente discretizado (variáveis de estado e de controle), o que evita a necessidade de integração das equações diferenciais.

Ao se obter uma solução pelo uso do método direto, é necessário discretizar-se a dimensão temporal. Um aspecto importante é que, ao empregar instantes discretos, não é possível saber exatamente os instantes nos quais as restrições se tornam ativas ou inativas. Também é possível refinar a solução através da reformulação do problema como um problema de múltiplos estágios, no qual o tempo final de cada estágio passa a ser um parâmetro a ser determinado (NETO, 2011).

2.2.2.1 Métodos Sequenciais

O método sequencial utiliza um conjunto de variáveis de decisão baseado nas entradas de controle que são discretizadas com respeito ao tempo, conforme a Figura 2.1. As entradas discretizadas são determinadas por um solver NLP de forma a otimizar a função objetivo. A integração dos estados dinâmicos é realizada internamente, a cada etapa do processo iterativo, resultando no perfil de estado que é empregado para o cálculo da função objetivo. Este procedimento é realizado sequencialmente (ALBLAS, 2010).

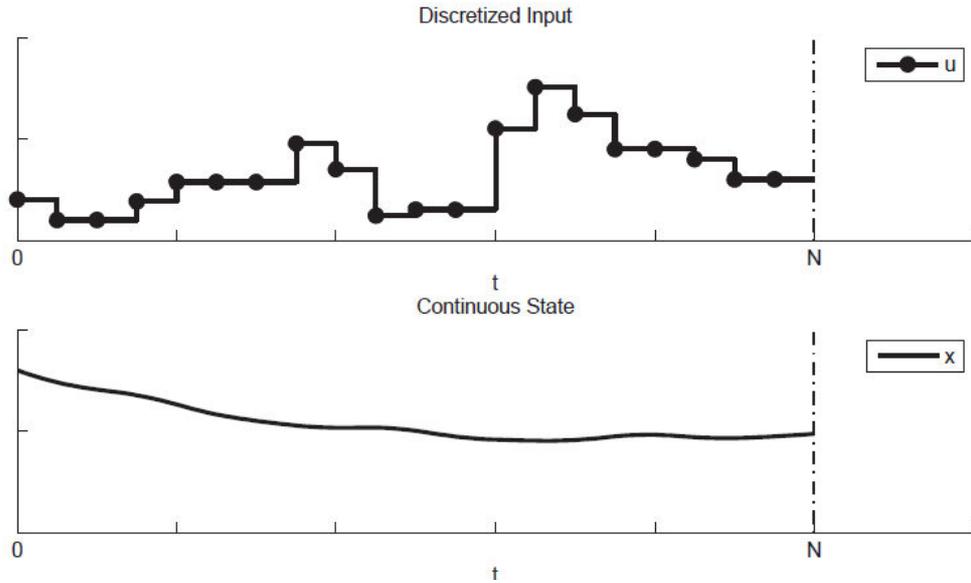


Figura 2. 1 Ilustração das entradas discretizadas utilizando o método sequencial (ALBLAS, 2010).

A entrada de controle $u(t)$ do problema descrito na Eq. 2.23 é discretizada com respeito ao tempo em N passos na forma de uma função constante por intervalos:

$$u_n(t) = q_n, \quad t \in [t_n, t_{n+1}], \quad n = \{0, 1, \dots, N - 1\} \quad (2.24)$$

Onde a última entrada de controle q_N não afeta a otimização e, portanto, não é considerada. As entradas de controle independentes do tempo q_n , apresentadas na equação a seguir, formam um conjunto de variáveis de decisão q com comprimento $N_u \cdot N_t$, sendo N_u o número de entradas e N_t o número de passos de tempo no qual o horizonte é parametrizado.

$$q_n = \{q_0, q_1, \dots, q_{N-1}\} \quad (2.25)$$

As equações algébrico-diferenciais podem ser integradas numericamente utilizando q^* (conjunto ótimo de entradas de controle), resultando em uma solução factível para os estados dinâmicos. Os estados e a matriz de sensibilidade calculados por esta integração são utilizados para o cálculo de um novo q^* . Esse processo sequencial de integração e otimização é repetido até que um critério de convergência pré-definido seja atingido (ALBLAS, 2010).

A vantagem de se utilizar essa abordagem é que, para um *solver* NLP, gera-se problemas discretos menores do que os gerados pelos métodos de discretização total (BIEGLER, 2004). Segundo NETO (2011), o método sequencial pode apresentar dificuldade para tratar restrições de caminho de variáveis de estado, pois essas não estão diretamente incluídas no NLP – como no método simultâneo. Além disso, o método sequencial não é

recomendável para sistemas instáveis ou com sensibilidade paramétrica elevada, pois as variáveis de estado podem crescer indefinidamente nas iterações intermediárias do otimizador devido a variáveis de controle ou parâmetros inadequados (ALBLAS, 2010).

2.2.2.2 Métodos Simultâneos

No método simultâneo, todas as variáveis são explicitamente discretizadas no tempo para gerar um problema de programação não linear de grandes dimensões, o qual é resolvido por um *solver* NLP. Desta forma, o sistema de equações algébrico diferenciais não é resolvido a cada iteração, mas apenas no ponto ótimo. Devido ao tamanho do problema, estratégias especiais de decomposição são utilizadas para resolver o NLP de forma eficiente (BIEGLER, 2004).

O método simultâneo tem melhor estabilidade, converge mais rapidamente para problemas de larga escala e, por evitar simulações repetitivas durante as iterações, apresenta menos risco de falhas de convergência (NETO, 2011). As duas principais abordagens de discretização explícita das variáveis são a colocação em elementos finitos e o *multiple shooting*.

Com o *multiple shooting*, o tempo é discretizado em P estágios e as variáveis de controle são parametrizadas usando um conjunto finito de parâmetros em cada estágio. O sistema de equações algébrico diferenciais é resolvido em cada estágio, introduzindo-se valores iniciais dos estados nos estágios como variáveis de otimização adicionais. Ou seja, o problema é subdividido em vários problemas de valor inicial local que podem ser resolvidos paralelamente (NETO, 2011).

A Figura 2.2 apresenta um esquema representativo dos perfis das variáveis de estado (Y) e das variáveis de controle (U) – discretizadas – ao longo de um horizonte de tempo.

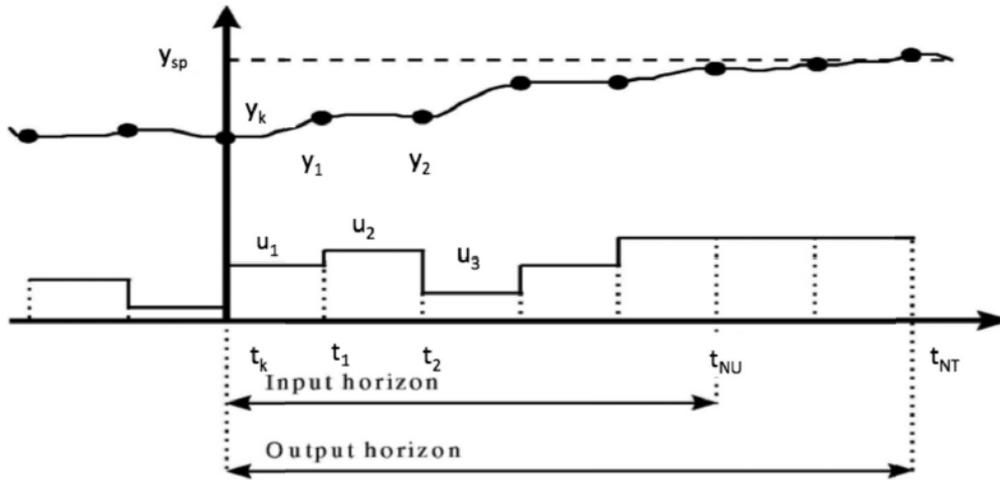


Figura 2. 2 Esquema representativo dos perfis das variáveis de estado e de controle com *multiple shooting* (BIEGLER, 2010)

A vantagem de utilizar o método de *multiple shooting* é poder usar *solvers* de sistemas de equações algébrico-diferenciais com controle adaptativo de erro e manter a dimensão do NLP. Comparado com o método de colocação, o NLP é de menor dimensão, porém menos esparsa. Isso pode levar a um maior custo computacional (DIEHL et al., 2006).

O método de colocação em elementos finitos relaciona os estados dinâmicos com o tempo utilizando funções de aproximações para os mesmos. As entradas de controle, as variáveis e os estados dinâmicos da Eq. 23 são discretizados em N passos de tempo resultando em um conjunto finito de variáveis de decisão q :

$$q = \{u_0, u_1, \dots, u_{N-1}, z_0, z_1, \dots, z_{N-1}, x_0, x_1, \dots, x_{N-1}\} \quad (2.26)$$

Após a parametrização, o problema de programação não-linear resultante é resolvido sem a necessidade de integrar as equações algébrico-diferenciais, já que suas funções de aproximações são implementadas como restrições de igualdade. Assim, após a otimização os perfis dos estados são diretamente resolvidos pelo problema de programação não-linear (ALBLAS, 2010).

As entradas de controle u_n , as variáveis z_n e os parâmetros p podem ser parametrizados em uma função constante por partes. No entanto, os estados dinâmicos têm que ser aproximados por uma função nos intervalos de tempo discretos (colocação). Os estados serão relacionados através da integração implícita de Euler, conforme a equação a seguir (ALBLAS, 2010).

$$\Delta t_n = t_{n+1} - t_n,$$

$$x_{n+1} = x_n + \Delta t_n f(x_{n+1}, z_{n+1}, u_{n+1}, p) \quad (2.27)$$

Onde t é o tempo e n é o passo de tempo. Assim, as equações dinâmicas são substituídas por equações algébricas. Com a parametrização dos estados e a discretização das entradas de controle e das variáveis algébricas, o problema de otimização dinâmica pode ser escrito como um problema de programação não-linear no qual todas as restrições são funções do conjunto de variáveis de decisão q (ALBLAS, 2010).

Através do método de colocação, um NLP bastante esparso é obtido, e pode-se utilizar conhecimento da trajetória de estado na inicialização. Além disso, esse método possui rápida convergência local e consegue tratar sistemas instáveis ou com restrições de estado ou terminais (DIEHL *et al.*, 2006). No entanto, a desvantagem da colocação é que a matriz Jacobiana é não simétrica, não diagonalmente dominante e esparsa, o que requer uma rotina de inversão bastante precisa e eficiente (ZIRILLI & WIRTZ, 1983).

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são revisadas as principais abordagens empregadas na literatura para a aplicação da eficiência termodinâmica baseada na 2ª Lei no controle e otimização de processos. Por fim, é revisada com maiores detalhes a minimização da taxa de geração de entropia.

3.1 Aplicações da 2ª Lei da Termodinâmica no Controle e na Otimização de Processos

Conforme discutido anteriormente, existem diferentes aplicações para os conceitos da 2ª Lei da Termodinâmica. As principais aplicações e abordagens em controle e otimização estão apresentadas a seguir.

3.1.1 Controladores que visam a estabilidade global do processo

O comportamento dinâmico de processos químicos pode apresentar características complexas, o que tem motivado a aplicação da teoria de controle em sistemas multivariáveis, com dinâmica não linear e múltiplos estados estacionários. Deste modo, análises de estabilidade e projeto de controle podem ser realizadas utilizando-se considerações associadas ao conceito de energia de um sistema, como na teoria de Lyapunov ou em abordagens baseadas na passividade. Essas ferramentas são muito adequadas para processos elétricos e mecânicos, pois geralmente a energia mecânica/elétrica não é conservada, podendo ser utilizada como

uma função de armazenamento (*storage function*). Já em sistemas químicos, a energia é representada usualmente na forma de energia interna, que, conforme estabelecido pela 1ª Lei da Termodinâmica, é uma quantidade que se conserva e, portanto, não pode ser utilizada como uma função de armazenamento. Assim, muitos estudos utilizam uma função baseada na 2ª Lei da Termodinâmica para formular uma função de Lyapunov e capturar assim a dissipação do sistema para a análise de estabilidade e projeto de controle (HOANG *et al.*, 2012).

A 2ª Lei fornece o conceito de disponibilidade termodinâmica (exergia), a qual pode ser utilizada para a derivação prática das leis de controle não linear. HOANG *et al.* (2012), por exemplo, utilizaram essa abordagem com o objetivo de estabilizar um sistema em torno de um ponto instável, considerando um reator CSTR exotérmico, com reação química de 1ª ordem com múltiplos pontos operacionais estacionários. A 2ª Lei foi utilizada neste trabalho para definir a função de disponibilidade, fixando-se as variáveis extensivas, e uma nova abordagem foi proposta para garantir que as variáveis de controle (consideradas com restrições) tivessem variações suaves, na qual a parcela térmica da função de disponibilidade foi considerada como uma função de Lyapunov em malha fechada.

Além disso, uma função quadrática de Lyapunov pode ser diretamente derivada a partir da entropia para a análise de estabilidade e projeto de controladores. BALDEA *et al.* (2012) aplicaram essa abordagem a um sistema envolvendo um reator exotérmico e um trocador de calor – para aquecer a corrente de alimentação com a corrente de efluente do reator – destinado a controlar a recuperação de calor no trocador. Os autores obtiveram uma representação da planta em espaço de estado derivada da termodinâmica irreversível – ramo da termodinâmica que trata de sistemas que não estão no estado de equilíbrio termodinâmico e, portanto, possuem uma taxa de geração de entropia maior do que zero – e restringida pela 2ª Lei (a entropia total de um sistema termodinamicamente isolado tende a aumentar com o tempo) de modo que a dissipação fosse sempre não-negativa, e implementaram controladores PI para atingir os objetivos de controle. Essa implementação foi feita após a análise do sistema e divisão do mesmo em dois subsistemas: um com dinâmica rápida (temperaturas), e outro, com dinâmica lenta, para o qual foi verificado que era necessário garantir a estabilidade através de controle *feedback*. Desse modo, foi estabilizado o *holdup* do reator através do controle da temperatura de saída do sistema – manipulando-se a vazão de saída do reator –, e regulada a conversão através do controle da temperatura do reator – manipulando-se a taxa de calor no aquecedor.

Uma função de Lyapunov baseada na 2ª Lei também pode ser utilizada no projeto de controle global de processos (*plant-wide control*). ANTELO *et al.* (2007) propuseram uma abordagem sistemática, utilizando conceitos de termodinâmica e teoria de sistemas para obter controladores descentralizados capazes de garantir a estabilidade da planta. A formulação da função de Lyapunov baseada na entropia foi utilizada para garantir a convergência das variáveis intensivas a um ponto de operação desejado na ocorrência de multiplicidade. Essa abordagem foi aplicada para o projeto de controlador PI e de controle com *feedback* linear de estados de um sistema com CSTR exotérmico com reação de 1ª ordem seguido de um processo de separação com reciclo e, também, a um CSTR exotérmico com reação de 1ª ordem.

A aplicação de funções de disponibilidade e de entropia para a formulação da função de Lyapunov visando garantir a estabilidade de processos, por exigir a derivação analítica das leis de controle, é pouco adequadas para sistemas de dimensão elevada, tais como colunas de destilação, por exemplo. Além disso, os controladores gerados são complexos, e, portanto, de difícil entendimento e implementação prática. Em geral, a forma de se especificar o desempenho do controlador em malha fechada é indireta, por exemplo, através da superposição de outro controlador. Assim, como a abordagem sugerida neste trabalho envolve considerações a respeito da eficiência dos processos, são discutidas a seguir diversas possibilidades apresentadas na literatura neste sentido.

3.1.2 Uso da eficiência termodinâmica na análise e otimização de processos

A crise energética dos anos 70, mais precisamente a crise do petróleo em 1973, deu início à busca por métodos alternativos de análise e otimização de sistemas e processos. Desde então, a 2ª Lei da Termodinâmica tem sido introduzida na análise e otimização de processos dando origem a diversos tipos de análise: termoeconômica, ecológica, exergética, etc. A Figura 3. 1 resume os principais tipos de análises de eficiência baseada na 2ª Lei apresentadas na literatura.



Figura 3. 1 Esquema com as principais formas de análise de eficiência baseada na 2ª Lei

Segundo ABUSOGLU & KANOGLU (2009), a análise termoeconômica, também conhecida como análise exergoeconômica, combina as análises econômica e termodinâmica pela aplicação de um conceito de custo à exergia que considera a qualidade da energia. Este trabalho de revisão compara as principais metodologias termoeconômicas aplicadas ao problema CGAM, o qual se refere a uma planta de cogeração com produções fixas de eletricidade e vapor saturado.

No entanto, a otimização termodinâmica pode ser utilizada por si só (sem considerar o fator de custo exergético) nos estágios preliminares do projeto de processos, de modo a identificar as tendências e a existência de oportunidades de otimização (BEJAN, 2002). Visto que através da análise termodinâmica é possível identificar as partes dos equipamentos ou etapas do processo com maiores ineficiências, cabe ao engenheiro químico analisar o processo e avaliar a possibilidade de diminuir os custos operacionais – desperdício de energia –, assim como os gastos de capital (SMITH *et al.*, 2001, p. 599). Nesse sentido, existe uma variedade de funções objetivo, a maioria com mais de uma solução ótima entre os pontos extremos de máxima potência (maior produção possível) e de mínima produção de entropia (mais próximo do reversível possível; ANDRESEN, 2011).

Segundo ANDRESEN (2011), o problema de não existir uma solução única é que, a não ser que exista um motivo físico para eleger determinada solução, a escolha é apenas uma questão de preferência. Isso ocorre, por exemplo, no caso da função ecológica, a qual é uma combinação linear entre o trabalho e a entropia produzidos, ou do coeficiente ecológico de

performance, ECOP (ÜST *et al.*, 2005), definido como a razão entre a potência gerada ou a carga térmica de resfriamento de um processo e a taxa de disponibilidade perdida (exergia destruída). Em ambas as funções, a produção de trabalho não é mais importante do que a geração de entropia, e vice-versa. Portanto, existe uma faixa entre os extremos (máxima produção de potência e mínima geração de entropia) – chamada de “*highway in state-space*” (JOHANNESSEN & KJELSTRUP, 2005) - na qual se encontram as soluções ótimas.

Por outro lado, a eficiência energética de sistemas termodinâmicos pode ser otimizada utilizando princípios de equipartição a fim de obter uma expressão para a mínima produção de entropia total e utilizá-la na determinação da condição ótima. Estes princípios se baseiam na ideia de que a máxima eficiência termodinâmica ocorre quando determinada força motriz está uniformemente distribuída ao longo do espaço e/ou tempo. GUO *et al.* (1996) propuseram o princípio da equipartição da diferença de temperatura (EoTD) – ou uniformidade da diferença de temperatura – e o aplicaram a diferentes tipos de estrutura de trocadores de calor para determinar a configuração mais eficiente. GUO *et al.* (2007) propuseram o princípio da equipartição da dissipação de entropia (EoED) – quantidade termodinâmica que descreve a capacidade de transferir calor – e o aplicaram para o projeto de um sistema de trocadores de calor.

NUMMEDAL & KJELSTRUP (2001) aplicaram o princípio de equipartição de forças (EoF), segundo o qual o compromisso mais adequado entre a área de transferência de calor e a dissipação de energia ocorre quando as forças motrizes termodinâmicas são uniformemente distribuídas pela área de transferência de calor em um sistema com trocador de calor para verificar qual tipo de operação é mais eficiente: contra-corrente ou correntes paralelas. JOHANNESSEN *et al.* (2002) compararam os resultados da produção de entropia obtidos pelos princípios de EoF (obtidos pela otimização Euler-Lagrange com a restrição de que a quantidade de calor transferida seja constante) e de equipartição da produção de entropia (EoEP). WILHELMSSEN *et al.* (2010) encontraram base numérica para a hipótese de que o estado de operação com geração de entropia constante (EoEP), e também em alguns casos o estado com a força motriz térmica constante (EoF), são boas aproximações do estado de operação com maior eficiência energética, e aplicaram essa abordagem no projeto ótimo de um reator endotérmico tubular (PFR). VAN DER HAM *et al.* (2009) compararam um método que consiste na aplicação da teoria de controle ótimo ao princípio de EoEP com o método do alongamento (metodologia que consiste em aumentar o tempo de residência), e aplicaram

esses métodos a um reator endotérmico tubular (PFR) para obter o perfil ótimo de temperatura ao longo do comprimento do reator.

Um dos métodos que tem se mostrado bastante prático na otimização da eficiência de sistemas térmicos é o da minimização da produção de entropia - ou análise da 2ª Lei, nas formas de exergia ou de disponibilidade - pela variação de parâmetros específicos (fluxo, temperatura, etc.) (ANDRESEN, 2011). A minimização da geração de entropia (MGE) baseia-se no teorema de Gouy-Stodola, descrito a seguir, e pode ser aplicada para sistemas fechados ou abertos, processos de transferência de calor, plantas de refrigeração e plantas de potência (BEJAN, 2002).

3.2 Minimização da taxa de geração de entropia

A energia flui para dentro e para fora de um sistema em virtude de fluxos de massa e da transferência de calor e de trabalho. De acordo com a 1ª Lei da Termodinâmica, a energia é conservada, não destruída. Já a exergia representa quantitativamente a energia útil, ou seja, a capacidade de fornecer ou receber trabalho de uma grande variedade de correntes (massa, calor, trabalho) que fluem pelo sistema, o que permite a comparação de diferentes fontes (entradas, saídas, trabalho, calor). A exergia é sempre destruída, parcial ou totalmente, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica. A exergia destruída é proporcional à entropia produzida e corresponde à eficiência termodinâmica do sistema (BEJAN, 2002).

De acordo com a equação de Gouy-Stodola (BEJAN, 2002):

$$\dot{W}_{real} - \dot{W}_{ideal} = T_0 \dot{S}_{ger} \quad (3.1)$$

Onde \dot{W}_{ideal} é a taxa de trabalho de um processo ideal, \dot{W}_{real} é a taxa de trabalho de um processo real, T_0 é a temperatura da vizinhança, e \dot{S}_{ger} é a taxa de geração de entropia do processo. \dot{W}_{real} está fixo, já que os fluxos de massa e de calor estão fixos, e a diferença $\dot{W}_{real} - \dot{W}_{ideal}$ representa o trabalho perdido. Desse modo, a taxa de geração de entropia é proporcional à destruição de exergia e pode ser utilizada na otimização da eficiência de processos. Para sistemas de troca térmica, a análise da segunda Lei pode ser realizada através

da MGE e também pode ser realizada utilizando o número de geração de entropia (BEJAN, 1996).

MANZI *et al.* (2009) utilizaram o método da minimização da taxa de geração de entropia para determinar as condições operacionais ótimas da produção de propilenoglicol em um CSTR. Para tanto, foram empregados os balanços de entropia e energia a fim de se obter, de forma analítica, uma expressão do ponto de operação ótimo para um dado tempo de residência do reator (temperatura do reator igual à de entrada). Os resultados obtidos por este método revelaram maior taxa de conversão do que o modo de operação clássico.

MYAT *et al.* (2012) aplicaram a MGE para avaliar a performance de diferentes tipos de configuração e determinar a maneira mais eficiente de produção de uma planta de cogeração. Esta avaliação foi feita determinando-se as temperaturas das fontes térmicas e, então, buscando-se, com algoritmo genético, a sensibilidade da área de transferência de calor, vazões dos fluidos de trabalho, temperaturas de entrada das fontes térmicas e de resfriamento, etc., ao longo de uma faixa de operação para se atingir a eficiência máxima. Os resultados deste trabalho mostraram que a minimização local da geração de entropia individualmente a cada processo pode levar à máxima eficiência do sistema e aumentar o coeficiente de performance do mesmo.

Outros estudos também utilizaram algoritmos genéticos (AG) para resolver o problema da MGE. GUO *et al.* (2009), por exemplo, utilizaram uma taxa de geração de entropia adimensionalizada pela taxa de transferência de calor à temperatura de entrada do fluido frio. A metodologia foi aplicada na otimização do projeto de um trocador de calor de casco e tubo, considerando alguns parâmetros geométricos como variáveis de projeto. MYAT *et al.* (2011) verificaram que a minimização da geração de entropia (utilizando AG) de um sistema de refrigeração por absorção foi capaz de maximizar o coeficiente de performance do sistema. GUTIÉRREZ & MÉNDEZ (2012) minimizaram a geração de entropia da decomposição térmica do gás metano, a partir de um modelo de um reator solar termoquímico com produção de hidrogênio livre de CO₂. Foi demonstrado que a reação química é a principal fonte de irreversibilidade do processo, e que, quando a geração de entropia é minimizada, também o é o custo econômico associado com a decomposição térmica do metano.

AZOUMAH *et al.* (2006) minimizaram a geração de entropia de reatores gás-sólido, considerando um reator básico e estruturas de reatores com diferentes escalas. Foi demonstrado que, para dado volume e densidade de potência do reator, quanto maior a escala de construção, menor a geração de entropia do reator. Já LI & LAI (2013) minimizaram o

número adimensional de geração de entropia para estudar a performance termodinâmica de um trocador de calor geotérmico com um único tubo em U, determinando para isso expressões analíticas para o comprimento e velocidade de escoamento ótimos dos trocadores de calor geotérmicos.

Além da otimização das variáveis de projeto, a minimização da taxa de geração de entropia pode ser utilizada para determinar uma forma mais eficiente de se realizar o controle de um processo. Uma possibilidade seria o uso da quantidade total de energia empregada/produzida no processo como parâmetro de eficiência, de acordo com a 1^a Lei da Termodinâmica. No entanto, essa abordagem não considera a irreversibilidade do processo, ou seja, a qualidade com que tal energia é empregada, de modo que conceitos derivados da 2^a Lei, tais como exergia e taxa de geração de entropia têm sido utilizados para aumentar a eficiência termodinâmica através da teoria de controle ótimo.

Por exemplo, MANZI *et al.* (2011) empregaram a taxa de geração de entropia, obtida a partir dos balanços de massa, energia e entropia de um reator CSTR para a produção de propilenoglicol, a fim de projetar controladores do tipo PI e GMC (*generic model control*) para a temperatura do reator através do método da síntese direta. A lei de controle, que determina a vazão do fluido de resfriamento, é calculada a partir da taxa de variação da temperatura de referência do reator, que respeita a condição ótima de operação determinada analiticamente.

Capítulo 4

Desenvolvimento da Metodologia

Neste capítulo, é descrito um procedimento de obtenção da expressão da taxa de geração de entropia, considerando o caso de uma coluna de destilação típica com apenas uma alimentação e produtos de topo (condensador total) e de fundo, e de um reator CSTR exotérmico. As equações de taxa de geração de entropia obtidas são utilizadas para a aplicação de uma nova metodologia de controle ótimo, que visa maximizar a eficiência termodinâmica, considerada na forma da 2ª Lei, ou seja, na forma da taxa de geração de entropia.

4.1 Determinação da Equação da Taxa de Geração de Entropia para Colunas de Destilação

Como a destilação é uma operação unitária utilizada de maneira extensiva nas indústrias química e petroquímica e é responsável por grande parte do custo operacional total dessas indústrias, existe um grande interesse na otimização da operação de colunas de destilação.

Considerando a coluna de destilação como um sistema aberto no qual ocorrem fluxos de matéria e energia, a taxa de geração de entropia pode ser determinada através dos balanços globais de energia interna (na forma restrita) e de entropia:

$$\frac{d(nu)_{sist}}{dt} = \dot{Q}_B - \dot{Q}_C - Dh_D - Bh_B + Fh_F \quad (4.1)$$

$$\frac{d(ns)_{sist}}{dt} = \frac{\dot{Q}_B}{T_B} - \frac{\dot{Q}_C}{T_C} - DS_D - BS_B + FS_F + \dot{S}_{ger} \quad (4.2)$$

Onde n é o número de mols total do sistema, h_i é a entalpia específica molar da corrente i , \dot{Q}_B e \dot{Q}_C são as taxas de transferência de calor no refeedor e no condensador, respectivamente, sendo ambas as grandezas consideradas em módulo (a direção do fluxo já é considerada nos balanços), D , B e F são respectivamente as vazões molares de destilado, de produto de fundo e de alimentação, s_i é a entropia específica molar da corrente i , T_C a temperatura do condensador, T_B a temperatura do refeedor e \dot{S}_{ger} é a taxa de geração de entropia.

O balanço de entropia pode ser escrito em termos de exergia multiplicando-se a Eq. 4.2 pela temperatura do meio T_0 :

$$\frac{d(nT_0s)_{sist}}{dt} = \frac{T_0\dot{Q}_B}{T_B} - \frac{T_0\dot{Q}_C}{T_C} - T_0Ds_D - T_0Bs_B + T_0Fs_F + T_0\dot{S}_{ger} \quad (4.3)$$

Subtraindo-se a equação anterior do balanço de energia, tem-se o seguinte resultado:

$$\frac{d(n(h-T_0s))_{sist}}{dt} = \dot{Q}_B \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) - \dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) - D(h_D - T_0s_D) - B(h_B - T_0s_B) + F(h_F - T_0s_F) - T_0\dot{S}_{ger} \quad (4.4)$$

De acordo com ZAVALA-LORÍA & NARVÁEZ-GARCÍA (2012), o termo $(h-T_0s)$ é a exergia específica (e), de modo que a equação anterior pode ser escrita da seguinte forma:

$$T_0\dot{S}_{ger} = \dot{Q}_B \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) - \dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) - De_D - Be_B + Fe_F - \frac{d(ne)_{sist}}{dt} \quad (4.5)$$

A taxa de variação de exergia também pode ser expandida da seguinte forma:

$$\frac{d(ne)_{sist}}{dt} = \frac{d(n_Be_B)}{dt} + \sum_i^{N_S} \frac{d(n_i e_i)}{dt} + \frac{d(n_De_D)}{dt} \quad (4.6)$$

Onde N_S é o número de estágios internos. Considerando que o processo não possui contribuições de exergia potencial e/ou cinética, conforme descrito na Seção 2.1.3, a exergia é dada por duas parcelas (BEJAN, 2002):

- física (e_f): ou exergia termo-mecânica, referente a energia liberada quando o sistema é expandido (ou comprimido) até a pressão do meio, e/ou resfriado (ou aquecido) até a temperatura do meio;
- química (e_q): considera a capacidade de realizar trabalho através da diferença de composição química do sistema e do meio.

O termo e_f é relativamente menor que e_q , de modo que a variação da parcela física é desprezível e a mesma pode ser considerada constante para todas as espécies químicas (ZAVALA-LORÍA & NARVÁEZ-GARCÍA, 2012).

Considerando que a variação do coeficiente de atividade com a composição seja pequena, a taxa de variação da exergia específica é dada pela seguinte equação (ZAVALA-LORÍA & NARVÁEZ-GARCÍA, 2012):

$$\frac{de}{dt} = RT_0 \sum_j \left[(1 + \ln x_j) \frac{dx_j}{dt} \right] \quad (4.7)$$

Logo, para uma coluna de destilação com *holdup* constante em todos os estágios, combinando-se as Eq. 4.5, 4.6 e 4.7, tem-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \dot{S}_{ger} = & \dot{Q}_B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_B} \right) - \dot{Q}_C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) \\ & - DR \sum_j x_{j,D} \ln x_{j,D} - BR \sum_j x_{j,B} \ln x_{j,B} - R \sum_i^{NS} n_i \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,i}) \frac{dx_{j,i}}{dt} \right] - n_D R \sum_j \left[(1 + \right. \\ & \left. \ln x_{j,D}) \frac{dx_{j,D}}{dt} \right] + FR \sum_j x_{j,F} \ln x_{j,F} - n_B R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,B}) \frac{dx_{j,B}}{dt} \right] \quad (4.8) \end{aligned}$$

A taxa de geração de entropia estacionária pode ser obtida a partir da equação anterior, fazendo com que a taxa de variação das frações molares com o tempo, ou seja, os termos $\frac{dx_{j,i}}{dt}$, sejam nulos:

$$\begin{aligned} \dot{S}_{ger} = & \dot{Q}_B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_B} \right) - \dot{Q}_C \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) - DR \sum_j x_{j,D} \ln x_{j,D} - BR \sum_j x_{j,B} \ln x_{j,B} + \\ & FR \sum_j x_{j,F} \ln x_{j,F} \quad (4.9) \end{aligned}$$

Onde o primeiro termo corresponde à contribuição do refeedor à taxa de geração de entropia, o segundo, à do condensador, e os demais representam o balanço de entropia da coluna, ou seja, à diferença entre os termos de advecção de entropia devido às correntes de destilado, de produto de fundo e alimentação.

4.2 Determinação da Equação da Taxa de Geração de Entropia para Reatores CSTR

A taxa de geração de entropia de um reator CSTR pode ser determinada a partir do balanço de entropia, conforme a equação a seguir:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left(\sum_j \frac{s_{j,o} C_{j,o} V}{\tau} \right) - \left(\sum_j \frac{s_j C_j V}{\tau} \right) + \dot{S}_{ger} \quad (4.10)$$

Onde S é a entropia do sistema, \dot{Q} é a taxa de transferência de calor entre o reator e a camisa de resfriamento, T é a temperatura da troca de calor/do reator, $s_{j,o}$ e s_j são as entropias específicas do componente j na alimentação e na saída do reator, $C_{j,o}$ e C_j são as concentrações molares do componente j na alimentação e na saída do reator, V é o volume do meio reacional, e τ é o tempo de residência. A fim de empregar a expressão acima para o cálculo da taxa de geração de entropia, é necessário obter dS/dt em função das variáveis de estado.

Uma vez que a entropia pode ser expressa como uma função da temperatura e do número de moles n_j do componente j que constitui o sistema, o balanço de entropia pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) + \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right) \left(\frac{dn_j}{dt} \right) \quad (4.11)$$

Considerando volume constante e substituindo a equação anterior na Eq. 4.10, tem-se:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) + \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial C_j} \right) \left(\frac{dC_j}{dt} \right) = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left(\sum_j \frac{s_{j,o} C_{j,o} V}{\tau} \right) - \left(\sum_j \frac{s_j C_j V}{\tau} \right) + \dot{S}_{ger} \quad (4.12)$$

Assumindo que a pressão do sistema seja constante, a derivada parcial da entropia com relação à temperatura pode ser representada pela seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\rho c_p V}{T} \quad (4.13)$$

Onde ρ e c_p são a massa e o calor específicos a pressão constante da mistura reacional.

Os balanços de massa e de energia de um reator CSTR são dados a seguir:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{(C_{j,o} - C_j)}{\tau} + \gamma_j r \quad (4.14)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\dot{Q} - F_{op,o} (\sum \theta_i c_{p,i}) (T - T_o) + (-\Delta h_R) r V}{\rho c_p V} \quad (4.15)$$

Onde γ_j é o coeficiente estequiométrico do componente j , r é a taxa de reação, F_o é a vazão molar de alimentação do componente chave, θ_j é a razão entre o número de moles do componente j de alimentação e o número de moles do componente chave de alimentação, ρ_j é a massa específica do componente j , e $c_{p,j}$ é o calor específico a pressão constante do componente j , T_o é a temperatura de alimentação dos reagentes e Δh_R é a entalpia da reação.

Substituindo as Eq. 4.13, 4.14 e 4.15 na Eq. 4.12, tem-se:

$$\left(\frac{-\dot{Q}-F_o(\sum \theta_i c_{p,i})(T-T_o)+(-\Delta h_R)rV}{T}\right) + \sum_j s_j V \left(\frac{c_{j,o}-c_j}{\tau} + \gamma_j r\right) = -\frac{\dot{Q}}{T} + \left(\sum_j \frac{s_{j,o}c_{j,o}V}{\tau}\right) - \left(\sum_j \frac{s_j c_j V}{\tau}\right) + \dot{S}_{ger} \quad (4.16)$$

Como a variação da entropia da reação é igual à entropia dos componentes multiplicada pelos seus coeficientes estequiométricos, tem-se:

$$\dot{S}_{ger} = \frac{-F_o(\sum \theta_i c_{p,i})(T-T_o)+(-\Delta h_R)rV}{T} + \sum_j (s_j - s_{j,o}) \frac{c_{j,o}V}{\tau} + \Delta s_R rV \quad (4.17)$$

Rearranjando a expressão anterior, chega-se à seguinte equação:

$$\dot{S}_{ger} = \frac{-F_o(\sum \theta_i c_{p,i})(T-T_o)}{T} + \sum_j (s_j - s_{j,o}) \frac{c_{j,o}V}{\tau} - \frac{1}{T} (\Delta h_R - T \Delta s_R) rV \quad (4.18)$$

Para volume e pressão constantes, a variação de entropia do componente j pode ser dada por:

$$\Delta s_j = (s_j - s_{j,o}) = c_{p,j} \ln \frac{T}{T_o} \quad (4.19)$$

A vazão de alimentação do componente j pode ser escrita da seguinte forma:

$$F_{j,o} = F_o \theta_j = \frac{c_{j,o}V}{\tau} \quad (4.20)$$

Substituindo as Eq. 4.19 e 4.20 na Eq.4.18, tem-se:

$$\dot{S}_{ger} = \left(\frac{V}{\tau} \sum c_{j,o} c_{p,j}\right) \left(\ln \frac{T}{T_o} - \frac{(T-T_o)}{T}\right) - \frac{1}{T} (\Delta h_R - T \Delta s_R) rV \quad (4.21)$$

A variação da energia livre de Gibbs (Δg_R) é dada pela equação a seguir:

$$\Delta g_R = \Delta h_R - T \Delta s_R \quad (4.22)$$

Da relação de Gibbs-Helmholtz, tem-se a seguinte equação:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta g_R}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta h_R}{T^2} \quad (4.23)$$

De modo que a energia livre de Gibbs na temperatura do reator, $\Delta g_R(T)$ é dada por:

$$\frac{\Delta g_R(T)}{T} = \frac{\Delta g_R^\circ}{T_r} - \Delta h_R^\circ \frac{T - T_r}{T_r T} \quad (4.24)$$

Onde T_r é a temperatura da reação, Δg_R° é a energia livre de Gibbs padrão e Δh_R° é a entalpia padrão da reação.

Finalmente, substituindo-se a Eq. 4.24 na Eq. 4.21, a equação da taxa de geração de entropia de um reator CSTR (MANZI *et al.*, 2011) pode ser dada por:

$$\dot{S}_{ger} = \left(\frac{V}{\tau} \sum C_{j,o} c_{p,j} \right) \left(\ln \frac{T}{T_o} - \frac{(T - T_o)}{T} \right) - \left(\frac{\Delta g_R^\circ}{T_r} - \Delta h_R^\circ \frac{T - T_r}{T_r T} \right) rV \quad (4.25)$$

4.3 Formulação do Problema de Controle Ótimo

A eficiência de um processo é considerada uma questão de extrema importância para a sua operação, mas é raramente utilizada para o controle do mesmo. A metodologia proposta neste trabalho consiste em definir o problema de controle de um processo empregando a eficiência termodinâmica com base na 2ª Lei como um dos objetivos a serem alcançados.

A eficiência foi formulada como um problema de controle ótimo devido à oportunidade de se determinar perfis ótimos das variáveis de controle que representem, a cada ponto do tempo, a melhor maneira de se empregar as fontes energéticas do sistema. Esse procedimento é uma alternativa ao método proposto por MANZI *et al.* (2011), que utiliza a eficiência termodinâmica para determinar analiticamente (de forma explícita) a lei de ação do controlador.

A eficiência termodinâmica de um processo é geralmente considerada com base na 1ª Lei da Termodinâmica, ou seja, envolve a quantidade total de energia empregada pelo mesmo. Para uma coluna de destilação, por exemplo, esta abordagem acarreta em uma função objetivo na qual a meta é minimizar as trocas de calor da coluna, mais especificamente, reduzir as taxas de transferência de calor do refeedor e do condensador. Uma das desvantagens desta abordagem é que a quantidade de energia necessária no processo depende

da carga a ser processada no mesmo. Outra possibilidade é definir-se um padrão de desempenho (energia mínima de operação), de forma a gerar um índice de eficiência, o qual, no entanto será em geral arbitrário e que poderá levar a resultados inconsistentes (MÜLLER, 2012). Assim, para que a irreversibilidade do processo seja considerada, ou seja, a qualidade com que a energia é empregada, é necessário utilizar-se a 2ª Lei da Termodinâmica. Um critério baseado nesta lei apresenta um padrão inerente de comportamento (o processo reversível) e independe da carga do processo. Este controlador será denominado de Controlador Ótimo Baseado na Eficiência Termodinâmica (COBET).

Desse modo, no problema de controle ótimo considerado, objetiva-se minimizar uma função de eficiência ξ sujeita a restrições de caminho nas variáveis controladas, de acordo com o seguinte problema:

$$\min_{u \in U} \int_0^{t_f} \xi(x(t), u(t))^2 dt \quad (4.26)$$

Onde $u \in \mathbb{R}^m$ são as variáveis manipuladas, $x \in \mathbb{R}^n$ são os estados, e U é a região viável definida pelas restrições operacionais, e t_f é um horizonte de tempo especificado (pré-definido).

Uma vez que a eficiência é uma função dos estados do sistema, a função objetivo deve estar sujeita às seguintes restrições de igualdade:

$$\begin{aligned} f(\dot{x}, x, u) &= 0 \\ y &= g(x) \end{aligned} \quad (4.27)$$

que corresponde ao modelo da planta, no qual $y \in \mathbb{R}^p$ são as variáveis controladas (saídas). Assume-se que tais variáveis devem permanecer restritas a uma faixa operacional $y = [y_{min}, y_{max}]$.

Como a geração de entropia é uma variável de caminho, é necessário definir o estado final do processo. Neste trabalho, propõe-se que isto seja feito restringindo-se a variável de controle através de limites operacionais que garantam a transição do estado inicial ao estado de referência. Estes limites foram implementados na forma de uma faixa de tolerância variável com o tempo, com amplitude grande o suficiente no início, para não restringir a qualidade do controle e facilitar a solução do problema de otimização, e com pequena amplitude no final, de modo que o *setpoint* seja atingido dentro de certa tolerância, conforme as equações a seguir:

$$y_i \geq (y_{i,ini} - y_{i,ref} - \sigma) \cdot e^{\mu \cdot t} + y_{i,ref} + tol \quad (4.28)$$

$$y_i \leq (y_{n,ini} - y_{i,ref} + \sigma) \cdot e^{\mu \cdot t} + y_{i,ref} + tol \quad (4.29)$$

Onde y_i é a variável de controle i , $y_{i,ini}$ é o valor inicial da variável de controle e $y_{i,ref}$ é o valor de referência da variável de controle (*setpoint*), para $i = 1, \dots, p$, e p é o número de variáveis de controle. Os parâmetros de ajuste σ , tol e μ são empregados como forma de inserir objetivos de controle na solução do problema e podem ser obtidos através da análise da dinâmica intrínseca do sistema. Essa análise se baseia em, a partir do tempo de subida necessário para atingir o valor de referência ($y_{i,ref}$) na simulação, determinar valores de σ e μ tais que o perfil de controle otimizado leve o sistema a atingir o valor de referência em um tempo de subida menor do que o da simulação. Com isto, é possível inserir-se critérios de controle no problema. A influência dos parâmetros na forma da faixa operacional é apresentada nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

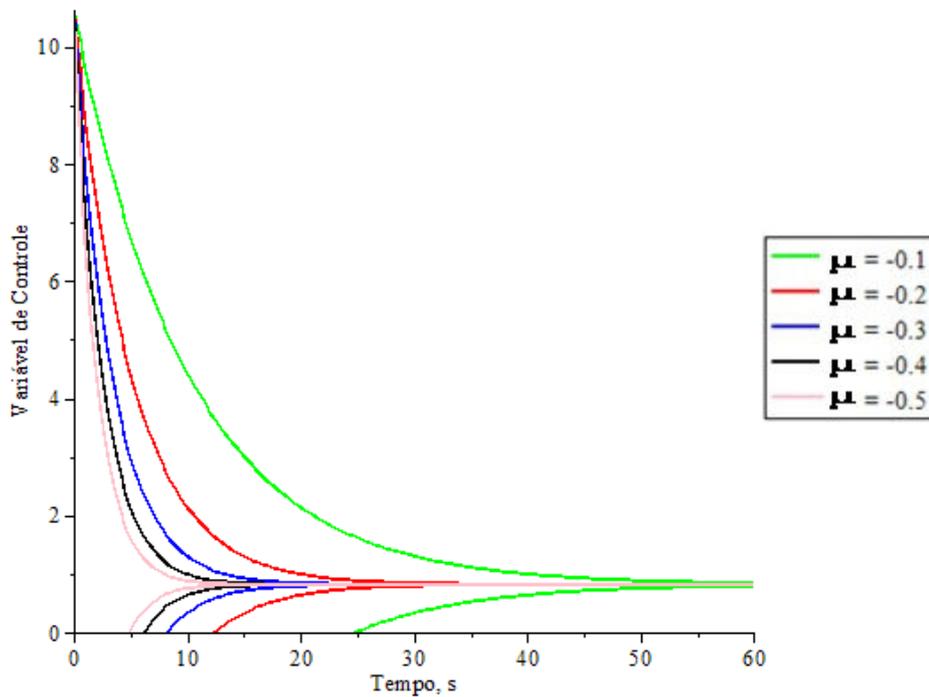


Figura 4.1. Efeito do parâmetro μ na faixa de tolerância

Na Figura 4.1, percebe-se que quanto menor o valor do parâmetro μ , mais rapidamente a variável de controle deverá se aproximar do valor de referência (centro da faixa).

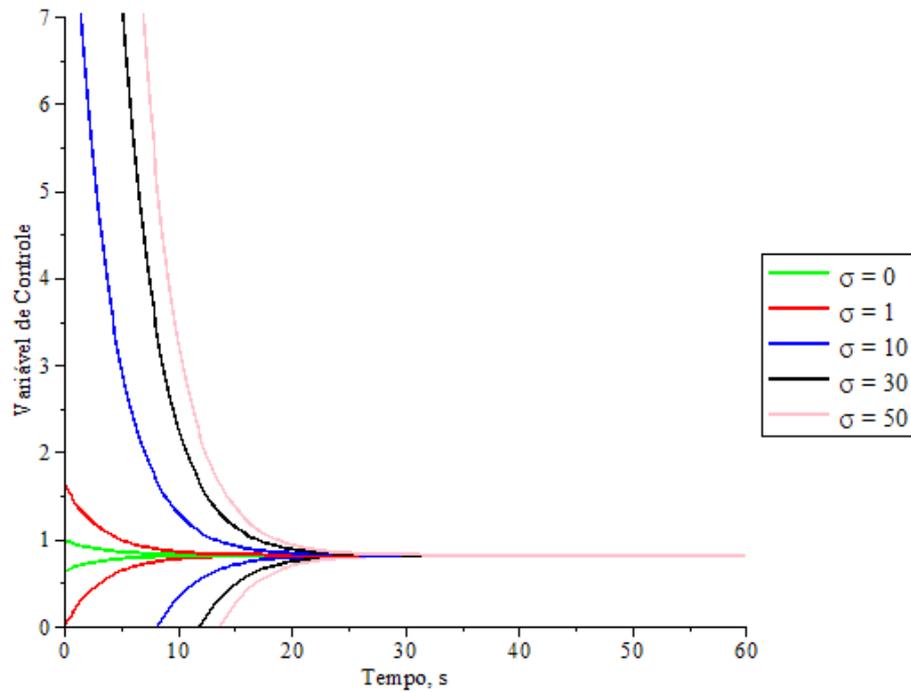


Figura 4.2. Efeito do parâmetro σ na faixa de tolerância

Na Figura 4.2, percebe-se que quanto maior o valor do parâmetro σ , maior a amplitude inicial da faixa operacional, e, assim, maior o erro inicial permitido para a variável de controle.

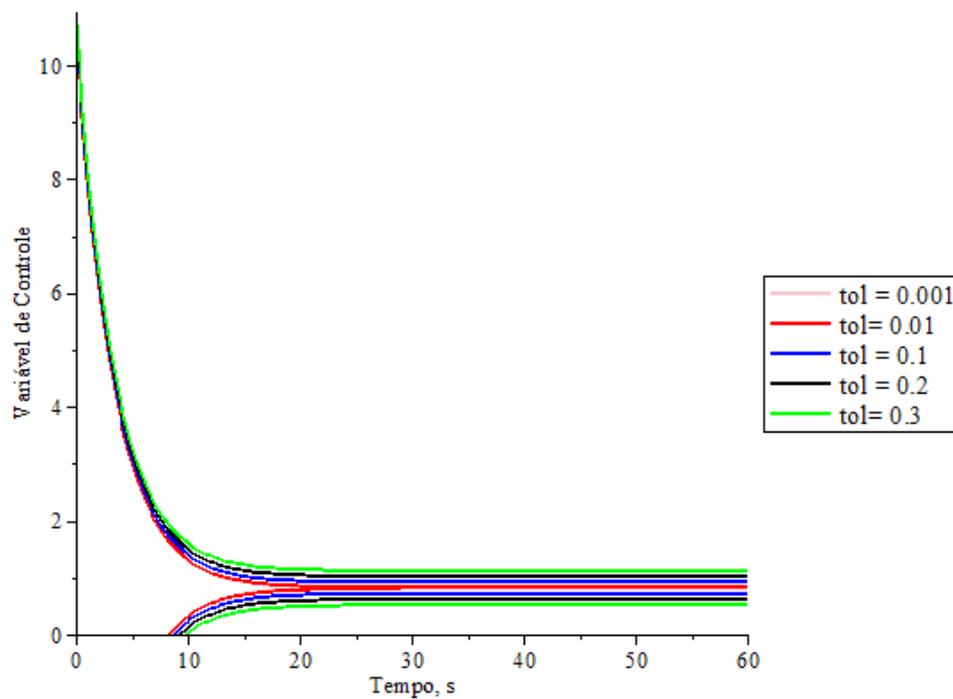


Figura 4.3. Efeito do parâmetro tol na faixa de tolerância

Na Figura 4.3, percebe-se que quanto maior o valor do parâmetro tol , maior a amplitude final da faixa operacional, e, assim, maior o erro final permitido para a variável de controle.

Capítulo 5

Controle de Colunas de Destilação

Neste capítulo, o controlador baseado na eficiência termodinâmica (COBET), descrito no Capítulo 4, é empregado no controle de uma coluna de destilação, já que esta é uma operação unitária de extrema importância nos processos químicos.

5.1 Estudo de Caso

A minimização da taxa de geração de entropia foi aplicada à separação de uma mistura binária de ciclohexano (A) e n-heptano (B) em uma coluna de destilação com 30 pratos – numeração dos estágios crescente no sentido do fundo da coluna –, e alimentação introduzida na forma de líquido saturado no meio da coluna, conforme descrito por ÅKESSON *et al.* (2010). Considerou-se os fluxos molares dentro da coluna e as volatilidades relativas constantes, sendo o componente A o mais volátil. O diagrama da coluna é apresentado na Figura 5.1.

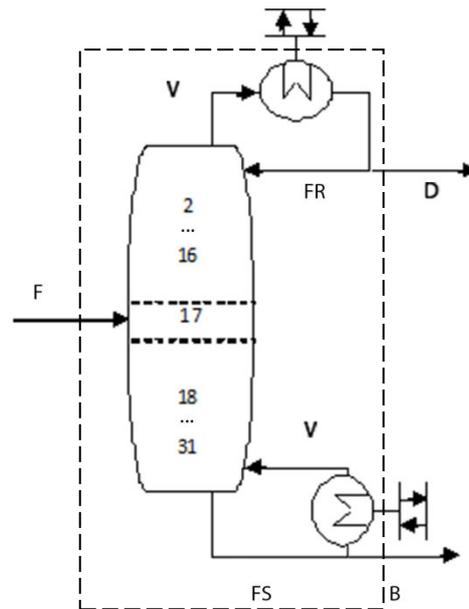


Figura 5.1. Diagrama da coluna de destilação

O volume de controle (VC) é dado na Figura 5.1 pela linha pontilhada, sendo que os fluxos que cruzam as fronteiras do VC são: o fluxo molar e de energia da corrente de alimentação, o fluxo molar e de energia da corrente de vapor de entrada e de saída do refeedor, o fluxo molar e de energia da corrente de água de entrada e de saída do condensador, o fluxo molar e de energia da corrente de destilado e do produto de fundo (que saem do VC).

Os parâmetros operacionais utilizados na otimização dinâmica do processo estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros operacionais da coluna de destilação

Variável	Símbolo	Valor
Vazão de alimentação ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)	F	0,4
Fração molar de A na alimentação	z	0,5
Volatilidade relativa	α	1,6
Holdup dos estágios (mol)	n_T	0,25
Holdup do condensador (mol)	n_C	0,5
Holdup do refeedor (mol)	n_B	1,0

Retirado de ÅKESSON et al. (2010)

As equações do modelo estão apresentadas a seguir, de acordo com ÅKESSON *et al.*(2010).

$$F_R = rr \cdot D \quad (5.1)$$

$$F_S = F + F_R \quad (5.2)$$

$$D = V - F_R \quad (5.3)$$

$$\dot{x}_1 = \frac{V \cdot (y_2 - x_1)}{n_C} \quad (5.4)$$

$$\dot{x}_i = \frac{F_R \cdot (x_{i-1} - x_i) - V \cdot (y_i - y_{i+1})}{n_T}, \quad \forall i \in [2,16] \quad (5.5)$$

$$\dot{x}_{17} = \frac{F \cdot z + F_R \cdot x_{16} - F_S \cdot x_{17} - V \cdot (y_{17} - y_{18})}{n_T} \quad (5.6)$$

$$\dot{x}_i = \frac{F_S \cdot (x_{i-1} - x_i) - V \cdot (y_i - y_{i+1})}{n_T}, \quad \forall i \in [18,31] \quad (5.7)$$

$$\dot{x}_{32} = \frac{F_S \cdot x_{31} - (F - D) \cdot x_{32} - V \cdot y_{32}}{n_B} \quad (5.8)$$

Onde F_S , F_R , V e D são as vazões de líquido na seção de esgotamento, de líquido na seção de retificação, de vapor e de destilado, rr é a razão de refluxo, x_i e y_i são as frações molares do componente A na fase líquida e vapor no estágio i , e n_T , n_C e n_B são os *holdups* dos estágios, condensador e refeedor (todos assumidos constantes). Considerando gás e líquido ideais, a composição do vapor em equilíbrio com o líquido pode ser dada por:

$$y_i = \frac{\alpha \cdot x_i}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_i}, \quad \forall i \in [1,32] \quad (5.9)$$

onde α é a volatilidade relativa entre os componentes A e B. Considerando que a taxa de transferência de calor no refeedor (\dot{Q}_B) é uma variável manipulada, a vazão de vapor pode ser estimada com base no calor de vaporização de cada componente ($\Delta H_{vap,j}$):

$$V = \frac{\dot{Q}_B}{\sum_j x_{j,B} \Delta H_{vap,j}} \quad (5.10)$$

Por sua vez, a carga térmica do condensador total (\dot{Q}_C) pode ser calculada em módulo por:

$$\dot{Q}_C = V \sum_j x_{j,D} \Delta H_{vap,j} \quad (5.11)$$

Como a pureza das correntes de destilado e de produto de fundo é alta, as temperaturas do condensador (T_C) e do refeedor (T_B) foram estimadas por aproximação a partir das frações molares e das temperaturas de ebulição (T_A^{eb} e T_B^{eb}) na pressão dos respectivos estágios:

$$T_B = x_{32} \cdot T_A^{eb} + (1 - x_{32}) \cdot T_B^{eb} \quad (5.12)$$

$$T_C = x_1 \cdot T_A^{eb} + (1 - x_1) \cdot T_B^{eb} \quad (5.13)$$

5.2 Implementação Computacional

Foram utilizados algoritmos de otimização e de discretização baseados no método do ponto interior (IPOPT) e na colocação em elementos finitos, respectivamente. Estes códigos são implementados pela ferramenta CasADi, que é utilizado pelo pacote do JModelica 1.7, o qual foi utilizado com o *software* Python por ser uma plataforma gratuita de *open source* para a otimização, simulação e análise de sistemas dinâmicos complexos. Assim, os modelos foram escritos em Modelica e Optica, para então serem compilados, simulados e otimizados em um *script* gerado na linguagem Python.

Tendo se estabelecido trabalhar com colocação ortogonal local e com ação de controle constante por intervalos (utilizando a opção *blocking factors* do *software*), cabe ressaltar que a essa última opção é implementada no JModelica pelo aumento do tamanho do problema inserindo restrições de igualdade lineares para que as ações de controle sejam constantes por intervalo. Assim, devido a questões de capacidade numérica de discretização das ferramentas utilizadas, os estudos realizados tiveram uma limitação de 19 (número máximo com o qual foi possível obter uma solução) elementos finitos em que o horizonte de controle é dividido, e de 3 pontos de colocação em que cada subintervalo é aproximado.

5.3 Resultados e Discussões

Visando analisar o comportamento do controlador proposto (COBET), este foi avaliado em diferentes transições de ponto de operação (*setpoint*), para demonstrar que o mesmo, da forma

em que foi proposto, é capaz de trabalhar em diferentes situações de controle com o ajuste de poucos parâmetros e em um tempo computacional razoável. Foi considerado o exemplo de uma coluna de destilação binária, descrita na Seção 5.1, e dois problemas de controle: monovariável (SISO) e multivariável (MIMO).

Para ambos os sistemas, SISO e MIMO, inicialmente é apresentada a análise de sensibilidade, para verificar o comportamento da taxa de geração de entropia com relação às variáveis de controle, e então o desempenho do COBET é comparado com o desempenho de um controlador ótimo tradicional. No caso MIMO, o COBET também é comparado a um controlador baseado na 1ª Lei da Termodinâmica. Os critérios de desempenho dos controladores analisados são o tempo computacional, a integral do erro quadrático e a taxa média de geração de entropia. Cabe ressaltar que no caso MIMO o parâmetro *tol* foi considerado nulo em todas as análises.

Para o caso multivariável, foi avaliado ainda a taxa média de transferência de calor no refeedor e o lucro obtido durante a transição, dado pela expressão a seguir:

$$lucro = \int (P_A D x_1 + P_B B x_{32} - P_F F - P_E \dot{Q}_R) dt \quad (5.14)$$

sendo os preços de A ($P_A = 0,034 \$ \cdot \text{mol}^{-1}$), de B ($P_B = 0,026 \$ \cdot \text{mol}^{-1}$) e da corrente de alimentação ($P_F = 0,002 \$ \cdot \text{mol}^{-1}$) retirados de LOW & SORENSEN (2004), e o preço da energia ($P_E = 1,861 \cdot 10^{-05} \$ \cdot \text{kW}^{-1}$) conforme o U.S. ENERGY INFORMATION (2013).

A integral do erro quadrático (*ISE*) das variáveis controladas é definida do seguinte modo:

$$ISE_{x_1} \equiv \int (x_{1,ref} - x_1)^2 dt \quad (5.15)$$

$$ISE_{x_{32}} \equiv \int (x_{32,ref} - x_{32})^2 dt \quad (5.16)$$

No caso SISO, são verificados o efeito da tolerância em torno do estado final (parâmetro *tol*) e o comportamento do COBET com relação a distúrbios. No caso MIMO, foi proposta uma modificação no controlador, de modo que as variáveis de controle ficassem limitadas à faixa de valores entre os estados inicial e final e, assim, tivessem um comportamento sem *overshoot*.

Com o intuito de demonstrar que a metodologia proposta pode ser aplicada com sucesso a funções objetivo que não são expressas na forma da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica,

foi considerado o caso em que se deseja maximizar uma função heurística de eficiência do processo conforme a 1ª Lei. Para tanto, uma curva de eficiência baseada na 1ª Lei da termodinâmica foi determinada pela relação entre a energia mínima requerida calculada pelo método de Underwood e uma taxa de referência da transferência de calor do refeedor. O método da energia mínima de Underwood e a metodologia empregada para a obtenção desta curva estão apresentados no Apêndice.

5.3.1 Controle Monovariável – SISO

A fim de analisar mais facilmente as características do controlador proposto, o modelo descrito na Seção 5.1 foi utilizado na forma de um sistema SISO (*Single Input-Single Output*), no qual a função objetivo é o quadrado da taxa de geração de entropia, ou seja, $\xi = \dot{S}_{ger}$ na Eq. 4.26. A razão de refluxo – na faixa $1 \leq rr \leq 5$, conforme sugerido por ÅKESSON *et al.* (2010) – é a variável manipulada, e a fração molar do componente A no topo (y_1) é a variável controlada. Cabe salientar que, apesar de \dot{S}_{ger} ser uma quantidade não-negativa, não foi obtida convergência nos testes realizados com uma função objetivo da forma $\int_0^t \dot{S}_{ger} dt$.

Com o intuito de especificar os graus de liberdade do modelo, a vazão de destilado foi fixada, conforme sugerido por ÅKESSON *et al.* (2010), de acordo com a equação a seguir.

$$D = z \cdot F \quad (5.17)$$

onde z é a fração molar de A na corrente de alimentação. Com isso, a vazão de vapor da coluna é determinada por:

$$V = F_R + D \quad (5.18)$$

Portanto, com base na Eq.4.8, a taxa de geração de entropia para o caso SISO pode ser escrita da seguinte forma.

$$\begin{aligned} \dot{S}_{ger} = & V \sum_j x_{j,B} \Delta H_{vap,j} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_B} \right) - V \sum_j x_{j,D} \Delta H_{vap,j} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) - DR \sum_j x_{j,B} \ln x_{j,B} \\ & - BR \sum_j x_{j,D} \ln x_{j,D} + FR \sum_j x_{j,F} \ln x_{j,F} - n_B R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,B}) \frac{dx_{j,B}}{dt} \right] \\ & - \sum_{i=2}^{31} n_i R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,i}) \frac{dx_{j,i}}{dt} \right] - n_D R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,D}) \frac{dx_{j,D}}{dt} \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

5.3.1.1 Análise de Sensibilidade

No caso monovariável, a coluna de destilação considerada possui apenas a razão de refluxo (rr) como variável manipulada e a taxa de destilado (D) especificada num valor fixo. Deste modo, a análise de sensibilidade com relação à razão de refluxo da taxa de geração de entropia e a influência da fração molar de A no destilado nesta função objetivo foi realizada fixando-se valores para a razão de refluxo de 1 a 5 e resolvendo-se as equações que constituem o modelo para cada um destes valores de rr . As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam os resultados desta análise.

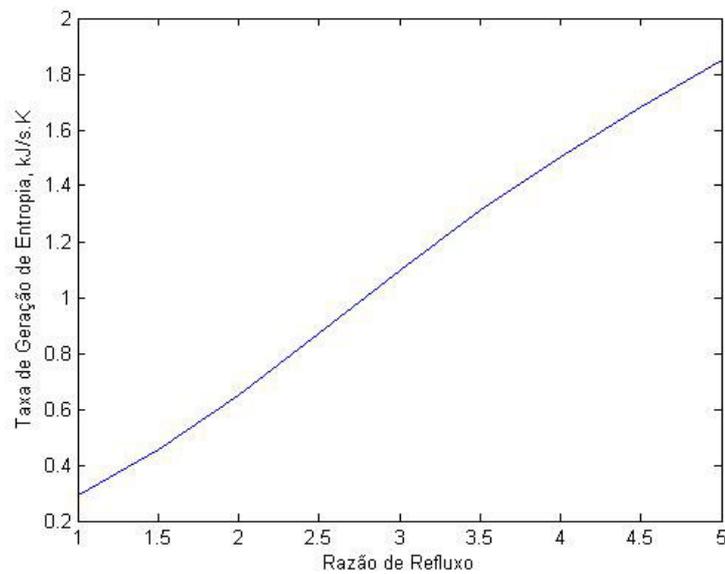


Figura 5.2. Sensibilidade da taxa de geração de entropia à razão de refluxo, caso SISO

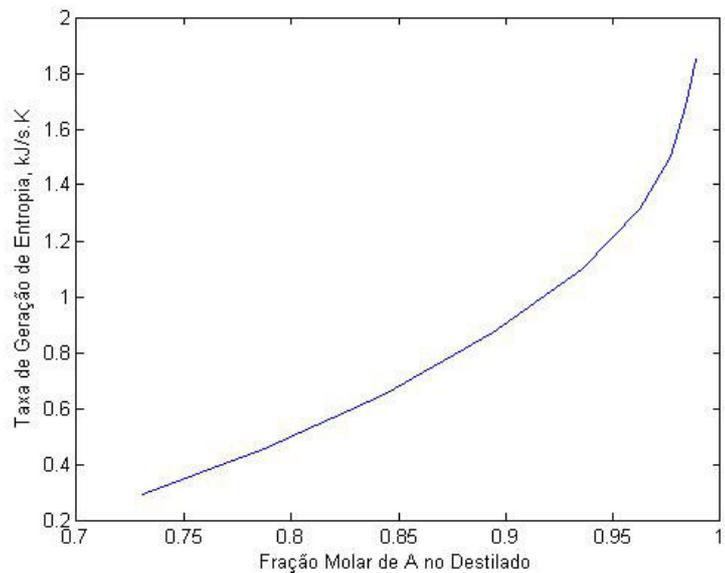


Figura 5.3. Influência da fração molar de A no destilado na taxa de geração de entropia, caso SISO

A partir das Figuras 5.2 e 5.3 é possível verificar que, ao aumentar-se a razão de refluxo, existe um aumento da taxa de geração de entropia estacionária, o que ocorre devido ao fato de um aumento na razão de refluxo acarretar no aumento da fração molar de A no destilado. Este comportamento se deve ao fato de que um maior grau de separação implica numa maior troca de calor na coluna, o que contribui para o aumento da taxa de geração de entropia. Deste modo, num problema sem restrição, por exemplo, é esperado que um controlador ótimo baseado na eficiência termodinâmica (COBET) atue na direção da minimização da razão de refluxo, diminuindo o valor da variável controlada, para obter a menor taxa de geração de entropia possível.

5.3.1.2 Testes com o Controlador

O comportamento do controlador foi avaliado em diferentes transições de *setpoint*, sendo o valor de cada *setpoint* determinado através da solução do problema em estado estacionário variando-se a variável manipulada (razão de refluxo). A Tabela 5.2 apresenta os pontos estacionários considerados para esta análise.

Tabela 5.2. Pontos de operação considerados nos testes do controlador, caso SISO

	x_1	rr
PO 1	0,9586	3
PO 2	0,8558	1,5
PO 3	0,8127	1
PO 4	0,9926	5
PO 5	0,9851	4
PO 6	0,8958	2

As transições estudadas foram realizadas entre os seguintes pontos de operação (PO's): 1 para 2, 3 para 4, 5 para 6, 2 para 1, 4 para 3, e 6 para 5. As Figuras 5.4 e 5.5 ilustram os resultados da simulação para a transição em malha aberta, ou seja, para um degrau em rr a partir de um estado estacionário, do ponto de operação 1 para o ponto 2.

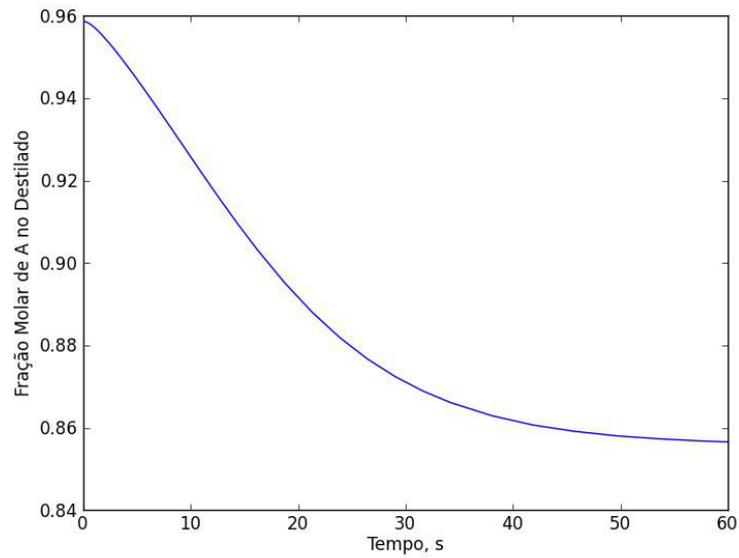


Figura 5.4. Fração molar de A no destilado: Simulação de degrau em rr , PO1→PO2, caso SISO

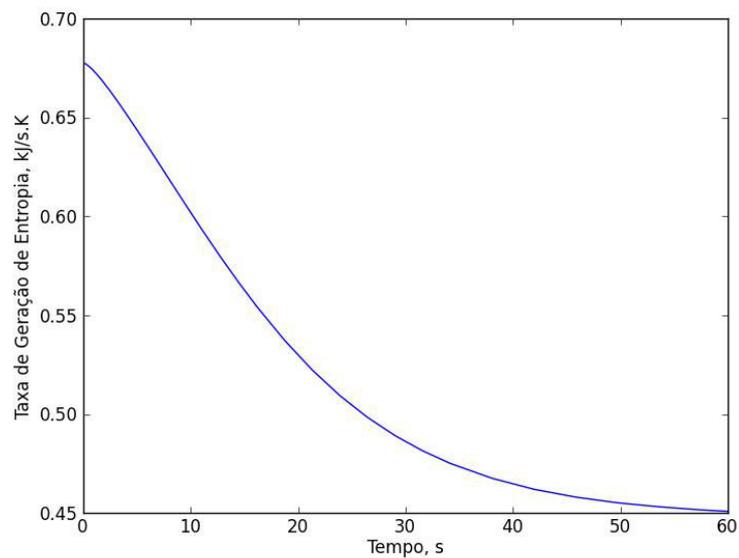


Figura 5.5. Taxa de geração de entropia: Simulação de degrau em rr , PO1→PO2, caso SISO

A partir da Figura 5.4, é possível se determinar os parâmetros da faixa de tolerância de modo que o tempo de subida do sistema com o perfil ótimo de rr seja menor do que o do sistema em malha aberta. Através da Figura 5.5, observa-se que nesta transição a taxa de geração de entropia estacionária final é menor do que a inicial.

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os resultados do controle ótimo para a transição do ponto de operação 1 para o ponto de operação 2. Os valores de μ , σ , tol e horizonte de tempo utilizados são -0.3, 10, 0 e 40, respectivamente.

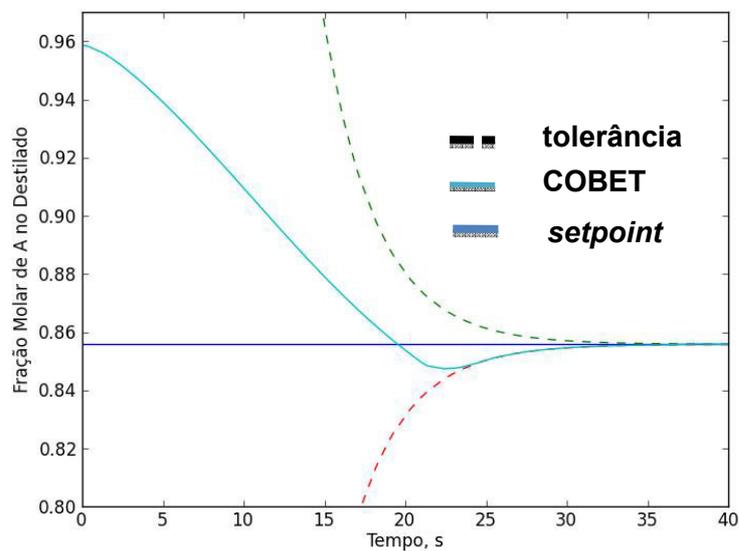


Figura 5.6. Fração molar de A no destilado: COBET PO1 \rightarrow PO2, caso SISO

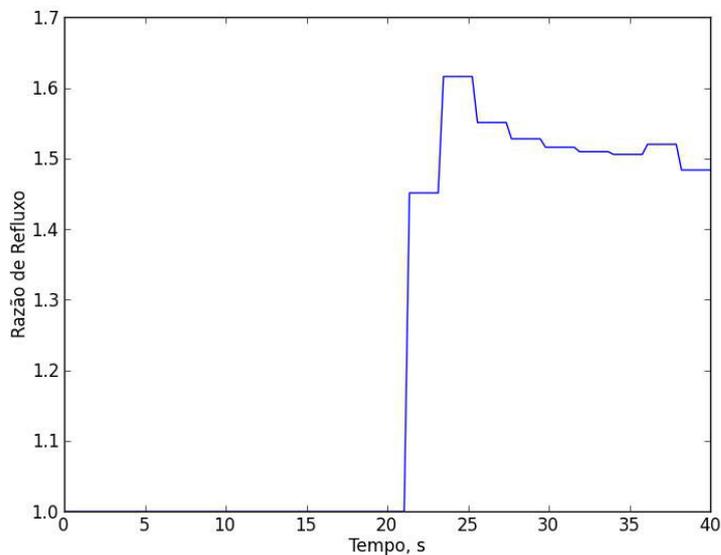


Figura 5.7. Razão de refluxo: COBET PO1 \rightarrow PO2, caso SISO

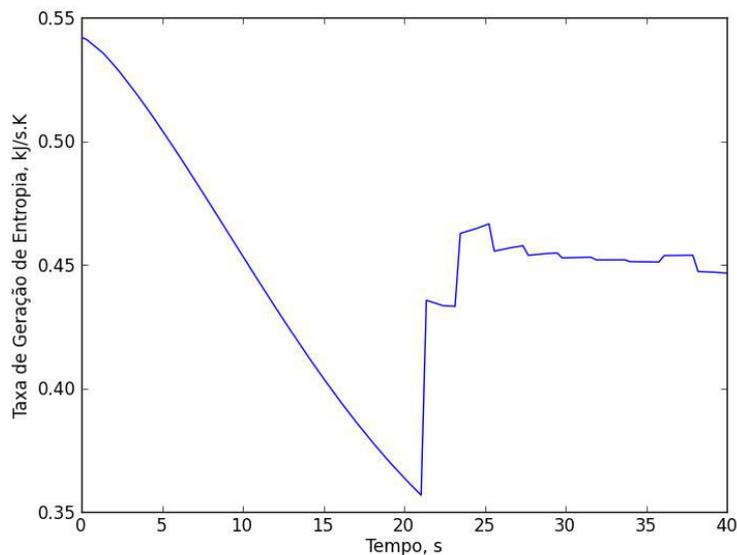


Figura 5.8. Taxa de geração de entropia: COBET PO1 → PO2, caso SISO

A partir das Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, pode-se perceber três fases ou “arcos” (as quais também ocorrem nas demais transições estudadas):

- primeiramente, a ação de controle consiste em reduzir imediatamente a razão de refluxo até o limite inferior e em permanecer nesse valor, de modo a diminuir mais rapidamente a fração molar de A no destilado – e consequentemente a geração de entropia;
- então, quando a variável controlada se aproxima da restrição inferior, a ação de controle varia bruscamente para respeitar a faixa operacional;
- por fim, a ação de controle varia (aumenta, neste caso), ainda que moderadamente, para que a variável de controle atinja e permaneça próxima ao valor do *setpoint*.

5.3.1.3 Desempenho do Controlador

O desempenho do COBET foi comparado com o desempenho de um controlador ótimo baseado na soma dos desvios ao quadrado das variáveis manipulada e controlada, chamado aqui de CA, em termos do tempo computacional, da taxa média de geração de entropia, da integral do erro ao quadrado, dos perfis da taxa de geração de entropia e das variáveis controlada e manipulada. A função objetivo do CA é apresentada pela equação a seguir.

$$FO = \alpha(rr - rr_{ref})^2 + \beta(x_1 - x_{1,ref})^2 \quad (5.20)$$

Onde rr_{ref} e $x_{1,ref}$ são os valores de referência da razão de refluxo e da fração molar de A no destilado, e α e β são parâmetros de ajuste do controlador.

Os parâmetros do COBET utilizados nas transições entre os PO's 1 e 2 e entre os PO's 5 e 6 foram: $\mu = -0,3$; $\sigma = 10$; $tol = 0$. Para a transição PO3→PO4, utilizou-se $\mu = -0,27$; $\sigma = 130$; $tol = 0$. Para a transição PO4→PO3, utilizou-se $\mu = -0,2$; $\sigma = 210$; $tol = 0$. Os parâmetros do CA utilizados nas transições entre os PO's 1 e 2, e na transição PO5→PO6, foram: $\alpha = 1$ e $\beta = 1000$. Para as transições entre os PO's 2 e 3, utilizou-se $\alpha = 1$ e $\beta = 1002$, e para a transição PO6→PO5, $\alpha = 1$ e $\beta = 1001$.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os resultados dos perfis do COBET (linha tracejada) e do CA (linha inteira) para uma mudança dos pontos de operação 5 para 6.

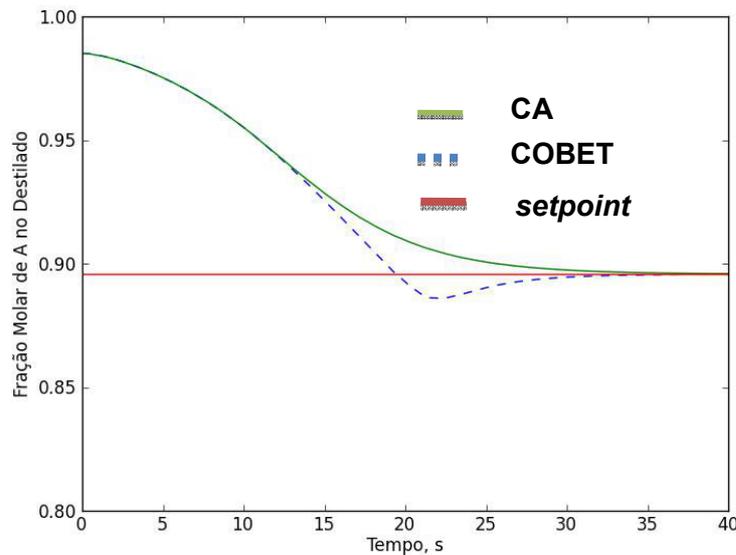


Figura 5.9. Fração molar de A no destilado: COBET *versus* CA PO5→PO6, caso SISO

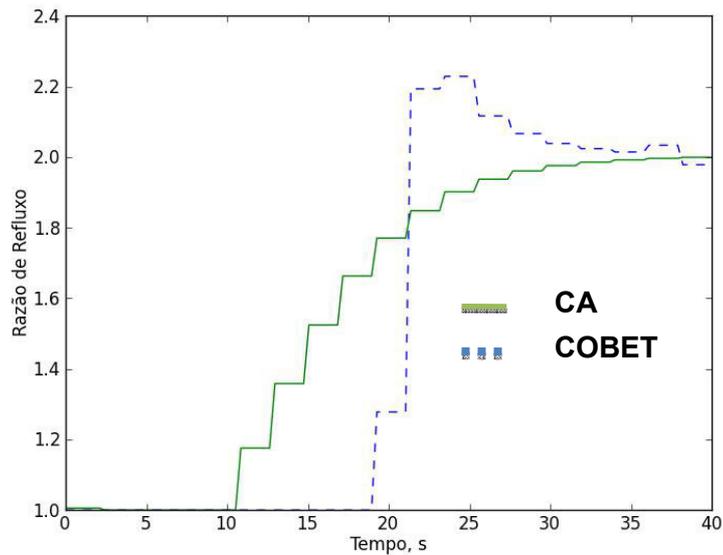


Figura 5.10. Razão de refluxo: COBET *versus* CA PO5→PO6, caso SISO

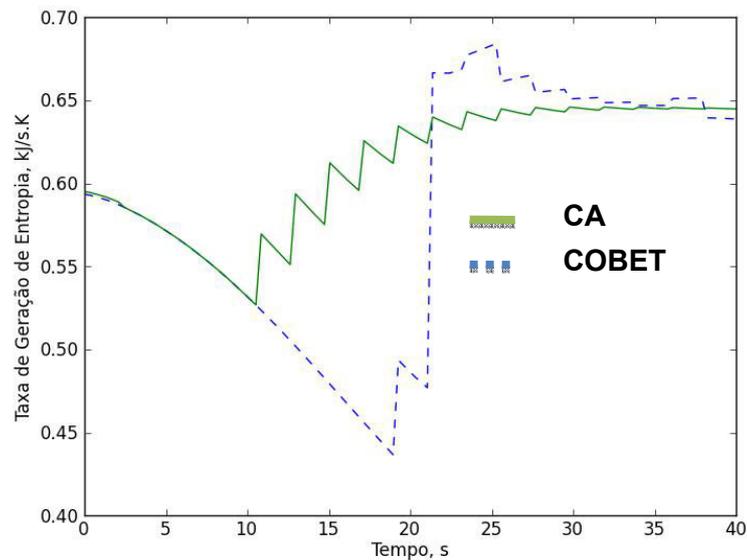


Figura 5.11. Taxa de geração de entropia: COBET *versus* CA PO5→PO6, caso SISO

A partir das Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, percebe-se que, por permanecer por maior tempo no limite inferior da variável manipulada (razão de refluxo), o COBET pode atingir menores valores da variável controlada, e assim, obtém menor taxa de geração de entropia. Este comportamento foi verificado também para as outras transições de *setpoint* analisadas.

A Tabela 5.3 dispõe os resultados de tempo computacional, taxa média de geração de entropia, da integral do erro quadrático, para as transições de ponto de operação estudadas.

Tabela 5.3. COBET *versus* CA, caso SISO

		<i>Tempo</i> (s)	\bar{S}_{ger} (kJ.K ⁻¹ s ⁻¹)	ISE_{x_1}
1→2	COBET	81	0,451	0,1451
	CA	75	0,461	0,1185
2→1	COBET	92	0,451	0,3382
	CA	64	1,036	0,0505
3→4	COBET	182	1,584	0,2223
	CA	293	1,587	0,1440
4→3	COBET	145	0,410	0,8870
	CA	195	0,442	0,5290
5→6	COBET	89	0,586	0,1107
	CA	184	0,611	0,1130
6→5	COBET	195	1,337	0,1707
	CA	213	1,418	0,2633

A partir da Tabela 5.3, pode-se perceber que o COBET teve melhor tempo computacional do que o CA em mais da metade dos casos. E, como era de se esperar, o COBET teve menor taxa média de geração de entropia em todas as transições estudadas. O erro quadrático da variável de controle, que faz parte da função objetivo do CA, foi menor para o COBET em cerca de um terço das análises. Obviamente, deve-se ressaltar que o perfil da ação do CA pode ser mudado variando-se os parâmetros α e β .

5.3.1.4 Tolerância Final

O valor do parâmetro *tol* da faixa operacional foi variado (0,0001; 0,001; 0,01) para avaliar o desempenho do controlador com a modificação da tolerância, para as mesmas transições estabelecidas no estudo da mudança do *setpoint* e para valores fixos dos parâmetros μ e σ . A Figura 5.12 apresenta os resultados das análises da tolerância.

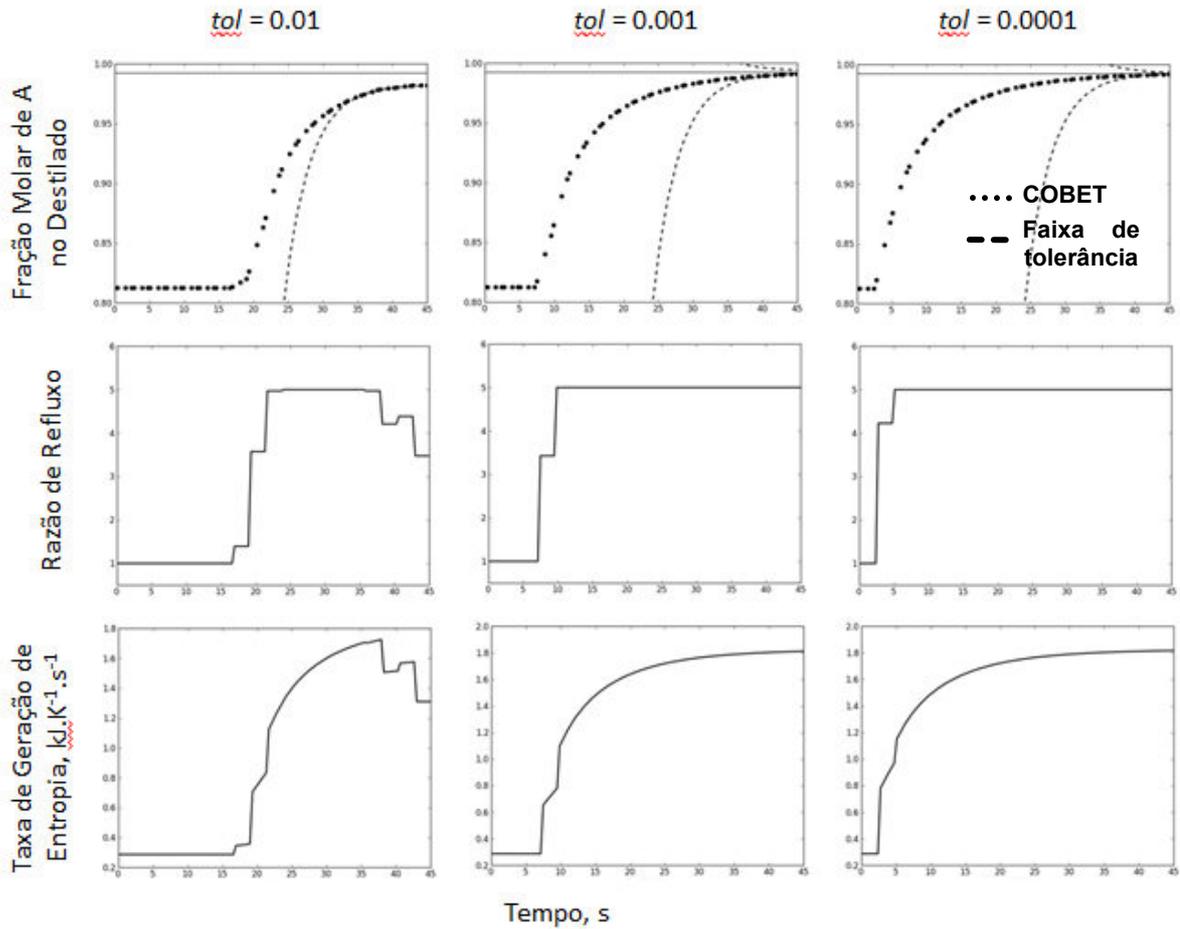


Figura 5.12. Tolerância final, PO3→PO4, caso SISO

Através da Figura 5.12, tem-se que quanto maior a tolerância final, maior o desvio do *setpoint* – como esperado – e menor a taxa de geração de entropia. Além disso, observa-se que, quanto menor o valor de *tol*, mais rapidamente o controlador deve iniciar a segunda fase da atuação, de modo a respeitar a faixa operacional. Cabe ressaltar que esse comportamento, com exceção da transição do ponto 5 para o ponto 6 – em que a análise da tolerância igual a 0,001 não foi possível por problemas de convergência –, foi verificado para todas as outras transições analisadas, e também que, quanto maior o valor de *tol*, maior o número de iterações realizadas para atingir a solução.

5.3.1.5 Distúrbios

A capacidade de rejeição de distúrbios do COBET foi estudada através do aumento e da diminuição de 10% na fração molar de A de alimentação da coluna. Essa avaliação foi realizada para os pontos estabelecidos anteriormente. Para estes distúrbios, considerando-se o ponto de operação 1, os resultados estão apresentados nas Figuras 5.13-5.18.

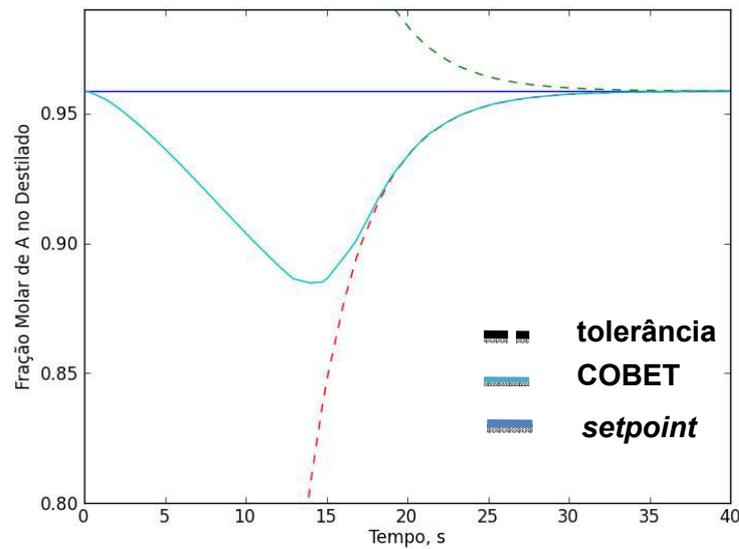


Figura 5.13. Fração molar de A no destilado: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO

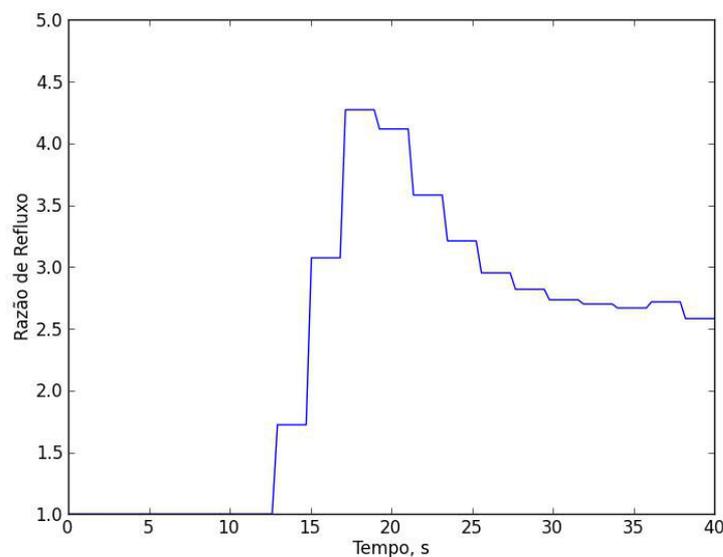


Figura 5.14. Razão de refluxo: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO

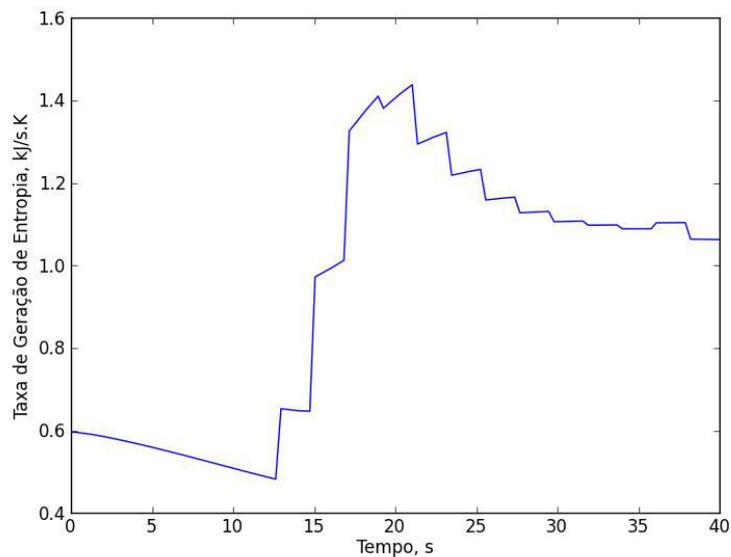


Figura 5.15. Taxa de geração de entropia: Distúrbio de +10%, PO1, caso SISO

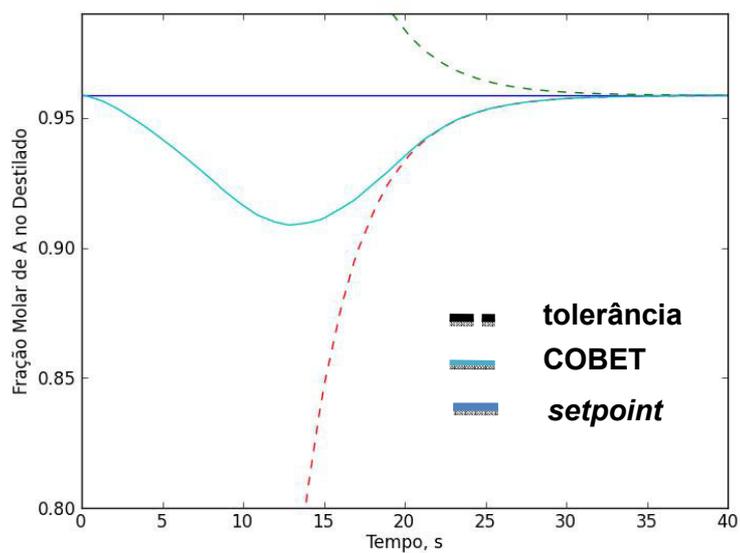


Figura 5.16. Fração molar de A no destilado: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO

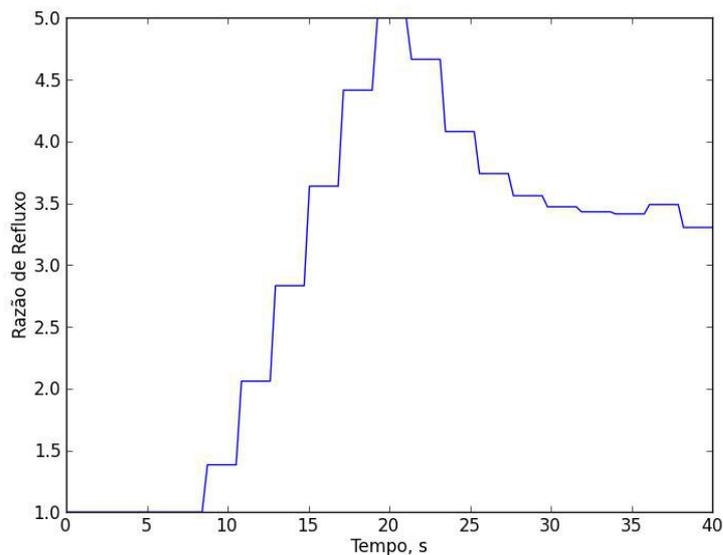


Figura 5.17. Razão de refluxo: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO

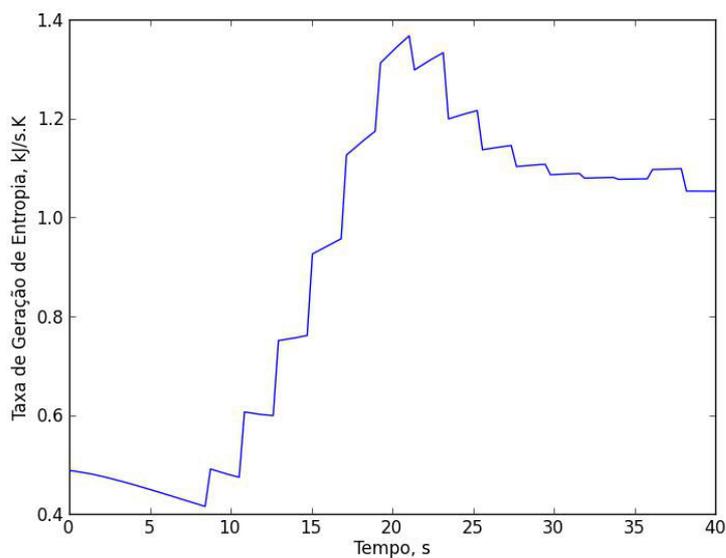


Figura 5.18. Taxa de geração de entropia: Distúrbio de -10%, PO1, caso SISO

Conforme se pode observar nas Figuras 5.13-5.18, o controlador atinge novamente o valor de referência em um tempo razoável após a aplicação de distúrbios, o que foi verificado para os outros pontos estudados, com exceção dos pontos em que a variável manipulada se encontra no limite operacional ($1 \leq rr \leq 5$).

5.3.2 Controle Multivariável – MIMO

Visando a aplicação da metodologia proposta a uma situação mais realista, o modelo descrito na Seção 5.1 foi utilizado na forma de um sistema MIMO (*Multiple Input-Multiple Output*). Neste problema, a função objetivo é o quadrado da taxa de geração de entropia, as frações molares de A no destilado (x_1) e no produto de fundo ($x_{32} \leq 0,2$) são as variáveis controladas, e a razão de refluxo ($1 \leq rr \leq 5$) e a taxa de transferência de calor no refeedor ($5 \leq \dot{Q}_B \leq 50$) são as variáveis manipuladas.

De acordo com a Eq. 4.8, a taxa de geração de entropia para o caso MIMO é dada pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \dot{S}_{ger} = \dot{Q}_B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_B} \right) - V \sum_j x_{j,D} \Delta H_{vap,j} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_C} \right) - DR \sum_j x_{j,B} \ln x_{j,B} - BR \sum_j x_{j,D} \ln x_{j,D} + \\ FR \sum_j x_{j,F} \ln x_{j,F} - n_B R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,B}) \frac{dx_{j,B}}{dt} \right] - \sum_{i=2}^{31} n_i R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,i}) \frac{dx_{j,i}}{dt} \right] - \\ n_D R \sum_j \left[(1 + \ln x_{j,D}) \frac{dx_{j,D}}{dt} \right] \end{aligned} \quad (5.21)$$

5.3.2.1 Análise de Sensibilidade

No caso multivariável, a coluna de destilação considerada possui duas variáveis manipuladas: a razão de refluxo (rr) e a taxa de transferência de calor no refeedor (\dot{Q}_B). A sensibilidade da função objetivo com respeito às variáveis manipuladas e a influência das variáveis controladas nesta função objetivo foram analisadas através da solução das equações do modelo para diferentes valores da razão de refluxo (de 1 a 5) e da taxa de transferência de calor do refeedor (de 5 a 50 kJ/s).

A Figura 5.19 apresenta a sensibilidade da taxa de geração de entropia com relação às variáveis manipuladas, e a Figura 5.20 apresenta as curvas de nível.

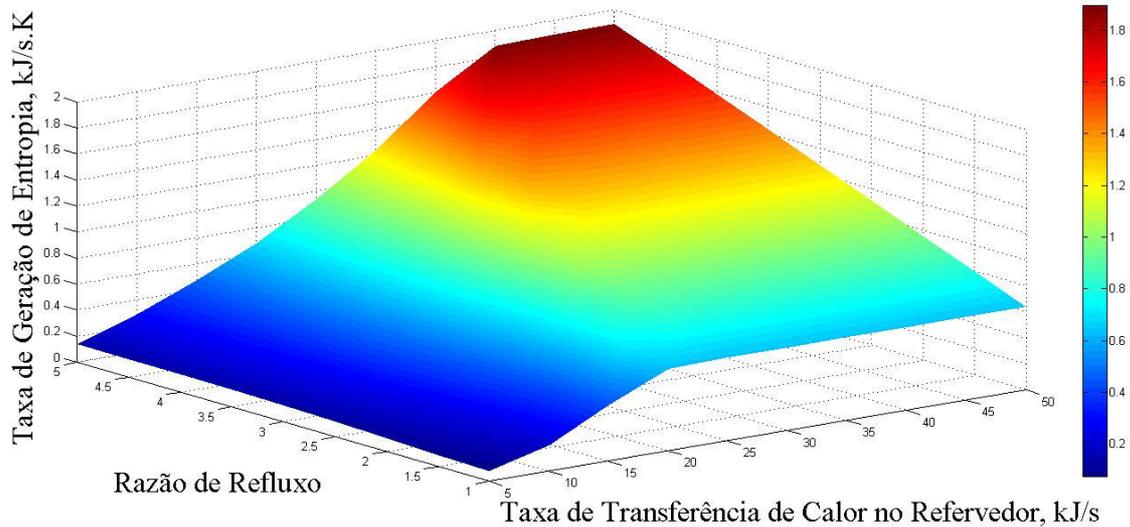


Figura 5.19. Sensibilidade da taxa de geração de entropia às variáveis manipuladas

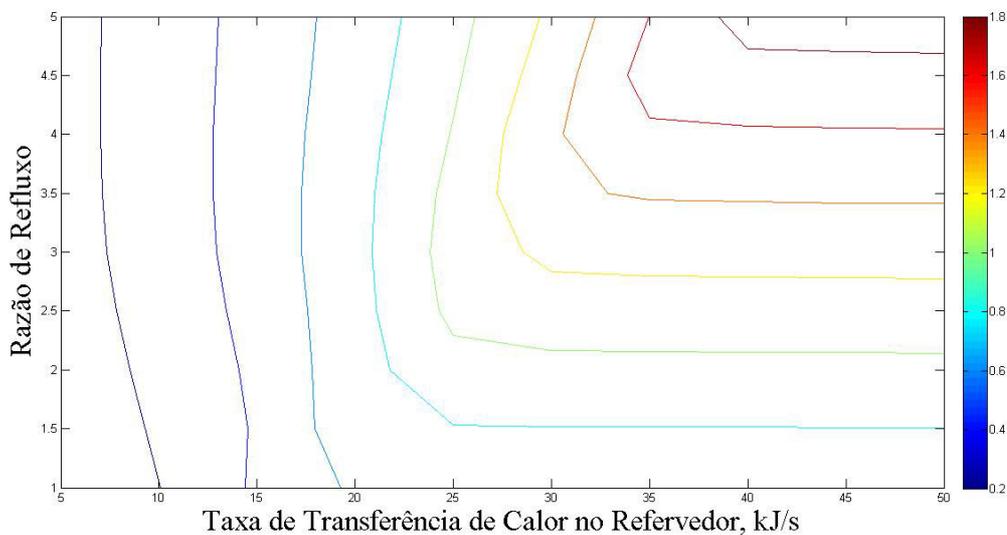


Figura 5.20. Curvas de nível da função objetivo, MIMO

A partir das Figuras 5.19 e 5.20, pode-se perceber que o impacto de uma variação nas variáveis manipuladas na taxa de geração de entropia é maior em regiões de operação com altos valores de taxa de transferência de calor do refervedor e de razão de refluxo. Também é notável que a taxa de geração de entropia é aproximadamente proporcional a ambas as

variáveis manipuladas, ou seja, quanto menor o valor do calor do refeedor e da razão de refluxo, menor a taxa de geração de entropia.

A Figura 5.21 mostra a influência das variáveis controladas na taxa de geração de entropia.

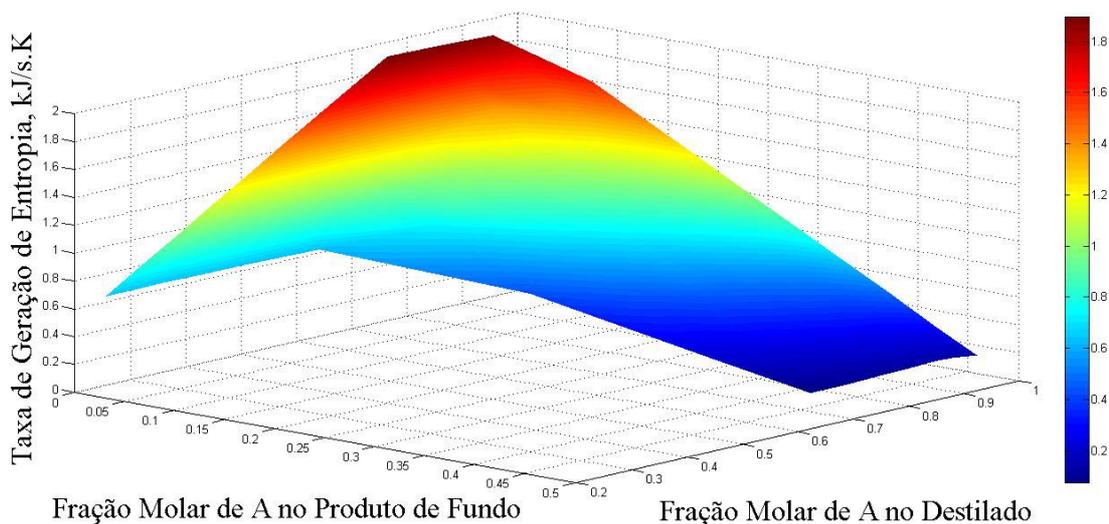


Figura 5.21. Influência das variáveis controladas na taxa de geração de entropia

Através da Figura 5.21, tem-se que a taxa de geração de entropia é maior em regiões de operação com alta fração molar de A no destilado e baixa fração molar de A no produto de fundo, ou seja, na região de alta pureza em ambos os produtos. Como resultado, em termos da eficiência termodinâmica, é preferível que as ações de controle atuem no sentido de diminuir o valor da fração molar de A no destilado e aumentar o valor da fração molar de A no produto de fundo, através da diminuição da razão de refluxo e da taxa de transferência de calor no refeedor.

5.3.2.2 Desempenho do Controlador

O desempenho do controlador foi avaliado para as transições entre dois pontos operacionais, os quais foram determinados através da solução do problema no estado estacionário com diferentes valores das variáveis manipuladas. A Tabela 5.4 apresenta os pontos operacionais (PO) estacionários considerados nesta análise.

Tabela 5. 4. Pontos Operacionais, caso MIMO

	x_1	x_{32}	rr	$\dot{Q}_B, kJ/s$
PO1	0,9404	0,1017	3	24
PO2	0,7686	0,0408	1,5	20

Nas transições estudadas (POs: 1↔2), o desempenho do COBET foi comparado com o desempenho de um controlador ótimo seguindo uma formulação tradicional (chamado CA), que tem a função objetivo dada pelo seguinte problema:

$$\min_{rr, \dot{Q}_B \in U} [\alpha_1(rr - rr_{ref})^2 + \beta_1(x_1 - x_{1,ref})^2 + \alpha_2(\dot{Q}_B - \dot{Q}_{B,ref})^2 + \beta_2(x_{32} - x_{32,ref})^2] \quad (5.22)$$

Onde $\dot{Q}_{B,ref}$ e $x_{32,ref}$ são os valores de referência da carga térmica do refervedor e da fração molar de A no produto de fundo, α_1 , α_2 , β_1 e β_2 são os parâmetros de ajuste do controlador CA, e U é a região viável definida pelas restrições operacionais.

Neste exemplo, o desempenho do controlador também foi comparado com o de um controlador baseado na 1ª Lei da Termodinâmica (chamado de COBET-1), no qual o problema de otimização consiste em minimizar a taxa de transferência de calor para uma transição entre dois pontos operacionais de acordo com o seguinte problema:

$$\min_{rr, \dot{Q}_B \in U} (\dot{Q}_B^2 + \dot{Q}_C^2) \quad (5.23)$$

Onde \dot{Q}_C é a taxa de transferência de calor no condensador. O COBET-1 também considera uma faixa operacional determinada pelas Eq. 4.28 e 4.29. O controlador baseado na taxa de geração de entropia (eficiência segundo a 2ª Lei) discutido anteriormente foi chamado então de COBET-2 para efeitos de clareza.

A fim de avaliar o desempenho dos três controladores – COBET-1, COBET-2 e CA –, foi empregado em cada caso o critério da integral do erro quadrático das variáveis controladas (Eq. 5.15 e 5.16). A Tabela 5.5 apresenta os resultados de tempo computacional, integral dos erros quadráticos da fração molar de A no destilado (ISE_{x_1}) e da fração molar de A no produto

de fundo (ISE_{x32}), da média da taxa de geração de entropia (\bar{S}_{ger}), da taxa média de transferência de calor no refeedor (\bar{Q}_R) e do lucro obtido durante a transição.

Tabela 5. 5. Desempenho do controlador, caso MIMO

		COBET-2	COBET-1	CA
$1 \rightarrow 2$	Tempo, s	291	844	3106
	ISE_{x1}	0,4088	0,4122	0,1279
	ISE_{x32}	0,4445	0,5468	0,0187
	\bar{S}_{ger} , kJ/s.K	0,6355	0,6030	0,8241
	\bar{Q}_R , kJ/s	18,1651	17,6114	21,8940
	lucro (\$)	1,1285	1,1192	1,1683
$2 \rightarrow 1$	Tempo, s	247	835	878
	ISE_{x1}	0,9688	0,9889	0,1272
	ISE_{x32}	0,2118	0,1092	0,0345
	\bar{S}_{ger} , kJ/s.K	0,7336	0,7549	1,0018
	\bar{Q}_R , kJ/s	20,3398	20,7017	24,6494
	lucro (\$)	1,1665	1,0947	1,2593

Na Tabela 5.5, pode-se perceber que o COBET-2 atinge a solução em menor tempo computacional em comparação aos outros dois controladores. Nota-se que, ainda que o COBET (1 e 2) tenha apresentado menor taxa média de transferência de calor no refeedor, o CA obteve maior lucro devido à maior pureza dos produtos durante a transição. Quando o ajuste do COBET-2 e COBET-1 é o mesmo, ou seja, na transição PO2→PO1, o COBET-2 apresentou maior lucro devido à menor taxa média de transferência de calor no refeedor. Com relação à taxa de geração de entropia, em um dos casos estudados – transição do PO1 para o PO2 – o COBET-1 apresentou menor taxa de geração, devido principalmente ao ajuste dos parâmetros do controlador ($\mu_{COBET-1} > \mu_{COBET-2}$, conforme apresentado na Tabela 5.6), que permitiu que a fração molar de A no produto de fundo se aproximasse do *setpoint* mais próximo do final do horizonte de controle. O controlador CA, como esperado, obteve menor integral do erro quadrático das variáveis controladas em todas as análises, já que uma das componentes do objetivo de controle do mesmo é minimizar a *ISE*. Obviamente, é importante mencionar que as ações de controle dos controladores poderiam ser modificadas através da alteração dos parâmetros de ajuste, de forma que valores um pouco diferentes destes critérios

poderiam ser encontradas. Os parâmetros de ajuste utilizados na obtenção dos resultados apresentados são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5. 6. Parâmetros de ajuste, caso MIMO

	t, s	COBET-2		COBET-1		CA			
		μ	σ	μ	σ	α_1	α_2	β_1	β_2
1→2	40	-0,29	10	-0,23	10	0,1	0,01	1000	1000
2→1	50	-0,2	10	-0,2	10	0,1	0,01	1000	1000

Os perfis obtidos com os diferentes controladores são apresentados nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24, para a transição do PO2 para o PO1. Deve-se observar-se que esta transição corresponde a uma variação positiva da taxa de geração de entropia, de acordo com a com a transição simulada.

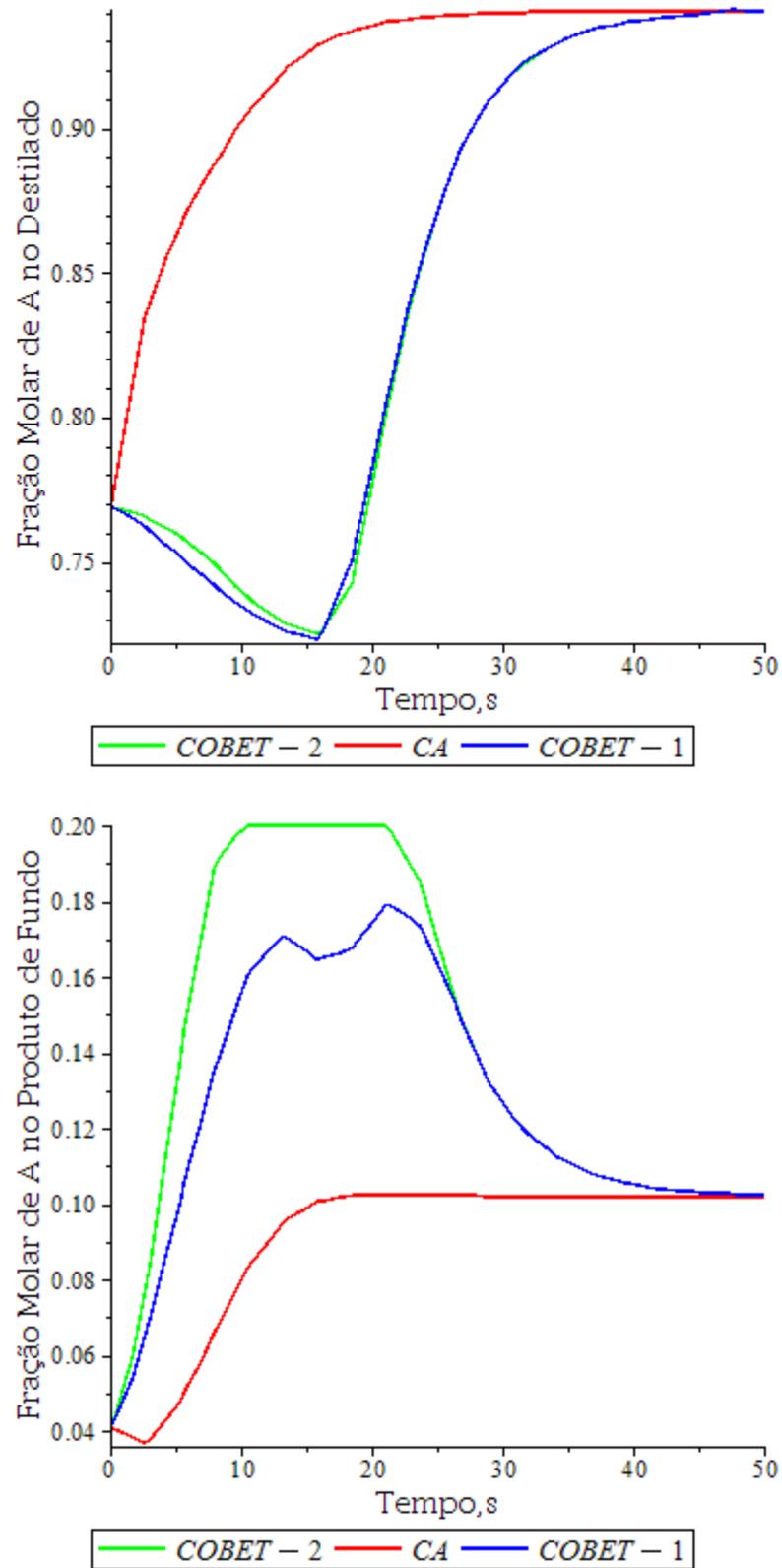


Figura 5.22. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis controladas

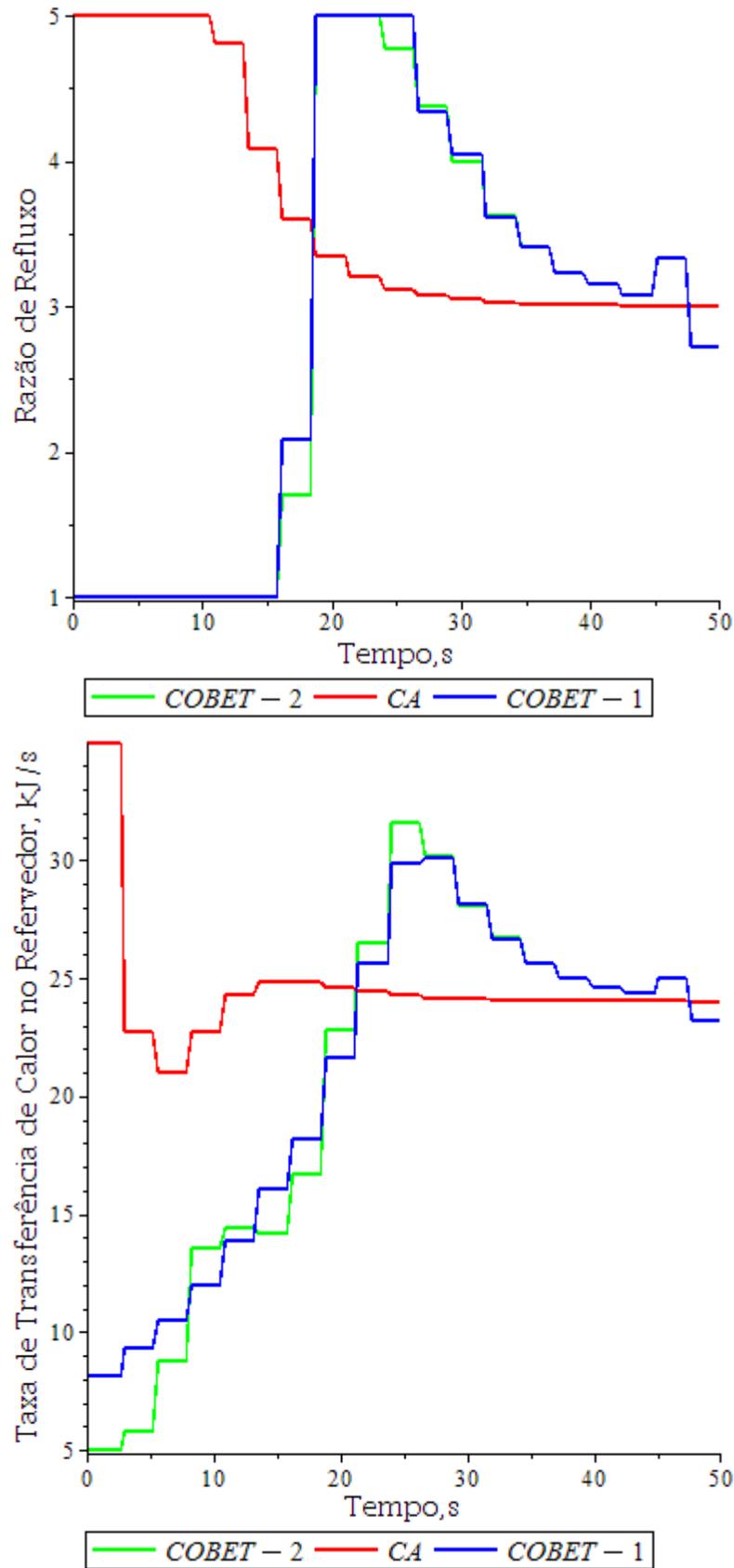


Figura 5.23. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis manipuladas

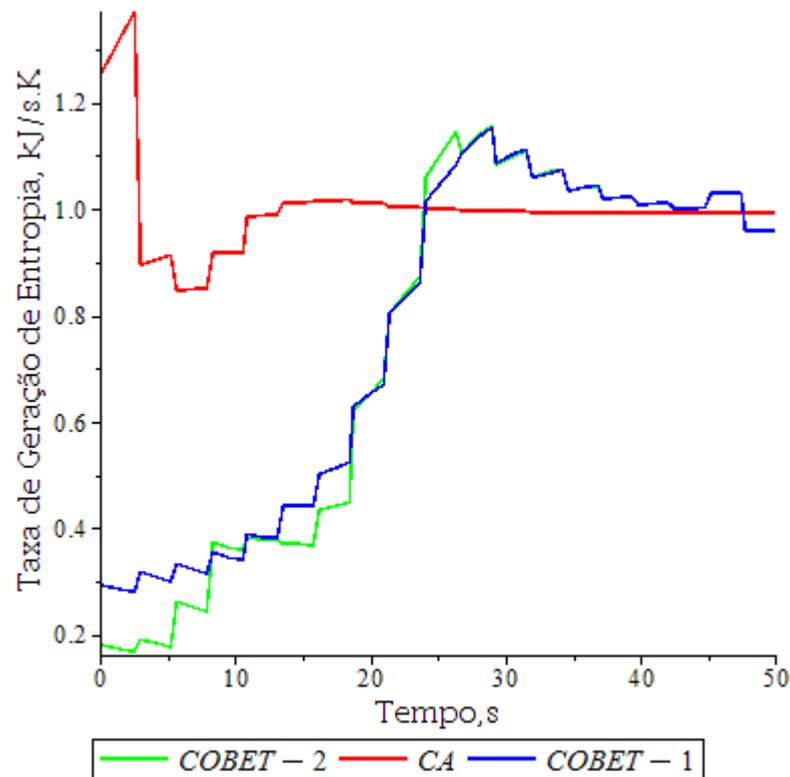


Figura 5.24. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil da taxa de geração de entropia

A partir das Figuras 5.22, 5.23 e 5.24, pode-se notar que, conforme discutido anteriormente a respeito dos “arcos” da solução (Seção 5.3.1.2), os controladores baseados na eficiência termodinâmica (COBET-2 e COBET-1) atuam inicialmente no sentido de reduzir a taxa de geração de entropia, direção esta contrária à do aumento da pureza dos produtos, que é a transição especificada. Num segundo momento, estes controladores revertem a ação inicial de modo a impedir que as restrições de controle sejam violadas dentro do horizonte de controle. Também é possível se observar que os controladores COBET-1 e -2 atuam de forma mais conservativa em \dot{Q}_B do que em rr , visto que o primeiro impacta mais na eficiência. Por outro lado, como é de se esperar, o CA direciona as variáveis controladas rapidamente para as proximidades dos *setpoints*, já que seu princípio de atuação envolve diretamente as variáveis controladas. Além disto, uma vez que sua função objetivo pondera o erro e o esforço de controle, as variáveis controladas podem não alcançar os *setpoints* com tanta precisão quanto os outros controladores, e conseqüentemente, o CA pode, por vezes, obter menor taxa de geração de entropia média, dependendo de quão longe do ponto operacional de referência está o estado final obtido. Deve ser ressaltado que as trajetórias obtidas com ambos os

controladores COBET-1 e COBET-2 são sempre similares, sendo o COBET-2 mais eficiente em termos de tempo computacional.

5.3.2.1 Inclusão de restrições adicionais

A fim de aperfeiçoar o COBET, evitando o comportamento com *overshoot*, é possível forçar as variáveis de controle a permanecerem entre o estado inicial e final. Isso pode ser feito adicionando-se as seguintes restrições ao problema de otimização dinâmica:

$$x_{32} \geq \min(x_{32,ini}, x_{32,ref}) \quad (5.24)$$

$$x_{32} \leq \max(x_{32,ini}, x_{32,ref}) \quad (5.25)$$

$$x_1 \geq \min(x_{1,ini}, x_{1,ref}) \quad (5.26)$$

$$x_1 \leq \max(x_{1,ini}, x_{1,ref}) \quad (5.27)$$

Este controlador foi chamado de R-COBET. OS resultados do controle ótimo com R-COBET para a transição PO1 para PO2 foram obtidos em 806 segundos, com a integral do erro quadrático de 0,2999 na fração molar de A no destilado e de 0,1009 na fração molar de A no produto de fundo, com uma taxa média de geração de entropia de 0,6881 kJ/s.K, e com uma taxa média de transferência de calor no refeedor de 19,0171kJ/s. O lucro durante a transição foi de \$1,1486. A partir disto, pode-se inferir que essa abordagem aumenta o tempo computacional, mas reduz a integral do erro quadrático das variáveis de controle sem penalizar demasiadamente a eficiência, quando comparada à abordagem original (COBET-2). Além disso, o R-COBET obtém menor taxa média de transferência de calor no refeedor, o que, juntamente com a menor integral do erro quadrático, contribuiu para o seu maior lucro durante a transição.

Os parâmetros de ajuste μ , σ e horizonte de tempo foram de -0,29, 10 e 40, respectivamente, para este teste. Os perfis obtidos estão apresentados nas Figuras 5.25, 5.26 e 5.27, para a transição do ponto 1 para o ponto 2.

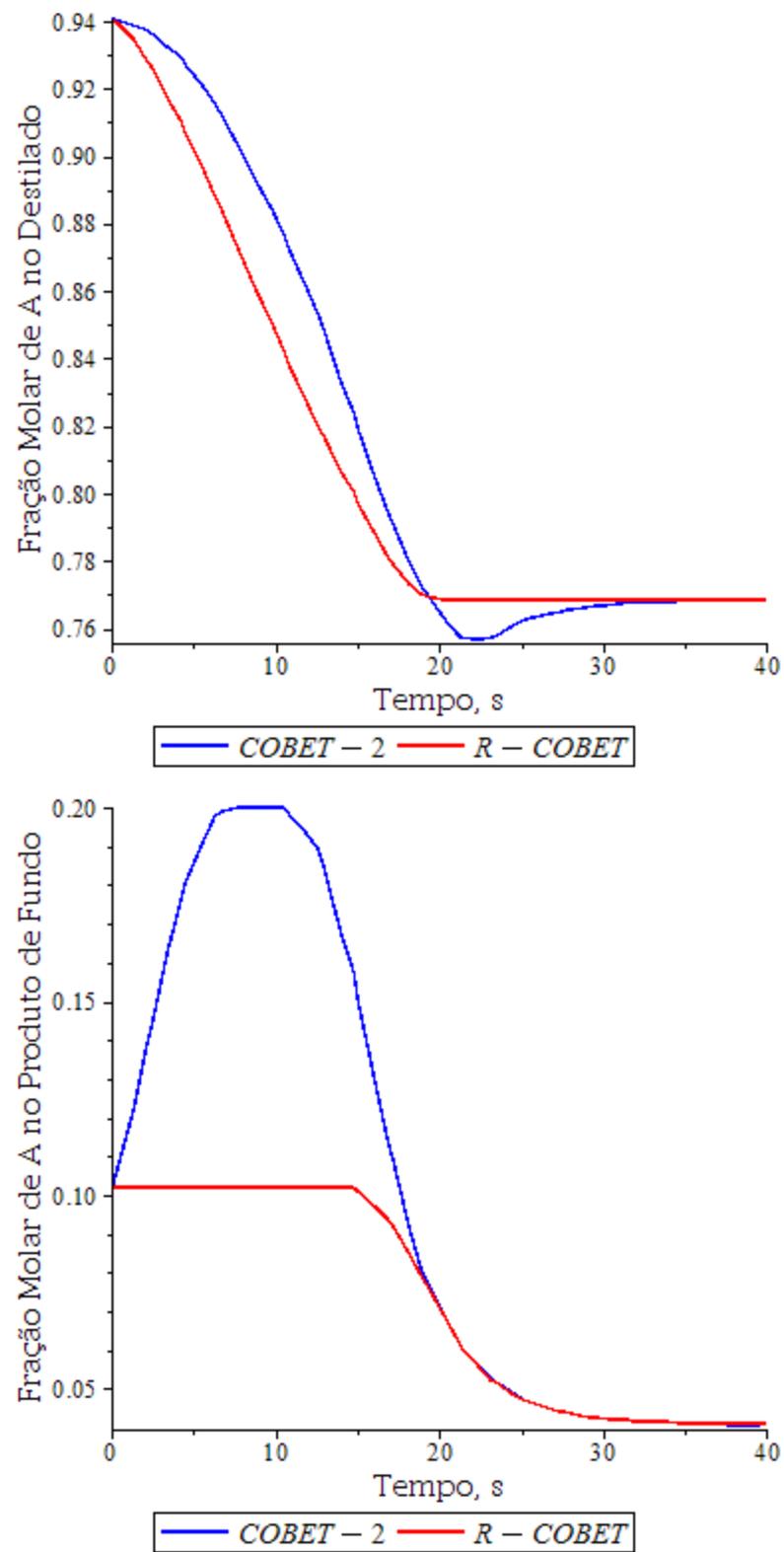


Figura 5.25. COBET-2 versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Controladas

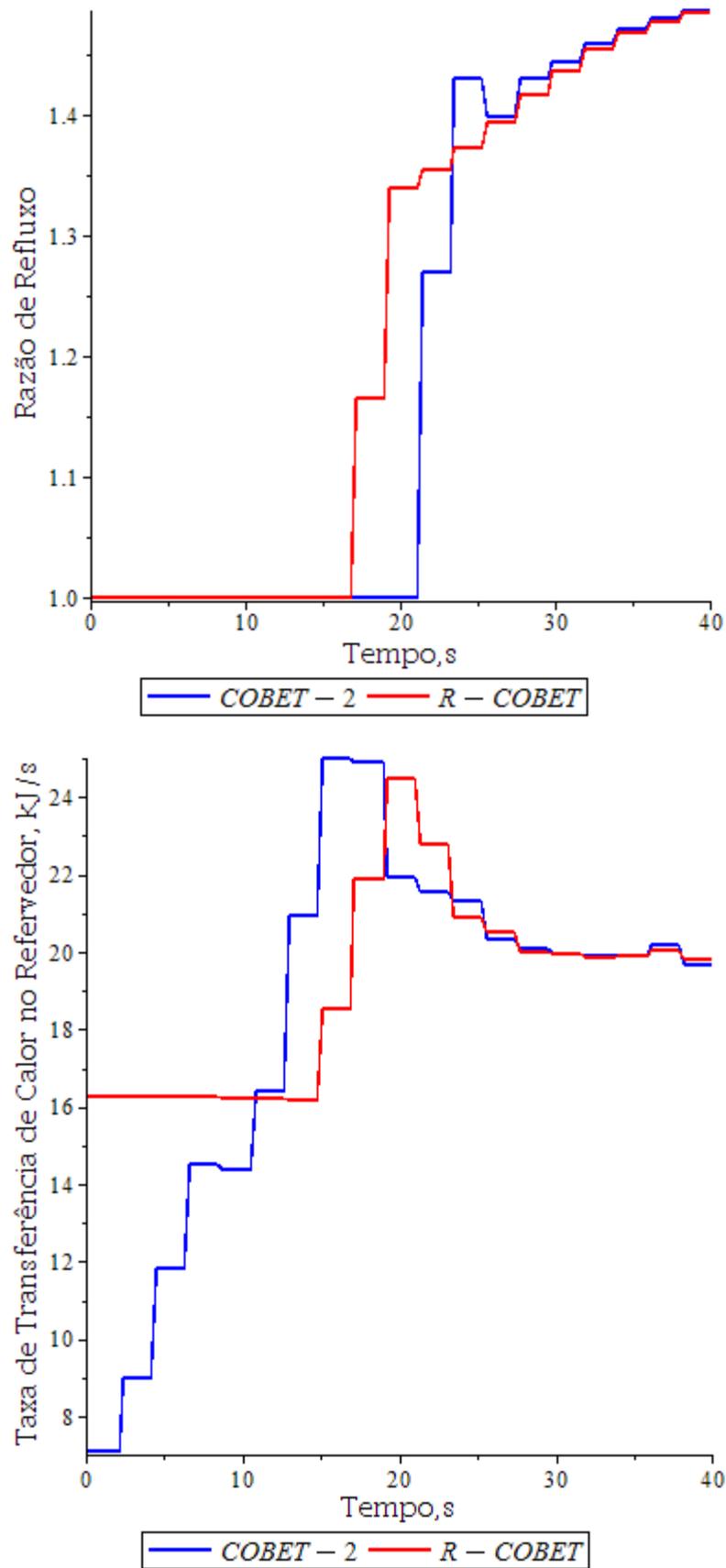


Figura 5.26. COBET -2 versus R-COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Manipuladas

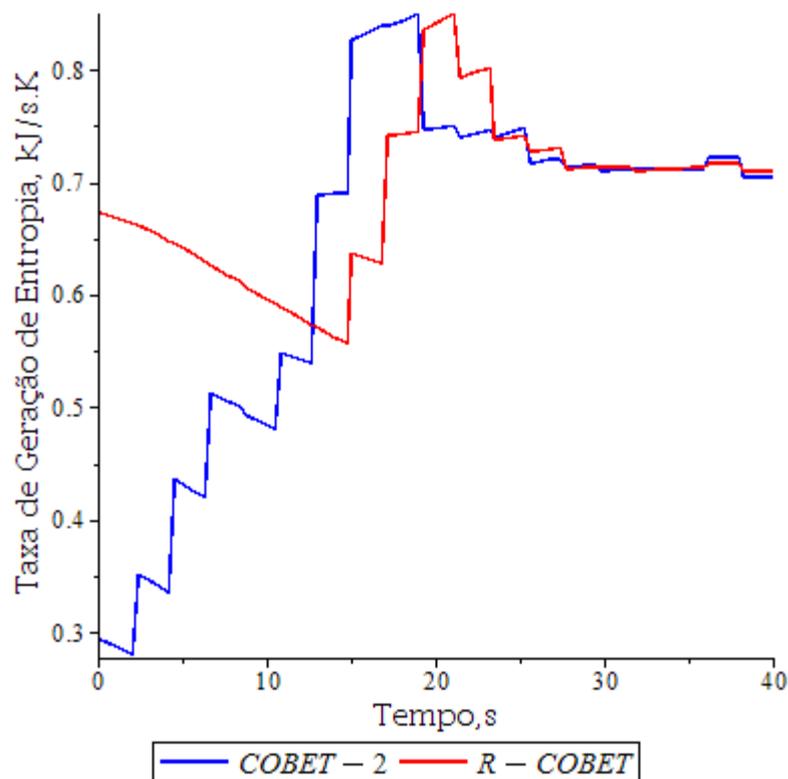


Figura 5.27. COBET -2 versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil da Taxa de Geração de Entropia

A partir das Figuras 5.25, 5.26 e 5.27, pode-se observar que o R-COBET inicialmente diminui a fração molar de A do destilado até o *setpoint* e mantém a fração molar de A do produto de fundo no estado inicial até encontrar a faixa operacional. Isto é diferente do que é observado na abordagem original (COBET-2), na qual se permite que as variáveis de controle sejam conduzidas a um estado de menor geração de entropia nos instantes iniciais do horizonte de controle, para então serem dirigidas no sentido de atingir o ponto de referência. Uma consequência das novas restrições do problema é que a taxa de transferência de calor no refeedor não será inicialmente diminuída até o limite operacional inferior, como acontece com o COBET-2. Além disso, com o R-COBET, a razão de refluxo permanece por menos tempo no limite operacional inferior do que com o COBET-2. Em decorrência disto, o R-COBET não é capaz de atingir valores de taxa de geração de entropia tão baixos quanto o COBET-2.

Portanto, com o R-COBET, pode-se concluir que, se a transição especificada ocorre na direção de aumentar o grau de separação, por exemplo, a transição PO2 para PO1, a fração de A no destilado, ao invés de permanecer no estado final pela maior parte do horizonte de controle, será mantida próxima ao valor inicial (o qual gera a menor quantidade de entropia)

por tanto tempo quanto possível desde que o estado final seja atingido dentro do tempo estipulado. Do mesmo modo, espera-se então que a fração de fundo de A aumente rapidamente, para gerar menor quantidade de entropia, e permaneça próxima ao *setpoint* na maior parte do horizonte de controle.

5.3.2.2 Funções Empíricas de Eficiência Baseada na 1ª Lei

A metodologia proposta também pode ser aplicada a outras funções objetivo, por exemplo, métricas empíricas da eficiência do processo tais como curvas de operação ou métodos *shortcut*. Este controlador foi chamado H-COBET.

O seguinte exemplo considera o caso em que se tem disponível uma curva empírica de eficiência de acordo com a 1ª Lei da Termodinâmica em função das variáveis de controle, a qual é utilizada como a função objetivo do problema. Considerou-se aqui o modelo de destilação descrito na Seção 5.1. A curva de eficiência foi obtida por uma relação entre a energia mínima para a separação dada pelo método de Underwood e a carga térmica real do refeedor (o método de Underwood é apresentado no Apêndice, assim como a forma de obtenção da função empírica de eficiência). A função objetivo do controlador H-COBET é dada pela seguinte expressão:

$$FO = -(-48.71x_{32}^2 - 471.18x_1^2 + 293.47x_1 + 98.18x_{32}) \quad (5.28)$$

Aplicando-se a Eq. 5.28 no problema de controle ótimo (Eq.4.26) na transição do PO1 para o PO2, e considerando as restrições adicionais dadas pelas Eq. 5.24-5.27, os resultados foram obtidos em um tempo computacional de 1058 segundos, com ISE_{x_1} de 0,8785 e $ISE_{x_{32}}$ de 0,1507, com taxa média de geração de entropia de 0,8075kJ/s.K, com taxa média de transferência de calor no refeedor de 20,8544kJ/s, e com lucro obtido durante a transição de \$1,1784. Com isto, tem-se que o controlador baseado na eficiência de Underwood encontra a solução em um tempo computacional maior e apresenta maiores taxa de geração de entropia média e erros quadráticos para as variáveis de controle, além de maior taxa média de transferência de calor no refeedor e maior lucro, quando comparado com o R-COBET. Os parâmetros de ajuste μ , σ e horizonte de tempo utilizados foram -0,2, 10 e 40, respectivamente.

As Figuras 5.28-5.31 apresentam os resultados do problema do H-COBET para a

transição do ponto 1 para o ponto 2, considerando as restrições dadas pelas Eq. 5.24-5.27. Os resultados foram comparados com os perfis obtidos com o R-COBET, sendo a eficiência deste controlador apresentada na Figura 5.31 calculada pela Eq. A.5.

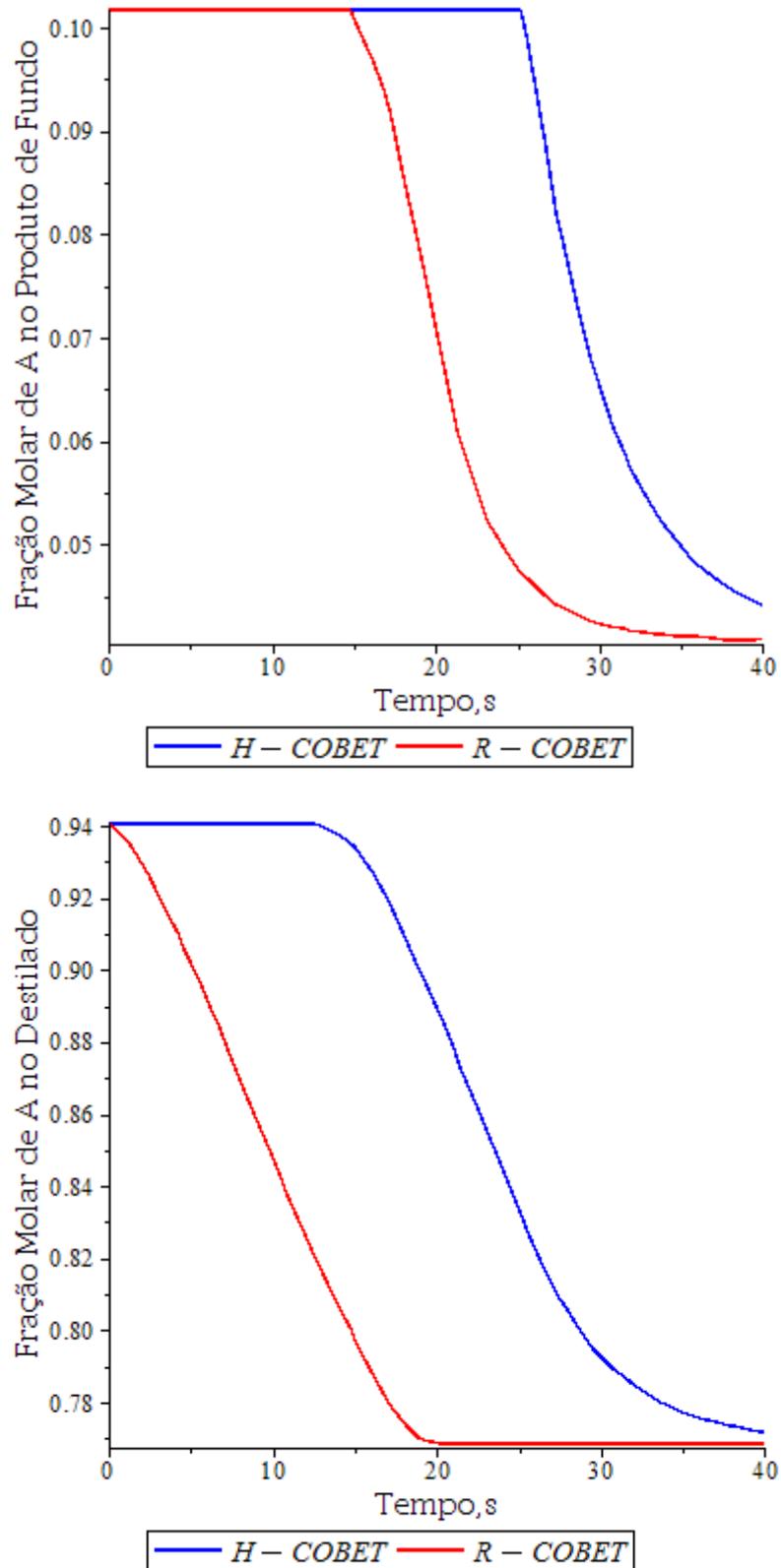


Figura 5.28. H-COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Controladas

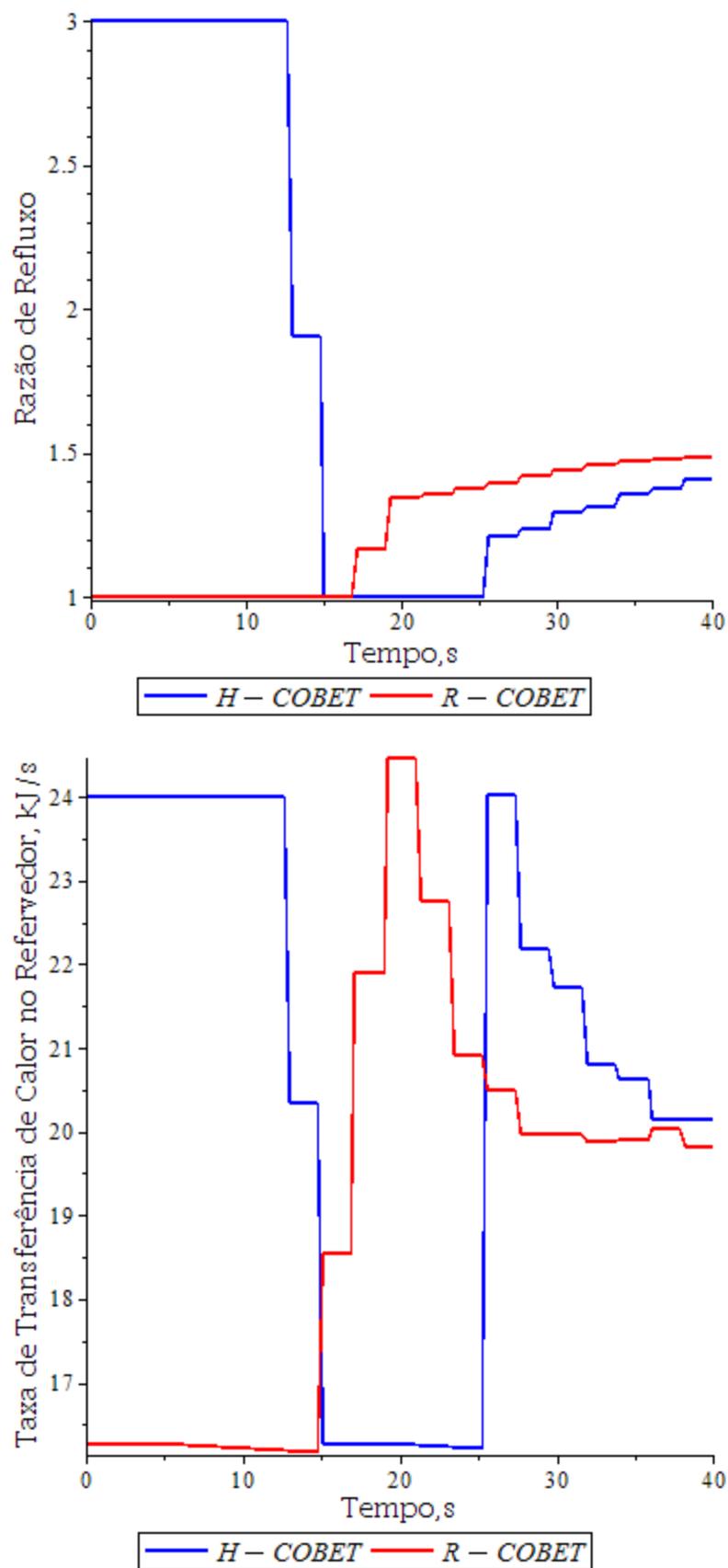


Figura 5.29. H- COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil das Variáveis Manipuladas

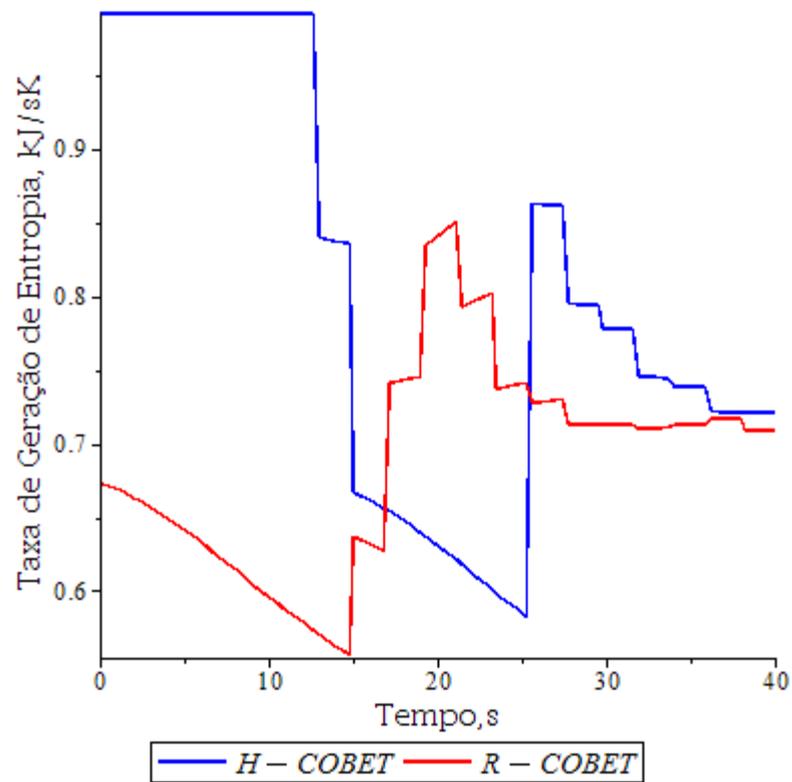


Figura 5.30. H- COBET versus R- COBET, PO1→PO2: Perfil da Taxa de Geração de Entropia

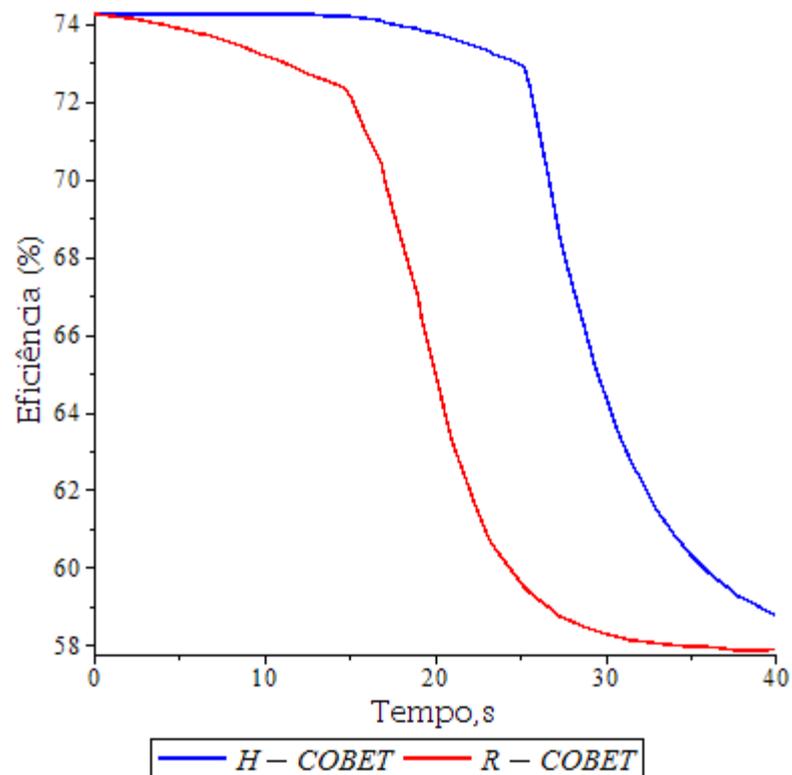


Figura 5.31. H- COBET versus R- COBET-2, PO1→PO2: Perfil da Eficiência da 1ª Lei

A partir das Figuras 5.28-5.31, pode-se observar que o controlador baseado na eficiência de Underwood inicialmente mantém as variáveis manipuladas no estado inicial,

para então variá-las bruscamente quando as variáveis de controle encontram o limite superior da faixa operacional. Como a eficiência de Underwood aumenta com as variáveis de controle – comportamento contrário ao observado com os controladores baseados na eficiência termodinâmica (COBET-2, R-COBET) –, o controlador permanece por o máximo de tempo possível no limite superior de ambas as variáveis de controle, o que condiz com o comportamento apresentado na Figura A2.

Capítulo 6

Controle de Reatores

O controlador baseado na eficiência termodinâmica (COBET), descrito no Capítulo 4, é empregado neste capítulo no controle de um reator químico, que, assim como a coluna de destilação, é um equipamento de grande importância na indústria química.

6.1 Estudo de Caso

A metodologia proposta foi aplicada ao exemplo de um reator CSTR destinado à produção de propilenoglicol, conforme apresentado inicialmente por FOGLER (1999) e utilizado para ilustrar o conceito da minimização da taxa de geração de entropia por MANZI *et al.* (2009). Considerou-se como função objetivo o quadrado da taxa de geração de entropia e como variáveis manipuladas, a vazão do líquido de resfriamento (m_c) e a vazão de alimentação de óxido de propileno ($F_{op,o}$), e como variáveis controladas, a temperatura do reator (T) e a concentração de propilenoglicol na saída do reator (C_{pg}). O reator opera com a hidrólise do óxido de propileno (C_3H_6O) gerando propilenoglicol ($C_3H_8O_2$), segundo a reação:



A Figura 6.1 apresenta o diagrama do reator CSTR.

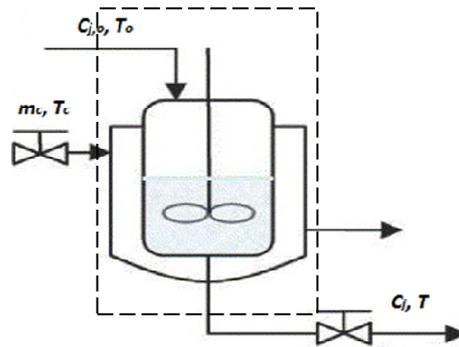


Figura 6.1. Diagrama do reator CSTR

O volume de controle (VC) é dado na Figura 6.1, pela linha pontilhada, sendo que os fluxos que cruzam o VC são: o fluxo molar e de energia da corrente de alimentação, o fluxo molar e de energia da corrente de água de entrada e de saída da jaqueta de resfriamento, o fluxo molar e de energia da corrente de saída do reator (que saem do VC).

A alimentação é constituída de óxido de propileno (*op*), uma solução de água (*w*) contendo 0.1% em massa de ácido sulfúrico – esta hidrólise ocorre rapidamente à temperatura ambiente quando catalisada com ácido sulfúrico – e metanol (*m*), que é inerte. O produto da reação é o propilenoglicol (*pg*). Os parâmetros e as condições operacionais do processo estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6. 1. Parâmetros operacionais do reator CSTR

Variável	Símbolo	Valor
Razão entre os números de moles de água da alimentação e de óxido de propileno da alimentação	θ_w	18,65
Razão entre os números de moles de metano da alimentação e de óxido de propileno da alimentação	θ_m	1,67
Volume do meio reacional (m ³)	V	1,135
Vazão volumétrica (m ³ .s ⁻¹)	v_o	2,57×10 ⁻³
Calor específico do óxido de propileno à pressão constante (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp_{op}	146,54
Calor específico da água à pressão constante (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp_w	75,36
Calor específico do propilenoglicol à pressão constante (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp_{pg}	192,59
Calor específico do metanol à pressão constante (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp_m	81,64
Temperatura padrão da reação (K)	T_r	298,15
Temperatura de alimentação (K)	T_o	298,15
Temperatura de alimentação do líquido de resfriamento (K)	T_c	302,8
Área de troca térmica da jaqueta (m ²)	A	35,7
Coeficiente da transferência de calor da jaqueta (kJ.s ⁻¹ .m ⁻² .K ⁻¹)	U_c	0,5678
Entalpia padrão da reação a 298K (kJ.kmol ⁻¹)	Δh_R^o	-84589,11
Energia livre de Gibbs da reação a 298K (kJ.kmol ⁻¹)	Δg_R^o	68274,08
Constante universal dos gases (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	R	8,314
Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	E	75320
Fator de Frequência (s ⁻¹)	k_o	47,11
Massa Específica do óxido de propileno a 298K (kg.m ⁻³)	ρ_{op}	0,859
Massa Específica da água a 298K (kg.m ⁻³)	ρ_w	0,9941
Massa Específica do propilenoglicol a 298K (kg.m ⁻³)	ρ_{pg}	1,036
Massa Específica do metanol a 298K (kg.m ⁻³)	ρ_m	0,7914
Massa Molar do óxido de propileno (kg.kmol ⁻¹)	MM_{op}	58,08
Massa Molar da água (kg.kmol ⁻¹)	MM_w	18,02
Massa Molar do propilenoglicol (kg.kmol ⁻¹)	MM_{pg}	76,11
Massa Molar do metanol (kg.kmol ⁻¹)	MM_m	32,04

Retirado de MANZI et al. (2011).

As equações do modelo estão apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{(C_{j,o} - C_j)}{\tau} + \gamma_j r \quad (6.2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\dot{Q} - F_{op,o}(\sum \theta_i c_{p,i})(T - T_o) + (-\Delta h_R)rV}{V \sum MM_j \rho_j C_{p,j}} \quad (6.3)$$

para $j = \{op, w, pg \text{ e } m\}$, $C_{j,o}$ e C_j são as concentrações de entrada e de saída do componente j , γ_j é o coeficiente estequiométrico do componente j , r é a taxa de reação base (considerando o óxido de propileno), τ é o tempo de residência, T é a temperatura do reator, \dot{Q} é a taxa de transferência de calor do reator para a jaqueta, $F_{op,o}$ é a vazão molar de óxido de propileno de alimentação.

Considerando excesso de água, a reação é de primeira ordem com relação à concentração de óxido de propileno e de ordem zero com relação à água. Assim, a velocidade específica da reação (k) dada pela Lei de Arrhenius, e a taxa de reação (r) podem ser escritas da seguinte forma:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E/R}{T}\right) \quad (6.4)$$

$$r = kC_{op} \quad (6.5)$$

A taxa de transferência de calor do reator para a jaqueta (\dot{Q}) é dada pela seguinte equação:

$$\dot{Q} = c_{p,w}m_c(T - T_c)\left(1 - \exp\left(\frac{-U_c A}{c_{p,w}m_c}\right)\right) \quad (6.6)$$

Onde m_c é a vazão molar do líquido de resfriamento, T_c é a temperatura de entrada do líquido de resfriamento, U_c é o coeficiente da transferência de calor da jaqueta, e A é a área de troca térmica da jaqueta.

Como o óxido de propileno possui uma temperatura de ebulição relativamente baixa (aproximadamente 308K a 1atm), a temperatura do reator não pode ultrapassar o valor de 324.8K. As restrições operacionais das variáveis manipuladas são representadas pelas seguintes equações.

$$3,78 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \leq m_c \leq 7,56 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.7)$$

$$25,19 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \leq F_{op,o} \leq 62,99 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.8)$$

6.3 Implementação Computacional

A implementação computacional foi realizada de acordo com a Seção 6.2, utilizando 50 elementos finitos em que o horizonte de controle é dividido e 3 pontos de colocação em que cada subintervalo será aproximado.

6.4 Resultados e Discussões

Para o controle com o COBET, foram consideradas restrições adicionais (R-COBET) para forçar as variáveis de controle a permanecerem entre o estado inicial e final:

$$C_{pg} \geq \min(C_{pg,ini}, C_{pg,ref}) \quad (6.9)$$

$$C_{pg} \leq \max(C_{pg,ini}, C_{pg,ref}) \quad (6.10)$$

$$T \geq \min(T_{ini}, T_{ref}) \quad (6.11)$$

$$T \leq \max(T_{ini}, T_{ref}) \quad (6.12)$$

A integral do erro quadrático das variáveis controladas é definida da seguinte forma para a concentração de propilenoglicol e para a temperatura do reator:

$$ISE_{C_{pg}} \equiv \int (C_{pg,ref} - C_{pg})^2 dt \quad (6.13)$$

$$ISE_T \equiv \int (T_{ref} - T)^2 dt \quad (6.14)$$

6.4.1 Análise de Sensibilidade

Foi analisada a sensibilidade da taxa de geração de entropia estacionária com respeito às variáveis manipuladas e controladas, resolvendo-se as equações do modelo para valores da vazão de fluido de resfriamento na faixa de 25,2 a 63 mol.s⁻¹ e da alimentação de óxido de propileno de 3,8 a 7,6 mol.s⁻¹. As Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os resultados desta análise.

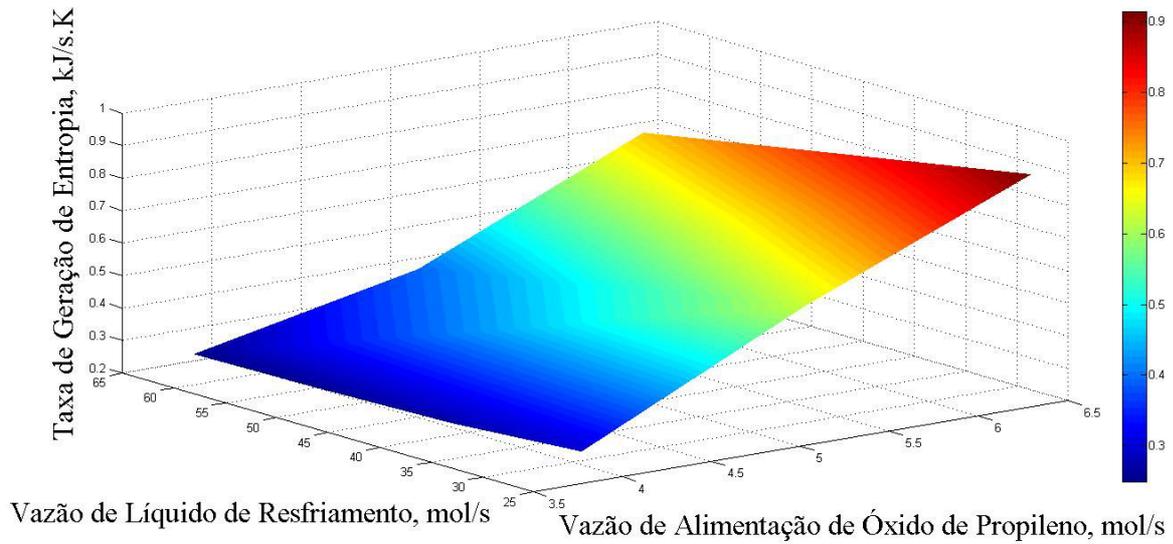


Figura 6.2. Sensibilidade da taxa de geração de entropia às variáveis manipuladas, CSTR

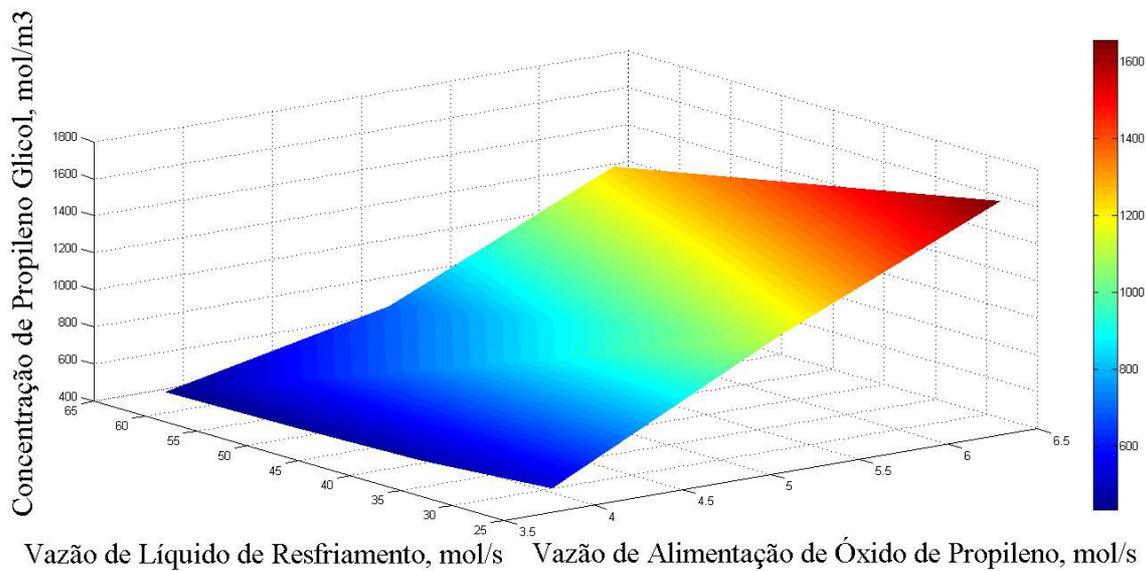


Figura 6.3. Sensibilidade da concentração de propilenoglicol às variáveis manipuladas, CSTR

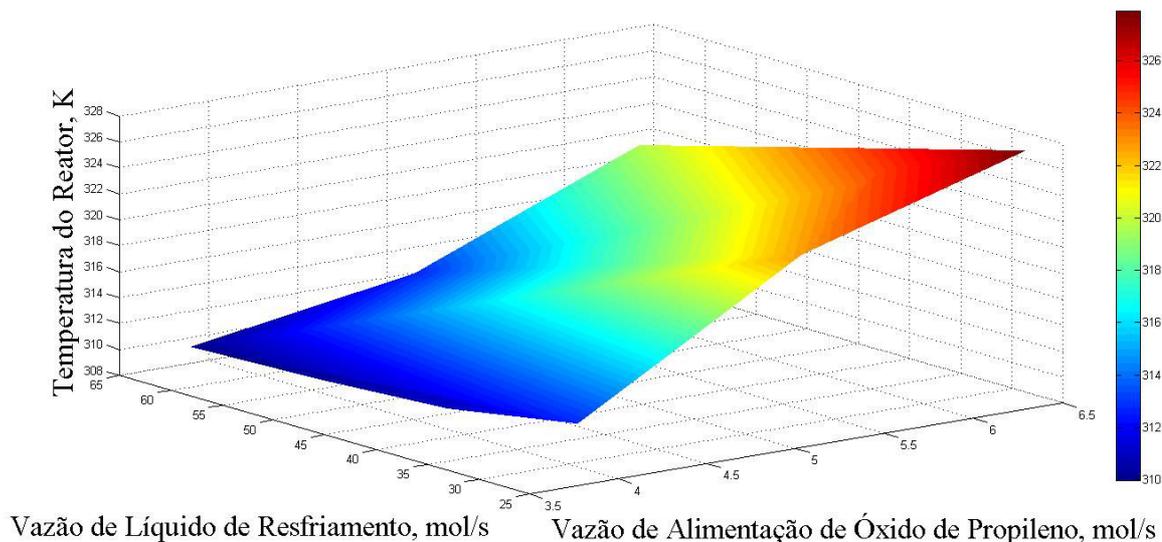


Figura 6.4. Sensibilidade da temperatura do reator às variáveis manipuladas, CSTR

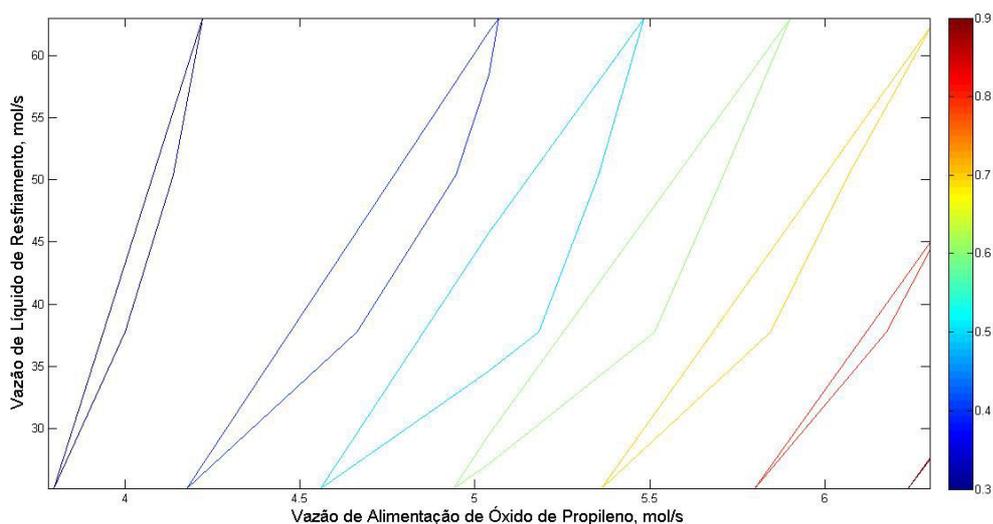


Figura 6.5. Curvas de Nível da Função Objetivo, CSTR

A partir das Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5, é possível verificar-se que, conforme esperado, quanto menor a vazão de líquido de resfriamento, menor a quantidade de calor que é removido do reator, e, conseqüentemente, maior a temperatura do mesmo. Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da conversão, aumentando a concentração de propilenoglicol na saída do reator. Além disso, quanto maior a vazão de alimentação de óxido de propileno, maior a variação total de entalpia da reação e maior a quantidade de massa que deverá ser resfriada, aumentando a temperatura do reator. Assim, tanto a diminuição da vazão do líquido de resfriamento quanto o aumento da vazão de alimentação de óxido de propileno, as quais

são situações que conduzem a uma maior geração do produto, resultam numa maior taxa de geração de entropia. Desse modo, num problema sem restrição, por exemplo, é esperado que o COBET sempre aumente a vazão do líquido de resfriamento e diminua a vazão de alimentação de óxido de propileno, para obter menor taxa de geração de entropia.

6.4.2 Desempenho do Controlador

O desempenho do COBET é comparado com o desempenho de um controlador ótimo convencional (CA), com respeito ao tempo computacional, integral do erro quadrático e taxa média de geração de entropia. Cabe ressaltar que o parâmetro *tol* foi considerado nulo em todas as análises. O comportamento do controlador foi avaliado para as transição entre os pontos de operação 1 e 2, apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Pontos de operação, CSTR

	$C_{pg}(\text{kmol.m}^{-3})$	$T(\text{K})$
Ponto 1	1,295	324,72
Ponto 2	1,565	324,12

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 se referem aos resultados do controle com o COBET para a transição do ponto de operação 1 para o ponto 2, que corresponde a uma variação positiva da taxa de geração de entropia estacionária.

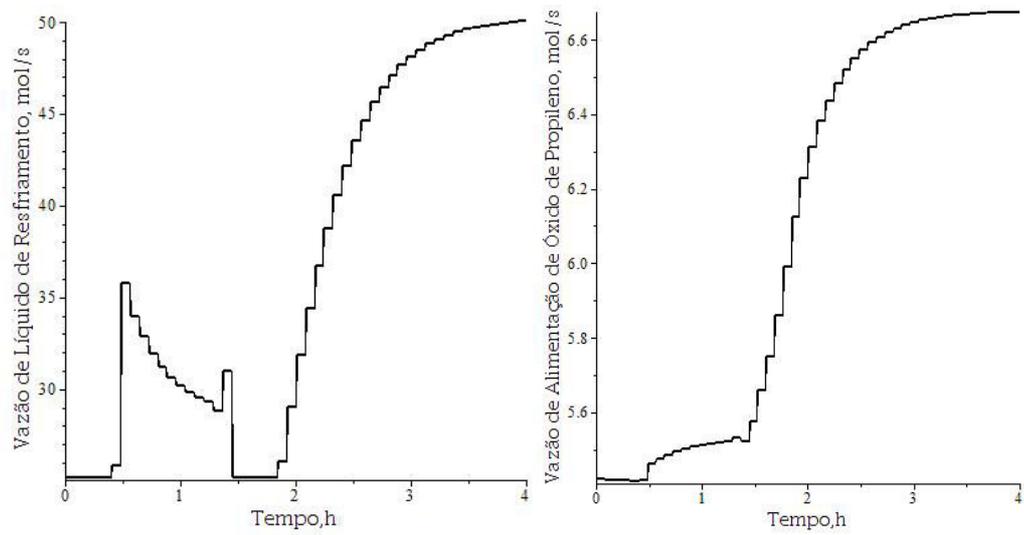


Figura 6.6. Variáveis Manipuladas: COBET PO1 → PO2, CSTR

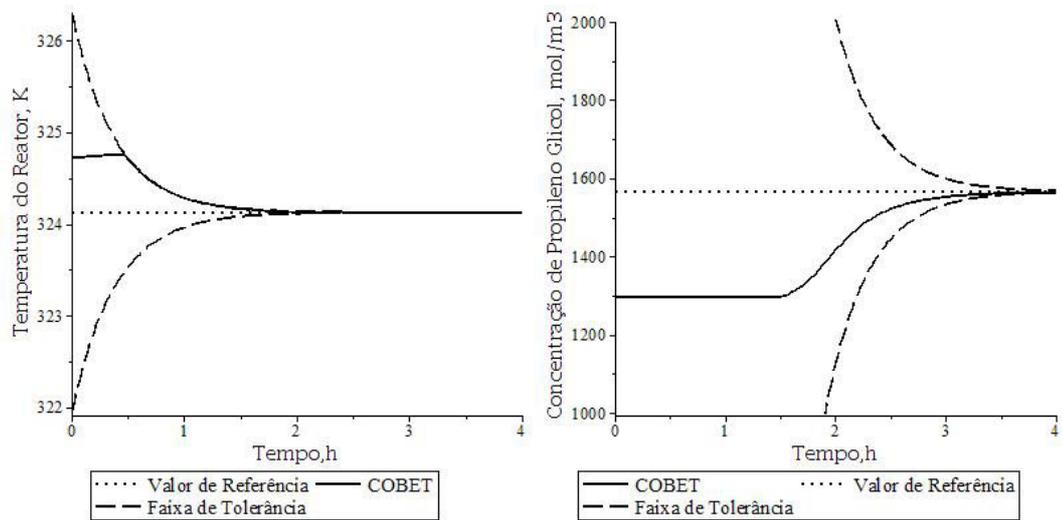


Figura 6.7. Variáveis de Controle: COBET PO1 → PO2, CSTR

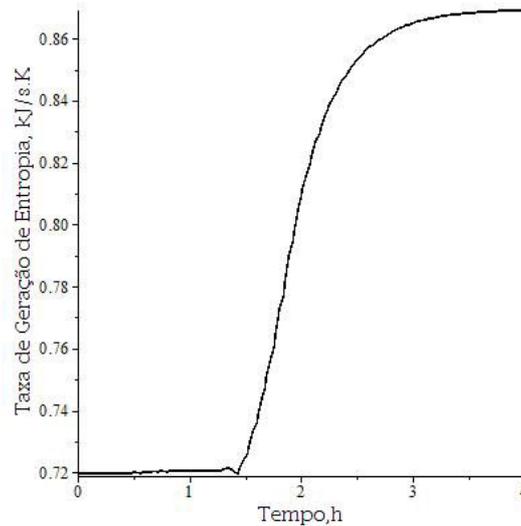


Figura 6.8. Taxa de geração de entropia: COBET PO1 → PO2, CSTR

A partir das Figuras 6.6, 6.7 e 6.8, pode-se perceber que, conforme discutido anteriormente a respeito dos “arcos” da solução (Seção 5.3.1.2), o COBET inicialmente mantém a vazão do líquido de resfriamento (m_c) no estado inicial, possivelmente para atender à restrição adicional de que a concentração de propilenoglicol seja maior ou igual ao valor do estado inicial (PO1), até encontrar o limite superior da faixa operacional da temperatura do reator, e então, varia a m_c abruptamente para atender a esta restrição, até se aproximar do *setpoint*. A vazão de alimentação de óxido de propileno ($F_{op,o}$) também foi inicialmente mantida no estado inicial, possivelmente para gerar a menor quantidade de entropia, e, a partir do instante em que a temperatura do reator encontra a faixa operacional, foi aumentada lentamente até encontrar o *setpoint*.

O desempenho do COBET foi comparado com o desempenho de um controlador ótimo seguindo uma formulação tradicional (chamado CA), de acordo com a seguinte equação.

$$\min_{m_c, F_{op,o} \in U} [\alpha_1 (m_c - m_{c,ref})^2 + \beta_1 (C_{pg} - C_{pg,ref})^2 + \alpha_2 (F_{op,o} - F_{op,o,ref})^2 + \beta_2 (T - T_{ref})^2] \quad (6.15)$$

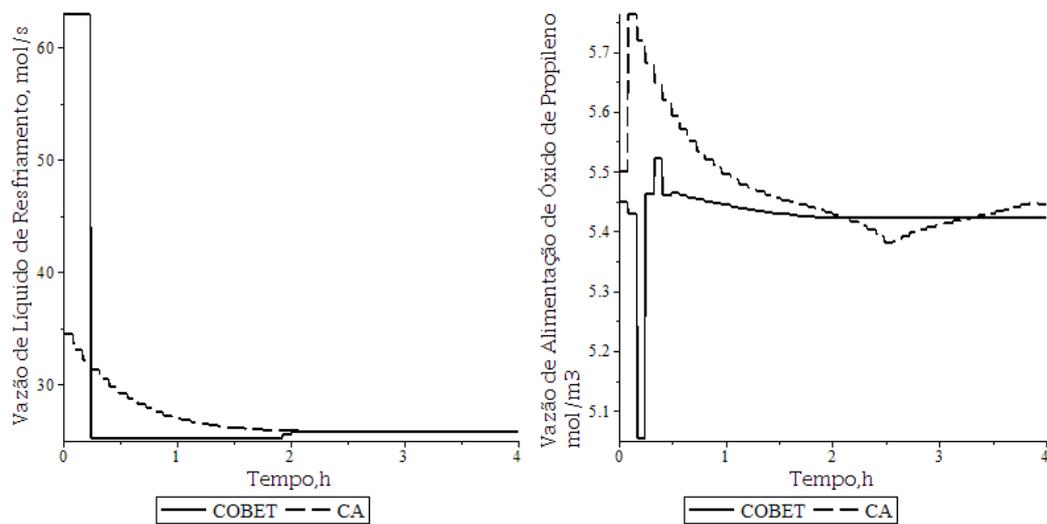
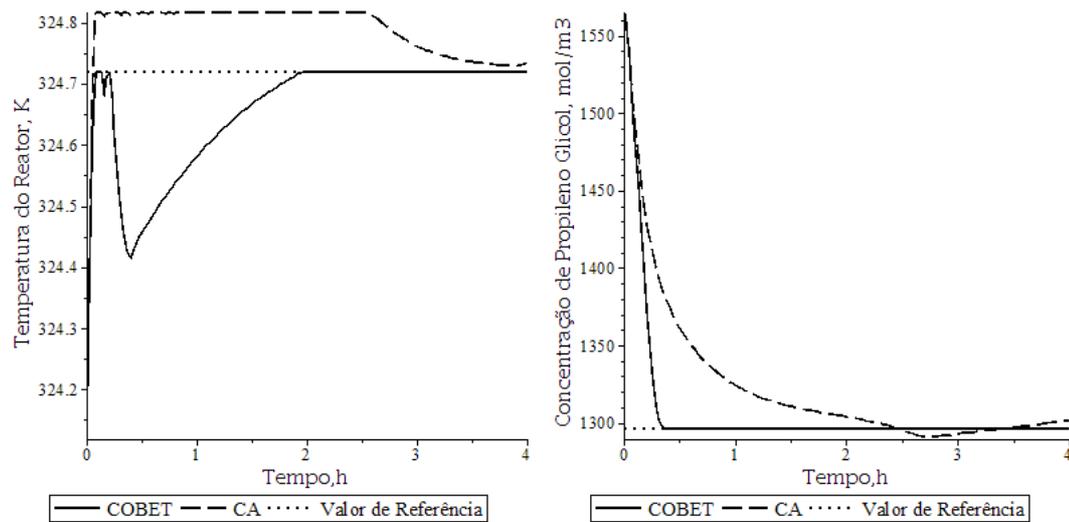
Onde $m_{c,ref}$ e $F_{op,o,ref}$ são os valores de referência da vazão de líquido de resfriamento e da vazão de alimentação de óxido de propileno, α_1 , α_2 , β_1 e β_2 são os parâmetros de ajuste do controlador CA, e U é a região viável definida pelas restrições operacionais.

Os parâmetros de ajuste utilizados na obtenção dos resultados apresentados são mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Parâmetros de ajuste, CSTR

	t, h	COBET		CA			
		μ	σ	α_1	α_2	β_1	β_2
1→2	4	-2,6	5	1	1	100	100
2→1	4	-2,6	5	1	1	100	100

Os perfis obtidos com dois controladores são apresentados nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11, para a transição do PO2 para o PO1, que corresponde à variação negativa da taxa de geração de entropia estacionária.

**Figura 6.9.** Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis manipuladas**Figura 6.10.** Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil das variáveis controladas

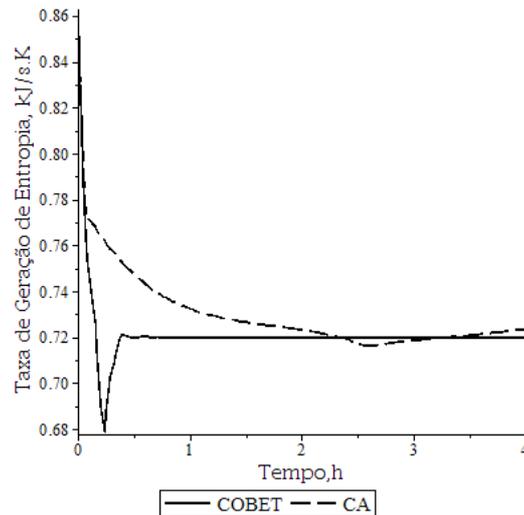


Figura 6.11. Comparação entre os controladores, PO2→PO1: perfil da taxa de geração de entropia

Através das Figuras 6.9, 6.10 e 6.11, nota-se que, para a transição do PO2 para o PO1, o COBET aumenta inicialmente a vazão do líquido de resfriamento até o limite superior, para obter menor taxa de geração de entropia, e então a diminui para atingir o valor de referência da temperatura do reator. O COBET diminui e então mantém a vazão de alimentação de óxido de propileno próxima do menor valor capaz de atender às restrições operacionais, para gerar a menor quantidade de entropia. Já o CA realiza variações iniciais bruscas nas variáveis manipuladas, para atingir menor valor da função objetivo mais rapidamente, e então direciona as variáveis controladas para o *setpoint* com variações menos abruptas ao longo do horizonte de controle.

A Tabela 6.4 apresenta os resultados de tempo computacional, integral dos erros quadráticos e da média da taxa de geração de entropia (\bar{S}_{ger}).

Tabela 6.4. Desempenho do controlador, CSTR

		COBET	CA
$1 \rightarrow 2$	Tempo, s	150	11
	$ISE_{C_{pg}}$	5,2486E6	2,7144E5
	ISE_T	9,9178	4,9509
	$\bar{S}_{ger}, \text{kJ.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,7942	0,8713
$2 \rightarrow 1$	Tempo,s	140	6
	$ISE_{C_{pg}}$	3,4637E5	5,2359E5
	ISE_T	2,1293	1,5020
	$\bar{S}_{ger}, \text{kJ.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,7216	0,7306

A partir da Tabela 6.4, pode-se inferir que o COBET apresentou tempo computacional bastante superior ao do CA, e valores em geral maiores também da integral do erro das variáveis controladas. O controlador COBET, como esperado, apresentou menor taxa média de geração de entropia em todas as análises. Deve-se ressaltar que o perfil da ação do CA pode ser mudado variando-se os parâmetros α_1 , α_2 , β_1 e β_2 .

Capítulo 7

Considerações Finais e Perspectivas

No presente trabalho foi proposta uma abordagem termodinâmica para o controle de processos através da minimização da taxa de geração de entropia, visando o aumento da eficiência dos mesmos. De modo a aplicar o conceito proposto, foi formulado um problema de controle ótimo baseado no critério de eficiência termodinâmica conforme a 2ª Lei, chamado de COBET. A abordagem proposta consiste em realizar a otimização dinâmica de processos maximizando a eficiência termodinâmica e fixando o estado final do processo através de restrições de desigualdade dependentes do tempo. Estas restrições limitam as variáveis de controle a uma faixa operacional que se afunila ao longo do horizonte de controle. Convém ressaltar que, apesar de não haver sido explorado neste trabalho, este critério de eficiência pode ser empregado também na otimização estacionária de processos (PAIM & BOLOGNESE FERNANDES, 2012).

Uma vez que a função objetivo do COBET é constituída pela expressão da taxa de geração de entropia do sistema em função das variáveis de estado, foram desenvolvidas tais expressões para dois equipamentos fundamentais nas indústrias químicas: coluna de destilação e reator CSTR. Tais expressões foram obtidas por meio dos balanços de massa, energia e entropia para sistemas deste tipo. Então foi descrita a proposta do controlador ótimo baseado na eficiência termodinâmica, de acordo com a 1ª e a 2ª Leis da Termodinâmica.

Foi realizada a análise de sensibilidade da taxa de geração de entropia com relação às variáveis manipuladas típicas de colunas de destilação. A partir desta análise, foi possível concluir que a taxa de geração de entropia aumenta proporcionalmente com a razão de refluxo e com a taxa de transferência de calor no refeedor. Então, a metodologia proposta foi aplicada a uma coluna de destilação binária, considerando dois casos: monovariável (SISO) e multivariável (MIMO).

No caso SISO, o controlador proposto (COBET) apresentou ajuste de praticidade razoável, além de tempo computacional e erro quadrático das variáveis de controle aceitáveis. Além disso, foi verificado que o COBET é capaz de rejeitar o efeito de distúrbios medidos, com exceção dos casos em que a variável manipulada se encontra nos limites operacionais, como era de se esperar. No caso MIMO, o COBET baseado na minimização da taxa de geração de entropia (chamado de COBET-2 para evidenciar que a eficiência é baseada na 2ª Lei) também apresentou ajuste prático com poucos parâmetros, além de tempo computacional e erro quadrático das variáveis controladas aceitáveis, quando comparado aos outros controladores.

Além disso, foi proposta uma abordagem aprimorada do COBET-2, chamada R-COBET, pela adição de restrições adicionais àquelas que garantem a transição de estado, de forma que as variáveis de controle fiquem restritas a uma faixa de operação delimitada pelos seus valores inicial e final. O controlador R-COBET obteve uma performance equivalente à do COBET-2 com menor erro quadrático das variáveis de controle e maior lucro na transição. A fim de exemplificar que a metodologia proposta também pode ser aplicada a outras funções objetivo, foi determinada uma função empírica de eficiência baseada na 1ª Lei através do ajuste de uma expressão a dados gerados com o método de Underwood, e utilizou-se essa função no problema de controle ótimo sujeito às mesmas restrições consideradas no controlador R-COBET. Esta análise provou que a metodologia proposta pode ser aplicada a outros problemas de otimização com estados final e inicial definidos.

Através de uma análise de sensibilidade, verificou-se que, para um reator CSTR típico, a taxa de geração aumenta com a temperatura e a concentração de produtos no reator, assim corroborando o princípio de “máxima produção *versus* máxima eficiência” (JOHANNESSEN & KJELSTRUP, 2005). A metodologia proposta foi então aplicada a um reator CSTR, considerando o controlador na forma R-COBET, e obteve-se um desempenho do controlador similar ao do estudo de caso da coluna de destilação.

Como contribuições deste trabalho, podemos mencionar:

- o uso de um critério de eficiência termodinâmica absoluto (independente de um padrão de desempenho) para o controle de processo;
- o desenvolvimento de uma estratégia de controle ótimo capaz de atingir sem erro os *setpoints*, além de ser de fácil ajuste;

- o desenvolvimento de expressões para a taxa de geração de entropia para modelos simplificados de operações unitárias típicas;
- a implementação de controle ótimo de processos de forma que as variáveis controladas são restrições e não diretamente a função objetivo;
- o uso de restrições do tipo afunilante para facilitar a resolução computacional do problema de controle ótimo;
- o uso de parâmetros das restrições para incluir objetivos de controle no problema e que são de ajuste simples e direto;
- o uso da taxa de geração de entropia no controle ótimo de processos para determinar a maneira mais eficiente de se realizar uma transição entre dois pontos operacionais;
- a comparação da aplicação de diferentes tipos de abordagens da eficiência termodinâmica (1ª e 2ª Leis) no controle ótimo de colunas de destilação;
- o desenvolvimento de uma metodologia para o controle ótimo de processos em que a função objetivo é uma variável de caminho.

A partir deste trabalho, pode-se desenvolver uma série de estudos, como a utilização da metodologia proposta no controle ótimo de plantas mais complexas, ou de plantas reais. Também seria conveniente avaliar a performance de diferentes tipos de métodos de otimização dinâmica, além do simultâneo por colocação em elementos finitos, na resolução deste tipo de problema. Além disso, seria interessante estudar a implementação da eficiência termodinâmica como função objetivo em um sistema com *feedback* em um *software* que permita fixar explicitamente o estado final do processo, em vez de se utilizar restrições operacionais para as variáveis de controle que se afunilam com o tempo. Devido à dificuldade de obtenção de algumas propriedades termodinâmicas em determinados tipos de sistemas (por exemplo, sistemas biológicos), poder-se-ia desenvolver uma função de eficiência termodinâmica simplificada.

Referências Bibliográficas

- ABUSOGLU, A.; KANOGLU, M., Exergoeconomic analysis and optimization of combined heat and power production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 13, p. 2295–2308, 2009.
- ÅKESSON, J.; ÅRZÉN, K.E.; GÄFVERT, M.; BERGDAHL, T.; TUMMESCHEIT, H., Modeling and Optimization with Optimica and JModelica.org—Languages and Tools for Solving Large-Scale Dynamic Optimization Problem. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, p. 1737-1749, 2010.
- ALBLAS, L.M.C.F., *Oil-Reservoir Flooding Optimization using the Simultaneous Method*. Dissertação de Mestrado, T.U. Delft, Delft, Holanda, 2010.
- ANDRESEN, B., Current Trends in Finite-Time Thermodynamics. *Angew. Chem. Int.*, 50th Ed., p. 2690-2704, 2011.
- ANTELO, L.T.; OTERO-MURAS, I.; BANGA, J.R.; ALONSO, A.A., A systematic approach to plant-wide control based on thermodynamics. *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, p. 677-691, 2007.
- AZOUMAH, Y.; NEVEU, P.; MAZET, N., Constructal design combined with entropy generation minimization for solid–gas reactors. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 45, p. 716-728, 2006.
- BALDEA, M.; EL-FARRA, N.H.; YDSTIE, B.E., Dynamics and control of chemical process networks: Integrating physics, communication and computation. *Computers & Chemical Engineering*, 2012, Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135412001627>>, Acessado em: 24 jan. 2013.
- BEJAN, A., Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 1191-1218, 1996.
- BEJAN, A., Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization and the generation of flow architecture. *Int. J. Energy Res.*, v. 26, p. 545–565, 2002.
- BETTS, J.T., *Practical methods for optimal control using nonlinear programming*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, 2001.
- BIEGLER, L.T., *Nonlinear programming: concepts, algorithms, and applications to chemical processes*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, 2010.

- BIEGLER, L.T.; GROSSMANN, I.E., Retrospective on Optimization. *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, p. 1169-1192, 2004.
- CARLSSON, J.; SANDBERG, M.; SZEPESSY, A., Symplectic Pontryagin Approximations for Optimal Design. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, v. 43, p. 3-32, 2009.
- CERVANTES, A.; BIEGLER, L.T., Optimization Strategies for Dynamic Systems. *Encyclopedia of Optimization*, Springer, 2nd Ed., p. 2847-2858, 2009.
- DIEHL, M.; BOCK, H.G.; DIEDAM, H.; WIEBER, P.B., Fast direct multiple shooting algorithms for optimal robot control. *Lecture Notes in Control*, p. 65–93, 2006.
- FOGLER, H.S., *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1999.
- GUO, J.; CHENG, L.; XU, M., Optimization design of shell-and-tube heat exchanger by entropy generation minimization and genetic algorithm. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, p. 2954-2960, 2009.
- GUO, Z.Y.; LI, Z.X.; ZHOU, S.Q.; XIONG, D.X., Principle of uniformity of temperature difference field in heat exchanger. *Science in China (Series E)*, v. 39, p. 69-75, 1996.
- GUO, Z.Y., ZHU, H.Y., LIANG, X.G., Entransy – A physical quantity describing heat transfer ability. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 50, p. 2545–56, 2007.
- GUTIÉRREZ, F.; MÉNDEZ, F., Entropy generation minimization for the thermal decomposition of methane gas in hydrogenus in genetic algorithms. *Energy Conversion and Management*, v. 55, p. 1-13, 2012.
- HENRION, R.; LI, P.; MÖLLER, A.; WENDT, M.; WOZNY, G., Optimal control of a continuous distillation process under probabilistic constraints. *Online Optimization of Large Scale Systems*. Springer, Grötschel, M; Krumke, S.; Rambau, J. (Eds), p. 499-517, 2001.
- HOANG, H.; COUENNE, F.; JALLUT, C.; LE GORREC, Y., Lyapunov-based control of non isothermal continuous stirred tank reactors using irreversible thermodynamics. *Journal of Process Control*, v. 22, p. 412-422, 2012.
- JOHANNESSEN, E.; KJELSTRUP, S., Numerical evidence for a “highway in state space” for reactors with minimum entropy production. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 1491–1495, 2005.
- JOHANNESSEN, E.; NUMMEDAL, L.; KJELSTRUP, S., Minimizing the entropy production in heat exchange. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 2649-2654, 2002.
- KIM, D.J., A new thermoeconomic methodology for energy systems. *Energy*, v. 35, p. 410–422, 2010.

- LI, M.; LAI, A.C.K., Thermodynamic optimization of ground heat exchangers with single U-tube by entropy generation minimization method. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 133-139, 2013.
- MANZI, J.; BRITO, R.; BISPO, H., Designing control system with entropic modeling. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 530-537, 2011.
- MANZI, J.; VIANNA, R.; BISPO, H., Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, p. 470-475, 2009.
- MÜLLER, G.H., *Energia Requerida para a Separação como Ferramenta de Otimização Operacional e Controle de Colunas de Destilação*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- MYAT, A.; THU, K.; KIM, Y.D.; CHAKRABORTY, A.; CHUN, W.G.; NG, C.K., A second law analysis and entropy generation minimization of an absorption chiller. *Applied Thermal Engineering*, v. 31, p. 2405-2413, 2011.
- MYAT, A.; THU, K.; KIM, Y.D.; SAHA, B.B.; NG, C.K., Entropy generation minimization: A practical approach for performance evaluation of temperature cascaded co-generation plants. *Energy*, v. 46, p. 493-521, 2012.
- NETO, E. A., *Otimização Dinâmica em Tempo Real: Arquitetura de Software, Diagnóstico e Análise de Inviabilidades*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- NUMMEDAL, L.; KJELSTRUP, S., Equi-partition of forces as a lower bound on the entropy production in heat Exchange. *Int. J. Heat Mass Trans.*, v. 44, p. 2827-2833, 2001.
- PAIM, Á.; BOLOGNESE FERNANDES, P.R., Aplicação de Critério de Eficiência Termodinâmica na Otimização de uma Unidade com Sistema Reativo de Van De Vusse com Reciclo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), XIX, 2012, Búzios, Anais do XIX COBEQ, São Carlos: Cubo Multimídia, 2012. p. 3985- 3994.
- PETLYUK, F.B., *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units*. Cambridge University Press, New York, USA, 2004.
- RUIZ-MERCADO G.J., Sustainability Indicators for Chemical Processes: I. Taxonomy. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.51, p. 2309-2328, 2012.
- SILVA, S.C.; COSTA JR, E.F.; COSTA, A.O.S., Conceitos Fundamentais da Propriedade Termodinâmica Exergia e Exemplos de Aplicação para Análise de Processos Reais. *Enciclopédia Biosfera*, v. 8, p. 2025-2037, 2012.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, M.M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6th Ed., New York, USA, McGraw-Hill, 2001.

- ÜST, Y.; SAHIN, B.; SOGUT, O.S., Performance analysis and optimization of an irreversible dual-cycle based on an ecological coefficient of performance criterion. *Applied Energy*, v. 82, p. 23–39, 2005.
- VINTER, R.B., *Optimal Control*. Boston: Birkhäuser, 2000.
- VAN DER HAM, L.V.; GROSS, J.; VERKOOIJEN, A.; KJELSTRUP, S., Efficient conversion of thermal energy into hydrogen comparing two methods to reduce exergy losses in a sulfuric acid decomposition reactor. *End. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 8500–8507, 2009.
- ZAVALA-LORÍA, J.C.; NARVÁEZ-GARCÍA, A., Batch Distillation: Thermodynamic Efficiency, *Distillation - Advances from Modeling to Applications*, InTech, Dr. Sina Zereski (Ed.), p. 91-106, 2012.
- ZIRILLI, F.; WIRTZ, R.A., A collocation finite element-finite difference solution for developing isothermal flow between two parallel plates. *Comput. Fluids*. v. 11, p. 379–390, 1983.
- WILHELMSSEN, O.; JOHANNESSEN, E.; KJELSTRUP, S., Energy efficient reactor design simplified by second law analysis. *Int. J. HydrogenEnergy*.v.35, p.13219-13231, 2010.

Apêndice

O método de Underwood para a determinação do consumo mínimo de energia em uma coluna binária baseia-se na hipótese de fluxos molares constantes e volatilidade relativa constante (PETLYUK, 2004). Para uma coluna de destilação binária, considerando alimentação líquida ($q = 1$), a vazão mínima de vapor (V_{min}) é dada por:

$$V_{min} = \left(\frac{\alpha_A x_{A,D}}{\alpha_A - \varphi} + \frac{\alpha_B (1 - x_{A,D})}{\alpha_B - \varphi} \right) D \quad (\text{A.1})$$

Onde φ é a raiz de Underwood. Já que o componente de referência da volatilidade relativa é o componente mais pesado, $\alpha_B = 1$ e a raiz de Underwood pode ser facilmente determinada através da seguinte equação:

$$(1 - q) = \left(\frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \varphi} + \frac{\alpha_B (1 - z_A)}{\alpha_B - \varphi} \right) \quad (\text{A.2})$$

Onde z_A é a fração molar de A na corrente de alimentação. Como a vazão de vapor foi considerada constante através da coluna, ao se estipular as frações do destilado e do produto de fundo e a vazão do destilado, pode-se obter a vazão mínima de vapor através da Eq. A1 e determinar a energia mínima para a separação (Q_{min}) através da seguinte relação:

$$\dot{Q}_{min} = V_{min} \sum_j x_{j,B} \Delta H_{vap,j} \quad (\text{A.3})$$

A eficiência (1ª Lei) é então determinada pela seguinte equação.

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{min}}{\dot{Q}_{real}} \times 100\% \quad (\text{A.4})$$

Onde \dot{Q}_{real} é a carga térmica real do refeedor empregada.

A fim de obter uma equação empírica de η que fosse explícita nas variáveis de controle, as equações do modelo foram resolvidas estipulando-se valores para as variáveis

manipuladas correspondendo a 25 pontos de operação. Foram empregados valores de \dot{Q}_{real} entre 5 e 50 $\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$, valores da razão de refluxo entre 1 e 5. Assim, os resultados das frações do destilado e de fundo e a vazão do destilado foram obtidas e utilizadas para o cálculo da eficiência de acordo com a 1ª Lei em cada ponto operacional. O ajuste de diferentes expressões foi testado com os dados gerados, de modo a encontrar um coeficiente de correlação igual ou maior a 0.82. A função de eficiência baseada na 1ª Lei da Termodinâmica (η) obtida é dada pela seguinte expressão:

$$\eta = -48.71x_{32}^2 - 471.18x_1^2 + 293.47x_1 + 98.18x_{32} \quad (\text{A.5})$$

Por fim, os dados e os valores preditos foram plotados e estão apresentados na Figura A.1.

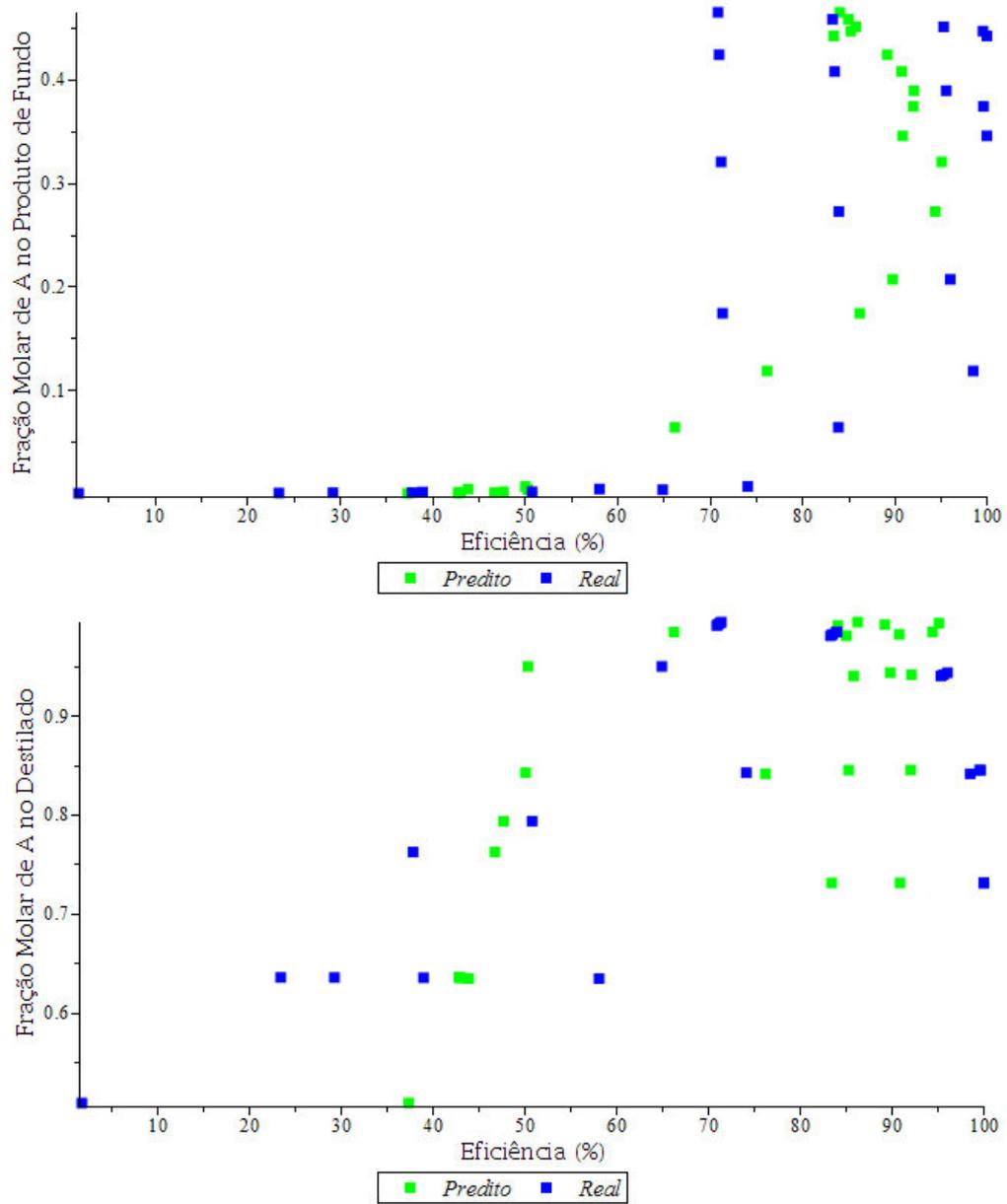


Figura A.1. Predito versus real

A sensibilidade da função de eficiência (1^a Lei) às variáveis de controle pode ser observada na Figura A.2.

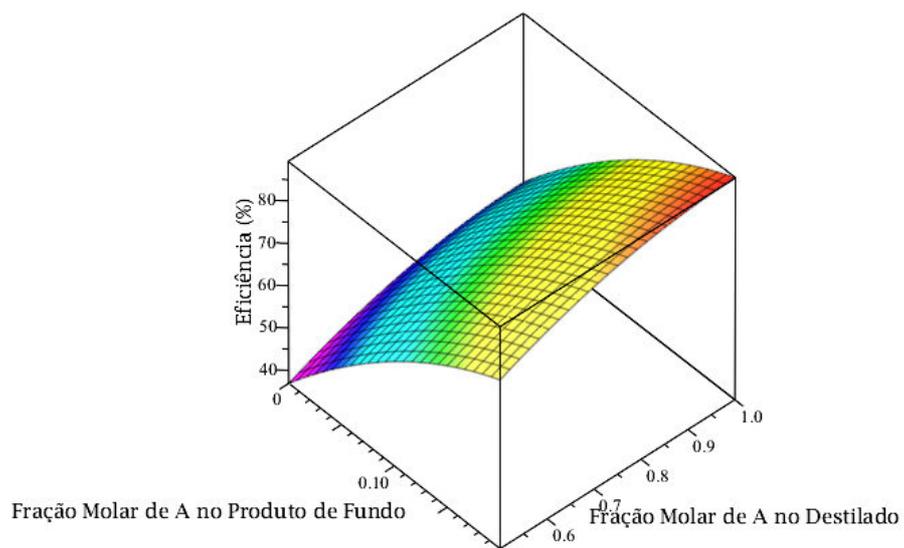


Figura A.2. Função de Eficiência

A partir da Figura A.2, pode-se observar que a eficiência calculada por este método aumenta com o aumento das frações de A no destilado e no produto de fundo.