

Proceedings of PSE-BR 2024
III Brazilian Congress on Process Systems
Engineering



PSE

BR
2024

PROCESS
SYSTEMS
ENGINEERING

July 29-31, 2024
USP - São Paulo, SP, Brazil

Edited by:

Galo Antonio Carrillo Le Roux

Moisés Teles dos Santos

2024



Proceedings of PSE-BR 2024

III Brazilian Congress on Process Systems Engineering

Edited by:

Galo Antonio Carrillo Le Roux

Moisés Teles dos Santos

São Paulo
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Brazilian Congress on Process Systems Engineering
(3. : 29-31 jul. 2024 : São Paulo, SP)
Proceedings of PSE-BR 2024 III Brazilian Congress
on Process Systems Engineering [livro eletrônico] /
edited by Galo Antonio Carrillo Le Roux, Moisés Teles
dos Santos. -- São Paulo : Ed. dos Autores, 2024.

PDF

Vários colaboradores.

Bibliografia.

ISBN 978-65-01-16146-4

1. Engenharia 2. Engenharia - Congressos
3. Indústria 4. Pesquisas I. Roux, Galo Antonio
Carrillo Le. II. Santos, Moisés Teles dos.
III. Título.

24-228666

CDD-620

Índices para catálogo sistemático:

1. Engenharia : Congressos 620

Eliane de Freitas Leite - Bibliotecária - CRB 8/8415

Presentation

With the theme of “**Next Generation Models and Tools for Sustainable Industrial Processes**”, the III PSE-BR aimed to bring together professionals from the industry and from research institutions, from Brazil and abroad, to promote a fruitful debate about the advancements of the area in Brazil. During the event, there were four plenaries and four keynotes, besides around thirty oral presentations and one hundred posters, on the topics of Modeling, Simulation, Optimization, Integration, Control, Instrumentation, Data Processing, Production Planning and Scheduling, Fault Detection and Diagnosis, and Product Design. The PSE-BR 2024 is the third event of this series and it took place in the city of São Paulo at Escola Politécnica da USP, from July 29th to July 31st of 2024.

Thematic Areas

- Modeling, Simulation and Optimization
- Process Synthesis and Design
- Process Integration and Intensification
- Process Control and Instrumentation
- Data Processing and Machine Learning
- Production Planning and Scheduling
- Molecular Modeling and Product Design
- Fault Detection and Diagnosis

Website

<https://sites.usp.br/psebr24/>

Realization, Sponsors & Support

Realization



ABEQ Associação Brasileira
de Engenharia Química



Gold Sponsor



Silver Sponsors



Partners



Committees

Organizing Committee

Galo Antonio Carrillo Le Roux (USP)
Jorge Andrey Wilhelms Gut (USP)
Luís Fernando Novazzi (FEI)
Martina Costa Reis (USP)
Moisés Teles dos Santos (USP)
Reinaldo Giudici (USP)
Rita Maria de Brito Alves (USP)
Song Won Park (USP)

Support

Carlos Calvo Sanz (USP)
Eduardo dos Santos Funcia (USP)
Egydio Terziotti Neto (USP)
Leonardo Antonio Cáceres Avilez (USP)
Marília Gabriela Lopes Cavenaghi (USP)
Patience Bello Shamaki (USP)
Pedro Henrique Callil-Soares (USP)
Priscila Marques da Paz (USP)
Valdeir Araújo de Abreu (USP)

Scientific Committee

Antônio Carlos Zanin (Acelen)
Argimiro Resende Secchi (COPPE/UFRJ)
Bruno Faccini Santoro (OP2B)
Caliane B. Borba Costa (UEM)
Douglas Castilho Mariani (Soteica)
Fábio dos Santos Liporace (CENPES/PETROBRAS)
Felipe Fernando Furlan (UFSCar)
Gustavo Matheus de Almeida (UFMG)
Heleno Bispo da Silva Junior (UFCEG)
Marcelo Farenzena (UFRGS)
Marcelo Kaminski Lenzi (UFPR)
Márcio A. Fernandes Martins (UFBA)
Moisés Teles dos Santos (USP)
Sávio S.V. Vianna (UNICAMP)
Sérgio M. da Silva Neiro (UFU)

Contents

I Plenaries	1
Multi-level Optimization Strategies for Large-Scale Nonlinear Process Systems	3
Enterprise-wide optimization of industrial gas value chains in the face of disruptions . . .	5
A Process Systems Framework for Design, Optimization and Control of Modular Energy Systems	6
Using advanced optimisation for sustainable future energy systems – from data-informed predictive control for bioenergy, to energy systems optimisation with stakeholder engagement	7
II Keynotes	9
Fouling ^{TR} – An 18y review of Petrobras’ real time preheat train efficiency monitoring and cleaning	11
Practical applications of large-scale optimization models for planning: challenges and opportunities	12
Aplicação de ferramentas de Engenharia de Sistemas em Processos para melhor uso de energia e minoração de impactos ambientais em processos industriais	13
Avanços em Engenharia de Processos através de Tecnologias de Transformação Digital .	14
III Oral Presentations	15
Digital twin for pre-salt FPSO developed in EMSO and Python	17
Reconciliação de Dados Robusta via Otimização de Menor Valor Ordenado: Um Estudo de Caso	18
Desenvolvimento de simulador imersivo com interações	23
Aplicação de modelos substitutos na otimização de processos químicos simulados . . .	28
Fault detection and monitoring for rotary machines: A case study of an offshore platform	33
Desenvolvimento de arquitetura de software para modelagem de bioprocessos	34
Simulação e Controle de um Sistema de Separação Submarino Gás-Líquido Mix-Demix .	40

From Theory towards Practice: A lab rig experimental study of Health-Aware Control for Subsea Oil Operations	46
An open-source platform for experimental fault tolerant control applications	47
Controladores preditivos de modelos robustos Inteligentes com estratégia hot-bypass em um processo de destilação com oscilação de pressão	48
A stable NMPC strategy for Electrical Submersible Pumps-lifted oil wells	49
Integração ciberfísica e semântica da informação para controle de processos industriais	50
Projeto ótimo de um parque de produção de hidrogênio verde usando energia eólica e solar	57
Modelagem e Simulação Rigorosa de um Planta de Captura de Carbono	58
Topologia ótima de sistemas de produção e distribuição de propano renovável a partir de glicerina	59
Alocação Ótima de Carga em um Complexo de Tratamento de Gás utilizando Programação Linear Sequencial	60
Análise ambiental reversa: estudo de caso da produção de xilooligosacarídeos de bagaço	61
Modelagem e controle para a um eletrolisador PEM - estudo de caso por simulação . . .	62
Melhorias em metamodelo para medição virtual via restrição nos dados de treinamento	63
Process simulation for natural gas processing plants in open market: data-driven modeling via machine learning	69
Machine Learning and Macroscopic Simulation in the Analysis of Chemical Processes . .	70
Advancing Autoencoder-Based Soft-Sensors for Evapotranspiration Prediction in Agricultural Settings: Integrating Gain Matrix and Relative Gain Array - A Case Study in Southern Brazil	71
Deteção e diagnóstico de falhas em plataformas de exploração de petróleo com Inteligência Artificial	78
Back-allocation of natural gas processing products under open market arrangement: volume, energy and composition approaches	84
Simulação do Processo de Produção do E-metanol a partir de CO ₂ Biogênico e Hidrogênio Verde	85
Síntese e desenvolvimento de um simulador com realidade virtual para produção de biogás	86
Ferramenta de integração do Software Simulação de Processos Aspen Hysys e do Software de Análise de Ciclo de Vida OpenLCA	92
Estudo de caso da otimização de um reator tubular para a produção de solketal	93

IV Poster Presentations

99

Advanced control proposal of a reactive distillation column at pilot-plant scale to produce butyl lactate	101
Estimation of pressure-driven flow rate in parallel heat exchangers with fouling	102
Using Meta-Modelling to Navigate Dynamic System Challenges in Steady-State Simulations	108
Nova abordagem para simulação de evaporador de efeito múltiplo em simulador de processos	109
Otimização em tempo real híbrida por modelo Hammerstein aplicada a um sistema de <i>gas-lift</i>	114
Produção de hidrogênio a partir da eletrólise microbiana da vinhaça de cana-de-açúcar	115
Simulação da Produção Integrada de Biodiesel e de Hidrogênio Pela Reforma do Glicerol	121
Improved pilot scale design of the extraction process of <i>B. graveolens</i> essential oils	127
Simulação computacional da operação de síntese de butanoato de etila catalisada por lipase imobilizada	128
Síntese e análise técnico-econômica da produção de base biolubrificante em biorrefinarias	134
Análise dos Métodos de Otimização para Monitoramento Utilizando Reconciliação de Dados	140
Aplicações de redes neurais no Controle de Processos: Uma Perspectiva de substituição do modelo e do controlador	146
Friction factor in heat exchangers with fouling: performance comparison of different equations	152
Optimal trade-off between filling time and entropy production in hydrogen refueling stations	159
Analyzing the performance of state estimators coupled NMPC strategies in oil wells with ESP installations	165
Design of the production process of an organic coagulant for water clarification from mulchage extracted from <i>Opuntia Ficus Indica</i> cladodes	166
Análises Pinch e exergética combinadas em planta de evaporação de licor negro Kraft	167
Modelagem das etapas de liquefação, sacarificação e fermentação da produção do etanol de milho	168
Análise termodinâmica de reações para a conversão de dióxido de carbono em olefinas	169
Desenvolvimento de estratégia de alimentação otimizada para redução do tempo de fermentação em batelada alimentada	170
Multiscale two-dimensional multiparticle reactor model for non-catalytic gas-solid reactions	176

Produção de hidrocarbonetos sintéticos a base de biometano com co-geração de energia elétrica	177
Reducing gas compression shutdown on offshore platforms through fuzzy controller . . .	178
Hidrogenação De CO ₂ De Aterro Para Produção De Biometanol	179
Assessment of forward and forward-backward Bayesian filters for a Van de Vusse reactor	180
Estimation of oil well streams composition through improved black oil analysis techniques	181
Análise de um modelo matemático para Alto-forno de uma siderurgia	182
Simulação do processo de implosão de um tanque de armazenamento	188
Estimation of pressure and temperature at the Bottom of an Oil Well	194
Modelagem e Simulação da Etapa de Remoção de Enxofre do Reator HDT em Python . .	195
Feasibility set evaluation of multiple NMPC formulations	196
Interpretable machine learning to predict the biomass pyrolysis yields	202
A Deep Reinforcement Learning Tracking Control Approach by Leveraging Control Demonstrations Using Imitation Learning	203
Numerical Simulation and Image Analysis of a Molten Metal Atomization focused on the Additive Manufacturing Route	204
Safe Reinforcement Learning with Lyapunov Critic Training for Process Control	205
A Framework for Process Flowsheet Operability Analysis	206
Technical assessment of methanol production from different types of biomasses	207
Modelagem e Simulação da Pressão em Vasos de uma Unidade PSA para Purificação de Hidrogênio	208
Estimativa de parâmetros em modelo LDF de adsorção de CO ₂ em carbono ativado. . .	214
Aplicação do método de colocação ortogonal na otimização dinâmica de reatores em batelada	219
Redes Neurais Siamesas para Detecção de Falhas no Processo de Polimerização de Estireno	226
Simulação transiente da composição do gás natural em sistemas de compressão de gasodutos.	227
Técnicas de Machine Learning para Avaliação das Condições Reacionais da Produção do E-Metanol	228
A Multi-Scale Computational Model for Analyzing CO ₂ Adsorption: material screening and operation	229
Global optimization of the retrofit of heat exchanger networks with detailed equipment design	230

Synthesis of Boiler Feedwater Treatment System using Reverse Osmosis Membranes . . .	231
Desenvolvendo o pensamento PSE na graduação através de uma trilha de disciplinas inte- gradoras	237
Avaliação de modelos de machine learning na previsão da extensão de áreas de risco em vazamento de gases	243
Detecção de falhas em processos químicos contínuos usando deep reinforcement learning	249
Effluent Quality Prediction Using Machine Learning Techniques	250
Sistema Integrado de Detecção de Falhas no Uso de EPIs através de Inteligência Artificial	251
Aplicação de Algoritmos de Machine Learning para Otimização de Processos de Captura de CO ₂	252
Aprendizado de Máquina na Produção de Hidrogênio por Gaseificação de Biomassa . . .	253
Modelagem, simulação e emissões de CO ₂ da produção de xilooligosacarídeos de bagaço de cana	259
Modelagem e simulação da produção de hidrogênio por rotas alternativas – Biogás . . .	264
Integração Matlab – Simulador de Processos para Otimização de Sistema de Reatores .	265
Predição de características pirolíticas de biomassa via espectroscopia no infravermelho próximo	271
Operability analysis of nonlinear systems with actuator faults	276
Ammonia Decomposition for Hydrogen Production: Reactor design	277
Economic and sustainability evaluation of green CO ₂ -assisted propane dehydrogenation design	278
A Model to Study Mercury Transformation During the Coal Combustion in a Fluidized Bed	285
A Deep Learning Approach for Fault Detection	291
Otimização dos Parâmetros de Síntese de Carbon Dots Baseada em Aprendizagem de Máquina	297
Simulação de um Evaporador de Suco de Laranja em um Simulador de Processos do tipo Estacionário e Gratuito	298
Simulação de uma célula a combustível de oxido sólido usando ASPEN PLUS	304
Modelagem e Otimização de Processos numa Tinturaria Têxtil	310
Sensor Network Design: A Brief Integrative Review	311
Análise de operabilidade de reator CSTR	317
Modelagem de uma célula de membrana do processo cloro álcali utilizando Aspen Plus™	323
Simulation and optimization of CCRO systems and associated water networks	329

Sensor virtual de NOx para motores a hidrogênio	330
A hybrid finite difference scheme for convection-diffusion problems in chemical engineering	335
Classificação de falhas em máquinas rotativas com Kernel Fisher Discriminant Analysis	336
Uso da metodologia MPC na Produção de Hidrogênio Verde e Azul: Modelagem Simulação e Análise com AVEVA Process Simulation.	342
<i>Soft sensor</i> empregando rede neural recorrente <i>LSTM</i> para estimação da gramatura numa máquina de papel	343
Estimação de parâmetros da hidroxidação de ácidos graxos para famílias de reações	349
Global Optimization of Mixed-Integer Nonlinear Optimization Problems using Set Trimming and Enumeration	355
Avaliação de modelos preditivos para estimação da umidade utilizando dados industriais para o processo de desidratação de gás natural	356
Desenvolvimento de Estratégias de Tratamento para Remoção de Arsênio em Águas Resi- duais	363
Biblioteca em Python para estimação de vazão em válvulas choke	364
Modelagem e otimização da biossíntese de butanoato de etila em diferentes configurações de reatores	370
Machine Learning aplicado a processo de secagem de catalisador de craqueamento catalí- tico	376
AI-based root cause analysis for hydrocyclone water treatment in an offshore oil and gas platform	377
Avaliação do Óleo Essencial de Orégano como Agente Antioxidante em Biodiesel	378
Otimização de Projetos em Campos de Petróleo <i>Offshore</i>	380
Sensor virtual de <i>freeness</i> de celulose	381
Simulação da gaseificação de palha de soja por abordagem não-estequiométrica de equilí- brio	387
Modelagem Rigorosa da Relação TH Aplicada à Síntese de RTC usando meta-heurísticas	393
Técnicas de aprendizado de máquina aplicadas ao projeto de formulações em um caso industrial	398
Uso do K-Means para detecção de falhas em sistemas de elevação de petróleo	399
Problemas matemáticos em MILP de dois níveis aplicado a biologia de sistemas.	404
On the impact of process variables in biodiesel fuel quality in a dual-reactor biodiesel pro- duction process	405
Diagnóstico de falhas em caldeira de recuperação Kraft	412

Análise Econômica de Biorrefinarias: ontologia para estimativa de custos e análise de riscos	418
Multi-physics modeling of the thermal processing of a liquid food in a coiled tube under laminar flow	419
Introduction to cold atmospheric air plasma modeling for food and agriculture	425
Aplicação de Otimização Distribuída Utilizando o Algoritmo Modificado de Relaxação La- grangiana	431

Part I

Plenaries

Multi-level Optimization Strategies for Large-Scale Nonlinear Process Systems

Speaker: Lorenz T. Biegler

Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University

Abstract

With growing needs to develop and improve climate-friendly processes, optimization strategies are essential at all levels of decision-making in chemical and energy processes, including process development, process synthesis and design, as well as process operations, control, scheduling, and planning. Challenges include the formulation of well-posed and well-conditioned process models, and development and application of efficient, reliable optimization algorithms. Here we describe a synthesis of optimization concepts and algorithms that enable large-scale nonlinear programming, nonintrusive decomposition strategies and the inclusion of a wide class of surrogate models. All of these are crucial to address challenging nonconvex, multi-scale problems in Computer Aided Process Engineering (CAPE). These elements are demonstrated through dynamic optimization strategies for novel energy generation, demand-based optimization for specialty chemicals, and optimization with integrated heterogeneous models for carbon capture processes.

Today's energy and chemical processes are challenged by highly competitive market forces with tight regulatory and operating constraints, and compounded by external pressures to accommodate and integrate alternate energy sources. Addressing these challenges requires the design of next generation chemical and energy processes with greater environmental sustainability, higher performance, reduced cost, tolerance to uncertainty and dynamic interactions. In particular, technological advances such as process intensification, electrification, and alternative separation techniques are driving the need for rapid yet rigorous design strategies that must extend beyond the current state of art. Moreover, they must incorporate complex decision-making strategies based on rigorous large-scale optimization tools to ensure adequate understanding of nonintuitive interactions of potential new technologies and novel operating paradigms.

Rigorous equation-oriented (EO) optimization strategies have found widespread use in chemical engineering applications, especially in the engineering of process systems. Problems in this domain have complex economic and performance interactions, which make identification of the optimal solution unlikely through intuitive reasoning alone. System economics often indicate that finding the optimum solution translates into large savings, as well as large economic penalties for suboptimal solutions. Therefore, optimization has become a major technology that is essential for new developments to remain competitive. Moreover, the increasing complexity of process modeling, as well as the need for flexible, robust operation, make the application of advanced optimization tools imperative. As a result, large-scale optimization algorithms and modeling strategies are key enablers for successful development of both steady-state and dynamic systems.

This presentation covers an overview of optimization strategies for nonconvex process models with continuous decision variables. As these models are highly nonlinear and of arbitrarily large size, we focus on nonlinear programming (NLP) approaches that guarantee convergence to (at least local) optima under mild assumptions. Two key concepts for these approaches are:

- The model equations are represented as a set of nonlinear functions with bounded first and second derivatives, which can be evaluated exactly (e.g., with automatic differentiation tools).
- The nonlinear programming (NLP) algorithms are a variant of Newton's method applied to Karush-Kuhn-Tucker (KKT) conditions of the optimization problem.

These optimization approaches eschew combinatorial search for the optimum and instead solve an extended set of nonlinear equations and inequalities at a nearly quadratic convergence rate. Based on this property, it has been widely observed that the number of Newton iterations depends on problem nonlinearity and initialization, but it is usually independent of problem size. As a result, the complexity of the optimization strategy is no longer NP-hard, but usually polynomial, and directly related to the effort of calculating the Newton step. Thus, the computational effort to solve large NLPs is expected to remain relatively modest, in contrast to derivative free methods. Moreover, with application of decomposition strategies that are tailored to problem structure, a reasonable goal is to achieve a *linear complexity* as

the optimization problem grows to be arbitrarily large. In many cases, this complexity can be further reduced through parallel decomposition methods.

The talk first presents further background for Newton-based optimization approaches, their pros and cons and recent developments to improve their performance. In addition, a *Nested Schur Complement Decomposition* (NSD) extends this approach to deal with multi-level NLPs. Moreover, NLP models often incorporate large-scale, complex embedded modeling objects, with specialized solution strategies that have limited sensitivity information. These rigorous “truth” models are often replaced by less accurate surrogate models (including ones developed with AI/ML techniques) which may compromise the optimum solution. To address this challenge a *Trust Region Filter* approach is presented, which allows any surrogate model to be substituted for the trust model in the NLP, and still leads to convergence to the truth model optimum. Detailed case studies are included in these sections to demonstrate the effectiveness of these advanced optimization strategies.

Enterprise-wide optimization of industrial gas value chains in the face of disruptions

Speaker: Jose M. Pinto

Sr. Director, Digital Americas, Linde plc

Abstract

This presentation addresses the development and implementation of enterprise-wide optimization technologies for the design and management of industrial gas value chains. By first focusing on the atmospheric gases value chain, it explores contributions to strategic network design, including plant reliability, to operational problems such as energy management, multi-site scheduling and planning, inventory optimization, and vehicle routing. Solutions that integrate business activities, such as production and distribution, are also discussed.

In addition, with the urgent need for decarbonization, there has been a strong push for clean technologies, especially in the hydrogen business. In this presentation, we review the existing literature on energy-aware optimization for the industrial gas industry, focusing on decision-making at the enterprise level in atmospheric gases and hydrogen supply chains. Case studies drawn from previous industry-university research collaborations are presented to highlight the potential benefits of demand response. Moreover, we provide a perspective on opportunities and challenges in clean energy for this industry, emphasizing the need to transition to more sustainable and agile industrial gas supply chains.

We will also address challenges imposed by disruptions in the industrial gas supply chains. The emergence of global pandemics and increasing geopolitical instability in the short term – and the advent of the hydrogen and clean energy economy in the longer term – uncovered the need for resilient industrial gas supply chains to address complex dynamics triggered by regional and global disruptions. We discuss the development and implementation of advanced decision-support technologies to increase resiliency multiple gas supply chains, namely oxygen, helium and hydrogen, that address ongoing conditions.

More details on

Barbosa-Póvoa, Pinto (2023). Resilient supply chains – robustness and dynamics in the context of industrial gas supply chains. **Computers & Chemical Engineering**, 179, 108435. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108435>

Zhang, M. Pinto (2022). Energy-aware enterprise-wide optimization and clean energy in the industrial gas industry. **Computers & Chemical Engineering**, 165, 107927. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107927>

A Process Systems Framework for Design, Optimization and Control of Modular Energy Systems

Speaker: Fernando V. Lima

Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University

Abstract

This presentation will focus on the development of a process systems framework to enable the design and operations of modular energy systems. Specifically, a novel operability-based approach for process design and intensification of nonlinear energy processes will be introduced, toward facilitating the realization of the concept of modular manufacturing. The developed operability methods are based on nonlinear optimization and computational geometry concepts and explore the nonlinear process mapping relationships between key input/design and output variables. To address the dimensionality challenge that may arise due to process complexity, the incorporation of bilevel and parallel programming approaches as well as machine learning-based methods into the classical process operability concepts will be discussed. For the operation of modular systems under uncertainties, the interface between the design and control tasks is analyzed. In particular, a dynamic operability mapping is developed to find a feasible region for advanced control applications. To perform the operability mapping computations, a Python-based open-source software package is introduced. This package opens an avenue for collaborations between process systems engineering researchers and others in communities that would benefit from direct/inverse mapping calculations, such as in computational catalysis and materials science. The implementation of the framework to address natural gas utilization examples will be presented, including a catalytic membrane reactor system for the direct methane aromatization conversion to hydrogen and benzene and a natural gas combined cycle plant for power generation.

Using advanced optimisation for sustainable future energy systems – from data-informed predictive control for bioenergy, to energy systems optimisation with stakeholder engagement

Speaker: Michael Short

Department of Chemical & Process Engineering, University of Surrey

Abstract

Deterministic mathematical optimisation techniques are now commonplace in many commercial software tools. However, challenges still remain, particularly for nonlinear complex systems that have poorly understood physics, or for decision-making problems involving many actors and sometimes conflicting objectives. In this talk, we will discuss advancing systematic modelling techniques for process systems engineering for renewable future energy systems through several case studies, each demonstrating a computational technique and specific application. In the first case study, results of the EPSRC AI for Net-Zero project on using AI to increase flexibility of biogas will be presented, showing the challenges and implementation strategies for hierarchical control including physics-informed data-driven modelling for control of the complex anaerobic digestion process, integrated with wider on-site decision-making. New methods for using mixed-integer nonlinear programming for feedstock blending are presented that consider detailed reactor performance as surrogates are discussed. In the second case study, we demonstrate advances on problems including policymaking and system design for decarbonisation of community heating and electricity with optimal power flow and regional decarbonised energy planning models with emissions trading, where direct user and policymaker engagement is considered. Finally, we present the optimisation model for technoeconomic performance of a new process for conversion of CO₂ captured directly from air to methane using dual function materials, and how process systems engineering techniques can be used to guide experimentation for advancing early-scale technologies' technology readiness level through systematic modelling and comparison with current technology.

More details on

Mel, Bierkens, Liu, Leach, Chitnis, Liu, Short (2023). A decision-support framework for residential heating decarbonisation policymaking. *Energy*, 268, 126651. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126651>

Hameed, Nair, Tan, Foo, Short (2023). A novel mathematical model to incorporate carbon trading and other emission reduction techniques within energy planning models. *Sustainable Production and Consumption*, 40, 571-589. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.022>

Mel, Klymenko, Short (2024). Discrete optimal designs for distributed energy systems with nonconvex multiphase optimal power flow. *Applied Energy B*, 353, 122136. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122136>

Liu, Bierkens, Mel, Leach, Short, Chitnis, Zheng, Liu (2024). Tackling fuel poverty and decarbonisation in a distributed heating system through a three-layer whole system approach. *Applied Energy*, 362, 122986. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.122986>

Part II

Keynotes

Fouling^{TR} – An 18y review of Petrobras' real time preheat train efficiency monitoring and cleaning

Authors: Bruna Carla Gonçalves de Assis; Lívia Pereira Lemos Costa; Antonioni Barros Campos; Sérgio Gregório de Oliveira; Fábio dos Santos Liporace

Speaker: Fábio dos Santos Liporace

Petrobras R&D Center (CENPES/PDIPL/REF/GOE)

Abstract

For 18 years, Petrobras has been evaluating the performance of its distillation preheat trains (PHT) using its inhouse tool Fouling^{TR}, which uses real time operational data (flow and temperature) and runs, on a real time basis, a rigorous digital twin of the PHT and its heat exchangers (HX). Among other KPIs, Fouling^{TR} gives the global efficiency for the PHT over time and, for each HX, its efficiency and the operational and the clean global heat transfer coefficient, as well as the fouling factor (Rf). That information can be used to monitor the performance of the PHT and its HX and allows the refinery to take actions to keep its performance high, such as remove a heat exchanger for cleaning. This monitoring is done by running a series of preheat train simulations and calculating how much more energy the PHT would recover if a specific HX is removed for cleaning and returns to operation. The system was implemented on more than 20 distillation units and has evolved to incorporate Rf dynamic modeling equations and its use to better estimate which equipment should be cleaned.

This paper will present this evolution, including its use on Upstream platforms, case studies of the use of Fouling^{TR} by the refineries and how the use of Rf dynamic model improved the results for which HX should be chosen to be cleaned.

Keywords

fouling, digital twin, monitoring, optimization

Reference

F. S. Liporace and S. G. de Oliveira: Real Time Fouling Diagnosis and Heat Exchanger Performance, Heat Transfer Engineering (28, no 3), 193–201, 2007

Practical applications of large-scale optimization models for planning: challenges and opportunities

Speaker: Bruno Faccini Santoro

Op2B (Optimization to Business)

Abstract

The field of mathematical programming was founded by George Dantzig in the 1940s, motivated by the war effort and the desire to achieve the maximum possible efficiency with available resources. The translation of these problems to the context of Process System Engineering has been done since the works of Roger Sargent in the 1960s. Yet, although this knowledge has been publicly available for more than half a century, its use in industry is not as widespread as one could imagine. Among all possible optimization applications, this talk focuses on supply chain planning, where companies usually generate a monthly plan for the next 12/18 months, detailing the expected purchases, sales, distribution routes and storage levels.

It is clear that there is a financial incentive to apply optimization techniques to the upper levels of the automation pyramid: given the sheer volume of intensive capital operations such as chemical and petrochemical industries, small percentage gains correspond to very significant increases in contribution margin. Therefore, one must look for obstacles that justify the current scenario. A first obvious factor hindering early applications was computational power. This bottleneck has been mostly solved through decades of development both in terms of hardware and software, resulting for instance in commercial solvers such as CPLEX and Gurobi that can easily handle linear and mixed-linear programming instances with millions of variables.

A second possible obstacle is the technical difficulty of developing, implementing and maintaining optimization models at an enterprise level. In the same way as third-party process simulation and advanced control software is used by other companies, it is natural to expect the same trend with solutions for planning and scheduling. For instance, SAP provides solutions such as Advanced Planning and Optimization (APO), Llamasoft offers Supply Chain Guru, AIMMS supports Supply Chain Navigator, amongst other no-code commercial solutions for supply chain planning. On the other hand, Microsoft has developed a product called Supply Chain Center, but decided to shut it down less than a year after its launch, in 2023. Therefore, although there are several products trying to offer an adequate user experience for supply chain planning, the failure of a giant like Microsoft highlights that such a task is far from trivial.

This talk covers the business case of Op2B, a spin-off company from the Department of Chemical Engineering of the University of São Paulo. After some years of initial funding including the support of the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), we have been able to develop and market our advisory system to decision making at the planning level of supply chains, called Value Chain Management (VCM). It has been used in commercial settings for more than 15 years, in industries such as sugar/alcohol, food, chemical and petrochemical, fertilizers and others.

One of the key aspects that enabled this success is the continuous support of optimization experts in customizing the models to each client's needs. Although the final customer benefits from a no-code platform, our experience shows that it has not been possible to develop a complete abstract model which handles all edge cases without expert customization. Another challenge has been how to interact with companies' databases, given their different levels of maturity, details and accuracy. Quite surprisingly, we have seen that it is possible for a decision support system to help companies promote a culture of better data management, instead of treating the information structuring as a pre-requisite for the implementation of said system. Given the intricacies of Brazilian tax law, another decisive factor has been the ability of faithfully representing trade-offs associated with tax incentives and varying aliquots depending on the manufactured goods and their states of provenance and destination.

Finally, we conclude with a tentative description of future trends in the field: how will be supply chain planning impacted by advances in Artificial Intelligence (AI)? Will it be possible to use machine learning to automatically deliver optimization models tailored for different applications? If quantum computers become commercially available, will they inevitably allow Enterprise-wide Optimization?

Aplicação de ferramentas de Engenharia de Sistemas em Processos para melhor uso de energia e minoração de impactos ambientais em processos industriais

Palestrante: Caliane Bastos Borba Costa

Universidade Estadual de Maringá

Resumo

A Engenharia de Sistemas em Processos (ESP) apresenta ferramentas para a modelagem, síntese, simulação, otimização e controle de processos. As interações existentes entre os subcomponentes de um sistema tornam imprescindível a utilização de ferramentas na busca por processos mais econômicos, energeticamente eficientes e ambientalmente sustentáveis. Nesta apresentação os avanços que têm sido alcançados em redes de integração energética (redes de trocadores de calor e redes de troca de calor e trabalho), em processos com intenso uso de energia (como liquefação de gás natural) e em sistemas de processos intensificados (reação e separação) são apresentados e discutidos. As ferramentas de ESP utilizadas incluem modelagem matemática, proposição e solução de problemas com formulação de programação linear, não linear, linear mista inteira e não linear inteira mista.

Detalhes em

PAVÃO; CABALLERO; COSTA; RAVAGNANI. Synthesis of Heat-Integrated Distillation Sequences with Nonsharp Splits Using a Sequential Metaheuristic Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 63, p. 371-382, 2024. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03107>

PAVÃO; Santos; Oliveira; Cruz; Ravagnani; Costa. Flexible heat integration system in first-/second-generation ethanol production via screening pinch-based method and multiperiod model. **Energy**, v. 271, p. 127017, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2023.127017>

OLIVEIRA; CRUZ; COSTA. Improving the Integrated Process of First- and Second-Generation Ethanol Production with Multiperiod Energy Integration. **BioEnergy Research**, v. 271, 127017, 2023. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-023-10603-9>

Avanços em Engenharia de Processos através de Tecnologias de Transformação Digital

Palestrante: Heleno Bispo

Universidade Federal de Campina Grande

Resumo

O mundo vive constantes transformações, e a indústria de processos tem se beneficiado das inovações das últimas revoluções industriais. Atualmente, estamos cercados por inovações tecnológicas cuja adoção tem se tornado cada vez mais fácil e essencial. Assim, as tecnologias habilitadoras da Indústria 4.0 estão sendo cada vez mais aplicadas, transformando o trabalho e a maneira como é conduzido. Devido à complexidade dos problemas, torna-se essencial a constante capacitação das equipes e a necessidade de uma comunicação cada vez mais multidisciplinar. A integração de tecnologias avançadas se faz cada vez mais necessária, diante da grande quantidade de informações e da urgência em respostas rápidas para evitar perdas ou problemas de diversas naturezas. O uso de sistemas de treinamento operacionais, que representam fielmente processos industriais, pode ser utilizado para uma visão macro. Essa estrutura pode ser aplicada em diversas áreas e com inúmeras possibilidades de empregos, tais como avaliações de procedimentos de partida e paradas, estratégias de controle, sintonia de controladores, estudos de perigos e operabilidade (HAZOP), dentre outras disciplinas que compõem a engenharia de sistemas de processos. De um modo geral, as estruturas incluem simuladores dinâmicos, responsáveis por gerar uma ampla gama de dados em tempo real, integrando-os a sistemas de informação para coleta e disponibilização de dados, além de uma interface homem-máquina para uma imersão total ao ambiente de processos, simulando assim uma sala de controle operacional. O foco da palestra será nas possibilidades de modelagem, simulação e controle de processos, integrados a uma estrutura PIMS (Plant Information and Management System), destacando casos práticos de como essas ferramentas são aplicadas para melhorar a eficiência, segurança e avaliação dos processos industriais. Inicialmente, será apresentada a importância de uma estrutura robusta de coleta e distribuição de dados, como a fornecida pelo PI System da AVEVA/OSIsoft, através do programa acadêmico estabelecido com a UFCG. Na sequência, exemplos de como a integração com simulações dinâmicas, em diversas plataformas, pode fornecer insights em tempo real, melhorando a tomada de decisões e, ao mesmo tempo, capacitando a força de trabalho em diferentes competências, preparando engenheiros para enfrentar e resolver problemas complexos com uma base de conhecimento atualizada e aplicada. Além disso, serão abordados exemplos de como essas tecnologias permitem a análise de dados passados, bem como a previsão de tendências futuras, facilitando a implementação de manutenção preditiva, e até mesmo prescritivas, e estratégias de minimização de riscos. Por fim, a palestra visa inspirar uma reflexão sobre como o acesso e a compreensão destas tecnologias emergentes são essenciais para os profissionais da área, capacitando-os a liderar a transformação da indústria de processos para um futuro mais eficiente e sustentável.

Part III

Oral Presentations

Digital twin for pre-salt FPSO developed in EMSO and Python

Authors: Lucas Fernando S. Jesus^{1*}; Sergio A. Castaño Giraldo¹; Gustavo L. R. Caldas¹; Mário César M. Massa de Campos¹; Bruno Ferreira Vieira²; Argimiro R. Secchi¹

¹ *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *CENPES, Petrobras*

Corresponding Author: *ljesus@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

As the name suggests, a digital twin is a virtual representation of a physical object or system that collects and analyzes available information about a process or product. This information, along with the models present in the digital twin, is used for better decision-making, allowing the assessment of different operational scenarios in real-time (what-if scenarios), thereby improving productivity and profit. The application of DT in the oil and gas industry produces challenges and opportunities, such as the potential to generate insights into production, including bottlenecks, control parameters for optimal operation, and the level of physical integrity of equipment (Wanasinghe et al., 2020). In this work, a Digital Twin was developed in EMSO and Python, where Python is the middleware between the process model (EMSO) and the plant. The virtual plant is, for now, simulated in EMSO, where the process data is available through an OPC server. This data is then shared with Python using the opcua-asyncio library, with Python being the OPC client. The Python DT code will connect with the EMSO FPSO model through EMSOPy to generate insights about the process. The developed DT is being used to monitor the efficiency of the compression unity in the FPSO and for all compressors individually. It can also suggest new set-points for the compressors based on the system model and data history. From our results, the DT was able to suggest new operating points, reducing energy consumption. In the future, the plan is to connect the DT directly to the PI of an FPSO, which will generate valuable information that will be sent directly to the operators.

References

Wanasinghe, T. R., Wroblewski, L., Petersen, B. K., Gosine, R. G., James, L. A., De Silva, O., Mann, G. K. I., & Warrian, P. J. (2020). Digital Twin for the Oil and Gas Industry: Overview, Research Trends, Opportunities, and Challenges. *IEEE Access*, 8, 104175–104197. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2998723>.

Reconciliação de Dados Robusta via Otimização de Menor Valor Ordenado: Um Estudo de Caso

Autores: Pedro H. Siscato^{1*} ; Edilaine Santos Duran Schwertner¹ ; Esdras Penêdo de Carvalho²

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

² Departamento de Matemática, Universidade Estadual de Maringá

Autor Correspondente: *ra117082@uem.br

Resumo

Este trabalho propõe o uso da metodologia LOVO para Reconciliação Robusta de Dados em conjunto com a otimização de uma sequência de duas Colunas de Destilação BTX (Benzeno, Tolueno e σ -Xileno) em regime permanente visando manter as especificações dos componentes nas correntes de saída. A otimização das colunas foi realizada via Nelder Mead. Para a Reconciliação Robusta, foram estudados dois casos: o primeiro utilizando os dados de medições brutos e o segundo, empregando pacote de otimização RAFF.jl para remover outliers dos dados previamente. Este estudo contribui para o avanço da Engenharia de Sistemas em Processos, enfatizando a importância da abordagem LOVO na reconciliação de dados em sistemas químicos complexos.

Palavras-chave

Reconciliação de Dados Robusta, Erros Grosseiros, LOVO, MQP, Coluna de Destilação.

1. Motivação

Para o aprimoramento dos processos químicos, medições precisas são essenciais, mas os dados brutos coletados frequentemente contêm erros devido a equipamentos descalibrados, flutuações de energia etc. A reconciliação de dados busca minimizar a influência desses erros, melhorando a confiabilidade das variáveis do processo e identificando problemas, como mau funcionamento de equipamentos ou vazamentos. A reconciliação de dados é uma parte essencial do processo de Retificação de Dados (RTD). Este processo envolve três etapas: Classificação de Variáveis (CLAV), Detecção de Erros Grosseiros (DEG) e Reconciliação de Dados (RD). Vale ressaltar que a DEG e a RD podem ser combinadas para formar a Reconciliação de Dados Robusta (RDR), reduzindo assim o processo total para apenas duas etapas.

Menezes (2021) destaca que os erros aleatórios surgem da imprecisão dos sensores, enquanto os erros grosseiros têm origem em eventos não aleatórios, como falhas em instrumentos. Enquanto a RD presume que os erros aleatórios são normalmente distribuídos e independentes, os erros grosseiros têm origem em eventos não aleatórios, pouco relacionados ao valor medido, e podem ser subdivididos em: desvios sistemáticos (*bias*) e valores espúrios (*outliers*) (Narasimhan e Jordache, 2000). Esses erros podem afetar negativamente o desempenho do sistema de controle e impedir ganhos alcançáveis pela otimização do processo, destacando a importância de tratar os dados de medição de forma matemática e estatisticamente coerente para garantir sua confiabilidade.

Com o intuito de resolver o problema de Reconciliação de Dados Robusta, propomos a adoção da modelagem de quadrados mínimos via Otimização de Menor Valor Ordenado (*Low Order-Value Optimization* — LOVO), a qual foi proposta inicialmente por Andreani et al. (2005). A abordagem LOVO permite uma generalização do problema de quadrados mínimos, a qual possui a particularidade de ser capaz de eliminar a influência de valores espúrios. Isso nos proporciona a detecção dos erros grosseiros e a realização de um tratamento prévio dos dados para a realização da RD.

No âmbito da engenharia e controle de processos, é interessante mantermos as especificações de produtos, para garantir a padronização e minimizar custos operacionais. Sendo assim, o estudo de caso baseou-se numa sequência de duas colunas de destilação em regime permanente, nas quais são definidas especificações na corrente de destilado da primeira coluna e corrente de fundo da segunda coluna. A otimização da sequência das colunas atrelada à reconciliação de dados, nos traz mais confiança na hora de tomar a decisão na forma de como variar as variáveis do processo.

2. Metodologia

A utilização da DEG e da RD em problemas de Engenharia Química teve início na década de 1960. Um componente crucial para o sucesso dessas metodologias é a detecção e eliminação de erros grosseiros nos dados primários. Neste contexto, o presente trabalho utiliza a metodologia LOVO, com o emprego do pacote de otimização RAFF.jl (Castelani, Lopes, Shirabayashi e Sobral, 2019), visando aprimorar a qualidade das medições, para realizar assim um processo de reconciliação de dados livre da influência de erros grosseiros.

2.1. Um método robusto baseado em funções LOVO para resolver problemas de Quadrados Mínimos

Para lidar com a presença de erros grosseiros em um conjunto de dados de experimentos reais, utilizamos um método robusto baseado em funções LOVO. Este método representa uma extensão do algoritmo de Levenberg-Marquardt originalmente proposto por Levenberg (1944) e posteriormente refinado por Marquardt (1963), o qual é adequado para lidar com *outliers* em problemas de ajuste.

Assim como realizado por Castelani, Lopes, Shirabayashi, e Sobral, (2021), nosso objetivo é encontrar um modelo $\varphi : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ que se ajuste ao conjunto de dados $\mathcal{R} = \{(t_i, y_i), i = 1, \dots, r\}$, eliminando a influência de possíveis *outliers*. Mais especificamente, queremos encontrar um conjunto $\mathcal{P} \subset \mathcal{R}$ com p elementos e parâmetros $\bar{\theta} \in \mathbb{R}^n$, de modo que $\phi(\bar{\theta}, t_i) \approx y_i$, para todos os pontos $(t_i, y_i) \in \mathcal{P}$ (no sentido de quadrados mínimos). Note que, os $(r - p)$ elementos restantes são considerados *outliers* e descartados da amostra, obtendo assim um conjunto mais confiável para a RD.

Na abordagem utilizando problemas do tipo LOVO, consideramos funções $R_i : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, i = 1, \dots, n$, que são ordenadas em ordem crescente para um dado valor $\theta \in \mathbb{R}^n$. A função LOVO é então definida como a soma dos p menores valores ordenados $R_{i_{p(\theta)}}(\theta)$, em que $0 < p \leq r$, e o problema LOVO consiste em minimizar tal soma.

Podemos relacionar este problema ao ajuste de um modelo $\varphi(t) = \phi(\theta, t)$ através de funções residuais $R_i(\theta) = 1/2(F_i(\theta))^2$ em que $F_i(\theta) = y_i - \phi(\theta, t_i), i = 1, \dots, r$. Assim, o problema LOVO se torna uma minimização da soma dos quadrados das funções residuais. Note que, se assumirmos $r = p$, o problema LOVO é o clássico problema de quadrados mínimos. Porém, quando $p < r$, o parâmetro θ , que minimiza o problema LOVO, define um modelo $\phi(\bar{\theta}, t)$ livre da influência dos $r - p$ elementos do conjunto de dados.

2.2. O problema de Reconciliação Robusta de Dados Estacionária

A RD visa reduzir erros de medição, garantindo o cumprimento das leis de conservação e outras restrições, relacionadas ao(s) equipamento(s) ou processo(s) em análise. Assim, podemos formular o problema de RD de maneira geral, conforme segue:

$$\min_{x_r} \sum_i \rho \left(\frac{(\bar{x} - x_r)^2}{\sigma_i^2} \right) = \sum_i \rho(\xi_i) \quad (1)$$

$$\text{s.a } \underline{h}(\underline{x}, \underline{u}) = 0 \quad (2)$$

$$\underline{g}(\underline{x}, \underline{u}) \leq 0 \quad (3)$$

em que ρ representa uma função razoavelmente monótona, as variáveis ξ_i e σ_i denotam, respectivamente, o resíduo padronizado e o desvio padrão da variável medida x_r . Os vetores $\underline{x}$ e $\underline{u}$ representam, respectivamente as variáveis reconciliadas e não medidas (observáveis) estimadas. Por fim, $\underline{h}$ e $\underline{g}$ são as restrições algébricas de igualdade e desigualdade, respectivamente (Menezes, 2016). Sugere-se três opções de estimadores- M: MQP (não robusto), Fair e Welsch, para serem considerados como escolhas viáveis para a função ρ , conforme descrito nas Equações (4), (5) e (6), respectivamente.

$$\rho_{\text{MQP}}(\xi_i) = \frac{\xi_i^2}{2} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{Fair}}(\xi_i, c_F) = c_F^2 \left[\frac{|\xi_i|}{c_F} - \ln \left(1 + \frac{|\xi_i|}{c_F} \right) \right] \quad (5)$$

$$\rho_{\text{Welsch}}(\xi_i, c_W) = \frac{c_W^2}{2} \left[1 - \exp \left(-\frac{\xi_i^2}{c_W^2} \right) \right] \quad (6)$$

Nessas funções, c_F e c_W representam parâmetros de ajuste associados à eficiência relativa. É entendido que quanto mais robusto é um estimador, menos eficiente ele é. Para uma eficiência relativa de 95%, os valores correspondentes das constantes de sintonia são: $c_F = 1,3998$ e $c_W = 2,9846$ (Menezes, 2016).

2.3. Definição de uma Sequência de Colunas de Destilação e Otimização Nominal

O processo de separação por uma coluna de destilação é amplamente utilizado na indústria química devido à sua eficácia na transferência de massa e calor para a separação de componentes pelo princípio da diferença de volatilidade. Este trabalho adotou um modelo de duas colunas operando em regime permanente para separar três componentes: Benzeno, Tolueno e σ -Xileno, com graus de pureza especificados. O modelo empregado é o BP (*Bubble-Point*), que considera as equações MESH (*Mass, Equilibrium, Summation and Enthalpy*) (Wang & Henke, 1966).

Considerou-se que os pratos das colunas estão em equilíbrio termodinâmico e têm eficiências de 100%, as colunas são adiabáticas e operam a pressão constante (unidade em bar), com condensador e refervedor parciais. A alimentação nominal da primeira coluna é de 8 kmol/min e os destilados das duas colunas são fixos em 4,8 e 2,1 kmol/min, respectivamente. A composição nominal da alimentação é $[zBz; zTol; zXil] = [0,61; 0,25; 0,14]$ em que zBz , $zTol$ e $zXil$ são as composições de entrada de Benzeno, Tolueno e σ -Xileno. Cada coluna possui 20 estágios (contando com refervedor e condensador) e o estágio de alimentação de ambas está localizado no décimo estágio. Utilizou-se o modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) para descrever a fase líquida, enquanto o vapor foi tratado como gás ideal, devido ao processo tratar hidrocarbonetos e ocorrer em baixas pressões. Os parâmetros necessários para os cálculos termodinâmicos foram obtidos do Aspen HYSYS[®] V14. Toda a modelagem e otimização foi realizada no Software MATLAB R2023b[®].

Com o objetivo de manter as especificações das correntes de destilado ($yBzN = 0,999$) na primeira coluna e da corrente de produto de fundo para a segunda coluna ($xxilN = 0,99$), realizou-se a otimização sequencial das colunas, utilizando como variáveis de decisão as razões de refluxo e as pressões internas de cada coluna $X_1 = [rD_{col,1}; P_{col,1}]$ e $X_2 = [rD_{col,2}; P_{col,2}]$, em que X_1 e X_2 são os vetores das variáveis de decisão das colunas 1 e 2, respectivamente. Para esta otimização, empregou-se a rotina *fminsearchbnd* do MATLAB, que utiliza o algoritmo de *Nelder Mead*, modificada por D'Errico (2024) para incluir limites sobre as variáveis do problema. Os limites foram definidos como $lb_1 = [1; 0,4]$ e $ub_1 = [2,5; 3]$. Assim, as funções objetivo foram definidas da seguinte maneira:

$$\text{Primeira coluna: } Fobj_1 = (yD_{Bz,col1} - yBzN)^2 \quad (7)$$

$$\text{Segunda coluna: } Fobj_2 = (yB_{Xil,col2} - yXilN)^2 \quad (8)$$

Foram simulados dados com 10% de erros grosseiros na corrente de alimentação F e nas composições de entrada z . Para efeito de comparação, estudamos duas diferentes situações: a primeira sem tratamento dos dados e a segunda com o tratamento prévio com a abordagem LOVO. É importante dizer que neste caso, obtivemos um novo conjunto de dados, no qual os outliers foram removidos, resultando em um novo conjunto de valores para a vazão F e para as composições z . Em ambos os casos, foram aplicadas as reconciliações de F , zBz , $zTol$ com as Equações (4), (5) e (6). Vale ressaltar que $zXil$ é obtido pela restrição de que a soma das frações molares é igual a 1. Para manter o problema com função mono-objetivo, as equações (4), (5) e (6) foram incluídas como restrições de desigualdade com uma tolerância específica ($\varepsilon = 10^{-1}$). Neste ponto, foi utilizada a rotina *fminsearchcon* (D'Errico, 2024) para incluir as restrições de desigualdade. Os limites foram então definidos como $lb_2 = [1; 0,4; 7; 0; 0]$ e $ub_2 = [2,5; 3; 9; 1; 1]$.

$$\text{Primeira coluna: } Fobj = (yD_{Bz,col1} - yBzN)^2 \quad (9)$$

$$\text{s.a } g(X_3) \leq 0 \quad (10)$$

em que, $g(X_3) = [\rho(\xi_3); \rho(\xi_4); \rho(\xi_5)] - \varepsilon$ e $X_3 = [rD_{col,1}; P_{col,1}; F_r; zBz_r; zTol_r]$. Já na segunda coluna, são usados novamente a Equação (8) como função objetivo e os limites sobre as variáveis lb_1 e ub_1 , que foram utilizados na otimização nominal.

3. Resultados

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das reconciliações com as Equações (4), (5) e (6) em duas diferentes situações: com dados brutos e com tratamento prévio através da atuação LOVO:

Tabela 1: Resultados: reconciliação e otimização 10% de Erros Grosseiros

Variável	Dados Reconciliados – MATLab							
	Exato	Medido	Sem LOVO			Com LOVO		
			MQP	Welsch	Fair	MQP	Welsch	Fair
F (kmol/min)	8,000	$8,038 \pm 0,432$	8,019	8,040	8,045	8,003	8,003	8,004
zBz	0,610	$0,589 \pm 0,528$	0,632	0,636	0,634	0,610	0,610	0,610
$zTol$	0,250	$0,227 \pm 0,428$	0,298	0,295	0,297	0,250	0,250	0,250
$rD_{col,1}$	1,456	—	1,489	1,488	1,491	1,456	1,456	1,456
$P_{col,1}$ (bar)	0,622	—	0,595	0,605	0,601	0,622	0,623	0,622
$rD_{col,2}$	1,298	—	X	X	X	1,304	1,333	1,349
$P_{col,2}$ (bar)	1,771	—				1,822	1,847	1,936

X em negrito — a otimização não foi bem sucedida.

A falha das otimizações na segunda coluna, para os casos sem LOVO é evidenciada pois $rD_{col,2}$ tendeu ao limite superior e $P_{col,2}$ ao limite inferior, desta forma, nenhuma configuração destas variáveis no intervalo lb_1 e ub_1 consegue ser suficiente para manter a especificação de σ -Xileno na corrente de fundo da segunda coluna. Fica evidenciado aqui o efeito *smearing* – em que na primeira situação, na qual os grosseiros da primeira coluna não foram removidos, estes foram propagados para segunda coluna, gerando alterações em outras variáveis que resultou na falha da otimização.

Considerando os dois casos de estudo, podemos plotar um gráfico do comportamento ao longo dos estágios da composição de Benzeno na primeira coluna – componente que se deseja manter a especificação no destilado - para avaliar o comportamento com a RD não satisfatória sem LOVO – (a), comparada à RD satisfatória com LOVO – (b), conforme a Figura 1 abaixo. Note em (a) que a partir do estágio 12, há um *drifting* em relação às composições nominais para todos os estimadores-M, afetando o comportamento do modelo. Já em (b), o comportamento manteve-se o mesmo, conforme o nominal.

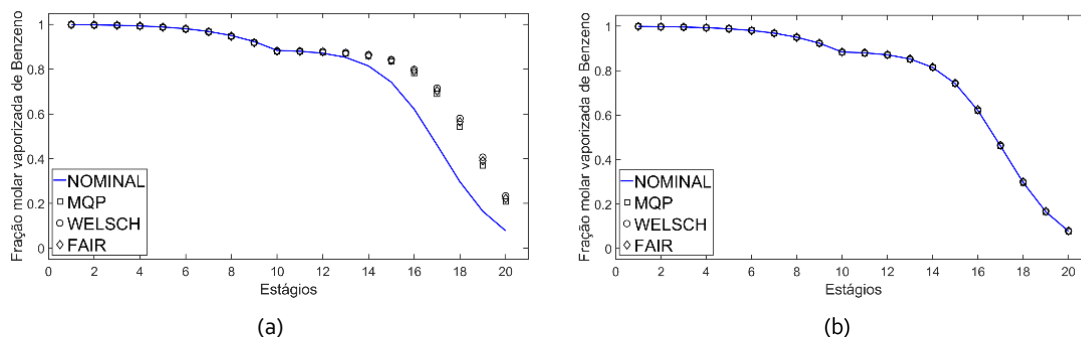


Figura 1: Perfil de composição de Benzeno vaporizado ao longo dos estágios, na primeira coluna: (a) sem abordagem LOVO; (b) com abordagem LOVO.

4. Conclusão

Este estudo demonstrou a importância de lidar com erros grosseiros nos dados de processo, os quais podem comprometer a qualidade das decisões de controle e otimização. A aplicação da abordagem LOVO permitiu detectar e remover *outliers* dos dados previamente, proporcionando um conjunto mais confiável para a posterior reconciliação dos dados. Com a integração da reconciliação robusta com a otimização das colunas foi possível manter a especificação das correntes como requerido, contribuindo para avanços na Engenharia de Sistemas em Processos e oferecendo insights cruciais para estratégias de controle e otimização mais eficientes em sistemas químicos complexos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, à Capes, ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Referências

- Andreani, R., Martínez, J. M., Martínez, L., & Yano, F. S. (2005). Low order-value optimization and applications (Technical report MCDO 051013). Campinas: IMECC, Universidade Estadual de Campinas.
- Bascur, O. A., & Linares, R. (2006). Grade recovery optimization using data unification and real-time gross error detection. *Minerals Engineering*, 19, 696-702.
- Castelani, E. V., Lopes, R., Shirabayashi, W. V., & Sobral, F. N. C. (2021). A robust method based on LOVO functions for solving least squares problems. *Journal of Global Optimization*, 80(2), 387-414.
- Castelani, E. V., Lopes, R., & Shirabayashi, W. V. (2019). RAFF.jl: Robust algebraic fitting function in Julia. *Journal of Open Source Software*, 4(39), 1385.
- D'Errico, J. (2024). `fminsearchbnd`, `fminsearchcon`. Retrieved March 21, 2024, from MATLAB Central File Exchange: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon>
- Kister, H. Z. (1992). *Distillation-Design*. New York, NY: McGraw-Hill.
- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2), 164-168.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431-441.
- Menezes, D. Q. F. de. (2016). Reconciliação robusta de dados em coluna de destilação utilizando os softwares iiSE e Scilab. Paper presented at the Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Brazil.
- Menezes, D. Q. F. de. (2021). Monitoramento de processos de separação baseado em reconciliação de dados (Tese de doutorado, Orientadores: J. C. C. da Silva Pinto, A. R. Secchi, D. M. Prata). COPPE. Recuperado de <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-doutorado/676-monitoramento-de-processos-de-separacao-baseado-em-reconciliacao-de-dados>.
- Narashimhan, S., & Jordache, C. (2000). *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*. Texas: Gulf Professional Publishing.
- Prata, D. M., Pinto, J. C., & Lima, E. L. (2008). Comparative analysis of robust estimators on nonlinear dynamic data reconciliation. *Computers & Chemical Engineering*, 25, 501-506.
- Wang, J. C., & Henke, G. E. (1966, August). Tridiagonal Matrix for Distillation. *Hydrocarbon Processing*, 155-170.

Desenvolvimento de simulador imersivo com interações

Autores: Maria Gabriela Ranucci Carneiro* ; Larissa Maria Fernandes Gatti ; Felipi De Assunção Bezerra ; Admilsom Lopes Vieira ; Thiago Leandro De Souza ; Lucas Bonfim-Rocha

Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Autor Correspondente: *mariagabrielacarneiro@alunos.utfpr.edu.br

Resumo

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma versão imersiva e realista para o simulador SimCIAT, um software de simulação estática e dinâmica de uma caldeira aquatubular, programado anteriormente em linguagem VBA. Para isso ferramentas como os softwares Blender, Unreal Engine, Visual Studio e Metaquest 2 foram cruciais. O resultado foi a criação de um ambiente onde os usuários podem visualizar, interagir, e operar uma caldeira aquatubular virtualmente, proporcionando uma experiência imersiva em escala real. Este projeto visa oferecer uma simulação completa, utilizando tecnologia 3D e de realidade virtual, (óculos VR), para melhorar a compreensão dos processos industriais.

Palavras-chave

software, simulação, caldeira.

1. Introdução

Desde a pré-história, a obtenção de energia tem sido uma necessidade vital para o desenvolvimento da humanidade. Com o progresso tecnológico, novas fontes energéticas foram descobertas e integradas ao longo da história. Destacando, as energias elétrica e térmica, pilares fundamentais do crescimento populacional e tecnológico (Kumar, *et al.*, 2024). Com o crescimento da expectativa de vida e da taxa de natalidade a demanda por produtos foi impulsionada, resultando na necessidade de indústrias para produção em larga escala. Essa progressão industrial foi viabilizada graças a descoberta e a eficaz utilização da energia elétrica e térmica (Santos, *et al.*, 2018).

Com o aumento da população global, a demanda industrial cresce, resultando em um aumento significativo no consumo de energia, especialmente nas formas térmica e elétrica, desempenhando um papel essencial na economia contemporânea (Simabukulo, *et al.*, 2007). Contudo, a natureza predominantemente não renovável dessas fontes de energia levanta preocupações devido aos impactos significativos na saúde humana e no meio ambiente. Em resposta à ameaça potencial de uma nova crise do petróleo, uma das principais fontes não renováveis, foram introduzidas regulamentações e pesquisas voltadas para a exploração de fontes renováveis (Carneiro, *et al.*, 2022). Enfrentando esses desafios, as indústrias adotaram sistemas de cogeração para maximizar os lucros com custos de produção mais baixos, sendo as caldeiras aquatubulares uma escolha comum (Carneiro, *et al.*, 2023a).

A cogeração é um processo que converte calor gerado pela queima de combustível em energia, utilizando caldeiras aquatubulares conectadas a turbinas. Na câmara de combustão, o combustível é queimado, aquecendo a água que, ao passar pelas tubulações, se transforma em vapor superaquecido. Parte desse vapor é utilizada para processos industriais, enquanto outra parte é convertida em energia elétrica por turbinas. Os gases resultantes são controladamente liberados na atmosfera (Oliveira, 2022). O controle rigoroso do engenheiro químico é crucial devido ao impacto na eficiência, nos lucros da empresa e nas regulamentações ambientais. Simuladores são essenciais para lidar com desafios não lineares, auxiliando na tomada de decisões, identificação de erros e otimização, sendo também úteis no ensino prático (Brandalise, 2019).

Com base nas informações fornecidas e utilizando balanços de massa e energia, correlações termodinâmicas, equilíbrio de fases e modelagem do processo, foi concebido o software "SimCIAT-SIMULADOR DE CALDEIRA INDUSTRIAL AQUATUBULAR", registrado sob número BR512021002444-3. Desenvolvido em linguagem VBA, o software possui a capacidade de simular o processo da caldeira, abrangendo simulações tanto estáticas quanto dinâmicas (Carneiro, *et al.*, 2023b).

Entretanto, visando a contínua melhoria da experiência do usuário, foi iniciado o aprimoramento do SimCIAT, agora incorporando uma versão em 3D. Isso se deve ao crescente destaque dos simuladores imersivos em setores industriais e acadêmicos, oferecendo ambientes virtuais interativos para estudos e treinamentos livres de riscos, promovendo uma abordagem realista que otimiza a assimilação do conhecimento (Insaurralde, 2023). Portanto, o presente trabalho tem por objetivo a implementação do

software em 3D, SimCIAT, em óculos de realidade virtual, concretizando assim o plano de um software realista de simulação de uma caldeira aquatubular industrial.

2. Metodologia

Para criar o ambiente virtual do SimCIAT, foi essencial a utilização de outros softwares, como o Blender, uma ferramenta multifuncional dedicada a produção de conteúdo em 3D, proporcionando uma gama completa de recursos para modelagem, renderização, animação, pós-produção e visualização interativa (O Blender, 2003), para a modelagem da lista de equipamentos presentes no processo da caldeira. Inicialmente, na fabricação dos equipamentos da caldeira, foi utilizado como guia o vídeo "Caldeira Aquatubular", disponibilizado no YouTube pelo canal Sermassa Equipamentos Industriais. Cada componente foi minuciosamente analisado e, após algumas consultas realizadas com um engenheiro químico do setor de utilidades de uma cooperativa agroindustrial, foram estabelecidas as medidas reais de cada equipamento, para estabelecer uma escala, assegurando proporções precisas dentro do sigilo industrial.

Para cada equipamento identificado, foi criado um arquivo separado no Blender, onde eles foram modelados, buscando uma representação fiel e detalhada, após isso foram colocados todos juntos em um único arquivo para ajustar os detalhes entre as proporções. O cuidadoso processo de modelagem garantiu uma representação virtual fiel da caldeira aquatubular, reproduzindo com precisão os detalhes e características dos equipamentos reais.

Após a conclusão desta primeira etapa, deu-se início a ambientação, utilizando como ferramenta o software Unreal Engine, um motor gráfico da Epic Games que simplifica a criação de ambientes virtuais com interação por já terem programações pré-estabelecidas (Basso, 2022), que dentre os vários templates oferecidos o escolhido foi o "first person", pois o mesmo além de ter um ambiente visual semelhante ao pátio industrial tem também uma programação em primeira pessoa já pronta, o que atendeu perfeitamente as necessidades do projeto.

Selecionado o modelo, um projeto foi iniciado, incluindo a remoção de elementos existentes e a aplicação de texturização e pintura a cada componente modelado no Blender. As peças foram subsequentemente importadas para o ambiente virtual, possibilitando a montagem da caldeira. Com a conclusão da fase de desenvolvimento visual do SimCIAT, deu-se início à programação, envolvendo ajustes na programação inicial do modelo de referência e a definição e implementação de códigos para os equipamentos interativos. Após essas etapas, ao baixar o software Metaquest 2, foi possível transferir todo o ambiente para os óculos de realidade virtual. Nesse ambiente, foram conduzidos testes nas interações e no desenvolvimento do SimCIAT como um simulador imersivo.

3. Resultados e Discussões

Até o momento atual do projeto, todos os elementos do processo da caldeira foram cuidadosamente modelados, texturizados, pintados e integrados na Unreal Engine, assinalando o término da fase visual do software SimCIAT. A análise detalhada das Figuras 1 e 2 evidenciam que os resultados alcançaram com sucesso os objetivos estabelecidos. Tanto cada equipamento quanto a montagem da caldeira apresentam representações excepcionalmente precisas da realidade, destacando um notável nível de fidelidade na simulação. Diante desse êxito, a equipe optou por registrar as modelagens realizadas como desenhos industriais, reiterando o compromisso com a qualidade e autenticidade alcançadas nesta etapa do projeto.



Figura 1: SimCIAT com o revestimento da câmara de combustão

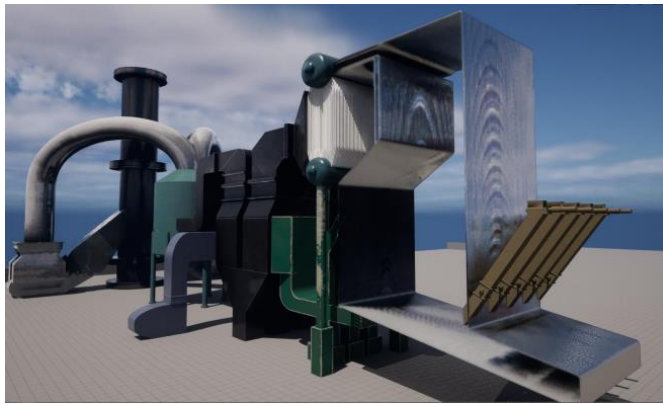


Figura 2: SimCIAT sem o revestimento da câmara de combustão

A versão inicial do software SimCIAT, desenvolvido em linguagem VBA, viabilizou não apenas a condução de simulações estáticas, conforme demonstrado na Figura 3, mas também a realização de simulações dinâmicas. Essa capacidade é crucial para avaliar a sensibilidade do processo diante das várias perturbações que podem surgir, como ilustrado na Figura 4. O SimCIAT, projetado inicialmente para simulações estáticas, oferece uma compreensão abrangente do comportamento da caldeira em diferentes condições de equilíbrio, sendo essencial para a análise estática de cenários específicos e otimização do desempenho da caldeira. Além disso, as simulações dinâmicas exploram como o sistema reage a perturbações ao longo do tempo, identificando potenciais instabilidades e as Figuras 4a, 4b, 4c, e 4d ilustram graficamente o comportamento das variáveis de saída da caldeira frente às perturbações nas oscilações de alimentação da matéria-prima na simulação dinâmica.

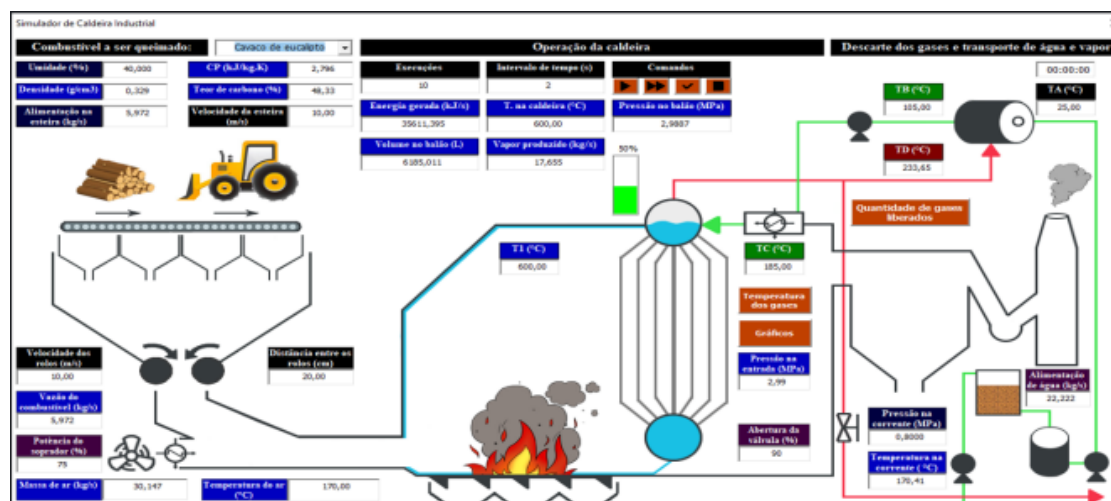


Figura 3: Primeira versão do SimCIAT

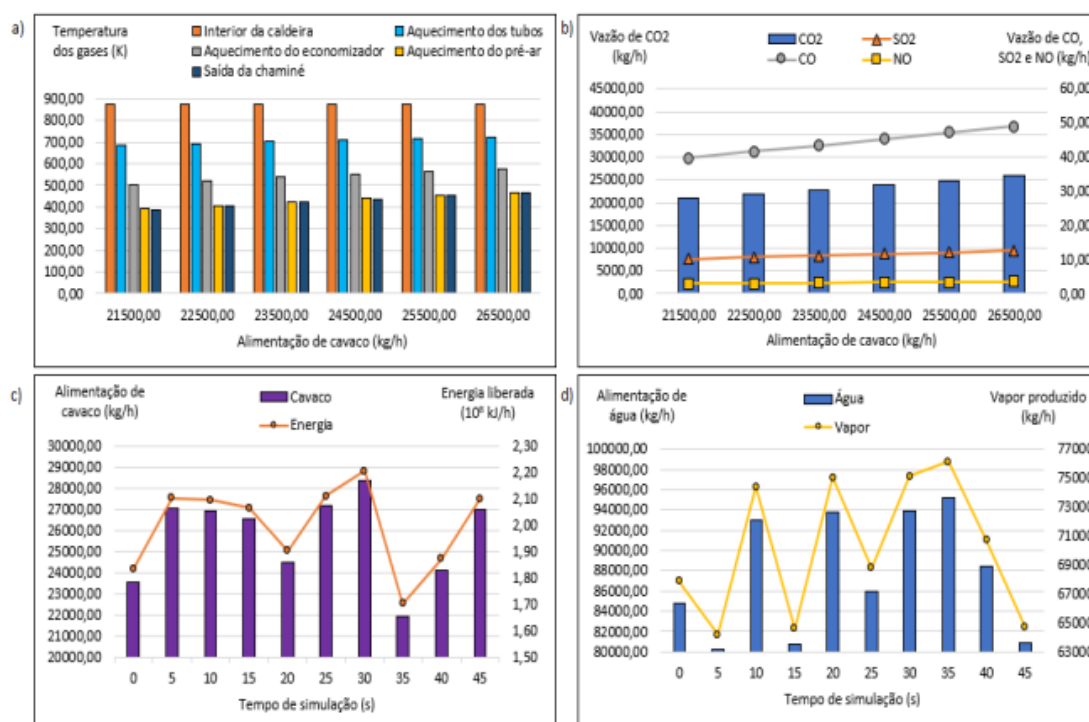


Figura 4: Dados da simulação dinâmica no SimCIAT - a) Temperatura dos gases de combustão (K); b) Quantidade de gases liberados (kg/h); c) Energia Liberada ($\times 10^8$ kJ/h); d) Vapor Produzido (kg/h)

A adaptação para uma versão 3D, com programação em blueprint e a incorporação de C++, permite a resolução das equações necessárias, possibilitando simulações dinâmicas. Essa atualização amplia a capacidade do simulador, mantendo precisão nas análises estáticas, adicionando pontos de interação e oferecendo uma experiência mais imersiva aos usuários. O SimCIAT, ao adotar C++, promete uma simulação ainda mais robusta, proporcionando uma compreensão prática e aprofundada do processo da caldeira. A incorporação dos óculos de realidade virtual tornou toda a experiência da simulação ainda mais real para o usuário, o que permite aprimorar ainda mais o conhecimento e as noções espaciais do usuário.

4. Conclusões

Conclui-se que as ferramentas utilizadas no desenvolvimento de todo o ambiente de realidade virtual do SimCIAT desempenharam um papel crucial. Essas ferramentas possibilitaram a criação de um ambiente imersivo, altamente interativo e realista. Esse ambiente proporciona aos usuários uma experiência bastante realista, resultando em treinamentos mais eficazes e envolventes na operação da planta, atingindo assim o objetivo e as expectativas impostas a este projeto.

Agradecimentos

Expressamos nossa gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa, bem como à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, pelo apoio prestado ao grupo de pesquisa SIPROS (Sistemas Inteligentes na Engenharia de Processos Sustentáveis).

Referências

- L. Basso: Entenda como funciona o motor de jogos Unreal Engine da Epic Games. Voitto, 2022.
- I. L. B. Brandalise: Desenvolvimento de software para problemas de dimensionamento de reatores CSTR. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- M.G. Carneiro, B. F. Linck, K. A. Souza, F. L. Bezerra, L. B. Rocha: Estado da Arte do uso do bagaço de cana-de-açúcar para cogeração frente a sua codigestão na produção de biogás. SEMINÁRIO DE EXTENSÃO E INOVAÇÃO, 12; SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 27., 2022, Santa Helena.

M.G. Carneiro, B. F. Linck, K. A. Souza, G. S. Novais, F. L. Bezerra, L. B. Rocha: SimCIAT: Simulador de Caldeira Aquatubular com interface 3D e pontos de interação. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2023a.

M.G. Carneiro, K. A. Souza, G. S. Novais, F. L. Bezerra, L. B. Rocha: Simulação da emissão de gases de combustão de uma Caldeira Aquatubular. In: SEMINÁRIO DE EXTENSÃO E INOVAÇÃO, 13; SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 28., 2023b, Ponta Grossa.

D. D. R. Insaurralde: Síntese e desenvolvimento de um simulador com realidade virtual (VR) de biodigestão para produção de biogás. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

R. Kumar, et al: Different energy storage techniques: recent advancements, applications, limitations, and efficient utilization of sustainable energy. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, p. 1-39, 2024.

K. V. R. Ribeiro, et al: Revisão bibliográfica sobre a viabilidade socioeconômica da implantação da cogeração de energia elétrica no setor sucroalcooleiro do Brasil. 2023.

L. S. Santos, R. B. Araújo: A revolução industrial. História Econômica e Geral, 2018.

L. A. N. Simabukulo, et al: Energia, industrialização e modernidade: história social. Energia e Saneamento. v. 7, 2006.

M. E. Oliveira: PECE–PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ENGENHARIA.

O BLENDER, Baixe. O que é Blender?. 2003.

Aplicação de modelos substitutos na otimização de processos químicos simulados

Autores: Luan Gagliardi Nogueira^{1*}; Lucas Francisco Dos Santos²; Caliane Bastos Borba Costa¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

² Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zürich

Autor Correspondente: *ra115734@uem.br

Resumo

Neste trabalho foi estudada e aplicada a técnica de otimização de funções caixa-preta complexas por modelos substitutos. A modelagem de processos complexos por metamodelos permite que a aplicação de técnicas de otimização seja facilitada por demandar menor esforço computacional. Com base nisso, foram aplicados diferentes algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado na modelagem de um processo simulado de produção de metanol "verde", utilizando o lucro do processo como objetivo a ser maximizado na otimização. Com a obtenção e tratamento dos dados da simulação e posterior ajuste dos modelos substitutos, foi aplicado a cada metamodelo o algoritmo de otimização Particle Swarm Optimization. Os resultados demonstraram que o valor da função objetivo obtida a partir da otimização usando modelos substitutos diferiu em no máximo 1,82% do valor obtido na otimização da simulação, o que valida a metodologia proposta.

Palavras-chave

Inteligência Artificial; Otimização; Ciência de Dados; Simulação

1. Introdução

Simuladores de processos são ferramentas poderosas presentes no dia a dia da prática de engenharia química, por promoverem praticidade, agilidade e precisão na modelagem de processos químicos. Por isso, os simuladores se tornaram indispensáveis em diversos escopos da engenharia química e da indústria de processos (McBride e Sundmacher, 2019).

Contudo, o alto custo de tempo e de esforço computacional e as falhas de convergência impõem dificuldades na utilização desses simuladores, principalmente na simulação e otimização de processos complexos. Ainda, a ausência de formulação simbólica de funções, *i.e.* a presença de funções caixa-preta, e a resposta ruidosa e descontínua dos simuladores são impedimentos na utilização de métodos tradicionais de otimização em simulações de alta complexidade.

Com essas considerações, levando em conta os avanços recentes nas áreas de inteligência artificial e aprendizado de máquina, propõe-se a utilização de modelos substitutos, também chamados metamodelos, como alternativa a modelagem e otimização de funções caixa-preta complexas (Santos et al., 2022).

A modelagem por metamodelos consiste na utilização de algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado que, quando treinados e ajustados com amostras dos graus de liberdade e da função-objetivo da simulação, permitem mapear as relações entre as variáveis de entrada e saída da função caixa-preta. Com isso, o modelo substituto ajustado é capaz de emular a função caixa-preta em uma fração do tempo e do esforço computacional demandados por aquela. Ainda, por serem formulações matemáticas simples, contínuas e de, por vezes, superfície suave, os metamodelos permitem facilmente a aplicação de técnicas gerais de otimização (Santos et al., 2022).

cação de técnicas gerais de otimização (Santos et al., 2022). Algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado são capazes de mapear a relação entre variáveis de entrada, $\mathbf{x}_i$, e de saída, y_i , dado um conjunto de dados $D = \{(\mathbf{x}_i, y_i)\}_{i=1}^N$, onde D é o conjunto de dados de treino para ajuste do modelo e N o número de amostras de treino. Em um contexto geral, $\mathbf{x}_i$ é um vetor numérico, de qualquer dimensão, que representa as características encontradas no caso de estudo, podendo ser qualquer variável mensurável, como valores, imagens, texto, medidas de tempo, entre outros. Do mesmo modo, y_i é qualquer variável de interesse a ser predita, podendo ser variáveis categóricas, para problemas de classificação, ou valores numéricos contínuos, para problemas de regressão (Murphy, 2012).

Nesse contexto, os objetivos deste trabalho são a geração de metamodelos, por meio de algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado, a partir de dados extraídos de uma planta simulada de produção de metanol "verde" e a posterior verificação da acurácia dos metamodelos gerados. Essa

introduzidas ao processo de amostragem métodos de checagem e correção de falhas do simulador. Isto é, para cada amostra, a convergência da simulação era checada e, caso houvesse falha de cálculo, redefinia-se o bloco de reciclo e as correntes da simulação. Ainda, foi efetuada a análise em duplicata da amostragem, a fim de validar a confiabilidade dos dados obtidos. Para isso, a amostragem foi novamente realizada contando com diferentes condições iniciais para cada amostra obtidas pela alteração da posição de cada amostra no banco de dados.

Neste trabalho foram utilizados os modelos de florestas aleatórias (FA), *Gradient Boosting* (GB), *XGBoost* (XGB), *Light Gradient Boosting Model* (LGBM), redes neurais artificiais (RNA) e *processo gaussiano* (PG). O treino e ajuste dos modelos se deu com a aplicação da base de dados de treino em cada um dos modelos substitutos, seguido pela validação da performance dos modelos com a base de dados de teste. Os dados de treino e de teste foram obtidos a partir da divisão do banco de dados completo, 70% dos dados para treino e 30% para teste. Com o intuito de se ter um ajuste fino dos metamodelos, foi aplicado o algoritmo Optuna (Akiba et al., 2023) para a otimização dos hiperparâmetros dos modelos. Com isso, foi possível a determinação do poder preditivo dos algoritmos de aprendizado de máquina.

Com os modelos ajustados aos dados, o problema de otimização pode ser reformulado para a aplicação da otimização por metamodelos, com a função alvo da otimização sendo a variável de saída dos algoritmos de aprendizado de máquina. Com isso, cada metamodelo foi individualmente utilizado para a maximização do lucro do processo pelo algoritmo de otimização *Particle Swarm Optimization* (PSO), contando com 50 iterações e 20 partículas.

Por conta dos modelos de redes neurais artificiais e de árvores de decisão não gerarem superfícies suaves, não é adequado aplicar otimização baseada em gradiente. Por isso, escolheu-se o algoritmo PSO para otimização dos modelos. Para cada modelo, o PSO apontou a condição ótima de operação, dentro do espaço de busca definido. Por fim, a aplicação no simulador da condição ótima de operação, obtida pela otimização com os diferentes modelos, permitiu a obtenção de um lucro ótimo simulado para cada modelo, o que permite a comparação entre o lucro ótimo previsto para cada um dos modelos e aquele obtido a partir da simulação da condição ótima de operação apontada pelo respectivo modelo.

Ainda, com intuito de se ter uma base de validação real da performance dos modelos, foi aplicado o PSO na simulação e, assim, obteve-se uma condição ótima de operação e um lucro ótimo utilizando exclusivamente a função caixa-preta do simulador. A comparação dos resultados obtidos pela otimização dos metamodelos e pela otimização da função caixa-preta permite a comparação real da eficácia da modelagem e otimização por modelos substitutos.

3. Resultados

A análise em duplicata da amostragem dos dados da simulação revelou que o processo de amostragem possui um erro relativo médio intrínseco de 1,82%. Com isso, deve-se levar em consideração esta variância da simulação na análise comparativa da performance da otimização dos metamodelos.

Considerando os coeficientes de correlação, os modelos substitutos apresentaram boa qualidade, com o menor coeficiente de correlação, do modelo de processo gaussiano, sendo 0,9512 e o maior, do modelo de redes neurais artificiais, com 0,9914. Para a condição ótima de operação de cada metamodelo, foi elaborado um mapa de calor dos valores das variáveis de decisão coletados na otimização dos modelos substitutos, encontrado na Figura 2. Como visto na Figura 2, a otimização por modelos substitutos conseguiu encontrar, de maneira satisfatória, a condição ótima de operação do processo, obtendo um valor próximo àquela da otimização da função caixa-preta.

Como se observa na Figura 3, os valores de lucro ótimo encontrados pela otimização usando os modelos substitutos foram próximos àquele obtido pela otimização usando a planta simulada (função caixa-preta). A Tabela 2 apresenta os desvios relativos para todos os modelos substitutos, demonstrando que o maior desvio relativo é de 1,82%.

A Tabela 3 demonstra a agilidade de predição dos modelos substitutos em comparação com a simulação, com os modelos podendo prever as variáveis de interesse em uma pequena fração do custo computacional da simulação. Isso valida a metodologia utilizada, sendo os resultados da otimização limitados apenas pelas variâncias intrínsecas da função caixa-preta.

	Temperatura de Reação (C)	Vazão de H ₂ (kmol/h)	Razão de Purga	Razão de Refluxo	Volume do Reator (m ³)	Vazão de CO ₂ (kmol/h)
FA	235,89	6500	0,0010	1,634	45,65	4500
GB	240,00	6363	0,0286	1,318	54,58	4500
XGB	207,72	6439	0,0246	1,311	53,65	4500
LGBM	229,41	6500	0,0182	1,596	55,00	5233
RNA	240,00	6500	0,0392	1,800	35,00	5032
PG	216,14	6370	0,0167	1,654	41,03	4617
Otimização da Simulação	233,04	6500	0,0091	1,363	45,15	5481

Figura 2: Condições operacionais ótimas encontradas pela otimização.

Observa-se que os modelos de florestas aleatórias, *Gradient Boosting*, *XGBoost* e modelo de processo gaussiano encontraram um valor de lucro ótimo acima do lucro máximo encontrado durante a amostragem, o que garante que a otimização desses modelos foi bem sucedida e provando a capacidade de aplicação dos modelos substitutos em problemas de otimização de processos químicos simulados. Nota-se que alguns modelos obtiveram lucro ótimo superior ao obtido pela otimização local da simulação. É importante destacar que isso não reflete em uma melhor performance do metamodelo em relação à função caixa-preta, uma vez que se utilizou um método de otimização metaheurístico para a otimização.

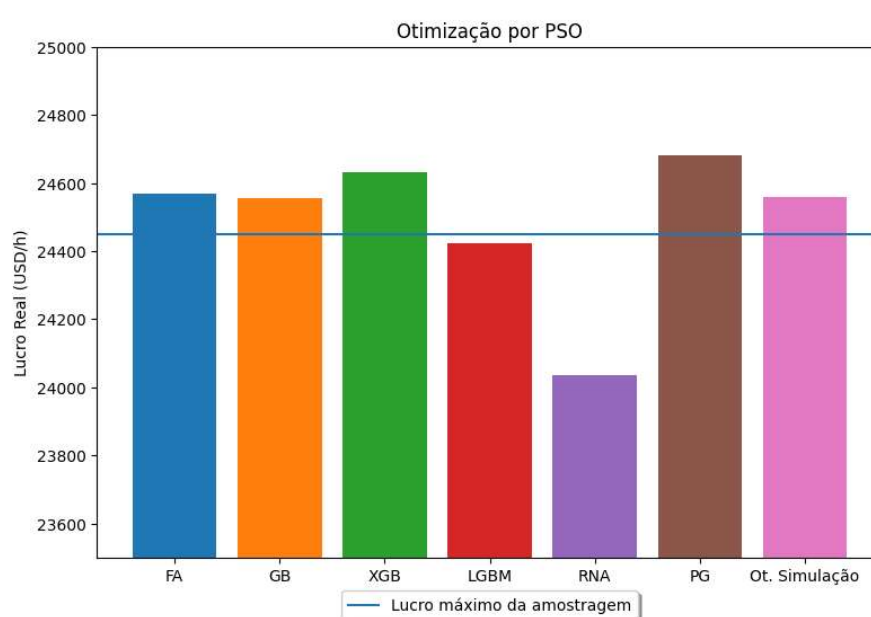


Figura 3: Lucros ótimos encontrados pela otimização por PSO do lucro representado por metamodelos e pela função caixa-preta (simulador de processos).

Tabela 2: Desvios relativos entre os lucros ótimos obtidos pela otimização usando os metamodelos e o lucro ótimo obtido pela simulação.

	FA	GB	XGB	LGBM	RNA	PG
Erro relativo	0,72%	0,60%	1,75%	0,95%	1,82%	0,15%

Tabela 3: Tempo, em segundos, para a predição de 1000 pontos pelos metamodelos ajustados em comparação com a simulação.

FA (s)	GB (s)	XGB (s)	LGBM (s)	RNA (s)	PG (s)	Simulação
0,275	0,35	0,145	0,175	2,575	0,15	30000

4. Conclusões

A modelagem e otimização por modelos substitutos se provou extremamente confiável e eficiente para o caso estudado. Ainda que não tenha sido obtido um resultado de lucro significativamente melhor que o lucro máximo encontrado no processo de amostragem ou pela otimização da função caixa-preta, a otimização por modelos substitutos cumpriu seu papel em modelar o processo simulado de produção de metanol “verde” e obter, em uma pequena fração do tempo computacional, uma condição ótima de processo que estivesse de acordo com a otimização da simulação.

Por isso, recomenda-se o aprofundamento dos estudos em modelagem e otimização por modelos substitutos, aplicando-os em processos mais complexos e com maior capacidade de obtenção de dados, como no controle de processos. Também, por ser uma área em constante evolução, faz-se necessário o constante estudo e aplicação de novas descobertas da área de inteligência artificial, a fim de se obter melhores resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, processo 307958/2021-3.

Referências

- K. McBride e K. Sundmacher: Overview of Surrogate Modeling in Chemical Process Engineering, *Chemie Ingenieur Technik*. Data (91), 228-239, 2019.
- L. Santos; C. Costa; J. Caballero; M. Ravagnani: Framework for embedding black-box simulation into mathematical programming via kriging surrogate model applied to natural gas liquefaction process optimization, *Applied Energy*. Data (310), 118537, 2022.
- K. Murphy. *Machine Learning: A probabilistic perspective* 2a. Ed. Mit Press, 2012.
- D. Vázquez e G. Guillén-Gosálbez: Process design within planetary boundaries: Application to CO₂ based methanol production, *Chemical engineering science*. Data (246), 116891, 2021.
- T. Akiba; S. Sano; T. Yanase; T. Ohta; M. Koyama. Optuna. Disponível em: <https://github.com/optuna/optuna>. Acesso em: 14 de Set. de 2023
- D. Vázquez. Pysis. Disponível em: <https://github.com/DanielVazVaz/PySIS>. Acesso em: 23 de março de 2023.

Fault detection and monitoring for rotary machines: A case study of an offshore platform

Authors: Leonardo Voltolini^{1*}; Leonardo S. de Souza²; Felipe D. R. Soares³; Vinícius Layter Xavier⁴; Mário César Massa de Campos³; Argimiro R. Secchi^{1,3}; Maurício B. de Souza Jr.^{1,3}

¹ *Escola de Química, EPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Programa de Pós Graduação em Mecatrônica, Universidade Federal da Bahia*

³ *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

⁴ *Departamento de Estatística, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *voltolini@eq.ufrj.br

Abstract

The main task for companies in industry 4.0 is to transform the large amount of data collected into relevant insights to support the decision-making process. From this perspective, Machine Learning (ML) techniques have the capacity to utilize the available data to extract the rules that govern processes. Rotary machines are essential devices widely used for gas pressurization and transportation in the oil production on offshore platforms. However, they are subject to faults, which cause operational delays and economic losses. For that reason, a well-implemented fault detection monitoring system (FDMS) becomes essential to ensure quality. In this work, a FDMS of seawater centrifugal pumps in offshore platforms is proposed by integrating different ML algorithms into the same web-based application. The database creation process involved extracting data for a seawater centrifugal pump from the system historical database. The instances were labelled as either normal operation or faulty, using a specified real-time window period. Several ML techniques were implemented for the predictive monitoring system. To fault prediction, a set of 11 classifiers algorithms was investigated, with the Random Forest algorithm yielding the best results, based on a 95% confidence interval for accuracy. Principal Component Analysis (PCA) was developed to estimate the importance of each original feature, contributing to the fault diagnosis process. The cluster technique known as Hyperbolic Smoothing Clustering Method (HSCM), combined with dimensionality reduction, was applied to visualize the clusters into a 3D space. The models were combined into a web application with the following design elements: cluster visualization, variable contribution, results of the ML models on fault prediction, user interaction, and metrics of ML models. This application is a friendly and intuitive tool for process monitoring, allowing its usage on the platform without requiring extensive knowledge of the models by the operator. However, it is important to note that the tool needs to be fine-tuned periodically to maintain its quality.

Keywords

Fault detection and monitoring. Machine learning. Rotary machines. Offshore platform. Oil and gas production.

Acknowledgements

Financial support from PETROBRAS is gratefully acknowledged, in the context of the project "Intelligent Systems for Offshore Oil and Gas Production Automation", according to the Cooperation Agreement No. 0050.0124501.23.9.

Desenvolvimento de arquitetura de software para modelagem de bioprocessos

Autores: Priscila Marques da Paz¹ ; Caroline Satye Martins Nakama² ; Galo Antonio Carrillo Le Roux^{1*}

¹ *Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*

² *Departamento de Engenharia Química, Norwegian University of Science and Technology*

Autor Correspondente: *galoroux@usp.br

Resumo

No contexto da Engenharia de Sistemas em Processos (PSE), desenvolver ferramentas que integrem informações experimentais com modelagem matemática é fundamental para aumentar a produtividade de um processo biotecnológico. Dessa maneira, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma arquitetura de software para a modelagem de bioprocessos que seja acessível a um grupo multidisciplinar. Para isso, ela deve ser cuidadosamente projetada com base em uma ontologia que descreva os bioprocessos. A representação ontológica é realizada por diagramas da Linguagem de Modelagem Unificada (UML), cujo uso é demonstrado por um estudo de caso de estimação de parâmetros. Conclui-se que a arquitetura pode servir como modelo ou exemplo de boas práticas de desenvolvimento de software para orientar simulações e estimativas de parâmetros de bioprocessos de forma estruturada.

Palavras-chave

Bioprocessos, Ontologia, Software, UML.

1. Introdução

Os microrganismos são o coração de um processo biotecnológico, pois são os agentes responsáveis pela síntese de compostos complexos de forma sustentável. Entretanto, para tornar a produção economicamente viável, é necessário projetar o bioprocessos e usar ferramentas de PSE (Doran, 2013; Hemmerich et al., 2021). Além disso, as técnicas de aquisição de dados experimentais têm evoluído ao longo dos anos, resultando no aumento também do tamanho dos conjuntos de dados coletados, os quais muitas vezes só podem ser processados e interpretados por meio do desenvolvimento de métodos quantitativos. Portanto, combinar as ferramentas de PSE com habilidades biotecnológicas torna-se fundamental, havendo a necessidade de desenvolver ferramentas que facilitem o trabalho e a colaboração em grupos multidisciplinares, o que concerne à área de biologia de sistemas (Meyer e Saez-Rodriguez, 2021).

A biologia de sistemas tornou-se essencial para lidar com o aumento da informação. À medida que novas informações são coletadas e técnicas desenvolvidas, é possível incorporar novos princípios estudados aos modelos, tornando-os cada vez mais completos e precisos (Bassalo e Gill, 2016; Meyer e Saez-Rodriguez, 2021). Esta é a razão pela qual a biologia de sistemas é considerada um tema multidisciplinar, indicando que raramente uma única pessoa terá um conhecimento profundo em todos os seus aspectos relevantes (Zuo e Zhao, 2018).

Nesse cenário, o desenvolvimento de estruturas computacionais torna-se desejável para orientar aplicações em modelagem de bioprocessos. Recomenda-se que a estrutura seja cuidadosamente projetada, pois pesquisadores com diferentes formações podem não apenas utilizar o software, mas também contribuir com novos modelos cada vez que houver atualizações nos estudos. Desta forma, a arquitetura de software torna-se tão importante quanto o seu desenvolvimento. Mesmo em casos simples, recomenda-se que todo o sistema seja estruturado antes de iniciar sua implementação, pois eles tendem a aumentar de tamanho, complexidade e escopo. Para garantir a (re)usabilidade do sistema, as ontologias são uma opção de apoio para organizar informações (Guedes, 2018). Ontologia é uma especificação de um conceito, e normalmente envolve classes, a forma que se relacionam e axiomas para descrever a semântica pretendida. É usada na ciência da computação e passou a ser difundida em áreas como medicina, biologia e química, destacando-se a ontologia OntoCAPE para a Engenharia Química (Marquardt et al., 2010). No entanto, ainda é escasso na área de bioprocessos. O trabalho de Duong-Trung e colaboradores (2023) sugere que uma ontologia apropriada pode impulsionar a área de bioprocessos no aprendizado de máquina, o que favorece a automação e modelagem de dados. Há ferramentas gratuitas que auxiliam na análise de dados de bioprocessos, como AnaBioPlus (Oliveira et al., 2017) e pyFOOMB (Hemmerich et al., 2021), mas que não fornecem uma ontologia completa do seu desenvolvimento, o que pode impedir que contribuições e melhorias sejam adequadamente realizadas.

O conhecimento representado pela ontologia permite instanciar componentes de bioprocessos, o que torna a informação prontamente compartilhada, uma vez que esses componentes são padronizados e organizados. Uma das ferramentas utilizadas para ontologias é a UML, amplamente reconhecida na indústria de software e que evita inconsistências de implementação (Aurora et al., 2020; Yurin e Dorodnykh, 2020). Pode se tornar complexo em projetos detalhados, mas é uma linguagem visual padronizada para facilitar a comunicação (Arcuri, 2018). Neste trabalho, métodos e técnicas que podem descrever bioprocessos são programados na linguagem Julia. O uso da UML para a generalização do software é demonstrado com um estudo de caso.

2. Metodologia

2.1. Estrutura e desenvolvimento da ontologia

A ontologia tem origem filosófica, em que há interesse na conceituação do mundo. Seu elemento básico é a classe, que representa uma coleção de componentes que compartilham características comuns. É organizada por hierarquia, na qual cada propriedade herdada é atribuída a subclasses. Componentes pertencentes à mesma classe são chamados de instâncias, e as características ou parâmetros da classe são os atributos. Cada atributo pode ser identificado por seu nome e possui um ou mais valores específicos para a classe a que pertence (Marquardt et al., 2010; Zhang et al., 2013).

Os diagramas UML, que representam a ontologia, foram implementados usando o software StarUML (versão 5.0.2). Dois tipos de diagramas foram escolhidos: de caso de uso e de classe. O primeiro apresenta uma visão externa da funcionalidade que o sistema deve oferecer aos usuários, sem detalhar como tal funcionalidade será implementada. Consiste em dois itens principais: atores e casos de uso. Os atores, representados por "bonecos", podem ser os usuários ou outros sistemas. As funcionalidades disponíveis aos atores são conhecidas como casos de uso, que são representados por elipses descrevendo a ação. As interações entre eles são representadas por linhas tracejadas, com ações opcionais ("extend") ou obrigatórias (contínuas e "include") (Guedes, 2018).

O segundo diagrama escolhido inclui classes, interfaces e relacionamentos. Cada classe é um conjunto de objetos, fornecendo especificação de atributos e operações que uma instância da classe pode concluir. Essas operações são tratadas como funções ou procedimentos, ou seja, como as ações vão acontecer. Os relacionamentos possuem um conceito semelhante ao do diagrama de caso de uso, porém mais variado e detalhado (Guedes, 2018).

2.2. Modelagem do bioprocesso

A abstração e a classificação dos componentes de bioprocessos são baseadas em equações da forma mais genérica possível, o que permite adições de conceitos mais complexos relacionados ao componente, seja na própria classe ou por meio de interações com outras criadas. Foram criadas classes principais para o modo de operação de um biorreator (*OperationMode*), crescimento (*CellGrowth*) e morte celular (*CellDeath*), aeração (*Aeration*), rendimento (*Yield*), equações diferenciais ordinárias discretizadas (*ode*) e estimadores para o caso de estimação de parâmetros (*estimators*). Para cada caso, classes-filhas também são criadas e herdam características da respectiva classe oriunda. Por exemplo, a abstração da classe *OperationMode* se baseia no balanço de massa geral, dado pela Equação 1 (Doran, 2013):

$$\frac{dM}{dt} = M_i - M_o + R_G - R_C \quad (1)$$

em que a derivada dM/dt é a massa acumulada dentro do sistema, sendo zero se o sistema estiver em estado estacionário. M_i é a vazão mássica de um componente que entra no reator, M_o é a que sai, R_G é a taxa mássica de geração de um componente, e R_C é a de consumo. As classes-filhas são criadas para componentes como biomassa, substrato e produto, variando em: modo contínuo (nomeada como *continuous* para biomassa), que considera toda a equação, podendo ter reciclo (*continuouswr*); batelada (*batch*), que tem M_i e M_o iguais a zero; e batelada alimentada (*fedbatch*), que M_o é zero.

Quando um bioprocessos é realizado por microrganismos, o R_G é dado por:

$$R_G = \mu_x X \quad (2)$$

em que μ_x é a taxa de crescimento específica. Uma situação semelhante pode ser encontrada para R_C com uma constante de morte específica.

Percebe-se que μ_x de R_G interage com a classe *CellGrowth* e, uma vez que μ_x pode ocorrer de diversas maneiras, como por exemplo, com inibição ou não de substrato ou produto, *CellGrowth* será composta por subclasses que representem todas essas alternativas para obter μ_x . Se o substrato S é limitante e as mudanças de concentrações de outros componentes não têm efeito em μ_x , equações como de Monod, Tessier, Contois ou outras podem descrever esse comportamento. Por outro lado, quando as concentrações de substrato ou produto são altas e substâncias inibidoras estão presentes no meio, μ_x depende da concentração do inibidor. Então, essas situações podem ser descritas por outras equações (Shuler et al., 2002; Alterthum et al., 2020).

A cinética de crescimento possui parâmetros estequiometricamente relacionados, como manutenção celular e coeficientes de rendimento, e também é influenciada pelas condições ambientais. Há um conjunto de fatores a serem considerados e consequentemente, as classes propostas interagem entre si, além de surgir novas subclasses dentre elas. Por exemplo, em processos aeróbicos, o oxigênio se torna um fator limitante para o crescimento e, portanto, a classe *Aeration* deve ser considerada, com subclasses que descrevam a transferência de oxigênio (OTR) da fase gasosa para a fase líquida e a taxa de consumo de oxigênio (OUR) (Shuler et al., 2002). Em suma, a arquitetura fornece diversas situações e caminhos para a montagem de modelos.

2.3. Estudo de caso

Os diagramas UML que descrevem o sistema foram utilizados para guiar a programação do software. A linguagem escolhida para a implementação do código foi a linguagem Julia, devido principalmente à sua elevada performance e flexibilidade dinâmica, além de ser de código aberto.

Para avaliar o funcionamento do código, a estimação de parâmetros de um bioprocessamento é realizada. O estudo de caso em questão é descrito por Mostoufi e Constantinides (2023) e tem como foco a produção de penicilina. O cultivo é realizado pelo microrganismo *Penicillium chrysogenum* em um fermentador em batelada sob condições cuidadosamente controladas. A taxa de crescimento celular pode ser modelada pela lei logística, já implementada como uma das opções para se obter μ_x . Nesse caso, os parâmetros são chamados de k_1 e k_2 . A concentração de biomassa é representada por X e R_g é o mesmo da Equação 2. Como não há menção à morte celular, assume-se que R_c é igual a zero.

Para a produção de penicilina, a expressão é similar à Equação 3, também anteriormente considerada no software e generalizada pela Equação 4, que descreve o balanço do produto P e é baseada na Equação 1. Entretanto, q_p e k_{dp} foram representadas por k_3 e k_4 no exemplo.

$$\frac{dP}{dt} = q_p X - k_{dp} P \quad (3)$$

$$\frac{dP}{dt} = R_{G,P} - R_{C,P} \quad (4)$$

A média dos dados experimentais de X e P foi utilizada. O solver escolhido foi o IPOPT e a função objetivo consiste na minimização da soma dos erros ao quadrado entre os dados experimentais e os propostos pelo modelo. As condições iniciais são de $X = 0,29$ %DW e $P = 0$ u/mL. As estimativas iniciais para os parâmetros k_1 , k_2 , k_3 e k_4 foram 0 h^{-1} .

3. Resultados e Discussão

3.1. Diagramas de UML

A arquitetura do software é mostrada pelos diagramas de classes (Figura 1-a) e o diagrama de caso de uso (Figura 1-b).

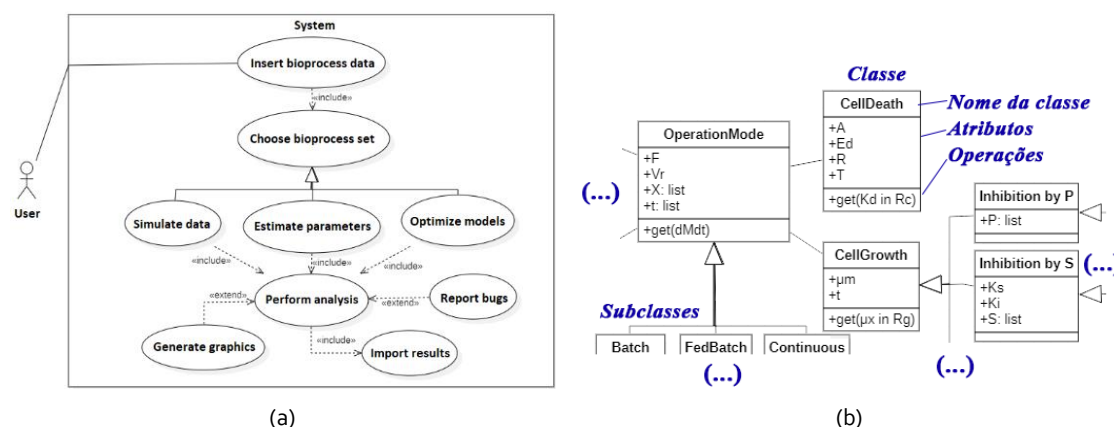


Figura 1: UML para bioprocessos: (a) diagrama de casos de uso e (b) de classes.

A Figura 1-a mostra a cascata de ações, desde a inserção dos dados do bioprocessamento no sistema até a geração e importação dos resultados. A ideia é que o usuário indique o que gostaria de fazer no sistema de acordo com os dados que possui: simular o bioprocessamento, estimar parâmetros, ou mesmo otimizá-los. Já na Figura 1-b, as classes mencionadas anteriormente são representadas em um fragmento do diagrama total e os três pontos simbolizam que há mais subclasses consideradas. Isso indica que o diagrama de classes é dinâmico, assim como a arquitetura do software, e cresce dependendo do que for adicionado ao modelo.

3.2. Estimação de parâmetros da produção de penicilina

A Figura 2a mostra os valores experimentais e os obtidos pelo modelo de X e P . Os valores finais dos parâmetros estimados são $k_1 = 3,99 \text{ h}^{-1}$, $k_2 = 4,11 \text{ h}^{-1}$, $k_3 = 1,39 \text{ h}^{-1}$ e $k_4 = 1,61 \text{ h}^{-1}$. Um fluxograma com uma visão geral dos dados e funções que são chamados para estimativa de parâmetros é mostrado na Figura 2b.

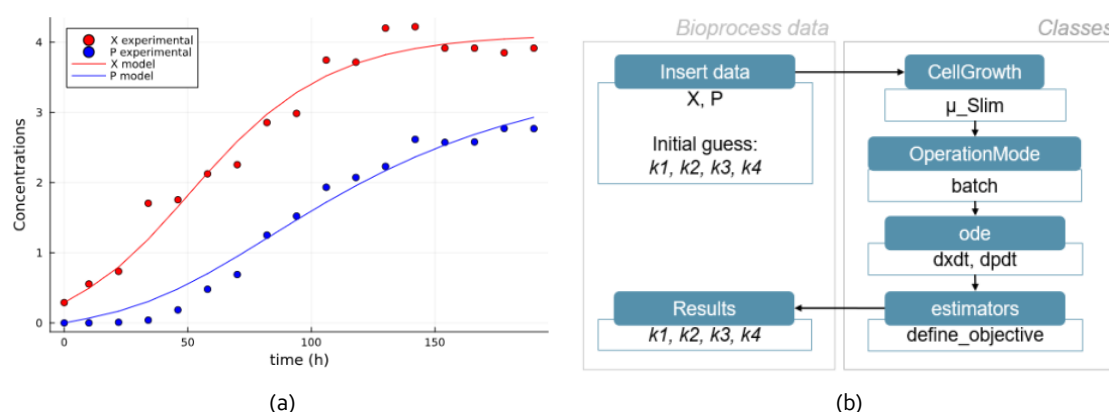


Figura 2: Estudo de caso: (a) concentrações de biomassa e penicilina e (b) fluxograma da estimação de parâmetros cinéticos.

O estudo de caso, para este trabalho, visa validar o funcionamento do software, principalmente através da (re)utilização de equações, ao invés de validar o modelo biológico em si. Além disso, neste exemplo específico, o foco de discussão dos autores foi o ajuste de curvas, não o significado biológico esperado pelos parâmetros. Contudo, vale destacar que a programação tal como foi feita, em conjunto à ontologia, permite que novas metodologias alternativas sejam incluídas e testadas, sendo esta a maior vantagem

em relação a um código gerado de maneira não estruturada. Cada classe pode chamar uma metodologia diferente (Figura 2b), mas que pertence a mesma classe, sem comprometer o código. No entanto, o aumento do número de equações no modelo pode tornar a diferenciação mais complexa. Por isso, o código em Julia foi ajustado para a biblioteca JuMP, permitindo maior flexibilidade e eficiência no processo de construção de modelos matemáticos. JuMP é uma linguagem de modelagem algébrica específica e possui uma sintaxe que imita expressões matemáticas naturais (Dunning et al, 2017). Por conter apenas equações algébricas, as equações diferenciais (EDO) foram discretizadas usando o algoritmo de Euler implícito, que é um método de colocação ortogonal de primeira ordem (Biegler, 2010). O seu uso impacta positivamente o desenvolvimento do software para lidar com problemas mais complexos.

4. Conclusão

A arquitetura desenvolvida do software pode trazer novas perspectivas para a modelagem de bioprocessos, já que atualmente a comunidade de software tem dado grande atenção a essa abordagem como uma abstração chave no processo de design. O uso da UML para generalização de software é demonstrado com um estudo de caso, mostrando que o software pode servir como modelo ou exemplo de boa prática de desenvolvimento para orientar simulações e estimativas de parâmetros de bioprocessos de forma estruturada. Em resumo, este protótipo é uma ferramenta alternativa para a integração e análise de dados baseada em modelos, que pode ser a semente de uma nova, robusta e sofisticada ferramenta para a biologia de sistemas.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi apoiada financeiramente pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) nº. 88887.464619/2019-00, programa PROEX e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa Priscila M. da Paz (142147/2019-2) e a Bolsa de Produtividade 311550/2022-3.

Referências

- A. Arcuri: An experience report on applying software testing academic results in industry: we need usable automated test generation, *Empir. Software Eng.* (23), 1959-1981, 2018.
- F. Alterthum, W. Schmidell, U. A. Lima e I. O. Moraes: *Biotecnologia Industrial - Fundamentos*, volume I (2a Ed), Blücher: 2020.
- V. Aurora, M. Singh e R. Bhatia: Orientation-based ant colony algorithm for synthesizing the test scenarios in uml activity diagram, *Info. Soft. Tech.* (123), 1-21, 2020.
- M. Bassalo e R Gill: Directed evolution and synthetic biology applications to microbial Systems, *Curr. Opin. Biotechnol.* (39), 126-133, 2016.
- L.T. Biegler: *Nonlinear programming: concepts, algorithms, and applications to chemical processes*, MOS-SIAM Series on Optimization: 2010.
- P. Doran: *Bioprocess engineering principles*, Elsevier: 2013.
- I. Dunning e J. Huchette, M. Lubin: JuMP: A modeling language for mathematical optimization, *SIAM Review* (59), 295-320, 2017.
- N. Duong-Trung et al: When bioprocess engineering meets machine learning: A survey from the perspective of automated bioprocess development, *Biochem. Eng. J.* (190), 1- 21, 2023.
- G. Guedes: *UML 2 - Uma abordagem prática*, Editora Novatec: 2018.
- J. Hemmerich, N. Tenhaef, W. Wiechert e S. Noack: pyfoomb: Python framework for object-oriented modeling of bioprocesses, *Eng. Life Sci.* (21) 242-257, 2021.
- W. Marquardt: *OntoCAPE*, Editora Springer Berlin Heidelberg: 2010.
- P. Meyer e J. Saez-Rodriguez: Advances in systems biology modeling: 10 years of crowdsourcing dream challenges, *Cell Syst.* (12), 636–653, 2021.
- N. Mostoufi e A. Constantinides: Chapter 8 - Linear and nonlinear regression analysis. In: *Applied Numerical Methods for Chemical Engineers* (N. Mostoufi e A. Constantinides Eds.), Academic Press: 2023.

C.M. Oliveira et al: AnaBioPlus: a new package for parameter estimation and simulation of bioprocesses, Brazilian J. Chem. Eng. (34), 1065-1082, 2017.

M. Shuler e F. Kargi: Bioprocess Engineering: Basic Concepts. Editora Pearson, 2002.

A. Yurin e N. Dorodnykh: Personal knowledge base designer: Software for expert systems prototyping, SoftwareX (11), 1-6, 2020.

J. Zhang e Hunter A, Zhou Y: A logic-reasoning based system to harness bioprocess experimental data and knowledge for design, Biochem. Eng. J. (74), 127-135, 2013.

Z. Zuo e K. Zhao: The more multidisciplinary the better? - the prevalence and interdisciplinarity of research collaborations in multidisciplinary institutions, J. Informetrics (12), 736-756, 2018.

Simulação e Controle de um Sistema de Separação Submarino Gás-Líquido Mix-Demix

Autores: Vinícius Holz Boemeke^{1*}; Marcelo Farenzena¹⁺; Jorge Otávio Trierweiler^{1#}; Fábio César Diehl^{2%}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Petrobras

Autores Correspondentes: *viniciusholzboemeke@gmail.com, +marcelo.farenzena@ufrgs.br
#jorge.trierweiler@ufrgs.br, %fabio.diehl@petrobras.com.br

Resumo

Na exploração de petróleo, devido as características da mistura gás-líquido se alterarem ao longo do tempo, há a ocorrência de gargalos na produção nas plataformas. Uma alternativa é o balanceamento do gás e o líquido através das plataformas no chamado Mix-Demix. Neste trabalho, foram estudadas cinco estratégias de controle desta operação por meio da variação de set-point de razão gás-líquido do sistema. Nos resultados obtidos, a utilização de um controle monovariável e estratégias baseadas em razão apresentaram problemas relacionados à inversão do sinal de ganho observada em um ponto de operação. O controle preditivo multivariável conseguiu operar além deste ponto, porém sofrendo instabilidade ao final da simulação. O controle que apresentou melhor resultado foi uma estratégia baseada em balanço de massa.

Palavras-chave

Controle multivariável, Simulação computacional, separação submarina gás-líquido, exploração de petróleo.

1. Introdução

A exploração de petróleo é importante para a indústria devido à variedade de produtos obtidos de seus derivados, utilizados nas mais diversas aplicações. A mistura multifásica obtida dos poços é enviada a plataformas, onde são utilizadas diferentes unidades destinadas ao processamento dos gases e líquidos. Ao longo da exploração, há mudanças nas características dos poços conforme observado na Figura 1.

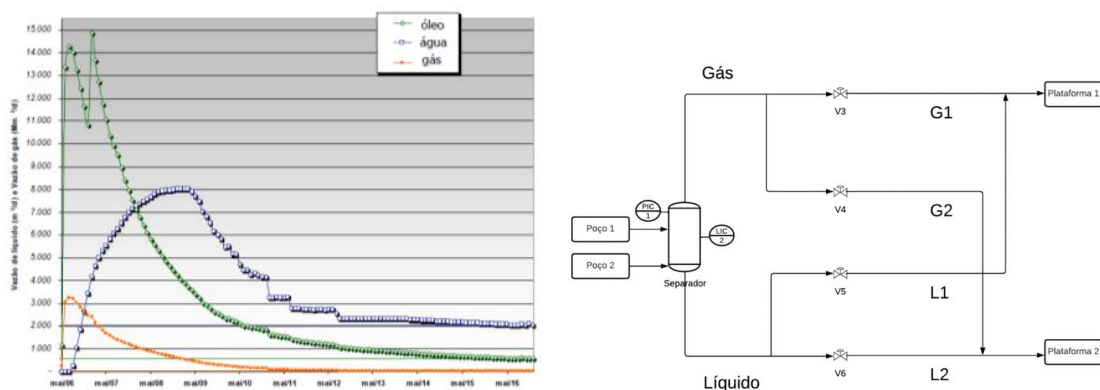


Figura 1: Produção de poço de petróleo (CEPEMAR, 2005) e planta Mix-Demix.

Sendo assim há o surgimento de um gargalo de processamento de uma fase em relação a outra, o que gera prejuízos devido a ociosidade de equipamentos. Para otimizar o processamento nas plataformas, uma alternativa é separar o gás e o líquido no leito marinho e distribuí-los entre duas plataformas de forma a atender as diferentes demandas de operação independente das mudanças de característica dos poços ao longo do tempo. Devido a esta característica de misturar correntes de poços diferentes, realizar a separação gás-líquido e recombiná-las de duas formas distintas para o direcionamento às plataformas, esta planta, registrada por Diehl et al. (2023), será denominada neste trabalho como Mix-Demix. Esta abordagem, analisada em malha aberta por Baldin, (2021) precisa ser estudada em termos da controlabilidade do sistema, visto que, além da distribuição de gás e de líquido, é preciso garantir a estabilidade, i.e. pressão e nível do equipamento de separação. Além disto, por se tratar de

um sistema multivariável, é possível que existam pontos de operação com inversão de sinal de ganho, por exemplo, que obrigam a utilização de controladores mais complexos que um simples arranjo de controladores PID (proporcional-integral-derivativo).

2. Descrição da Planta MIX-DEMIX

Como base para este estudo, foram utilizadas as características de poços de petróleo já existentes. Foram utilizadas pressões de entrada e de operação do separador de 305,1 e 304,5 bar, respectivamente (Baldin, 2021). A temperatura utilizada como referência foi de 75 °C (Diehl et al., 2023). As correntes multifásicas provenientes de dois poços com características diferentes são conduzidas a um separador gravitacional. Da parte superior deste equipamento, a fase gasosa é dividida em duas: a que passa pela válvula V3, direcionada à Plataforma 1, e a corrente passa pela válvula V4, direcionada à Plataforma 2. De forma semelhante, a corrente líquida do fundo do separador é direcionada parte à Plataforma 1 pela válvula V5 e parte à Plataforma 2 pela válvula V6. Desta forma, é possível manipular-se as quantidades de gás e líquido que são enviadas a cada uma das plataformas dependendo da disponibilidade de processamento destes que cada uma possui no momento.

Para o correto funcionamento do sistema mencionado, é necessário que as malhas de inventário correspondente a pressão e o nível estejam fechadas e funcionando apropriadamente. Um nível de tanque muito baixo implica em risco de escape da fase gasosa na corrente líquida. Já um tanque muito cheio implica no risco de arraste de líquido na fase gasosa. Além destas variáveis que garantem o correto funcionamento do separador, têm-se o objetivo de se definir as razões de gás e líquido (RGL) que são enviados para as plataformas. O RGL é definido como a razão entre o volume de gás e o volume de líquido corrigidos para as condições padrão (15,56 ° e 1 atm). O setpoint (SP) destas variáveis pode ser ajustado ao longo do processo de acordo com as diferentes condições de ociosidade da plataforma. Assim, os objetivos de controle são a pressão e nível do tanque de separação, além dos RGLs das plataformas 1 e 2. Para o controle destas variáveis, dispõe-se das válvulas V3, V4, V5 e V6. Por ser calculado a partir das vazões de gás e líquido que chegam às plataformas, os RGLs possuem relação não-linear com a abertura das válvulas, o que implica em erros na utilização de estratégias de controle convencionais, que são baseadas na linearização das equações de processo. Além disso, por se tratar de um sistema multivariável, é possível que as interações cruzadas entre uma válvula e uma variável de processo ao qual ela não está designada a controlar levem o sistema em uma direção oposta ao desejado em alguns pontos de operação. Este fenômeno é chamado de inversão do sinal de ganho. Um exemplo de sistema que possui este problema é o tanque quádruplo, abordado em Srivastava & Prasad (2022).

3. Metodologia

3.1. Estratégias de controle

Na Figura 2 são apresentadas as 5 estruturas de controle propostas para a planta Mix-Demix.

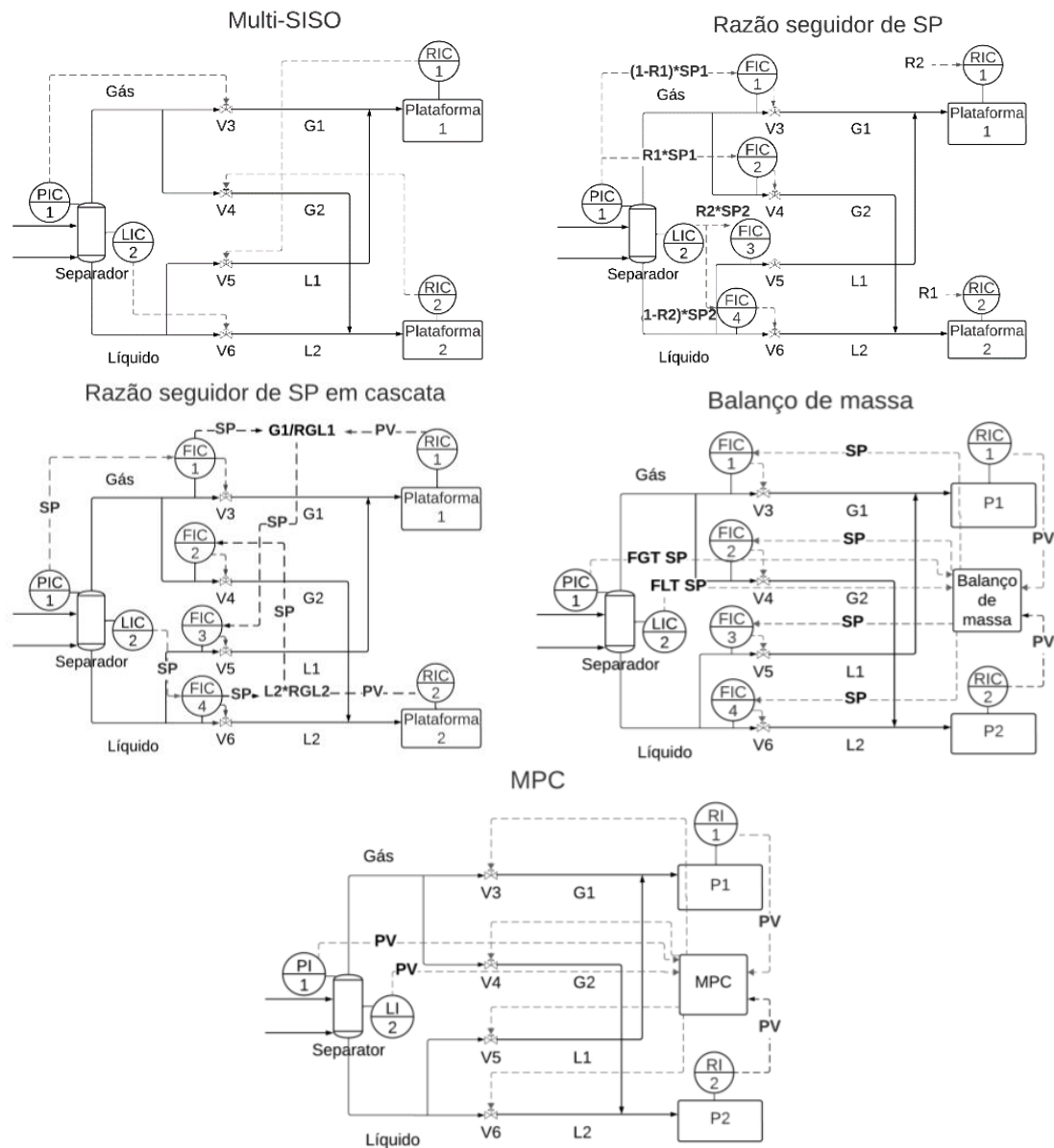


Figura 2: Fluxogramas das diferentes estratégias de controle.

Nas 4 primeiras estruturas foram utilizados controladores PI (Proporcional- Integral) em diferentes arranjos. Na primeira estrutura, foi utilizada a configuração mais simples para um sistema multivariável, chamada de Multi-SISO (*Multi-Single Input Single Output*), onde cada controlador PI fica responsável diretamente por uma variável de controle apenas.

Na segunda estrutura, denominada de controle de razão seguidor de setpoint (Correa & Passos, 2024), os controles de inventário fornecem como ação de controle valores de vazão de gás e líquido. Estes servem de set-point para controladores de vazão das correntes de gás e líquido, que atuam na abertura das válvulas. O que muda são as razões que definem a distribuição entre duas válvulas de gás, por exemplo: uma razão de 0,5 significa que metade da vazão necessária para manter a pressão no tanque de separação constante passará através da válvula V3 e a outra metade pela válvula V4. O sistema funciona de forma análoga para o controle de nível e as saídas de líquido do tanque. Estas razões, denominadas de R1 para o gás e R2 para o líquido, podem ser alteradas entre valores de 0 a 1, modificando a composição do gás e do líquido. Na terceira estrutura, denominada controle por razão seguidor de setpoint em

cascata, a vazão utilizada no controle de pressão é dividida pelo RGL da plataforma 1, fornecendo o set- point para a corrente de líquido L1. De forma similar, a vazão que controla o nível de líquido é multiplicada pelo RGL2 para fornecer a vazão G2. A quarta estrutura é denominada cálculo de setpoint por balanço de massa. Inicialmente, controladores PID geram valores de setpoint para as vazões totais de gás (FGT) e líquido (FLT) a partir da pressão e do nível do tanque. As variáveis FGT, FLT, RGL1 e RGL2 são convertidas, a partir de um balanço de massa rearranjado (Tabela 1), para outro conjunto de variáveis controladas: as vazões de gás (FG1 e FG2) e líquido (FL1 e FL2) que passam pelas válvulas V3, V4, V5 e V6 respectivamente. A partir desta conversão, utilizam-se controladores PID para ajustar cada abertura de válvula em relação a cada vazão calculada. Em situações que o cálculo de setpoint apresentava valor negativo, uma restrição no programa levava este valor a zero. Quando o setpoint calculado era maior que o limite do controlador de vazão, seu valor era ajustado para este. Em situações de igual RGL, as vazões de gás e líquido eram divididas igualmente entre as plataformas.

Tabela 1: Equacionamento do controle por balanço de massa

Balanço de Massa		Setpoints de Vazão	
$FGT = FG_1 + FG_2$	(1)	$FL_1 = \frac{FGT - FLT \times RGL_2}{RGL_1 - RGL_2}$	(2)
$FLT = FL_1 + FL_2$	(3)	$FL_2 = -\frac{RGL_1 \times FLT + FGT}{RGL_1 - RGL_2}$	(4)
$RGL_1 = \frac{FG_1}{FL_1}$	(5)	$FG_1 = \frac{RGL_1 \times (FGT - FLT \times RGL_2)}{RGL_1 - RGL_2}$	(6)
$RGL_2 = \frac{FG_2}{FL_2}$	(7)	$FG_2 = \frac{-RGL_2 \times (-RGL_1 \times FLT + FGT)}{RGL_1 - RGL_2}$	(8)

A última estrutura utiliza um controlador preditivo MPC (*Model Predictive Control*) baseado em modelos para estimar o comportamento das variáveis em pontos futuros do processo. Estas estimativas são utilizadas em uma função objetivo que visa minimizar os erros futuros em relação ao set-point e os esforços das variáveis manipuladas. Para estimar os parâmetros, foram realizadas simulações realizando degraus em cada uma das variáveis manipuladas. Para cada uma destas manipulações em separado, foi verificado o comportamento das variáveis controladas pressão, nível, RGL 1 e RGL 2. Com base nas respostas do sistema, foram obtidas as funções de transferência utilizadas no modelo do MPC.

3.2. Metodologia empregada na comparação das estratégias de controle

O sistema foi simulado utilizando o software UniSim[®] Design R470. O programa permite simular a dinâmica de diferentes processos de forma realista, já que calcula o fluxo através de cada componente levando em consideração as diferenças de pressão nas vizinhanças. Foram realizadas variações de RGLs em grandezas e intervalos de tempo iguais em cada estrutura. As simulações foram realizadas até que se verificasse instabilidade de alguma variável a ponto de não controlar o sistema.

4. Resultados

Na Figura 3 são apresentados os resultados das simulações.

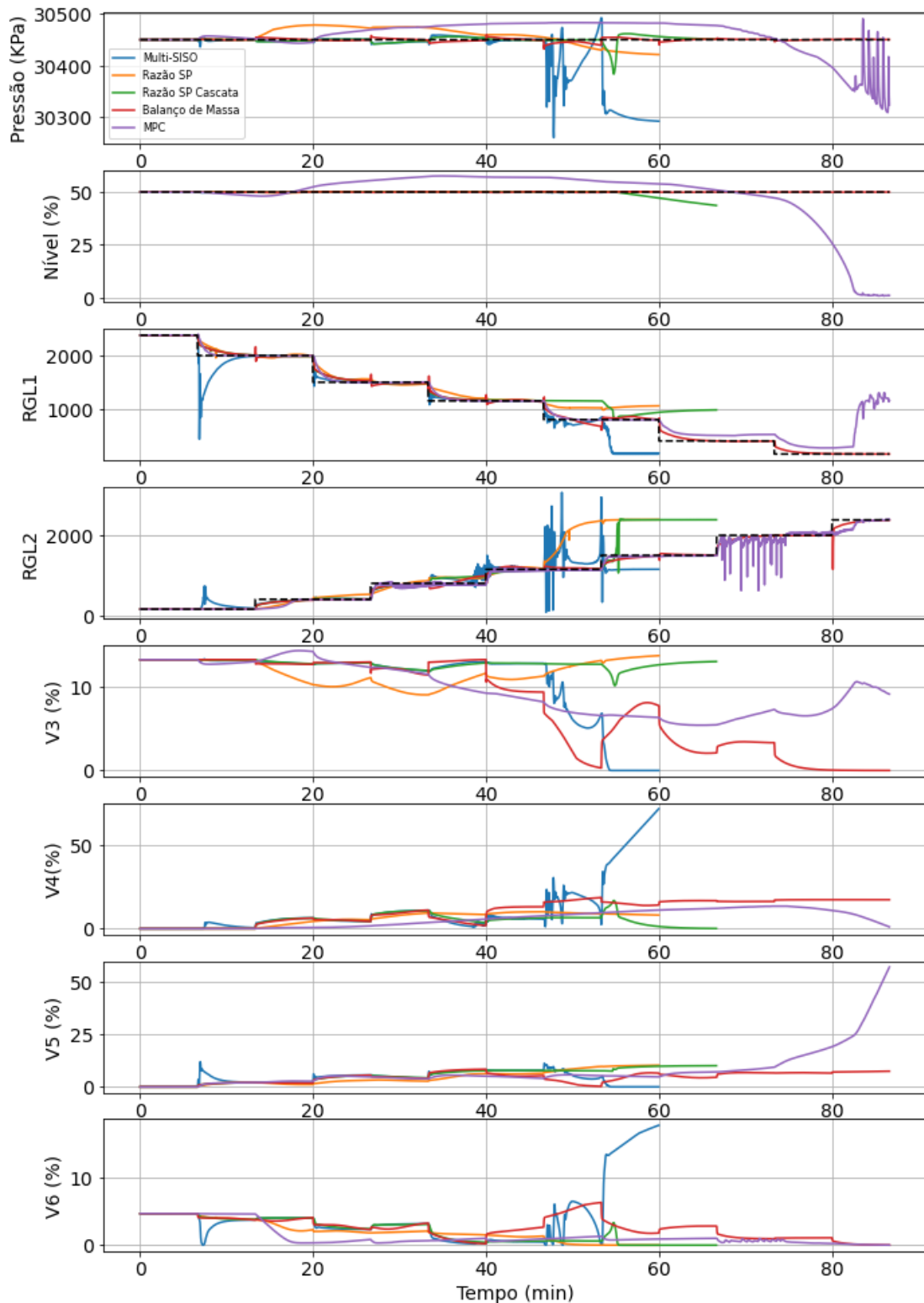


Figura 3: Simulação das estratégias de controle

Nos três primeiros casos, foi possível controlar o sistema até o ponto de operação onde os RGLs das duas plataformas se tornaram iguais. A partir deste ponto, não foi possível atingir o set-point desejado devido à inversão do sinal de ganho da planta, situação na qual uma variável manipulada inicialmente tinha maior influência sobre uma variável controlada, passa a ter maior influência sobre a outra, impossibilitando

que se atinja objetivo designado. Nos dois primeiros casos, a pressão ficou abaixo do especificado. No controle por razão seguidor de SP em cascata, o nível do tanque foi esgotado. Utilizando as duas últimas estruturas, foi possível controlar a planta além do ponto de operação de RGLs iguais. Entretanto, utilizando o controle MPC, houve esvaziamento do tanque e instabilidade da pressão. De todas as estruturas, apenas a estrutura baseada em balanço de massa conseguiu êxito durante toda simulação. Tal desempenho pode ser explicado pela inclusão de uma restrição no controle de vazão, que leva o set-point de vazão a zero em caso de calcular um valor negativo. Esta característica não-linear do controlador impede que haja abertura de válvulas em um sentido indesejado em situações que é impossível atingir o objetivo por meio daquela variável manipulada, inibindo interações cruzadas.

5. Conclusão

As estruturas de controle Multi-SISO e de razão não conseguiram controlar a planta em situações a partir da qual o RGL da plataforma 2 passa a ser maior que da plataforma 1. O controle MPC controlou a planta a partir deste ponto, mas se tornou instável em valores elevados de RGL da plataforma 2. Das cinco estruturas analisadas, a que conseguiu controlar todos os pontos de operação analisados foi a de controle baseada em balanço de massa.

Agradecimentos

A Petrobras/ANP pelo fomento financeiro.

Referências

Baldin, D. F. (2021). *Desenvolvimento de Modelo Matemático para a unidade subsea MIX-DEMIX* [Trabalho de Conclusão de Curso]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CEPEMAR. (2005). *Produção e escoamento - Campo de golfinho ES*. https://iema.es.gov.br/Media/iema/Downloads/RIMAS/RIMAS_2005/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20escoamento%20-%20Campo%20de%20golfinho%20ES.pdf

Correa, P. V., & Passos, L. F. (2024). *TDPS – Estratégias de controle para processos industriais - Controle de razão*. https://apcmode.com/?page_id=360

Diehl, F. C., Albuquerque, F. A., Machado, T. O., Silva, J. P., Da Silva, L. C. T., Duarte, D. G., Bidart, A. M. F., Lima, D. L., Da Silva, F. S., & De Souza, M. A. (2023). *Phase Management System In Oil And Gas Production Subsea Streams*.

Srivastava, A., & Prasad, L. B. (2022). A comparative performance analysis of decentralized PI and model predictive control techniques for liquid level process system. *International Journal of Dynamics and Control*, 10(2), 435–446. <https://doi.org/10.1007/s40435-021-00814-3>

From Theory towards Practice: A lab rig experimental study of Health-Aware Control for Subsea Oil Operations

Authors: Jose Matias^{1,2*}; Johannes Jäschke¹

¹ *Department of Chemical Engineering, NTNU, Trondheim, Norway*

² *Department of Chemical Engineering, KU Leuven, Sint-Katelijne Waver, Belgium*

Corresponding Author: *jose.matias@kuleuven.be

Abstract

A natural trade-off exists between optimizing production levels and minimizing equipment degradation, as exemplified in oil wells. While maximizing oil extraction is desirable, increased throughput often accelerates equipment wear and tear. To address this trade-off, we advocate for the adoption of a health-aware controller (HAC) (Escobet et al., 2012). This controller integrates production optimization methods with equipment health monitoring in a receding horizon model predictive control approach. By incorporating system health considerations into its design, the controller aims to maximize economic performance while proactively preventing unexpected breakdowns. The objective is to avoid faults altogether rather than only reacting when a fault occurs.

This concept has been explored in prior research, such as by Verheyleweghen et al. (2018) and Bernardino et al. (2020), although predominantly in simulated environments. To assess the practicality of such a controller, we developed a laboratory-scale setup emulating a subsea oil well with a degrading choke valve. Then, we implemented a receding health-aware controller within this setup to illustrate its primary benefits and implementation challenges.

In our implementation, we utilized a rigorous first-principles model to capture the hydraulic behavior of the system, while employing a simplified surrogate model for predicting system degradation. Experimental findings indicate that, despite approximating the degradation dynamics, the receding horizon strategy, in conjunction with plant feedback, effectively balances the trade-off between economic performance with maintenance considerations, and yields good overall results. We further discuss how we combined the conflicting objectives of maximizing production and minimizing degradation, and also how we dealt with the different time scales between the economics and degradation in our experimental implementation.

Keywords

Health-aware controller; Prognostics and Health Management

References

- Bernardino, L. F., Souza, A. F. F. D., Secchi, A. R., de Souza Jr, M. B., & Barros, A. (2020). Integration of Prognostics and Control of an Oil/CO₂ Subsea Separation System. *Processes*, 8(2), 148.
- Escobet, T., Puig, V., & Nejjari, F. (2012, July). Health aware control and model-based prognosis. In 2012 20th Mediterranean Conf. on Control & Automation (pp. 691-696).
- Verheyleweghen, A., Gjøby, J. M., & Jäschke, J. (2018). Health-aware operation of a subsea compression system subject to degradation. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 43, pp. 1021-1026). Elsevier.

An open-source platform for experimental fault tolerant control applications

Authors: Júlia Barbosa Moraes¹ ; Luís Claudio Oliveira-Lopes¹ ; Sérgio Mauro da Silva Neiro¹ ; Fernando Vines Lima² ; Thiago Vaz da Costa^{1*}

¹ *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia*

² *Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University*

Corresponding Author: *thiagocosta@ufu.br

Abstract

Fault Tolerant Control (FTC) is a method that enables automated control systems to continue operating during fault situations without immediate intervention. The primary objective of FTC methods is to stabilize the systems in emergencies and compensate for fault effects with minimum performance degradation. In this work, an open-source platform for experimental fault tolerant control applications is proposed. The goal is to use a simple and low-cost application, yet representative for industrial control systems and fault tolerant control assessment. To achieve this objective, a temperature device based on TCLab (Park et al., 2020) is integrated with the OpenPLC platform (Alves and Morris, 2018), an open-source software that enables microcontrollers and computers to operate as industrial controllers. Fault actuator scenarios and control reconfiguration based on virtual actuators (Costa et al., 2021), implemented in Python, are used to illustrate the effectiveness of the proposed approach. The results demonstrate that the system can achieve fault tolerant behavior under the investigated fault scenarios by reconfiguring the control signal coming from the conventional control system implemented in the OpenPLC. Furthermore, the results demonstrate the potential of the proposed open-source platform for industrial fault tolerant control assessment and design.

Keywords

Fault tolerant control, OpenPLC, Virtual Actuators.

References

- J. Park, R. A. Martin, J. Kelly and J. D. Hedengren. Benchmark temperature microcontroller for process dynamics and control. *Computers and Chemical Engineering*, (135), 106736, 2020.
- T. Alves and T. Morris. OpenPLC: An IEC 61,131–3 compliant open-source industrial controller for cyber security research. *Computers and Security* (78), 364–379, 2018.
- T. V. Costa, R. R. Sencio, L. C. Oliveira-Lopes and F. V. Silva. Fault-tolerant control by means of moving horizon virtual actuators: Concepts and experimental investigation. *Control Engineering Practice* (107), 104683, 2021.

Controladores preditivos de modelos robustos Inteligentes com estratégia hot-bypass em um processo de destilação com oscilação de pressão

Autores: Priscila Veloso Nogueira Soares^{1*}; Karoline Dantas Brito²; Humberto Geraldo Lopes Fernandes Junior¹; Jose Carlos Diniz Filho¹; Arioston A. de Moraes Júnior¹

¹ Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba

² Centro de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

Autor Correspondente: *priscila.veloso@academico.ufpb.br

Resumo

A destilação por alternância de pressão (PSD) é aplicada na separação de misturas azeotrópicas sensíveis a pressão e sem adição de solvente (Batisti et al, 2019). Um dos estudos base, aplicou PSD para separar a mistura de acetonitrila (CH_3CN) e água (H_2O), operando duas colunas, a primeira atua a baixa pressão LPC (*low pressure column*) e a segunda a alta pressão HPC (*high pressure column*), e comparou estratégias de controle entre convencional e termicamente integrada, o último demonstrou um menor consumo energético (Li et al., 2019). Farias Neto et al., 2021, acrescenta ao estudo de Li et al., um desvio de vapor quente HVP (*hot vapor bypass*), onde manipula-se a HVP e vazão de vapor que vai para o condensador, respectivamente, para controlar a pressão da coluna e a pressão do vaso, minimizando as oscilações das composições. Na literatura, apenas estratégias de realimentação com ação de controladores PID são aplicadas ao HVP.

O estudo propõe implementar controladores preditivos baseados em modelo MPC (*model predictive control*) para controle do HVP na separação $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$. A primeira e a segunda etapa do trabalho consistiram, mutuamente, na modelagem e na simulação do processo no software Aspen Plus/DynamicsTM e inserção de distúrbios e coleta de dados. Posteriormente, a planta foi identificada, gerando modelos de funções de transferência, orientados à predição da saída OPOM (*output prediction oriented model*) e treinadas em redes neurais (RNA) tipo NARX (*nonlinear autoregressive with exogenous inputs*).

Os modelos com RNA forneceram aos controladores QDMC (*quadratic dynamic matrix control*), IHMPC (*infinite horizon model predictive control*) e FFIHMPC (*feedforward IHMPC*) os valores de referências das variáveis de processo, garantindo a não linearidade e prevendo o modelo com robustez. Como resultados, diante distúrbios e mudança de setpoint, observou-se desempenho superior dos MPCs inteligentes em comparação com a ação PID convencional, o IHMPC e FFIHMPC apresentaram menores sobre-elevações percentuais e menores *offset*, enfatizando superioridade dos MPCs robustos integrados as redes neurais.

Palavras-chave

PSD, *hot vapor bypass*, MPC, NARX, controle de modelo robusto.

Agradecimentos

PPGEQ-UFPB e a CAPES.

Referências

Battisti, R., Claumann, C.A., Marangoni, C. & Machado, R.A.F., Optimization of pressure swing distillation for anhydrous ethanol purification by the simulated annealing algorithm. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 36, 2019.

Farias Neto, G. W.; Carneiro, L. O.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, K. D.; Brito, R. P. Brito. Pressure control of fully heat-integrated pressure-swing distillation system, Separation and Purification Technology, 2021.

Li, J.; Wnag, K.; Lian, M.; Li, Z.; Du, T.; Process simulation of the separation of aqueous acetonitrile solution by pressure swing distillation, Processes, 2019.

A stable NMPC strategy for Electrical Submersible Pumps-lifted oil wells

Authors: Bruno Santana^{1,2*}; Márcio A. F. Martins¹

¹ *Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica, Universidade Federal da Bahia*

² *Departamento de Engenharias e Computação, Universidade Estadual de Santa Cruz*

Corresponding Author: *bruno.aguiar@ufba.br

Abstract

The Electric Submersible Pump (ESP) consists of an artificial lift method widely used in oil production. Some of its advantages include high oil flow rates and low maintenance. On the other hand, maintenance, when it occurs, is expensive and interrupts the entire well operation (Takacs, 2009). This work proposes a new nonlinear model predictive control (NMPC) approach to systematically address the operational challenges of this system, providing: (i) minimization of tuning efforts and algorithm convergence by considering stabilizing elements in the control law; (ii) wide operating region and (iii) preservation of pump life through a zone control scheme (Santana et al., 2023).

The proposed controller was implemented in MATLAB®, an environment in which closed-loop simulations were performed based on the phenomenological model of the process. An operating scenario including set-point changes and compensation for unmeasured disturbances, typical of the reality of an oil well, was used to evaluate the control performance and computational effort of the controller.

The simulation results indicated a satisfactory control performance in the evaluated simulation scenario, showing that with the proposed approach it is possible to stabilize the process in a wide operational range. Furthermore, the zone control scheme proved to be effective in preserving the useful life of the ESP, by keeping it within the manufacturer's recommended operating range most of the time.

Finally, it is concluded that the NMPC approach with stability guarantee evaluated in this work has great potential for application for ESP systems in oil production. However, computational aspects in embedded hardware must still be carefully evaluated, since in onshore/offshore environments, available computational resources are generally limited. In this sense, the use of techniques that alleviate the computational effort of the control law is also a perspective for improving this work.

Keywords

Electric Submersible Pump, NMPC, Stability.

Acknowledgements

The authors thank the ANP (Brazilian Agency of Oil, Natural Gas and Biofuels) in the scope of PRH 35.1, CAPES under Finance Code 001 and CNPq (under grant 408339/2021-7) for their financial support.

References

- G. Takacs: Electrical Submersible Pumps Manual, 1st ed.; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, 2009.
- B. A. Santana et al.: Embedded MPC strategies for ESP-lifted oil wells: hardware-in-the-loop performance analysis of nonlinear and robust techniques. *Processes*, 11, 2023.

Integração ciberfísica e semântica da informação para controle de processos industriais

Autores: Renata Samara Rodrigues de Sousa, Song Won Park*

Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: *sonwpark@usp.br

Resumo

"Transformação Digital" tem sido um tema alvo de discussão pelo mundo, se tornando o centro de estratégias empresariais para manter a competitividade no mercado. Sistemas ciberfísicos são espinha dorsal de sua aplicação, habilitando uma produção colaborativa, eficiente e sustentável e integrando aquilo que antes eram "silos funcionais". Devido ao seu potencial de integração entre diferentes tecnologias, CPSs habilitam a aplicação da inovação em diferentes domínios, sejam setores tecnológicos ou econômicos. Trata-se aqui de controle de processos para fábricas inteligentes através da integração ciberfísica e uso de ontologias na camada semântica. Construiu-se a ontologia para a integração da camada semântica da informação para um esquema clássico de controle de reator batelada; e elaborou-se a *orquestração* e a *coreografia* para viabilizar a oferta de controle como um serviço para o processo. Aplicada em um controle de um reator do tipo batelada cuja aplicação de controle em diagrama *ladder*, anterior a norma IEC 61512 e IEC 61131 reelaborando sua estrutura de controle a partir da ontologia para Indústria 4.0, reutilizando a OntoCAPE. Assim, demonstra-se a capacidade da ontologia para gerar estruturas de controle no lado virtual de CPS (Cyber Physical System) com flexibilidade, e pronta para interoperabilidade, se necessário.

Palavras-chave

Sistemas Ciberfísicos, Controle de Processos, Indústria 4.0, Transformação Digital, Ontologia.

1. Introdução

Ontologias são um caminho para o compartilhamento de informações entre diferentes sistemas, definindo a representação de entidades em um determinado domínio (Pickler, 2007). Aqui sua aplicação se refere a uma conceituação formal de representação do conhecimento, viabilizando a realização de definições dos conceitos e relações entre os elementos presentes nos sistemas. As aplicações de ontologia dedicada a semântica formal de informações dentro da Engenharia Química são voltadas para projetos de unidades industriais, simulação de fluxogramas e análise de segurança (Batres, 2017). Com a Indústria 4.0, o interesse em usar ontologia para a automação de processos em batelada emerge naturalmente, para que seja integrada ao SCADA (*supervisory Control and Data Acquisition*) (Lepuschitz et al., 2018; Sanchez et al., 2016). CPSs têm suas lógicas de controle e de decisão para tomada de ações, porém com objetos e funções diferentes, que devem ser integrados para que o sistema se torne, de fato, ciberfísico (Sousa e Park, 2022).

2. Descrição de um sistema clássico para controle de reator de batelada

No reator do tipo batelada da Figura 1, além do controle PI&D, existe um sistema de alarme e intertravamento, sistema de carga e descarga, e um perfil de aquecimento e esfriamento.

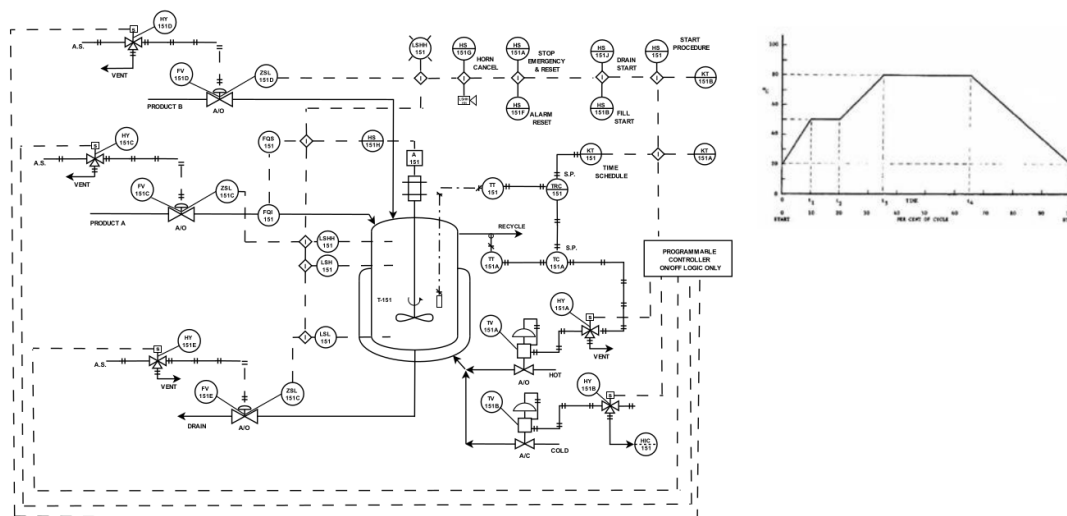


Figura 1: P&ID do sistema para controle de um reator batelada. Fonte: Zoss (1979)

3. Método

A OntoCAPE, descrita por Morbach et al., (2008), captura o conhecimento no domínio de engenharia de processos, suportando desde modelagem matemática até gestão do conhecimento e integração de dados. O modelo parcial escolhido para a aplicação é o *chemical_process_system* que tem sete módulos parciais inclusos, além de considerar dois módulos parciais de outros modelos. Destes, são aproveitados para a aplicação os módulos a seguir: *cps_function*, *cps_realization*, *process_units*, *process_control_equipment* e *material*. São considerados os diferentes níveis de abstração *Conceptual Layer* e *Application-Oriented Layer*. Nela, é realizado um agrupamento para caracterizar funções (*cps_function*) e realizações (*cps_realization*). A ontologia foi desenvolvida em *protégé*.¹ O formato escolhido para a aplicação foi OWL (McGuinness e Harmelen, 2004), sua modelagem fica intuitiva para o domínio de aplicação, visto que a linguagem tem um vocabulário amplo, permitindo explorar modelos de dados de maneira mais eficiente.² Apesar de rica em definições para sistemas de processos químicos, a OntoCAPE não possui módulos de controle de processos no contexto de I4.0. Sendo assim, uma classe denominada *control_service* é adicionada a ontologia a fim de designar as funções de controle como um serviço, do inglês, “as a Service (aaS)”.

4. Resultados

Na Figura 2, encontram-se em cinza as classes e subclasses reutilizadas da OntoCAPE, além de suas propriedades nativas (setas azuis). A classe “*control_service*” foi criada para agrupar os serviços de controle do sistema. Também são ilustradas as propriedades não nativas da OntoCAPE (setas cinza).

Classes são agrupamentos de entidades com características similares, organizadas por uma taxonomia hierárquica, uma classificação por nível de abstração de conceitos pertencentes a um determinado domínio de aplicação. Relações são universos binários que ligam uma entidade a outra em uma ontologia. Instâncias são objetos que cumprem a definição esperada dentro de um agrupamento de conceitos. Axiomas são um conjunto de afirmações que nos guia para o design e consistência de uma ontologia. Uma série de boas práticas baseada na fundamentação teórica foi seguida no presente trabalho, são elas: Conhecimento do domínio de estudo, Reutilização de outra ontologia, Definição de Classes e Subclasses, Especificação da taxonomia hierárquica, Formalização de propriedades e suas restrições, Definição das Instâncias (Sousa e Park, 2022). Na hierarquia de classes da ontologia proposta para a representação do domínio do reator batelada (definida por *top-down*), os módulos funcionais (serviços de controle de

¹<https://protege.stanford.edu/>

²<https://cambridgesemantics.com/blog/semantic-university/learn-owl-rdfs/rdfs-vs-owl/>

<https://cambridgesemantics.com/blog/semantic-university/learn-owl-rdfs/owl-101/>

operação), realização (medições e atuação física), operação unitária envolvida (processo de reação em batelada como objeto de controle) e material (reagentes e produto de reação) são encontrados.

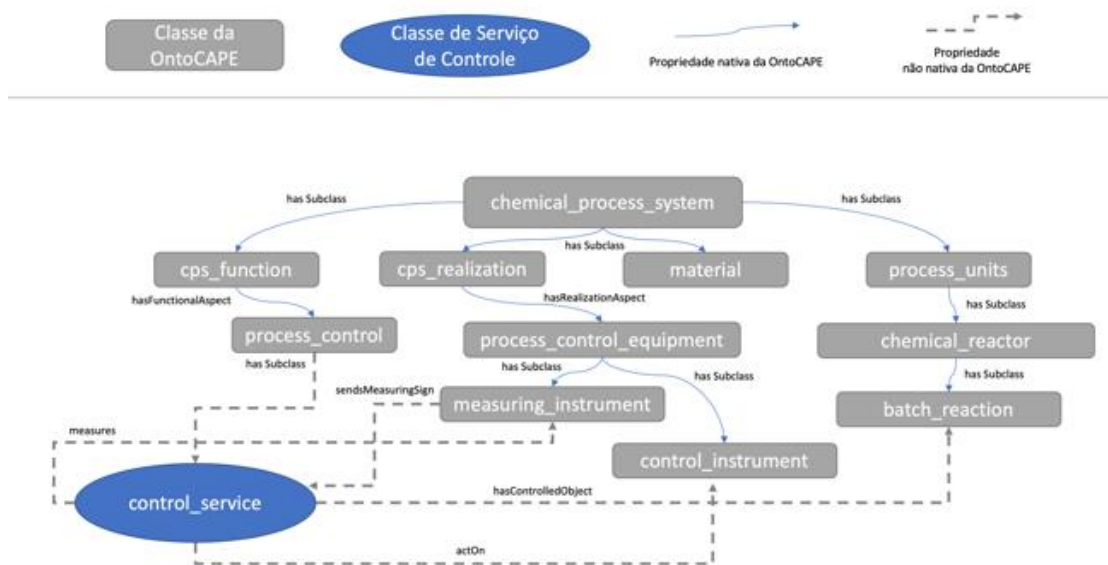
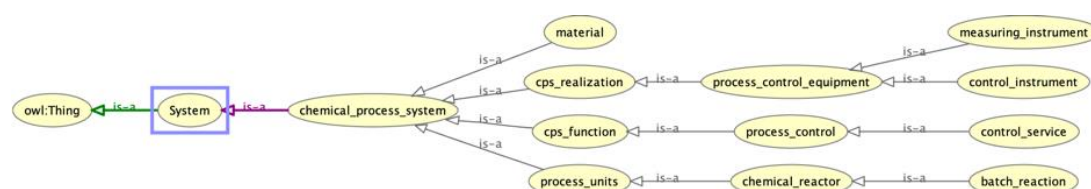


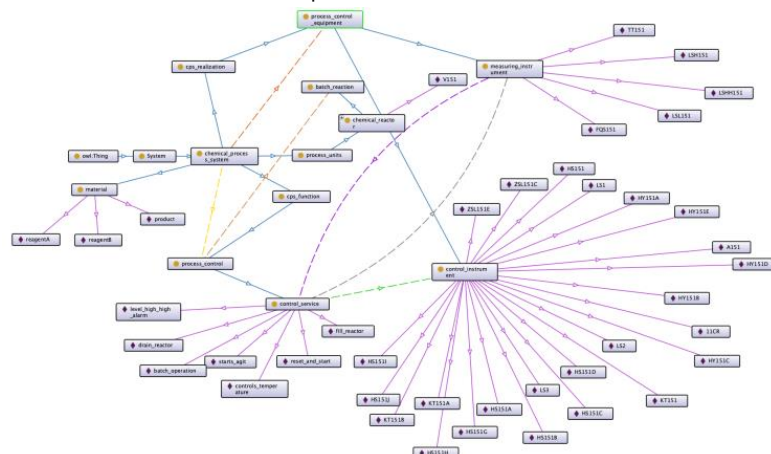
Figura 2: Ontologia para Controle de Processo no Domínio de RBatch

O conjunto de propriedades nativas e não nativas da OntoCAPE que estabelece a ligação entre as classes da ontologia ilustrada no lado direito da Figura 2, são: *hasFunctionalAspect* (a relação entre a operação unitária e seus aspectos funcionais - ações desejadas), *hasRealizationAspect* (a relação entre a operação unitária e seus aspectos de realização – ações realizadas), *hasSubclass* (a relação entre uma classe e sua subclasse), *measures* (a entrada de variáveis de medição no serviço de controle), *sendsMeasuringSign* (envio de sinal de variáveis medidas em processo para o serviço de controle), *actOn* (a atuação do serviço de controle em um determinado elemento do sistema ciberfísico), e *hasControlledObject* (Objeto ao qual o processo controle será aplicado). (Guarino et al., 2009)

A hierarquia de classes da ontologia para o domínio do reator batelada, é onde temos os módulos funcionais de função, realização e operação unitária e a visualização completa da ontologia através do *plug-in* de visualização *OntoGraph* Figura 3. O *reasoner* utilizado foi o *HermiT* em sua versão 1.4.3.456 (Horrocks et al., 2012). Glimm et al. (2014) trazem uma visão geral do *reasoner* *HermiT* para OWL 2. . Shearer et al. (2008) comparam OWL com o presente *reasoner*. A orquestração e ambiente interpretador de ontologia são fundamentais completar a correspondência entre as atividades de controle clássico e a nova integração ciberfísica. Os procedimentos seguidos para o controle da operação da batelada são “serviços”: ações desejadas (*chemical process functions*) e atuação no sistema (*chemical process realization*). A Tabela 1 descreve os objetivos e ações de cada um dos serviços de operação e controle no domínio de aplicação e pode ser comparada com a Figura 1, onde estes estão representados como sendo instâncias da classe “*control_service*”. A fim de conectar microserviços para atender a um determinado propósito, duas abordagens são comumente utilizadas. São elas: orquestragem, quando há um elemento central para controlar as interações entre os serviços em uma arquitetura e coreografia, onde cada serviço atua de maneira independente e interage com os outros pontualmente (Peltz, 2003). Bigheti et al. (2020) exploram uma arquitetura orientada a microserviços para o controle de processos. Stutz et al. (2020) comparam a escolha de orquestração e coreografia dentro das categorias de acessibilidade, operação, desdobramento, hierarquia e complexidade.



(a) Hierarquia de Classes via OntoViz



(b) Visualização gráfica de ontologia através do OntoGraph

Figura 3: Hierarquia das classes e visualização da ontologia

O controle PID de temperatura permanece no nível físico. Para a camada cyber, o serviço “*controls_temperature*” se refere ao controle procedural definido em Zoss (1979).

Tabela 1: Serviços para Controle de Processos no Domínio de Aplicação

SERVIÇO	OBJETIVO	AÇÕES DESEJADAS
reset_and_start	Garantir que o processo volte as condições iniciais ao fim de cada ciclo de operação e iniciar a operação do reator batelada	Esvaziar Reator T-151 e Drenar produto (FV-151E)
		Resetar contador de fluxo de entrada de reagente
		Fechar válvula de reagente B (opcional)
fill_reactor	Carregar reagentes no reator	Abrir válvula do reagente A
		Contar valor de contador de fluxo até x galões de A
		Abrir válvula do reagente B
		Carregar reagente B até valor de nível alto
level_high_high_alarm	Alarmar em situação de nível muito alto	Parar o procedimento de enchimento do reator em caso de nível muito alto (LSHH energizado, FV-151C e FV-151D fechadas)
starts_agit	Iniciar agitação após a carga de reagentes	Verificar se o enchimento do reagente B está completo
		Começar agitação no reator T-151
controls_temperature	Controlar temperatura no reator	Ativar válvulas de controle de temperatura (TV-151A e TV-151B)
		Eleva <i>setpoint</i> de temperatura até 50 °C
		Mantém <i>setpoint</i> de temperatura em 50 °C
		Eleva <i>setpoint</i> de temperatura até 80 °C

SERVIÇO	OBJETIVO	AÇÕES DESEJADAS
controls_temperature	Controlar temperatura no reator	Mantém <i>setpoint</i> de temperatura em 80 °C
		Reduz <i>setpoint</i> de temperatura em 20 °C
		Interromper agitação no reator T-151
drain_reactor	Descarregar produto no reator	Abrir válvula de dreno de produto (FV-151E)
		Fechar válvula de dreno de produto ao atingir nível baixo

O que antes era hierárquico, com novas tecnologias de computação e arquitetura em nuvem, agora pode ser orientado a microserviços (Kwan et al., 2016) (Thönes, 2015) (Hustad e Olsen, 2021). Duas abordagens são utilizadas: orquestragem, onde um elemento central controla as interações entre os serviços em uma arquitetura e coreografia, onde cada serviço atua de maneira independente e interage com os outros. As interações entre os serviços podem acontecer conforme ilustra a Figura 4.

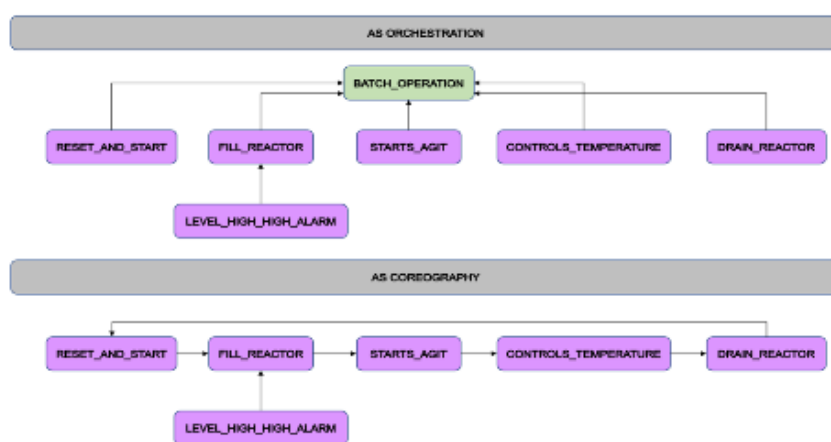


Figura 4: Arquitetura de Microserviços como Orquestração vs Coreografia

5. Discussão dos Resultados

O RBatch tem suas tarefas operacionais migradas para o lado cyber através dos serviços *reset_and_start*, *fill_reactor*, *level_high_high_alarm*, *starts_agit*, *controls_temperature* e *drain_reactor* (Tabela 1). A “Componentização” dos serviços de controle foi escolhida para demonstrar uma arquitetura de informação em nuvem, onde componentes de *software* representam as funcionalidades do diagrama *Ladder*, onde os serviços têm acoplamentos suaves e podem ser mudados ou escalados separadamente. Para reatores *batch*, as informações de controle poderiam ser combinadas e exploradas com a função de avaliar o desempenho do processo ou a gestão de matéria prima de maneira inteligente com a ISA 95, por exemplo, não há espaço para a modularidade de funções, dadas as suas limitações de comunicação. Se os elementos e sistemas de controle são migrados para o lado *cyber* de CPS, eles são aplicações computacionais *APIs* como *as a Service*. A arquitetura de software de um sistema de computação é o conjunto de estruturas necessárias para raciocinar sobre o sistema, que compreende elementos de software, relações entre eles e propriedades de ambos, usado para dividir a estrutura do software em componentes distintos ao definir a relação entre eles, não poderia haver uma argumentação melhor do que isso para mostrar que a ontologia é o desafio e a chave para CPSs. Assim como toda arquitetura de software, CPS com seus níveis de hierarquia e sua estrutura em domínios, em sua essência, considera que a estrutura melhor trabalhada é sob a forma de camadas.

6. Conclusão

Apesar da grande adesão industrial ao ecossistema de inovação, definir se o setor de automação está pronto para a transformação digital ainda é algo difícil visto que o fornecimento de sensores inteligentes, CLPs, arquiteturas e *hardwares* está em constante evolução e existem diferentes modelos propostos de maturidade e prontidão para uma “*smart factory*”. Sendo assim, é mais fácil definir se uma unidade

fabril está pronta para a transformação digital. Isto não significa que as estratégias de controle avançado deixarão de ser empregues e sim que o controle moderno será utilizado através da integração ciberfísica entre o processo industrial, sistemas de controle, sistema de decisão e o *Process History Database*. O uso de ontologia para controle de processos industriais e o conceito de controle como microserviços e *as a Service* são aplicações emergentes, é de grande importância entender esse uso de ontologia enquanto abstração e conceito para arquitetura de CPS, o que se mostra como uma apropriação da *Knowledge Base* e da tecnologia de informação para o controle de processos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CAPES pelo apoio, processo 88887.336319/2019-00.

Referências

- ABBURU, Sunitha. A survey on ontology reasoners and comparison. *International Journal of Computer Applications*, v. 57, n. 17, 2012.
- BATRES, Rafael. Ontologies in Process Systems Engineering. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 89, n. 11, p. 1421-1431, 2017.
- BIGHETI, J. A., FERNANDES, M. M.; GODOY, E.P. Control as a service: A microservice approach to industry 4.0. Em: 2019 II Workshop on Metrology for Industry 4.0 and IoT (MetroInd4.0 & IoT). IEEE, p. 438-443, 2019.
- GLIMM, B., HORROCKS, I., MOTIK, B., STOILLOS, G. e WANG, Z. (2014). HermiT: an OWL 2 reasoner. *Journal of Automated Reasoning*, 53(3), p. 245-269.
- GUARINO, N., OBERLE, D., STAAB, S. What is an ontology?. In Staab, S, Studer, R. *Handbook on ontologies* (pp. 1-17). 2009. Springer
- HORROCKS, I.; MOTIK, B.; WANG, Z. The hermit owl reasoner. *Journal of Automated Reasoning*, 858(3). 2012.
- HUSTAD, E. e OLSEN, D. H. Creating a sustainable digital infrastructure: The role of service-oriented architecture. Em: *Procedia Computer Science*, v. 181, p. 597-604, 2021.
- KWAN, A., JACOBSEN, H. A., CHAN, A., e SAMOOJH, S. Microservices in the modern software world. Em: *Proceedings of the 26th Annual International Conference on Computer Science and Software Engineering*, pp. 297-299, 2016.
- LEPUSCHITZ, W., LOBATO-JIMENEZ, A., GRUN, A., HOBERT, T. MERDAN, M. An industry-oriented ontology-based knowledge model for batch process automation. In: 2018 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT), p. 1568-1573, 2018.
- MCGUINNESS, D. L., & Van HARMELEN, F., OWL web ontology language overview. *W3C recommendation*, 10(10), 2004.
- MORBACH, J., BAYER, B., WIESNER, A., YANG, A., MARQUARDT, W. OntoCAPE 2.0. The Upper Level. RWTH Aachen University, Aachen, Germany. 2008.
- PICKLER, M. Semantic Web: ontologies as tools of knowledge representation. *Perspectivas em Ciência da Informação*, v. 12, p. 65-83, 2007.
- PELTZ, C. Web services orchestration and choreography. *Computer*, v. 36, n. 10, p. 46-52, 2003.
- de SOUSA, R. S. R.; PARK, S. W. Ontology for Enhanced Industrial Process Control. In *PROCEEDINGS OF THE 32nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE32)*, June 12- 15, 2022, Toulouse, France *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 51, pp. 1333-1338). Elsevier.
- SÁNCHEZ, B. B.; ALCARRIA, R.; SÁNCHEZ-DE-RIVERA, D.; SÁNCHEZ-PICOT, A. Enhancing Process Control in Industry 4.0 Scenarios using Cyber-Physical Systems. *Journal of Wireless Mobile Networks, Ubiquitous Computing, and Dependable Applications*, 7:4. pp. 41-64, 2016.
- SCHWEICHHART, K., Reference Architectural Model Industrie 4.0 (RAMI 4.0). An Introduction, 2016.
- SHEARER, R.; MOTIK, B.; HORROCKS, I. HermiT: a highly-efficient OWL reasoner, in: *Proc 5th International Workshop on OWL: Experiences and Directions (OWLED)*, (Vol. 432, p. 91) 2008.

STUTZ, A., FAY, A., BARTH, M., e MAURMAIER, M. Orchestration vs. Choreography Functional Association for Future Automation Systems. in the 21st IFAC World Congress (Virtual) Berlin, Germany, July 12-17, 2020. IFAC-PapersOnLine, 53(2), 8268-827, 2020.

THÖNES, J. Microservices. IEEE software, 32(1), 116-116, 2015.

ZOSS L.M. Applied Instrumentation in the Process Industries. Gulf Publ., 1979.

Projeto ótimo de um parque de produção de hidrogênio verde usando energia eólica e solar

Autores: Hiuquem M. Lopes^{1*}; Márcilio Máximo da Silva²; Marcio A. F. Martins³; Heleno Bispo¹

¹ *Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande*

² *Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia*

³ *Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Quixadá*

Autor Correspondente: *hiuquem.lopes@eq.ufcg.edu.br

Resumo

O presente trabalho apresenta uma estratégia para otimizar os custos de instalação de uma unidade de produção de hidrogênio verde (H₂V) situada na região Nordeste do Brasil. Para tanto, a energia elétrica necessária é localmente produzida a partir da combinação entre turbinas eólicas e painéis solares. Este processo foi modelado utilizando a biblioteca de energias renováveis do software *AVEVA Process Simulation* (APS) em estado estacionário. A etapa de otimização foi realizada por meio da ferramenta de otimização nativa do software, e contempla uma função objetivo relacionando o H₂V (Nm³/h) produzido com os custos associados às quantidades de turbinas eólicas e painéis solares necessárias. Foram considerados dados médios de 24 horas para a radiação solar normal direta (0,162 kWh/m²) e velocidade média do vento (2,654 m/s) obtidos através do Banco de Dados Meteorológicos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para a estação meteorológica da cidade de Patos, localizada no sertão paraibano. O eletrolisador de membrana de troca de prótons (EYPEM) faz parte da biblioteca de energias renováveis e consiste em um módulo que utiliza membranas de Nafion 117 operando com uma densidade de corrente de 12000 A/m². O eletrolisador opera a uma temperatura de 80 °C com excesso de água. Neste estudo foram utilizadas 20 células em série. A produção de H₂V surge como uma alternativa sustentável e promissora diante do desafio de atender às demandas energéticas globais de forma responsável e com menor impacto ambiental. A metodologia de simulações apresentadas neste trabalho contribui para a busca por aperfeiçoamento e inovações tecnológicas de forma rápida e com custos menores quando comparados a ensaios experimentais. No entanto, ressalta-se a importância da validação dos modelos matemáticos disponíveis no APS com dados reais. Além disso, a utilização da ferramenta nativa de otimização está disponível para simulações em estado estacionário, sendo necessárias implementações manuais para otimização dinâmica. Ademais, também se observa como oportunidade para trabalhos futuros a implementação de estratégias de controle avançado (MPC, por exemplo) e otimização em tempo real.

Palavras-chave

hidrogênio verde, energia renovável, simulação, otimização.

Agradecimentos

Os autores agradecem à agência de fomento CNPq - Brasil pelo apoio financeiro. Agradecimento especial a UFCG e aos Laboratórios IRIDIUM e LENP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG.

Modelagem e Simulação Rigorosa de um Planta de Captura de Carbono

Autores: Nicolas Mateus Alves Oliveira¹; Humberto Geraldo Lopes Fernandes Júnior¹; Ísis Maria Amaro Gonçalves Freire¹; Clarice De Moraes Da Silva¹; Arioston Araújo de Moraes Júnior^{2*}

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba

¹ Laboratório de Modelagem e Simulação e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba

Autor Correspondente: *aamj@ct.ufpb.br

Resumo

O presente trabalho aborda a modelagem rigorosa e a simulação de uma planta de captura de dióxido de carbono (PCC) baseada em primeiros princípios, considerando os principais equipamentos do sistema (IPCC, 2024). A planta é projetada para capturar carbono de fontes de usinas de geração de energia (termoelétricas), considerando uma corrente de pós combustão que contém nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), vapor d'água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Inicialmente o modelo foi validado em escala piloto e por conseguinte foram empregados dados em escala industrial disponível na literatura. O modelo inclui torre de absorção, torre de desabsorção (desabsorção), refeedor, condensador, tanque buffer e trocadores de calor. A complexidade do modelo é atribuída devido às considerações impostas, que incluem: modelo baseado em taxa (*rate-based model*), reações químicas entre o solvente aquoso (Monoetanolamina, MEA aquoso) e o CO_2 , e o equilíbrio vapor-líquido (ELV). O modelo de taxa é baseado na teoria do duplo filme, onde as concentrações das fases atingem o equilíbrio na interface, assim as composições das espécies (MEA, H_2O , N_2 e O_2) foram calculadas pelo critério de isofugacidade, empregando a modelagem $\phi - \phi$, utilizando a equação de estado de Peng Robinson. O modelo em regime transiente, tanto para a coluna de absorção quanto para a coluna de desabsorção, é composto de um sistema contendo 16 (dezesseis) equações diferenciais parciais (EDPs) que incluem a variação das concentrações das espécies (moléculas e íons) e as temperaturas do gás e do líquido no tempo e no espaço (direção axial, z). As EDPs foram discretizadas empregado o método das diferenças finitas, variando o número de pontos discretizados (de 5 a 30 pontos), sendo o modelo resolvido e a simulação efetuada no software Matlab® R-2024a. Os resultados obtidos apresentaram concordância com dados de plantas disponíveis na literatura, esses resultados foram apresentados da seguinte forma: concentrações das espécies (moléculas e íons) versus carregamento de CO_2 (mol de CO_2 /mol de MEA), concentrações e temperaturas versus o tempo e espaço.

Palavras-chave

PCC, captura de carbono, modelagem e simulação, *rate-based model*.

Agradecimentos

Ao Programa de PIVIC-PIBIC da UFPB e para a CAPES.

Referências

IPCC (2024): Climate Change 2024: <https://www.ipcc.ch/2024/02/29/ipcc-chairs-jim-skea-unea-leadership-dialogue/> [Acesso em 19.03.24]

Topologia ótima de sistemas de produção e distribuição de propano renovável a partir de glicerina

Autores: Larissa Thaís Bruschi* ; Luiz Alexandre Kulay ; Moisés Teles Dos Santos

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: *larissabruschi@usp.br

Resumo

Usado na cocção de alimentos e para aquecimento, o gás liquefeito de petróleo (GLP) é a terceira fonte energética mais utilizada no setor residencial do Brasil, atrás apenas da lenha e da eletricidade (EPE, 2022). O propano renovável é uma alternativa ao GLP, podendo ser produzido por meio de matérias-primas como óleos vegetais, resíduos agroindustriais, resíduos urbanos e glicerina. A viabilidade da inserção de renováveis no mercado brasileiro depende de decisões estratégicas e táticas assertivas ao longo da cadeia de suprimentos. O objetivo deste estudo é formular um modelo de otimização para representar a cadeia de suprimentos para produção de propano renovável no Brasil a fim de identificar as melhores rotas para inserção do produto no mercado. O modelo proposto é uma expansão do modelo linear inteiro misto desenvolvido por Theozzo e Teles dos Santos (2021), com objetivo de maximizar o valor presente líquido da cadeia, e é dividido em quatro camadas de decisão: matéria-prima, produção, armazenamento e mercado. O modelo foi aplicado para avaliar a produção de propano renovável a partir da desidratação de glicerina, na região Sul, principal produtora da matéria-prima (ANP, 2023). Como origem da glicerina foram adotadas as indústrias produtoras de biodiesel localizadas nos estados da região. Nesse estudo, foi considerada a substituição da demanda doméstica de GLP por propano renovável nas capitais dos três estados. Assumiu-se um cenário de substituição gradual, iniciando com 5% no primeiro ano, até a substituição de 100vigésimo ano. O modelo resultou em 405.775 equações, 111.524 variáveis contínuas e 46.000 variáveis binárias. Os resultados mostram a instalação de dois centros de produção, um em Joinville (SC) e outro na Lapa (PR) para atender a demanda de propano renovável no cenário base. Um cenário centralizado foi avaliado, por meio da inserção de uma nova restrição no modelo. O centro de produção no cenário centralizado foi localizado em Curitiba (SC). A análise econômica revela um valor presente líquido positivo para ambos os cenários, sendo superior para o cenário base em comparação com o cenário centralizado. Embora um único centro de produção tenha custos de investimento mais baixos, devido a economia de escala, a rede ótima não se mostra mais vantajosa devido aos aumentos de custos de transportes. Os cenários estudados permitem avaliar as vantagens e desvantagens de assumir um sistema centralizado ou distribuído de produção e seus impactos econômicos na cadeia de suprimentos.

Palavras-chave

otimização, propano renovável, modelagem, *supply chain*.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Copa Energia, projeto FUSP 3871.

Referências

ANP, Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel, 2023.

EPE, EPE/DPG-DEA/2022/01, Estudos prospectivos sobre oferta, demanda, investimentos e o abastecimento de GLP no Brasil, 2022.

Theozzo, B., & dos Santos, M. T. (2021). A MILP framework for optimal biorefinery design that accounts for forest biomass dynamics. *Computers & Chemical Engineering*, 146, 107201.

Alocação Ótima de Carga em um Complexo de Tratamento de Gás utilizando Programação Linear Sequencial

Autores: Carlos R. Paiva¹; Lizandro S. Santos²; Roymel R. Carpio¹; Thamires Anelieze Leal Guedes^{1*}; Cesar A. G. Echeverry¹; Tayná E. G. Souza³; Leticia C. Santos³; Leonardo D. Ribeiro³; Argimiro R. Secchi¹

¹ Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense

³ Petróleo Brasileiro S. A. (PETROBRAS)

Autor Correspondente: *thamires@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

O objetivo deste trabalho é a otimização de um complexo de tratamento de gás, buscando a maximização do lucro em diferentes cenários contratuais e econômicos. O complexo dispõe de três fontes supridoras de gás, em diferentes condições de pressão, temperatura e composições, e ao todo 10 destinos, dos quais 8 são unidades de processamento, além de outras unidades de apoio. Vale destacar que muitas unidades de processamento contêm condições operacionais diferentes, além da possibilidade de estarem fora de operação. Utilizando como referência uma simulação pré-existente (Souza et al., 2023), que embora represente detalhadamente o complexo, apresenta um tempo computacional em torno de 24 h na resolução do problema de otimização não linear (PSO + Nelder-Mead), o presente estudo introduz uma metodologia robusta e computacionalmente eficaz para determinar a alocação ótima de carga de um complexo de tratamento de gás. Uma nova simulação em HYSYS foi desenvolvida, considerando apenas os processos essenciais do complexo, formulado como um problema de alocação das fontes supridoras para os destinos e resolvido pelo método de programação linear sequencial. A metodologia proposta foi aplicada com sucesso em diferentes cenários, considerando variações nos preços de venda dos produtos, e apresentou ganhos de receita entre 2% e 3% em relação ao caso-base. Além disso, a estratégia mostrou-se robusta e eficiente, fornecendo resultados completos em aproximadamente 8 minutos e independente de estimativas iniciais.

Palavras-chave

Alocação de cargas, Otimização linear sequencial, Gás Natural.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro de Petróleo Brasileiro S.A.

Referências

T. E. G. Souza, A. R. Secchi, L. C. Santos, 2023, Modeling and economic optimization of an industrial site for natural gas processing: A nonlinear optimization approach, Digital Chemical Engineering, 6, 100070.

Análise ambiental reversa: estudo de caso da produção de xilooligosacarídeos de bagaço

Autores: Andreza Longati^{1*}; Tainá Manicardi²; Gabriel Baioni e Silva³; Felipe Furlan³; Roberto Giordano³; Thais Milessi^{1,3};

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

² Programa de pós-graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá

³ Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

Autor Correspondente: *andrezalongati@gmail.com

Resumo

É natural para um novo processo em fase de desenvolvimento a dúvida ele será um processo ambientalmente seguro e qual o desempenho necessário para que isso ocorra. A análise ambiental é importante pois ela fornece suporte às decisões relativas às melhorias de processo e permite verificar e compreender como novos processos impactam o meio ambiente, uma preocupação mundial crescente. A Análise do Ciclo de Vida (ACV) é uma avaliação ambiental internacionalmente reconhecida que considera condições operacionais específicas. Como regra geral, não é uma tarefa trivial inferir os efeitos que condições de processo e desempenho de suas etapas individuais têm no desempenho ambiental geral do processo. Assim, ainda que a ACV forneça informações úteis sobre as condições específicas do processo avaliado, pouca informação pode ser derivada da ACV para direcionar as equipes de pesquisa e desenvolvimento. Uma nova abordagem chamada de Análise Ambiental Reversa (AAR) é proposta neste trabalho similar à que foi desenvolvida para a análise técnica-econômica por Furlan et al. (2016). O conceito essencial da AAR é fazer o ACV de forma reversa: ao invés de avaliar o desempenho ambiental de uma condição operacional específica para uma configuração de processo predefinida, a ACV é usada para obter valores-alvo para as principais variáveis do processo (previamente selecionadas por uma análise de sensibilidade). A AAR foi aplicada à produção de xilooligosacarídeos (XOS) de cana-de-açúcar, um açúcar promissor de alto valor comercial. O processo de XOS incluiu preparação do bagaço de cana, pré-tratamento hidrotérmico, hidrólise enzimática e purificação. A AAR foi aplicada com o objetivo de determinar os valores de variáveis chaves para alcançar um desempenho ambiental 20% superior ao caso base. As variáveis relacionadas ao consumo de energia foram as que apresentaram maior impacto no desempenho ambiental e foram utilizadas para gerar janelas de operação viáveis do ponto de vista ambiental.

Palavras-chave

Análise ambiental reversa, xilooligosacarídeos (XOS), biorrefinaria

Agradecimentos

CNPq [processos #152289/2022-4 e #407716/2021-1], CAPES e FAPESP [processos #2019/15851-2 e #2016/10636-8].

Referências

F.F. Furlan, C. B. B. Costa, A. R. Secchi, J. M. Woodley, R. C. Giordano: Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio) Process Systems Engineering Tools to Attain Process Target Values em Industrial & Engineering Chemistry (37), 9865–9872, 2016

Modelagem e controle para a um eletrolisador PEM - estudo de caso por simulação

Autores: Ademar Gonçalves da Costa Junior^{1*}; Marcílio Máximo da Silva²; Heleno B. Silva Júnior³

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

³ Universidade Federal de Campina Grande

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba

Autor Correspondente: *ademar.costa@ifpb.edu.br

Resumo

Diante do contexto das mudanças climáticas, o hidrogênio emerge como aplicação diversificada na indústria e na matriz elétrica. No âmbito da descarbonização dos combustíveis, destaca-se o hidrogênio verde, obtido por meio da eletrólise da água a partir de fontes de energia renováveis. Nesse contexto, tecnologias de eletrólise da água em baixas temperaturas, como o eletrolisador de membrana de troca de prótons (PEM), despertam grande interesse devido à sua maturidade técnica, alta eficiência e rápida resposta dinâmica. No entanto, os eletrolisadores PEM enfrentam desafios significativos em termos de controle. Um estudo recente conduzido por Majumdar *et al.* (2023) aborda os principais desafios de controle associados a esses dispositivos. Variáveis críticas incluem a tensão elétrica, densidade de corrente, vazão de água, temperatura e pressão. Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento e a simulação de estratégias de controle para um eletrolisador PEM modelado no software de simulação AVEVA Process Simulation (APS). O eletrolisador opera em regime contínuo, utilizando uma membrana de troca de prótons Nafion 117. Este estudo investigou as funções de transferência por meio de estudos de caso, obtendo-as através de perturbações nas variáveis críticas do eletrolisador em relação ao fluxo volumétrico de hidrogênio produzido (Nm^3/h) ao longo de um período de 24 horas. As funções de transferência foram determinadas utilizando MATLAB, e as estratégias de controle clássicas foram aplicadas por meio do Simulink para validar o modelo do eletrolisador no AVEVA Process Simulation. Os resultados obtidos demonstraram que as funções de transferência são consistentes com os dados do simulador, identificando as variáveis críticas para a operação do eletrolisador. Adicionalmente, as técnicas de controle empregadas podem ser de grande importância nos estudos preliminares para projetos conceituais de processos industriais, influenciando diretamente na busca por alternativas eficientes no desenvolvimento de unidades de produção de hidrogênio verde.

Palavras-chave

descarbonização, PEM, controle

Agradecimentos

Os autores agradecem a parceria acadêmica com a empresa AVEVA.

Referências

MAJUMDAR, Abhigyan et al. Control and control-oriented modeling of PEM water electrolyzers: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.

Melhorias em metamodelo para medição virtual via restrição nos dados de treinamento

Autores: Marcelo Ferreira de Souza Alves^{1*}; Gildeir Lima Rabello¹; Diego Queiroz Faria de Menezes²; Rafael Marinho Soares²; Tiago Silva Miranda Lemos³; Bruno Ferreira Vieira⁴; José Carlos Costa da Silva Pinto¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ Gestão de Parcerias e Processos de Exploração e Produção (GPP-E&P), Petrobras – Petróleo Brasileiro SA

² Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

⁴ Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, Petrobras - Petróleo Brasileiro SA

Autor Correspondente: *marcelo.alves@eq.ufrj.br

Resumo

No setor de óleo e gás, a medição das vazões individuais de poços produtores de petróleo é importante tanto para fins operacionais quanto para fins regulatórios. Dada a complexidade das aferições conduzidas em ambiente de produção, as empresas operadoras costumam utilizar simulações baseadas em modelos fenomenológicos para estimar essas vazões, o que pode ser computacionalmente intensivo. Uma das formas de contornar este problema é via metamodelos que representam o simulador fenomenológico, sendo possível obter redução significativa do custo computacional sem prejudicar a acurácia da simulação. O presente trabalho traz um aprimoramento de metodologia de geração dos metamodelos através da redução do espaço de dados de treinamento de acordo com as características operacionais individuais de cada poço, sem prejudicar a eficácia do treinamento e promovendo uma redução de até 90% nos intervalos de confiança dos erros de predição.

Palavras-chave

Metamodelo; Redes Neurais; Treinamento; Petróleo; Medição virtual

1. Introdução

No contexto da indústria de Óleo e Gás, um desafio imponente é a medição de vazões de água, óleo e gás em cada poço produtor. Embora fundamental para otimizar a produção e por questões regulatórias (como *royalties*), é frequentemente inviável (Williamson e Mehdizadeh, 2005). Uma abordagem ao problema na indústria é utilizar sensores virtuais, isto é, estimar as vazões não medidas através de modelos matemáticos fenomenológicos alimentados por variáveis comumente medidas nas linhas de escoamento, como pressão, temperatura e aberturas de válvulas (Andrade *et al.*, 2022). Nesse âmbito, Andrade *et al.* (2022) e Rabello *et al.* (2024) demonstraram a viabilidade de implementações de sensores virtuais em um processo de produção de petróleo. Em continuidade, no estudo de Alves *et al.* (2023), foi apresentada abordagem de medição virtual utilizando métodos de inteligência artificial. Por meio de redes neurais, os autores agilizaram em cerca de 650000 vezes o procedimento de medição virtual das vazões individuais de produção de óleo, gás e água executado com o simulador fenomenológico Marlim II, desenvolvido pela Petrobras (Petróleo Brasileiro S. A.), sem perdas relevantes de acurácia. Assim, o metamodelo abre caminho para implementações em tempo real que necessitam múltiplas simulações, como a reconciliação de dados.

O desenvolvimento de Alves *et al.* (2023) aliou, *offline*, redes neurais e o Marlim II, inicialmente utilizado para gerar banco de dados de vazões individuais para um espaço de condições operacionais observadas na plataforma de produção. Em seguida, tais dados foram usados para o treinamento e avaliação dos metamodelos. Reportaram-se limites de confiança de 95% para erros absolutos normalizados, no geral, abaixo de 6% e coeficiente de determinação (R^2) médio de 99,06% para vazões de óleo. Desempenhos análogos foram obtidos para gás e água. No presente trabalho, discute-se paradigma de seleção das faixas das variáveis de entrada que delimitarão o banco de dados de treinamento, com interesse no impacto na performance dos metamodelos e enfoque em sua faixa de aplicabilidade e a acurácia. Reporta-se o aumento do R^2 entre valores simulados pelos metamodelos e pelo Marlim II e drástica redução nos erros de predição.

2. Metodologia

Dados históricos da operação de 15 poços produtores associados a uma mesma plataforma *offshore* foram analisados com o objetivo de identificar as faixas operacionais de quatro variáveis relevantes para a simulação de vazões individuais. Analisam-se, por poço, a pressão a montante da válvula *choke*, a pressão (ou vazão) no sistema de *gas lift*, a razão gás-óleo (RGO) e o teor de água e sedimentos (BSW). As 4 variáveis analisadas e os 2 fatores de correção, são utilizadas como entradas para simular as vazões de óleo, gás e água em cada poço produtor utilizando o simulador Marlim II.

Seguindo Alves *et al.* (2023), parte-se de hipercubo latino para definir a exploração inicial e homogênea do espaço de variáveis. Simulações foram realizadas até um total de 4000 condições de sucesso, as únicas que foram utilizadas no treinamento. Considera-se como sucesso a simulação que obteve valores não nulos e sem ocorrência de "NaN" (*Not a Number*, do inglês). Destaca-se que as falhas de convergência são interpretadas como majoritariamente advindas de combinações não físicas dos valores das variáveis de entrada. Contudo, nesse estudo, analisa os limites do hipercubo. Anteriormente, partindo-se da análise histórica das variáveis, foram definidos os limites operacionais, sem distinção entre os poços produtores. Nesse estudo, testa-se a individualização do espaço de variáveis de entrada, focando-se nas regiões operacionais de cada poço no treinamento e avaliação do metamodelo e não mais em toda a faixa de operação da plataforma, como proposto por Alves *et al.* (2023). Destaca-se que é mantido o objetivo de 4000 simulações de sucesso. A hipótese investigada é se o treinamento em faixas mais limitadas de entradas implica em modelos mais acurados. Como os limites da faixa limitada têm base em dados históricos, pelo menos em princípio, os metamodelos continuariam treinados para toda a faixa em que precisam ser empregados.

As redes neurais foram treinadas analogamente ao reportado em Alves *et al.* (2023): individualizadas por poço produtor e para reproduzir o simulador Marlim II. Utilizando computador com processador i5-8250U e em ambiente computacional Python, foram treinadas redes neurais *feedforward* completamente conectadas do tipo *perceptron* multi camadas (função *MLPRegressor* da biblioteca *Scikit-learn*). Cada rede apresenta 2 camadas escondidas sequenciais e entradas e saídas múltiplas. As saídas são as três vazões de interesse (óleo, água e gás) e as variáveis de entrada são as mesmas utilizadas no Marlim II. Aplica-se biblioteca Optuna para otimização bayesiana de hiperparâmetros selecionados: número de neurônios em cada camada escondida (investigados entre 10 e 150), o termo de regularização alpha (investigado entre 0.0001 e 0.01) e a função de ativação (ReLU ou sigmóide). Demais hiperparâmetros foram mantidos nos valores padrão da função *MLPRegressor*. O treinamento das redes considerou o erro quadrático médio como métrica utilizando 3000 dados por poço para treinamento e 1000 para teste. Dos dados de treinamento, 25% foram separados para validação, permitindo-se parada antecipada de treinamento, regularização adicional, se a métrica de treinamento passa a piorar no conjunto de validação. A avaliação das novas redes treinadas é feita de forma comparativa com o cenário de Alves *et al.* (2023). São consideradas métricas de comparação o R^2 nos gráficos de valores preditos pela rede contra observados nas simulações no Marlim II e os erros de predição. Análises são individualizadas por vazões preditas e por poço produtor.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os novos limites para as quatro variáveis de entrada. Os valores são apresentados normalizados, por normalização Min-Max, linear, em relação aos limites globais na plataforma reportados e utilizados para simulações em Alves *et al.* (2023) (de 0 a 1). Destaca-se, que não puderam ser analisados dados históricos para o poço "1" em relação à injeção de gás no sistema *gas lift*; por isso, consideraram-se os limites mínimo e máximo globais dentre os demais poços.

Tabela 1: Novos limites, normalizados, das variáveis de entrada em simulações. "Mín" representa o mínimo e "Máx" o máximo para cada variável.

Poço	Pressão na <i>choke</i>		Injeção de gás		RGO		BSW	
	Min.	Máx	Min.	Máx	Min.	Máx	Min.	Máx
1	0.07	0.34	—	—	0.45	0.64	0.03	0.04
2	0.03	0.58	0.00	0.12	0.73	1.00	0.67	1.00
3	0.02	0.43	0.00	1.00	0.40	0.47	0.39	0.44
4	0.03	0.78	0.43	0.99	0.33	0.40	0.00	0.01

Poço	Pressão na <i>choke</i>		Injeção de gás		RGO		BSW	
	Min.	Máx	Min.	Máx	Min.	Máx	Min.	Máx
5	0.00	0.24	0.00	0.28	0.00	0.18	0.44	0.56
6	0.00	0.23	0.46	0.98	0.18	0.33	0.22	0.28
7	0.00	0.12	0.47	0.98	0.18	0.33	0.44	0.56
8	0.01	0.13	0.48	0.99	0.18	0.25	0.02	0.03
9	0.01	0.28	0.00	0.24	0.25	0.33	0.28	0.33
10	0.00	0.18	0.26	0.77	0.18	0.33	0.33	0.44
11	0.00	0.49	0.05	0.99	0.33	0.47	0.44	0.56
12	0.01	0.65	0.41	0.98	0.18	0.33	0.39	0.50
13	0.01	0.12	0.11	0.67	0.18	0.25	0.11	0.15
14	0.01	0.19	0.00	1.00	0.33	0.47	0.67	1.00
15	0.00	1.00	0.47	1.00	0.18	0.33	0.44	0.56

Apesar das condições operacionais de cada poço serem mais restritas do que os limites globais da plataforma (Tabela 1), no estudo de Alves *et al.* (2023), houve convergência em simulações ao longo de toda a faixa investigada para as variáveis para todos os poços quando analisadas de forma individualizada por variável. A única exceção foi a pressão na válvula *choke*, cuja faixa de convergência foi, em média, 84% da investigada. Isto é, a diferença entre o máximo e mínimo de uma simulação que convergiu foi, em média, 84% da diferença ao considerar os limites iniciais do hipercubo. Entende-se que as condições típicas de operação são otimizadas à luz de objetivos operacionais, mas não são as únicas possíveis para produção. Assim, a convergência em uma faixa ampla era esperada e só a limitação dos hipercubos latinos é considerada maneira efetiva de limitar a o treinamento a valores de variáveis observadas em uma operação real.

A análise individualizada por variável, não é capaz de distinguir quais combinações de valores das variáveis convergiram nas simulações. Nesse cenário, a análise do número total de simulações necessárias para atingir 4000 simulações válidas, por poço, é métrica interessante para avaliar as combinações. Ao se considerarem os limites globais, cenário em Alves *et al.* (2023), foram necessárias 8273 simulações por poço em média. Isto é, mais da metade das simulações realizadas apresentaram problemas ou falharam em convergir, não fornecendo resultados válidos para a análise dos metamodelos. Já no cenário proposto neste trabalho, considerando-se os limites individualizados, é necessário 5584 simulações por poço, em média. Assim, considerando o excedente de simulações além do valor de 4000 como desperdício (1584 e 4273 para cenários atual e de referência, respectivamente), há cerca de 63% menos desperdício. Naturalmente, o benefício se estende o tempo total necessário para a execução do conjunto completo de simulações, visto que os tempos gastos pelo simulador para executar cenários numericamente viáveis e inviáveis são similares. Em outras palavras, a redução da ocorrência de cenários inviáveis, reduz o esforço computacional no geral.

A Figura 1 ilustra o desempenho da predição da vazão de óleo dos metamodelos em comparação com o Marlim II, referidos como preditos e medidos, respectivamente. O poço "13" foi escolhido para ilustração porque apresenta R^2 (99,85%) mediano do conjunto de poços. Visualmente, não são observados desvios sistemáticos significativos em nenhuma faixa dos valores preditos. Os erros de predição mostram-se aleatórios e flutuando ao redor da nulidade, sem heterocedasticidade aparente. Contudo, apesar da metodologia adotada para a amostragem homogênea do espaço de variáveis de entrada em simulações, evidencia-se pela Figura 1-A que o conjunto de vazões simuladas, *i.e.*, valores alvo de respostas esperadas, como um todo, apresenta distribuição não homogênea, similar à Gaussiana. Não se deve interpretar tal resposta como um problema e sim uma consequência da fenomenologia, também observada com a faixa mais ampla de entradas. Contudo, assim como em estudos de classificação, modelos de regressão também têm sua performance prejudicada quando as respostas alvo do treinamento estão desbalanceadas (Yang *et al.*, 2021) sendo esse um tópico para eventual aperfeiçoamento.

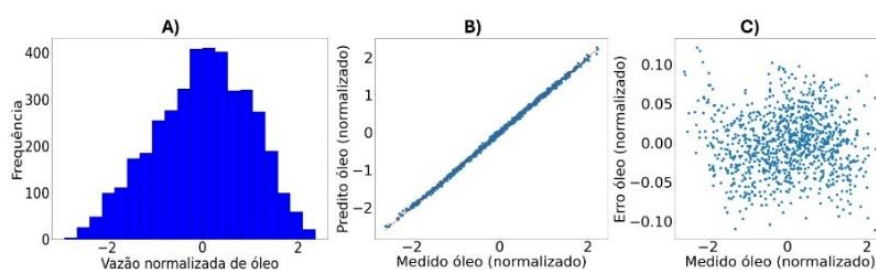


Figura 1: Avaliação da rede neuronal. A: Distribuição das vazões simuladas ("medidas"). B: Gráfico de valores preditos pelo metamodelo contra observados em simulações. C: Erro de predição calculado entre valores preditos e observados.

A Tabela 2 reúne métricas da performance dos metamodelos relativas às previsões de vazão de óleo. Comparando-se com o cenário validado de Alves *et al.* (2023), são apresentadas a diferença em termos de R^2 no gráfico de valores preditos contra observados ("D. R_2 "), razão entre amplitude (diferença entre máximo e mínimo ao longo de todas as condições investigadas) das vazões (de óleo) preditas ("R. AO"), razão entre os limites de confiança de 95% do erro absoluto (EA) de previsão ("R. Eg5"), razão entre mediana dos EA de predição ("R. ME"), razão entre os limites de confiança de 95% do EA de previsão normalizado ("R. Eg5N") e razão entre mediana dos EA de predição normalizados ("R. MEN"). A normalização dos EA considerada consiste na sua divisão pela amplitude das vazões preditas nos dados de teste pela rede treinada para determinado poço, assim, permite avaliação crítica dos erros relativa à produção. As métricas são adimensionais, com exceção da coluna D. R_2 , expressa em diferença de percentuais.

Com exceção de R. AO, indicativo da faixa de validade do modelo e não de seu desempenho, são consideradas melhorias no desempenho os valores positivos de "D. R_2 " (aumento de R^2) e razões menores que a unidade nos demais casos. A melhora nos índices é consequência de melhor acurácia do modelo. A Tabela 2 indica que a performance para vazão de óleo em termos de R^2 pouco mudou entre os cenários de treinamento, embora tenha havido melhoria no cenário mais estreito para 10 dos 15. As melhorias pequenas em R^2 são compreensíveis já que os valores alcançados para óleo na metodologia de referência já estavam na faixa dos 99,06% e subiram para uma média de 99,24%.

Por outro lado, houve uma expressiva diminuição dos erros de predição para o treinamento em limites operacionais individualizados. Para óleo, houve diminuição dos intervalos de confiança de 95% e mediana dos EA para todos os poços, alcançando-se até 90% de redução para o limite de confiança (R.Eg5=0,10 para o poço 7) e até 84% para mediana (R.ME=0,16 do poço 7). Para os EA normalizados, embora tenha havido melhoria na métrica de limite de confiança em 11 poços e de mediana em 9 poços, as mudanças foram menores; um máximo de cerca de 64% de melhora para limite de confiança e cerca de 43% para mediana; ambos observados para o poço 7. A diferença em performance das métricas de erros não normalizados e normalizados pode ser explicada, pois, apesar da grande diminuição dos erros observados (numerador da razão), a amplitude de predições, normalizadora (denominador da razão), também diminuiu.

Tabela 2: Métricas de performance para produção de óleo por poço.

Poço	D. R_2 (%)	R. AO	R. Eg5	R. ME	R. Eg5N	R. MEN
1	-0,11	0,76	0,76	0,77	1,00	1,01
2	-0,06	0,33	0,43	0,41	1,32	1,25
3	-0,11	0,80	0,92	0,89	1,14	1,11
4	0,31	0,91	0,57	0,76	0,63	0,84
5	0,02	0,41	0,41	0,42	0,99	1,02
6	0,06	0,48	0,35	0,40	0,74	0,84
7	0,84	0,28	0,10	0,16	0,36	0,57
8	2,20	0,63	0,34	0,54	0,54	0,87

Poço	D. R2 (%)	R. AO	R. E95	R. ME	R. E95N	R. MEN
9	0,07	0,35	0,26	0,28	0,73	0,78
10	-5,81	0,56	0,37	0,41	0,68	0,75
11	-0,20	0,43	0,52	0,49	1,22	1,15
12	0,25	0,44	0,30	0,43	0,67	0,99
13	0,01	0,26	0,23	0,24	0,89	0,94
14	0,02	0,33	0,32	0,34	0,96	1,02
15	0,01	0,39	0,37	0,37	0,95	0,95

Para avaliação sumarizada em termos das três vazões de interesse, a Tabela 3 apresentou os números de poços cujos metamodelos retreinados apresentaram melhoria nas métricas avaliadas em relação ao cenário de Alves *et al.* (2023), com faixa mais ampla de condições operacionais no treinamento. Destacam-se melhorias análogas para as três vazões de interesse. Em relação à R.AO, não presente na Tabela 3 por não avaliar desempenho, para apenas um poço, uma amplitude, de gás, foi maior no presente cenário.

Tabela 3: Número de poços com melhoria no retreinamento por vazão e métrica.

Vazão	D. R2	R. EA95	R. ME	R. EA95N	R. MEN
Óleo	10	15	15	11	9
Gás	10	14	15	11	11
Água	12	14	14	13	14

4. Conclusões

Propõe-se aperfeiçoamento capaz de melhorar a eficiência computacional e acurácia de uma metodologia para obtenção de metamodelos desenvolvida com objetivo de replicar um simulador fenomenológico utilizado na medição virtual de vazões individuais em poços produtores de petróleo. Para óleo, comparando a metodologia de referência e a metodologia proposta, foram alcançados leves incrementos médios no coeficiente de determinação, que passaram de 99,06% para 99,24%, respectivamente. Em termos de erros de predição, houve diminuição dos intervalos de 95% de confiança para erros absolutos em 43 das 45 vazões preditas (3 vazões em cada de 15 poços) e, em termos da mediana do erro absoluto, 44 das 45. As melhorias foram obtidas considerando dados históricos de operação individualizados por poço, e não mais da plataforma como um todo, na definição das condições experimentais a serem usadas no treinamento. A manutenção do número de dados de treinamento em espaço dimensional menor impactou em melhor performance para esse espaço, mas com metamodelo menos genérico em termos de faixa de aplicação. Um passo futuro importante é entender o impacto da abordagem adotada na eventual mudança de performance dos metamodelos ao longo do envelhecimento do poço assim como avaliar a periodicidade de eventuais retreinamentos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D “Apropriação da Produção e Medição Virtual de Vazões de Óleo e Gás” (UFRJ / Petrobras / ANP), financiada pela Petrobras de acordo com a regulação de PD&I da ANP com Compromisso de Investimentos com Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

Referências

G. L. Rabello, G. M.P. Andrade, D. Q. F. de Menezes, R. M. Soares, T. S.M. Lemos, L. D. Ribeiro, B. F. Vieira, J. C. Pinto, Enhancing virtual flow metering on offshore oil platforms through parallel computing and data reconciliation, *Geoenergy Science and Engineering*, 2024.

G.M.P. Andrade, D.Q.F. de Menezes, R.M. Soares, T.S.M. Lemos, A.F. Teixeira, L. D. Ribeiro, B.F. Vieira, J.C. Pinto: "Virtual flow metering of production flow rates of individual wells in oil and gas platforms through data reconciliation", J. Pet. Sci. Eng., (208), 109772, 2022.

J. Williamson e P. Mehdizadeh: Alaska regulatory guidelines for qualification of multiphase systems for well testing. SPE J: 2005.

M. F. de S. Alves, G.L. Rabello, D.Q.F. de Menezes, R.M. Soares, B.F. Vieira, J.C.C da S. Pinto: Uso de redes neuronais para agilizar a medição de vazões individuais de poços produtores de petróleo na bacia de campos. In: Congresso brasileiro de engenharia química, 24, 2023, Salvador. Anais eletrônicos. Campinas, Galoá, 2023. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/uso-de-redes-neuronais-para-agilizar-a-medicao-de-vazoes-individuais-de-pocos-pr?lang=pt-br>>. Acesso em: 17 jan. 2024.

YYang, K. Zha, Y. Chen, H. Wang, D. Katabi: Delving into deep imbalanced regression. In: International Conference on Machine Learning, 38, 2021. Anais eletrônicos. PMLR, 2021. p. 11842-11851. Disponível em: <<https://proceedings.mlr.press/v139/yang21m.html>>. Acesso em 19 jan. 2024.

Process simulation for natural gas processing plants in open market: data-driven modeling via machine learning

Authors: Tayná Souza^{1,2*}; Thiago Feital^{1,3}; Maurício Bezerra de Souza Jr.^{1,4}; Argimiro Secchi^{1,4}

¹ *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Petróleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS*

³ *OPTIMATECH Ltda, Rio de Janeiro, RJ*

⁴ *Escola de Química, EPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *taynaegs@petrobras.com.br

Abstract

The objective of this work is to propose a simulation strategy compatible with the dynamism of natural gas processing and enhanced by market opening in Brazil, where the New Gas Law was recently approved, allowing for third party access to gas processing sites such as Petrobras'. From this new market dynamic, scheduling processes were created, demanding the execution of roughly a thousand process simulations within a month and requiring a new simulation strategy: traditional first principles approach, however strong in theoretical basis, demands a high evaluation time, hampering industrial application for multiple scenarios in a short time window.

In this context, this work proposes an alternative approach: a data-driven model built with the aid of machine learning and applied in a case study with historical data from the largest gas processing site in Brazil: a Petrobras asset. Main plant flowrates were selected: 18 targets and 44 inputs, collected along three and a half years with 1282 observations. Unsupervised methods were used for order reduction (Principal Component Analysis) and clustering analysis (Hierarchic Clustering and K-Means). The 22 main principal components were kept, explaining 95.1% of total data variance. A forward neural network with 2 hidden layers and 225 neurons per layer was trained from training and test sets randomly selected. Learning rate of 0.001533 and batch size of 8 were used, values found by hyperparameter optimization. Training converged in roughly 200 epochs (*adam* optimizer), with early stop triggered by validation set. A mean absolute error of 0.0017 (test set) and $R^2=0.72$ were found, a promising result considering plant complexity and data simplicity. Despite the small dataset size, overfitting did not occur. Several factors may have contributed to this: i) the available data is highly informative about operation, potentially capturing the essence of the underlying process behavior effectively; ii) hyperparameter optimization was performed; iii) regularization techniques were employed: dropout layer after each hidden layer, elastic net regularization (combining L1 + L2 techniques) and early stopping, and iv) the error curves for both training and validation were evaluated, showing a consistently higher error for the training set during learning iterations. Additionally, with the availability of more data, the neural networks may be systematically retrained using the same methodology. Results showed a model fit systematically better for lighter products (sales gas, natural gas liquid), indicating an opportunity for further work by including inputs related to liquid fractionation.

Keywords

machine-learning, process simulation, natural gas

Machine Learning and Macroscopic Simulation in the Analysis of Chemical Processes

Authors: Isabela Dalmolin Battistella¹; Daniel Wagner Oliveira de Medeiros²; Natan Padoin¹; Cíntia Soares^{1*}; Nicolas Spogis³

¹ *Laboratory of Materials and Scientific Computing (LabMAC), Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina*

² *DWSIM, Mossoró, RN*

³ *Faculty of Chemical Engineering, State University of Campinas*

Corresponding Author: *cintia.soares@ufsc.br

Abstract

This study integrates macroscopic simulation of chemical processes with machine learning techniques to enhance the predictability of variables in an extractive distillation process. Employing principles like those found in soft sensors and predictive control technologies, this research focuses on optimizing the producing of anhydrous ethanol, a substance requiring a challenging high degree of purity.

To accurately simulate the extractive distillation of an ethanol-water azeotropic mixture for high-purity anhydrous ethanol production, the Open Source DWSIM Chemical Process Simulator was employed. This simulation tool allowed for a detailed and comprehensive analysis of the distillation process, enabling the identification of optimal operating conditions and the evaluation of potential efficiency improvements.

The automation of data collection, facilitated by Python's pyDOE library, enabled the creation of an extensive database of design of experiments comprising simulated scenarios. This dataset incorporates process fluctuations that are meticulously designed to accurately reflect the operational variations encountered in real-world industrial settings.

The gathered database was instrumental in the training, validation, and testing of various machine learning algorithms to gauge their effectiveness in predicting the molar fraction of ethanol in the product, based on a range of input parameters. The Root Mean Squared Error (RMSE) served as the performance metric for this evaluation. Among the regression models examined, support vector machines stood out by demonstrating the lowest RMSE of 0.00058, indicating a commendable balance between bias and variance.

Given its significant applicability in the contemporary industrial landscape, this methodology offers a promising approach for predicting product characteristics from online measurements, applicable to this and other processes on an industrial scale.

Keywords

machine learning, data science, macroscopic simulation, extractive distillation, anhydrous ethanol

Acknowledgements

The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the scholarship.

Advancing Autoencoder-Based Soft-Sensors for Evapotranspiration Prediction in Agricultural Settings: Integrating Gain Matrix and Relative Gain Array - A Case Study in Southern Brazil

Authors: Rafael Martello^{1*}; Janderson Pedro da Silva²; Marcelo Farenzena¹; Jorge Otávio Trierweiler¹

¹ *Group of Intensification, Modeling, Simulation, Control, and Optimization of Processes, Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul*

² *Luiz de Queiroz College of Agriculture, University of São Paulo*

Corresponding Author: *rafael.martello@ufrgs.br

Abstract

In regions reliant on irrigated agriculture, accurate estimation of reference evapotranspiration (ET_o) is crucial for water management. This study explores the use of Autoencoder-based soft-sensor methods in the southern region of Brazil. Soft-sensors, employing novel objective functions inspired by industrial control concepts, enhance autoencoder training for unsupervised learning. These functions integrate gain and relative gain arrays into the objective function, improving model efficacy. Hyperparameters are optimized using grid search. The developed soft-sensor efficiently estimates ET_o for the next 6 months. Results indicate the model's superiority over traditional methods with increments in the explained variance of 13% over a PCA and 7% over a standard Autoencoder, demonstrating its potential for real-time prediction in agricultural contexts.

Keywords

Unsupervised Learning, Climate Prediction, Data Compression, Soft-Sensors.

1. Motivation

In regions heavily reliant on irrigated agriculture, accurately estimating reference evapotranspiration (ET_o) is pivotal for effective water resource management and irrigation projects (Chia et al., 2021; Ehteram et al., 2019). Various methods, including physical measurements and statistical models, have traditionally been employed for ET_o estimation (Almorox et al., 2018; Keshtegar et al., 2018) (Almorox et al., 2018; Keshtegar et al., 2018).

Characterized as a region heavily reliant on agricultural activities, the southern region of Brazil accounts for approximately 41.26% of the total agricultural exports (MAPA, 2021a), responsible for a planted area of 20.874 million hectares (2020-2021), with an expected expansion to 23.082 million hectares (2030-2031) (MAPA, 2021b), forming the second largest planted area in the country. However, the lack of data - both in quantity and quality - even in areas with high agricultural production, is a reality in developing countries like Brazil. It becomes challenging, or even infeasible, for producers in these regions to obtain climatic data for determining daily reference evapotranspiration.

Prediction algorithms of various methodologies have been proposed as possible alternatives for determining ET_o in different climatic conditions worldwide (Gong et al., 2021). Soft sensors have emerged as invaluable assets in various fields for facilitating data-driven decision-making processes. These virtual sensors, powered by machine learning techniques, enable extracting actionable insights from raw data streams, contributing to enhanced predictions (Shang et al., 2014; Yuan et al., 2020).

To address these challenges, a soft sensor using novel objective functions inspired by industrial control concepts explored by Bristol (1966), these functions aim to enhance the training of AE models for unsupervised learning. The compressed latent space generated by AEs will serve as input for linear predictive models, acting as soft-sensors for ET_o prediction in the southern region of Brazil, utilizing publicly available government weather station data.

2. Methodology

2.1. Gain Matrix (G) and Relative Gain Array (RGA)

To enhance the training of AE models, we introduce two modified goal functions formulated with the concepts of multivariable gain matrix (G) and relative gain matrix (RGA). Firstly, the Gain matrix (G) is defined as:

$$G = \begin{bmatrix} \frac{\partial \hat{x}_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial \hat{x}_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \hat{x}_m}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial \hat{x}_m}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (1)$$

where $\hat{x}$ is the output, and x the input.

The relative gain array (RGA), introduced by Bristol (1966), corresponds to a matrix employed in multi-variable control systems to analyze and comprehend the interactions among various inputs and outputs. It offers insights into the relative significance of each input to each output concerning the system's overall performance. It can be computed using (2) for a square matrix or generalized to a non-square matrix using (3) (Skogestad and Postlethwaite, 2005).

$$RGA = G \oslash (G^{-1})^T \quad (2)$$

$$RGA = G \oslash (G^+)^T \quad (3)$$

where $\oslash$ is the elementwise Hadamard product of the matrices of gain (G), and $+$ is the Moore–Penrose inverse.

2.2. Objective functions and Pruning techniques

Generative models, such as autoencoders, often rely on objective functions to regulate the relationship between input data and their reconstructed counterparts. The mean squared error (MSE) is the most commonly used objective function. However, this approach may oversimplify the problem. While MSE is straightforward to implement, it tends to prioritize outliers in the data. This bias occurs because MSE assigns greater importance to outliers, steering the optimization efforts of the model toward these exceptional data points (Zhu et al., 2021)

The mean squared error (MSE), as shown in Equation 4, served as the foundation for developing new objective functions.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2 \quad (4)$$

where x is the input value of the variables and $\hat{x}$ is the reconstructed output n is the number of features or variables of the model.

As demonstrated in our prior investigation (Martello et al., 2021), integrating the gain matrix and RGA into the objective function holds promise for enhancing the efficacy of unsupervised models. The functions outlined in the earlier research were refined for this current study.

The initial objective function devised integrates the gain matrix (G) to embed the interaction between each input-output pair into the cost function as a secondary term alongside the mean square error (Equation 5), i.e.,

$$f_{\text{gain}} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2 + \lambda (\|G - I\|_2)^2 \right) \quad (5)$$

where I is an identity matrix with the same dimensions as G , which is obtained by the autograd function in PyTorch, and m is the batch size or number of observations processed at a time.

Drawing from extensively researched regularization functions like Lasso (L_1) and Ridge (L_2) outlined in (Melkumova and Shatskikh, 2017), the function was formulated by introducing a lambda (λ) parameter to specify the relative significance of the gain matrix. The regularization term is computed as the matrix norm subtracted by an identity matrix of equivalent size, aiming to adjust the value towards an ideal

system (with no interaction between channels). This is combined with the widely adopted mean square error (MSE) function.

Likewise, for the RGA, equation 6 was developed:

$$f_{\text{RGA}} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \hat{x}_{ij})^2 + \lambda (\| \text{RGA} - I \|_2)^2 \right) \quad (6)$$

The RGA was used in the objective function, resembling equation 5 using a lambda value (λ) and the squared Euclidean norm of the difference between RGA and an identity matrix, where I is an identity matrix with same dimensions as RGA, and m is the batch size or number of observations processed at a time.

For the pruning functions, gain matrices and RGAs were calculated layer by layer. The computed matrices were employed in a pruning function, which traverses through the layers' weights and generates a mask. This mask sets values below a predefined threshold of 0.01 to 0 throughout the training process. To prevent abrupt alterations, these masks were applied to the layers every 10 epochs in networks trained for a total of 100 epochs.

2.3. Soft-Sensor methodology

The soft-sensor development methodology employed in this study adopts a comprehensive data-driven approach, integrating advanced process control and machine learning techniques. The process begins with data preparation and analysis using Python v.3.9.16, utilizing specific libraries tailored for various tasks. Pandas v.2.0.1 and NumPy v.1.21.5 are used for data manipulation and feature engineering. PyTorch v.2.0.0 and Scikit-learn v.1.2.2 are employed to create and train predictive models. Leveraging their capabilities, these libraries aid in modeling and optimizing predictions based on autoencoders.

2.4. Soft-sensor Structure

The autoencoders hyperparameters were defined through a Grid Search of hyperparameters (Table 1) to obtain the best model and capture the behavior of data for each soft-sensor.

Table 1: Hyperparameter Search Space.

Parameter	Search Space
Number of layers	3 or 5 layers
Activation function	Sigmoid and ReLU
Size of hidden layers	15, 13, 12, 10, 9, 8, and 7 neurons
Size of latent space	7, 6, 5, 4, 3 neurons
Learning rate	1×10^{-4} , 1×10^{-3} and 1×10^{-2}
Lambda (λ)	1, 0.1 and 1×10^{-2}

We aim to optimize the hyperparameters of our model effectively using grid search. Our focus lies in achieving the best possible settings for the autoencoder + linear model (Figure 1) by evaluating its explained variance.

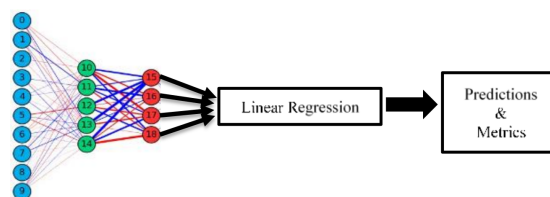


Figure 1: Structure of Soft-sensor.

3. Case Study

This study utilized historical climate data from 94 weather stations in Paraná, Santa Catarina, and Rio Grande do Sul - Brazil (Figure 2). This area represents approximately 41.26% of the country's total agricultural exports. The information was obtained through the National Institute of Meteorology (INMET) database, a Brazilian government agency aimed at providing climatic information throughout the national territory. The daily climatic data obtained from all meteorological stations covered a time span from January 1, 2011, to December 31, 2020, and was divided in training data (9,5 years) and test data (6 months). Therefore, 10 years of raw daily data were used for each station, with a total of 41 variables that were processed and narrowed down to 21 variables, removing redundancies and correlated variables.

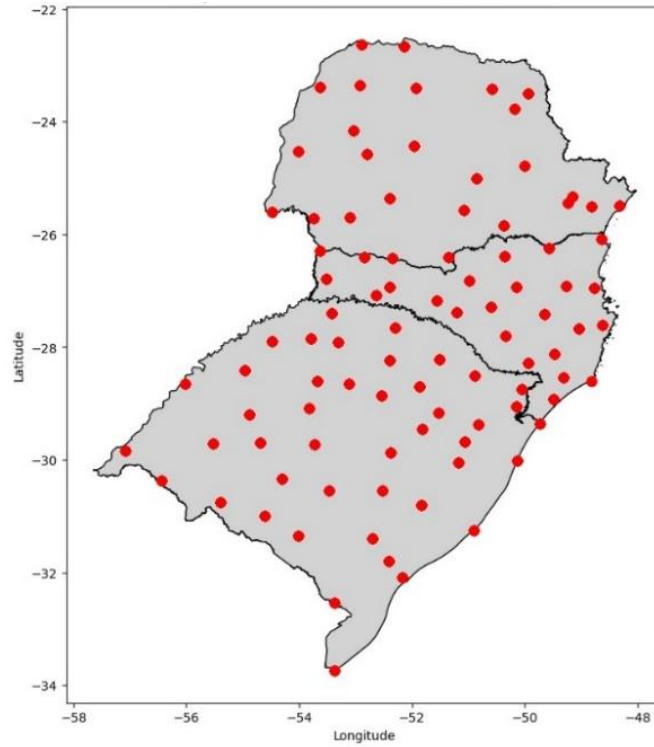


Figure 2: Location map of the study area highlighting the meteorological stations.

The estimation of reference evapotranspiration (ETo mm day⁻¹) was performed for all stations was performed using the standard method, FAO-Penman-Monteith (PM) (Allen et al., 1998), according to equation 8, i.e.,

$$ETo = \frac{0.408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34u_2)} \quad (7)$$

where ETo is the reference evapotranspiration (mm day⁻¹); R_n is the net radiation at the crop surface (MJ m⁻² day⁻¹); G is the soil heat flux density (MJ m⁻² day⁻¹); T is the mean daily air temperature at 2 m height (°C); u_2 is the wind speed at 2 m height (m s⁻¹); e_s is the saturation vapor pressure (kPa); e_a is the actual vapor pressure (kPa); Δ is the slope of the vapor pressure curve (kPa °C⁻¹); and γ is the psychrometric constant (kPa °C⁻¹).

4. Results

To find the ideal hyperparameters for the neural networks used in this study, a technique called Grid Search was used. Grid Search is a thorough search method that allows exploring various possible combinations of hyperparameters to determine the optimal configuration of the model. Table 2, presented below, presents the best hyperparameters for each column as obtained in the optimization.

Table 2: Hyperparameters were obtained through the Grid Search for each column.

Layers	Hidden Neurons	Encoded size	Activation	Learning rate	lambda
5	15	3	Sigmoid	0.01	0.01

The performance of the developed sensor was validated using machine learning model evaluation metrics such as Mean Squared Error (MSE), Coefficient of Determination (R^2), and Explained Variance Score, as shown in Table 3.

Table 3: Hyperparameters were obtained through the Grid Search for each column.

Metrics	Mean Squared Error (MSE)	Coefficient of Determination (R^2)	Explained Variance Score
PCA	0,30±0,00	72,00%±0,00%	72,00%±0,00%
AE	0,33±0,03	75,32%±2,35%	76,11%±2,26%
GAE	0,32±0,07	75,60%±5,17%	75,94%±5,34%
RGAE	0,34±0,06	73,97%±4,43%	74,66%±4,09%
AE_PG	0,32±0,06	75,34%±4,46%	76,11%±4,21%
AE_PRGA	0,45±0,06	65,77%±4,18%	66,37%±4,21%
GAE_PG	0,37±0,07	72,16%±5,05%	73,66%±5,47%
GAE_PRGA	0,25±0,05	80,83%±3,47%	81,19%±2,98%
RGAE_PG	0,29±0,04	78,31%±3,02%	78,85%±2,78%
RGAE_PRGA	0,38±0,05	71,38%±4,15%	71,90%±4,32%

While all models attained satisfactory results in determining daily ETo, it is evident that the model that uses the gain objective function and RGA for pruning (GAE_PRGA) exhibited lower error (16% less than a PCA and 7% less than a standard AE) and higher metrics (13% higher explained variance than a PCA and 7% higher than an AE) of explained variance and R^2 . This demonstrates that the model outperforms a PCA and a standard AE using MSE under the same settings.

Authors such as Ehteram et al. (2019), Yao et al. (2017), and Bellido-Jiménez et al. (2021) have sought to address this issue using machine learning methodologies to determine daily ETo in various regions worldwide, yielding excellent results. According to Dou and Yang (2018), models with high accuracy and efficient processing times for determining ETo values are considered the most suitable. These models require less data processing time and offer swift prediction responses when confronted with real climate prediction scenarios, thus making them advantageous for this task. By constructing a soft-sensor, we have developed a model capable of efficiently and rapidly estimating ETo for the next 6 months.

5. Conclusions

Given the challenges prevalent in developing nations like Brazil, this study sought to evaluate Autoencoder-based soft-sensors equipped with innovative objective functions as potential substitutes for the FAO-Penman-Monteith approach in estimating daily reference evapotranspiration in the southern region of Brazil.

Our findings reveal that the GAE_PRGA model outperformed the standard Autoencoder and PCA methods in estimating reference evapotranspiration, even when utilizing limited climatic data. With an average explained variance of 81,19%±2,98% and MSE of 0,25±0,05, the results demonstrate satisfactory performance in target estimation, highlighting the substantial potential for real-world applications.

References

- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., & Smith, M. (1998). *Crop evapotranspiration- Guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56*.
- Almorox, J., Senatore, A., Quej, V. H., & Mendicino, G. (2018). Worldwide assessment of the Penman–Monteith temperature approach for the estimation of monthly reference evapotranspiration. *Theoretical and Applied Climatology*, 131(1–2), 693–703. <https://doi.org/10.1007/S00704-016-1996-2>
- Bellido-Jiménez, J. A., Estévez, J., & García-Marín, A. P. (2021). New machine learning approaches to improve reference evapotranspiration estimates using intra-daily temperature-based variables in a semi-arid region of Spain. *Agricultural Water Management*, 245, 106558. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2020.106558>
- Bristol, E. H. (1966). On a new measure of interaction for multivariable process control. *IEEE Transactions on Automatic Control*. <https://doi.org/10.1109/TAC.1966.1098266>
- Chia, M. Y., Huang, Y. F., & Koo, C. H. (2021). Improving reference evapotranspiration estimation using novel inter-model ensemble approaches. *Computers and Electronics in Agriculture*, 187, 106227. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2021.106227>
- Ehteram, M., Singh, V. P., Ferdowsi, A., Farhad Mousavi, S., Farzin, S., Karami, H., Mohd, N. S., Afan, H. A., Lai, S. H., Kisi, O., Malek, M. A., Ahmed, A. N., & El-Shafieid, A. (2019). *An improved model based on the support vector machine and cuckoo algorithm for simulating reference evapotranspiration*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217499>
- Gong, D., Hao, W., Gao, L., Feng, Y., & Cui, N. (2021). Extreme learning machine for reference crop evapotranspiration estimation: Model optimization and spatiotemporal assessment across different climates in China. *Computers and Electronics in Agriculture*, 187, 106294. <https://doi.org/10.1016/J.COMPA.2021.106294>
- Keshtegar, B., Kisi, O., Ghohani Arab, H., & Zounemat-Kermani, M. (2018). Subset Modeling Basis ANFIS for Prediction of the Reference Evapotranspiration. *Water Resources Management*, 32(3), 1101–1116. <https://doi.org/10.1007/S11269-017-1857-5/METRCS>
- MAPA. (2021a). *AGROSTAT - Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro*. <https://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>
- MAPA. (2021b). *Projeções do Agronegócio: Brasil 2020/21 a 2030/31 - Projeções de Longo Prazo*. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio-2020-2021-a-2030-2031.pdf/view>
- Martello, R. H., Ranzan, L., Farenzena, M., & Trierweiler, J. O. (2021). Improving Autoencoder Training with novel Goal Functions based on Multivariable Control Concepts. *IFAC-PapersOnLine*, 54(3), 73–78. <https://doi.org/10.1016/J.IFACOL.2021.08.221>
- Melkumova, L. E., & Shatskikh, S. Y. (2017). Comparing Ridge and LASSO estimators for data analysis. *Procedia Engineering*, 201, 746–755. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2017.09.615>
- Shang, C., Yang, F., Huang, D., & Lyu, W. (2014). Data-driven soft sensor development based on deep learning technique. *Journal of Process Control*, 24(3), 223–233. <https://doi.org/10.1016/J.JPROCONT.2014.01.012>
- Skogestad, S., & Postlethwaite, I. (2005). *Multivariable Feedback Control Second Edition: Analysis and Design* (Nº 2). Wiley & Sons, Incorporated, John.
- Yao, Y., Liang, S., Li, X., Chen, J., Liu, S., Jia, K., Zhang, X., Xiao, Z., Fisher, J. B., Mu, Q., Pan, M., Liu, M., Cheng, J., Jiang, B., Xie, X., Grünwald, T., Bernhofer, C., & Rouspard, O. (2017). Improving global terrestrial evapotranspiration estimation using support vector machine by integrating three process-based algorithms. *Agricultural and Forest Meteorology*, 242, 55–74. <https://doi.org/10.1016/J.AGRFORMET.2017.04.011>
- Yuan, X., Wang, Y., Yang, C., & Gui, W. (2020). Stacked isomorphic autoencoder based soft analyzer and its application to sulfur recovery unit. *Information Sciences*, 534, 72–84. <https://doi.org/10.1016/J.INS.2020.03.018>

Zhu, Q., Wang, H., & Zhang, R. (2021). Wavelet loss function for auto-encoder. *IEEE Access*, 9, 27101–27108.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3058604>

Detecção e diagnóstico de falhas em plataformas de exploração de petróleo com Inteligência Artificial

Autores: Guilherme Carneiro Meziat¹; Rejane Barbosa Santos^{1,2}; Raul Macedo Freire Uzeda Foronda¹; Brunno Ferreira Santos^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

² Instituto Federal do Sul de Minas Gerais

Autor Correspondente: *bsantos@puc-rio.br

Resumo

Acidentes em plataformas de exploração de petróleo *offshore* têm se tornado cada vez mais frequentes devido à alta maturidade e complexidade do setor de óleo e gás resultantes da sua ampla importância global. O objetivo do estudo é desenvolver modelos de Inteligência Artificial para detectar e diagnosticar classes de anomalias disponíveis em um banco de dados benchmark. Dois tipos de modelos foram avaliados separadamente para detecção e diagnóstico de falhas, em uma metodologia com múltiplas etapas de validação. Ambos os modelos de Árvore de Decisão (DT) e *Multi-layer Perceptron* (MLP) performaram bem na etapa de detecção de falhas, com valores de *recall* próximos de 1 e *f1-score* acima de 0,8. Porém, diferentemente do DT, o modelo de MLP foi incapaz de diagnosticar todas as classes analisadas. Concluiu-se que foram gerados modelos de Inteligência Artificial capazes de detectar e diagnosticar falhas a partir dos dados utilizados.

Palavras-chave

3W Dataset, Inteligência Artificial, Manutenção Preditiva.

1. Introdução

Apesar de forte escrutínio durante a última década (Supran e Oreskes, 2017; Jackson et al., 2014), a indústria de óleo e gás (O&G) permanece no topo da cadeia energética e econômica, nacional e mundialmente (Petrobras, 2022; Schernikau e Smith, 2022). No entanto, essa indústria atualmente apresenta elevado nível de maturidade e complexidade, trazendo forte sensibilidade a variações operacionais e potencializando falhas, interrupções e prejuízos milionários ao dia (Júnior, 2022).

A combinação de monitoramento baseado em condição (CBM), que proporciona um grande fluxo de dados, com *Machine Learning* (ML), um tipo de aplicação de Inteligência Artificial (IA) que necessita de amplas bases de dados, é certamente interessante e vem atraindo atenção recentemente no setor de O&G (Schweidtmann, 2021; Goode et al., 2000). Modelos baseados em Redes Neurais, árvores lógicas e Máquinas de Vetores de Suporte já foram aplicados com níveis de sucesso variados, porém significativos ao longo de diferentes áreas do setor (Xu, Du e Zhang, 2019; Zhang et al., 2022; Alkinani, Al-Hameedi e Dunn-Norman, 2020; Suurlasu, 2017; Salimova, Pourafshary e Wang, 2021).

Um ponto comum de contenção para a aplicação de modelos de ML é a falta de dados reais públicos para possibilitar testes. Como resultado, Vargas et al. lançou em 2019 o 3W *dataset*, produzido sob medida para modelagem baseada em IA com dados reais e simulados de exploração de petróleo em poços *offshore* da Petrobras. Esse banco de dados apresenta oito classes de anomalias possíveis durante a operação das plataformas e sua importância na área de manutenção preditiva já foi reconhecida (Jovicic et al, 2023).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o banco de dados 3W *dataset* e desenvolver e avaliar modelos de IA com respeito à capacidade de detectar falhas de operação da plataforma e diagnosticar as diferentes anomalias apresentadas pelo banco de dados. Apenas dados reais serão utilizados, gerando três bancos de dados distintos e uma metodologia com etapas de validação além da validação cruzada para testar robustez.

2. Metodologia

2.1. O banco de dados 3W dataset e o sistema analisado

Todos os dados utilizados neste trabalho pertencem ao 3W *dataset* (Vargas et al, 2019). Instâncias de cada classe de anomalia, bem como da classe de operação normal (classe 0), estão separadas em diferentes bancos de dados, com as instâncias das anomalias geralmente contendo também uma parcela

pequena de dados de classe o. Das diferentes classes de anomalias apresentadas, os modelos de IA serão avaliados em cinco delas, que podem ser representadas como anomalia transiente ou estável:

1. Aumento abrupto de impurezas (BSW, *Basic Sediment and Water*)
2. Fechamento espúrio da DHSV (*DownHole Safety Valve*)
3. Fechamento rápido da Válvula CKP (*ChoKe de Produção*)
4. Incrustações na Válvula CKP
5. Formação de Hidratos no umbilical

A Figura 1 representa o processo de extração de petróleo ao qual pertence o 3W *dataset*. Conforme demarcado, a árvore de natal possui a válvula de segurança DHSV e dois instrumentos, com o resto dos instrumentos presente na interface do umbilical com a plataforma ou FPSO (CKP e CKGL, *ChoKe de Gas Lift*). As variáveis do processo são os sensores destes instrumentos, listados abaixo:

- P-PDG (Pressão no *Permanent Downhole Gauge*)
- T-TPT (Temperatura no Transdutor de Pressão e Temperatura)
- P-TPT (Pressão no Transdutor de Pressão e Temperatura)
- P-MON-CKP (Pressão à MONtante do CKP)
- T-JUS-CKP (Temperatura à JUSante do CKP)
- P-JUS-CKGL (Pressão à JUSante do CKGL)
- T-JUS-CKGL (Temperatura à JUSante do CKGL)
- QGL (Vazão, Q, de *Gas Lift*)

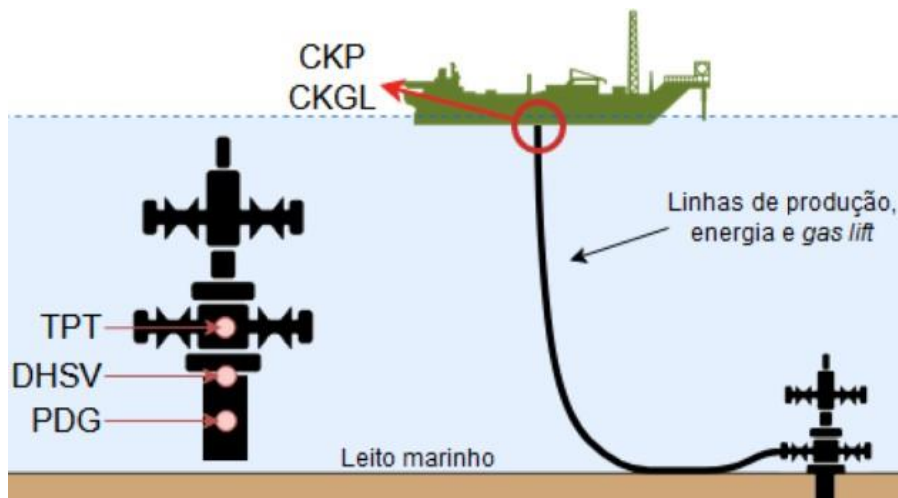


Figura 1: Esquema do processo de extração de petróleo de um poço marítimo. Fonte: adaptado de Vargas et al (2019).

2.2. Análise dos dados

A análise de dados foi realizada no Python 3.11.4 através do pacote *scikit-learn* (sklearn) e das bibliotecas *pandas* (pd), *numpy* (np) e *matplotlib*.

Alguns subconjuntos de dados foram criados a partir do pré-processamento dos bancos de dados das classes de anomalias a serem analisadas:

1. Subconjunto de treino: contém 70 % dos dados disponíveis de anomalia transiente e classe o embutidos nos dados para análise das anomalias
2. Subconjunto de teste: contém 30 % dos dados disponíveis de anomalia transiente e classe o embutidos nos dados para análise das anomalias

3. Subconjunto de validação: contém dados disponíveis de anomalia estável e uma amostra de dados diretamente do banco de dados de classe 0

O propósito do primeiro subconjunto é ajustar dois grupos de modelos de IA com finalidades distintas: um para detecção de falhas e outro para diagnóstico. Para a detecção de falhas, o subconjunto foi transformado em um problema de classificação binária, onde a classe anômala foi nomeada classe 1. Para o diagnóstico, a numeração original das classes foi restaurada e os dados de operação normal foram descartados, de forma a separar essa etapa da de detecção. Os modelos de Árvore de Decisão (DT) e *Multi-Layer Perceptron* (MLP) foram ajustados neste subconjunto utilizando a função *GridSearchCV* do sklearn de acordo com as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Hiperparâmetros do *GridSearchCV* para os modelos de MLP.

Modelo	<i>alpha</i>	<i>hidden_layer_sizes</i>	<i>learning_rate_init</i>
Detecção	0,00012, 0,0001, 0,00008	(20,), (12,8), (9,5,3)	0,01, 0,007, 0,005
Diagnóstico	0,0001, 0,0003, 0,0005	(4,), (6,), (8,), (4,2), (4,4)	0,003, 0,005, 0,007

Tabela 2: Hiperparâmetros do *GridSearchCV* para os modelos de DT.

<i>max_depth</i>	<i>criterion</i>	<i>class_weight</i>
1,2,...,10	<i>gii, entropy, log_loss</i>	<i>None, balanced</i>

O segundo e o terceiro subconjuntos não são utilizados para ajuste e servem puramente para avaliar o desempenho dos modelos, com implementação similar à descrita acima. Um esquema do experimento se encontra na Figura 2.

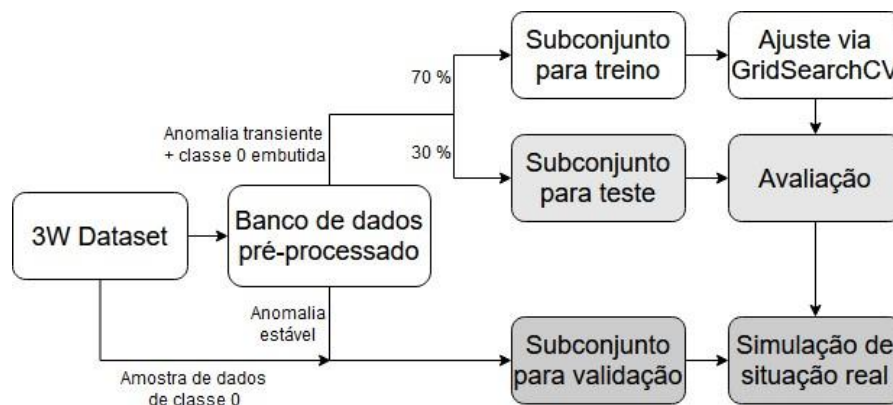


Figura 2: Esquema da rotina de processamento e avaliação dos modelos de ML.

No segundo subconjunto, o objetivo principal é descartar possibilidades de sobreajuste excessivo, erro humano no código-fonte e outros possíveis desvios grosseiros. Já a implementação do terceiro subconjunto oferece um desafio maior ao modelo. Nessa fase, propõe-se uma segunda validação *offline*, onde a forma de avaliação da capacidade de detecção e diagnóstico dos modelos treinados simula uma situação real por estar fora do escopo dos subconjuntos de treino e de teste utilizados, de forma a verificar robustez.

Para avaliar o desempenho dos modelos, a função *predict* do sklearn é utilizada para os três subconjuntos quando relevante, seguindo a metodologia descrita acima. As métricas escolhidas para análise, *recall* e *f1-score*, estão ligadas à capacidade do modelo de detectar uma anomalia quando ela estiver de fato ocorrendo. Essa capacidade, por sua vez, confere um maior nível de segurança às plataformas, tornando as métricas avaliadas de alta relevância contextual.

3. Resultados e Discussão

3.1. Modelos de detecção de falhas

As Tabelas 3 e 4 contêm os resultados dos modelos ajustados para detecção de falhas de acordo com as métricas avaliadas.

Tabela 3: Resultados dos modelos de MLP para detecção de falhas.

MLP Classe	Treino		Teste		Validação	
	recall	f1	recall	f1	recall	f1
0	0,85	0,89	0,85	0,89	0,68	0,81
1	0,98	0,97	0,98	0,97	1,00	0,86

Tabela 4: Resultados dos modelos de DT para detecção de falhas.

DT Classe	Treino		Teste		Validação	
	recall	f1	recall	f1	recall	f1
0	1,00	0,99	1,00	0,99	0,65	0,79
1	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,85

É possível notar na Tabela 4 que o modelo de DT obteve ótimo desempenho nas etapas de treino e teste em comparação ao MLP. Durante a segunda etapa de validação, porém, ambos os modelos performaram de forma similar, com o MLP se sobressaindo levemente em relação ao DT.

Dito isso, ambos os modelos obtiveram valores de *recall* próximos de 1 para a classe 1, um bom sinal, já que valores baixos nessa métrica equivalem a um excesso de falsos negativos, que podem levar a falhas graves nas plataformas de exploração. Isso quer dizer que os modelos ajustados são praticamente à prova de falsos negativos e são capazes de melhorar a segurança operacional das plataformas.

O *f1-score*, por sua vez, também é importante por estar ligado ao desempenho do modelo. É uma métrica mais rígida pois também possui certa correlação com a precisão do modelo, de tal forma que tanto valores baixos de precisão quanto de *recall* afetam a métrica negativamente. Dito isso, os valores obtidos no subconjunto de validação são considerados bons por estarem entre 0,8 e 0,9, com exceção do *f1-score* na classe 0 do modelo de DT (0,79). Assim, pode-se concluir que ambos os modelos ajustados de DT e MLP possuem a capacidade de detectar falhas em situações variadas, além de conferirem segurança às plataformas por detectarem a vasta maioria das ocorrências de classe 1.

3.2. Modelos de diagnóstico de falhas

As Tabelas 5 e 6 contêm os resultados dos modelos ajustados para detecção de falhas de acordo com as métricas avaliadas. É importante notar a ausência da classe 0, já que dados de operação normal não são considerados para a etapa de diagnóstico de falha.

Tabela 5: Resultados dos modelos de MLP para diagnóstico de falhas.

MLP Classe	Treino		Teste		Validação	
	recall	f1	recall	f1	recall	f1
1	1,00	1,00	1,00	1,00	0,70	0,72
2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
3	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	0,92
4	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00
5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 6: Resultados dos modelos de DT para diagnóstico de falhas.

DT Classe	Treino		Teste		Validação	
	recall	f1	recall	f1	recall	f1
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,82
2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
3	1,00	1,00	1,00	1,00	0,81	0,89
4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Apesar de o modelo de MLP obter algumas métricas superiores ao modelo de DT nessa etapa, ele não foi capaz de diagnosticar a classe 4 durante a segunda etapa de validação, classificando suas ocorrências como classe 1. O DT, por sua vez, se mostrou capaz de diagnosticar todas as classes de anomalia avaliadas, apesar de apresentar valores menores de *recall* para a classe 3 (0,81).

É possível que as dificuldades encontradas pelos modelos em diagnosticar as classes 3 e 4 sejam consequência de níveis incomuns de representatividade dessas classes dentro do subconjunto e do 3W *dataset* no geral. A classe 4, por estar conectada a incrustações, apresenta um tempo de transição de anomalia muito longo, enquanto a classe 3, pelo contrário, apresenta um tempo muito curto de transição por estar relacionado a erros operacionais. Isso leva a representatividades alteradas dos dados de anomalia transiente e anomalia estável, afetando o desempenho dos modelos utilizados. Esse é um problema de difícil resolução, pois todos os dados de classe 3 e 4 do 3W *dataset* já estão sendo utilizados nessa análise, logo não existe uma saída trivial como simplesmente adicionar uma amostra extra dessas classes para o subconjunto analisado.

4. Conclusão

Este estudo analisou e processou parte do 3W *dataset*, gerando modelos de IA capazes de detectar e diagnosticar falhas a partir dos seus dados. Os resultados indicam que os modelos de MLP são a melhor escolha para a detecção de falhas, porém sua capacidade de diagnóstico foi insuficiente durante a segunda etapa de validação. Os modelos de DT, por sua vez, apresentaram desempenho mais consistente e são a melhor escolha para a etapa de diagnóstico.

Questões de representatividade das classes de anomalia podem estar afetando o desempenho tanto do MLP quanto do DT nesse banco de dados. Um possível próximo passo seria tentar eliminar essas questões e reavaliar o desempenho dos modelos, porém existem limitações inerentes ao próprio banco. Torna-se evidente que existe uma necessidade de mais bases de dados similares ao 3W *dataset* para potencializar a qualidade dos dados alimentados aos algoritmos de IA.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da ANP, da FINEP, da FAPERJ (E-26/200.282/2023-283570), ao DEQM da PUC-Rio, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás — PRH-ANP 23.1.

Referências

- A. Schweidtmann, E. Esche, A. Fischer, M. Kloft, J. Repke, S. Sager e A. Mitsos: Machine Learning in Chemical Engineering: A Perspective. *Chemie Ingenieur Technik* 93(12), 2029-2039, 2021.
- E. Jovicic, D. Primorac, M. Cupic, A. Jovic: Publicly Available Datasets for Predictive Maintenance in the Energy Sector: A Review. *IEEE Access* 11, 73505-73520, 2023.
- G. Supran and N. Oreskes: Assessing ExxonMobil's Climate Change Communications (1977-2014). *Environmental Research Letters* 12(8), 1-12, 2017.
- H. H. Alkinani, A. T. Al-Hameedi e S. Dunn-Norman: Predicting the Risk of Lost Circulation Using Support Vector Machine Model, 54th U.S. American Rock Mechanics Association, 2020.
- J. Zhang, L. Wu, D. Jia, L. Wang, J. Chang, X. Li, L. Cui e B. Shi: A Machine Learning Method for the Risk Prediction of Casing Damage and Its Application in Waterflooding, *Sustainability*, 14(22):14733, 1-21, 2022.
- K. B. Goode, B. J. Roylance e J. Moore: Development of a model to predict condition monitoring interval times. *Ironmaking & Steelmaking* 27(1), 63-68, 2000.
- L. Schernikau, W. H. Smith: Climate impacts of fossil fuels in today's electricity systems. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 122(3), 1-13, 2022.
- P. Xu, R. Du e Z. Zhang: Predicting pipeline leakage in petrochemical system through GAN and LSTM. *Knowledge-Based Systems* 175, 50-61, 2019.
- Petrobras: Desempenho Financeiro. Disponível em: <<https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/25fd-f098-34f5-4608-b7fa-17d60b2de47d/442aa39a-78e2-ff40-7345-a6dbc90974a2?origin=1>>. Acesso em 28 de abril de 2023.
- R. B. Jackson, A. Vengosh, J. W. Carey, R. J. Davies, T. H. Darrah, F. O'Sullivan, e G. Pétron: The Environmental Costs and Benefits of Fracking. *Annual Review of Environment and Resources* 39(1), 327-362, 2014.
- R. E. V. Vargas, C. J. Munaro, M. P. Ciarelli, A. G. Medeiros, B. G. Amaral, D. C. Barrionuevo, J. C. D. Araújo, J. L. Ribeiro e L. P. Magalhães: A realistic and public dataset with rare undesirable real events in oil wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 181:106223, 1-9, 2019.
- R. Salimova, P. Pourafshary e L. Wang: Data-Driven Analyses of Low Salinity Waterflooding in Carbonates, *Applied Sciences* 11(14):6651, 1-17, 2021.
- S. Suurlasu: Predictive Maintenance Using Machine Learning Methods in Petrochemical Refineries. Dissertação de mestrado - TUDelft, 2017.
- W. F. Júnior, Comparação de classificadores para detecção de anomalias em poços produtores de petróleo. Dissertação (mestrado) - Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Computação Aplicada, Serra, p. 1-66, 2022.

Back-allocation of natural gas processing products under open market arrangement: volume, energy and composition approaches

Authors: Tayná Souza^{1,2*}; Pedro Gabriel Fortes André²; Leticia C. Santos²

¹ *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Petróleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS*

Corresponding Author: *taynaegs@petrobras.com.br

Abstract

The objective of this work is to compare the economic impact for an industrial site in choosing one of three distinct approaches to back-allocate the products of natural gas processing in an open market scenario, based on: i) volume, ii) energy or iii) component.

For a gas processing plant that receives raw gas from multiple parties, the process of back-allocation is essential to appropriate the overall plant production – Sales Gas, Natural Gas Liquid, Liquefied Petroleum Gas and Natural Gasoline – to the contracting parties.

Each of these methodologies uses distinguished criteria: i) volume-based is the simplest and allocates the products proportionally to the volume flowrate of raw gas from each party, regardless of their energy/composition; ii) energy-based takes into account the energy of each inlet stream – it disregards, however, the broken-down compositions; iii) composition-based is the most accurate, however complex, of all three: it back allocates the products considering the flowrate and broken-down composition of each inlet gas stream and resulting products; therefore, in this method each party gets a product quantity that is proportional to their actual component contribution in the commingled input stream. Hence, the use of each methodology yields different product flows for each party, thus leading to a variation in total revenue according to the sale price of each product.

This work chose an actual industrial case study, a Petrobras asset, to apply and compare these methodologies. To support this analysis, this work also developed the mathematical formulation and implemented all three methods. This numeric approach is a contribution for the literature, enabling practical implementation of back-allocation methods for gas processing plants under open market operation and for future projects. The proposed mathematical formulation allowed for the execution of contracts between the parties, a necessary step for market opening in Brazil.

Results showed that careless definition of allocation method may result in significant product revenue loss for a given party – up to 16% loss was found when using the least suitable allocation method in a given sales price scenario. On the other hand, it was also found that whereas component-based is the closest to ideally back allocating products according to the input chemical contribution, for simpler cases it might be more advantageous to use volume allocation, since its implementation is much simpler and straightforward. It is important to notice that component allocation, however ideal in theory, demands more plant information (measuring points), thus more instrumentation, calibration and maintenance will be required. This might significantly difficult industrial implementation and should be considered when choosing the most appropriate method. The most suitable method, therefore, depends on the particular characteristics of gas sources and level of accuracy required by the process or contract in place.

Keywords

back-allocation, natural gas processing, open market

Simulação do Processo de Produção do E-metanol a partir de CO₂ Biogênico e Hidrogênio Verde

Autores: Márcilio Máximo da Silva^{1*}; Jônison G. S. Campos¹; Fernando V. Lima²; Marcio A. F. Martins³; Heleno Bispo⁴

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

² West Virginia University

³ Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica

⁴ Universidade Federal de Campina Grande

Autor Correspondente: *marcilio.maximo@ifce.edu.br

Resumo

A busca por alternativas que possam minimizar os efeitos da emissão de gases de efeito estufa tem ganhado interesse nos diversos setores, social, acadêmico e industrial. Nesse cenário, o hidrogênio verde está entre os combustíveis de baixo teor de carbono que podem ser usados para substituição dos combustíveis fósseis. No entanto, o hidrogênio verde apresenta características que dificultam o seu transporte devido a necessidade de altas pressões e baixas temperaturas para liquefação. Estas dificuldades direcionam as pesquisas para busca de formas alternativas de transporte e armazenamento de hidrogênio verde, o qual pode-se citar o metanol. O metanol pode ser produzido a partir de reações de hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) através de catalisadores heterogêneos. Nesse contexto, diversos processos industriais que emitem CO₂ para a atmosfera podem ser fonte de matéria-prima para a produção de metanol. Em especial, o CO₂ biogênico produzido no processo de fermentação na produção de etanol. Assim, o e-metanol, produzido pela reação de hidrogênio verde e CO₂ biogênico, é considerado um combustível verde que completa a cadeia produtiva das usinas, contribuindo diretamente com a descarbonização. Neste trabalho foi desenvolvida uma simulação estacionária em escala piloto da produção de e-metanol no *software AVEVA Process Simulation*. A usina solar para produção de aproximadamente 42 kg/d de hidrogênio verde possui uma potência instalada de 130 kW. Uma razão molar H₂:CO₂ = 5 foi utilizada para corroborar com as condições experimentais do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ a partir dos dados cinéticos obtidos na literatura (Vanden Bussche e Froment, 1996; Leonzio, 2020) para modelagem do processo reacional a 280 °C e 55 bar resultando em uma conversão global de 83% de hidrogênio. Após o processo de purificação, a produção de metanol 99.85% molar foi de aproximadamente 215 kg/d. Os resultados obtidos indicam que o simulador pode ser usado para futuros estudos de otimização.

Palavras-chave

desfossilização, e-metanol, modelagem

Agradecimentos

Os autores agradecem a parceria acadêmica com a empresa AVEVA.

Referências

Leonzio, G. (2020). Mathematical modeling of a methanol reactor by using different kinetic models. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 130-140.

Bussche, K. V., & Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of catalysis*, 161(1), 1-10.

Síntese e desenvolvimento de um simulador com realidade virtual para produção de biogás

Autores: Diego Daniel Rodrigues Insaurralde; Felipe Luiz de Assunção Bezerra; Admilson Lopes Vieira; Thiago Leandro de Souza; Lucas Bonfim-Rocha*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Autor Correspondente: *lucasrocha@professores.utfpr.edu.br

Resumo

Neste trabalho, o simulador imersivo que foi desenvolvido provou ser eficiente na simulação do processo de biodigestão anaeróbica de efluentes oriundos de feculárias de mandioca, fundamentado em um modelo teórico para a produção de biogás. Este modelo abrange a quantificação detalhada dos subprodutos resultantes de quinze reações bioquímicas distintas, que incluem etapas como hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Para enriquecer a experiência do usuário, foram integrados elementos tridimensionais criados no software Blender, tais como bombas, válvulas, o próprio biodigestor, tanques de armazenamento e trocador de calor, permitindo interações e análises em tempo real do processo. A interface do simulador é intuitiva, permitindo a manipulação a partir de comandos de teclado e mouse em uma perspectiva de primeira pessoa. Adicionalmente, implementou-se também um modo de realidade virtual, proporcionando uma experiência ainda mais imersiva. Os resultados obtidos pelo modelo indicaram uma composição de 48% de metano no biogás produzido, o que é um resultado adequado para o tipo de biomassa utilizado, de acordo com a literatura. O simulador se implementa particularmente na simulação de tratamento de águas residuárias de feculárias de mandioca, no entanto, é importante notar que o modelo do simulador pode ser ajustado a diversas outras fontes de biomassas.

Palavras-chave

blender, unreal engine, blueprint, metaquest.

1. Introdução

A simulação de processos é uma ferramenta poderosa e amplamente reconhecida na indústria moderna, especialmente no contexto da Indústria 4.0 e da emergente Indústria 5.0. Ela é utilizada para melhorar a eficiência da fabricação e a produtividade, além de maximizar a qualidade dos produtos. Com as mudanças nas fábricas atuais, a simulação e a modelagem de sistemas de manufatura têm se adaptado para atender a novas demandas, investigando a avaliação, avanços, práticas atuais e tendências futuras dos métodos e abordagens de simulação (Alquarish, 2022).

Neste contexto, desafios específicos precisam ser abordados pela comunidade de sistemas de engenharia de processos, e os avanços e as oportunidades futuras são discutidas no contexto da indústria contemporânea. Tecnologias como gêmeos digitais, realidade virtual (VR) e Internet das Coisas (IoT) são estudadas em relação ao design de processos, planejamento e operacionalização.

Os simuladores de realidade virtual em geral, são reconhecidos por oferecerem uma série de benefícios e vantagens no contexto da indústria. De acordo com projetos nas mais diversas áreas da engenharia, a realidade virtual é uma ferramenta poderosa de aprendizado, eficaz para o treinamento de trabalhadores. Ela proporciona experiências imersivas que melhoram a retenção de conhecimento e a eficácia do treinamento, permitindo aos usuários interagirem com ambientes virtuais tridimensionais. Por exemplo, os usuários podem montar e acessar modelos 3D de produtos, como um tablet modular, em um ambiente controlado e seguro (Tocu et al., 2020).

Neste projeto, o objetivo foi desenvolver e simular um modelo interativo destinado ao processo específico da biodigestão. Com este propósito, o software Unreal Engine, em sua versão 5.2, desenvolvido pela Epic Games (Unreal Engine, 2023), foi utilizado como plataforma responsável pela criação e representação visual do ambiente simulado com as tecnologias sofisticadas na área da modelagem computacional 3D, possibilitando sua disponibilização aos graduandos e profissionais envolvidos na engenharia química como uma ferramenta eficaz tanto didaticamente quanto profissionalmente.

2. Metodologia

O processo de desenvolvimento do simulador de biodigestão proposto neste trabalho foi estruturado em três fases interdependentes, cada uma desempenhando um papel crucial na construção do simulador. Inicialmente, a etapa de Modelagem 3D é o momento para criação de elementos 3D envolvidos no

processo de biodigestão, visando uma visualização realista e detalhada. Na sequência, a simulação com a modelagem matemática do sistema de biodigestão é realizada pela programação em C++, resolvendo equações e criando algoritmos necessários para simular de maneira precisa a produção de biogás, garantindo precisão nos resultados obtidos. Por fim, a fase de movimentação e visualização abordará a implementação de mecanismos que permitam a interatividade do usuário com o simulador, bem como a apresentação visual intuitiva e informativa dos dados gerados durante a simulação, promovendo uma experiência imersiva. As ferramentas tecnológicas para atingir o resultado esperado:

- Blender — Modelagem de layout 3D.
- Unreal Engine 5 — Movimentação e Interação.
- Blueprint — Linguagem de Programação C++ para modelagem matemática.

2.1. Layout do processo

Os equipamentos do processo avaliado serão organizados conforme Figura 1, de forma que o biogás bruto saia pelo topo do biodigestor.

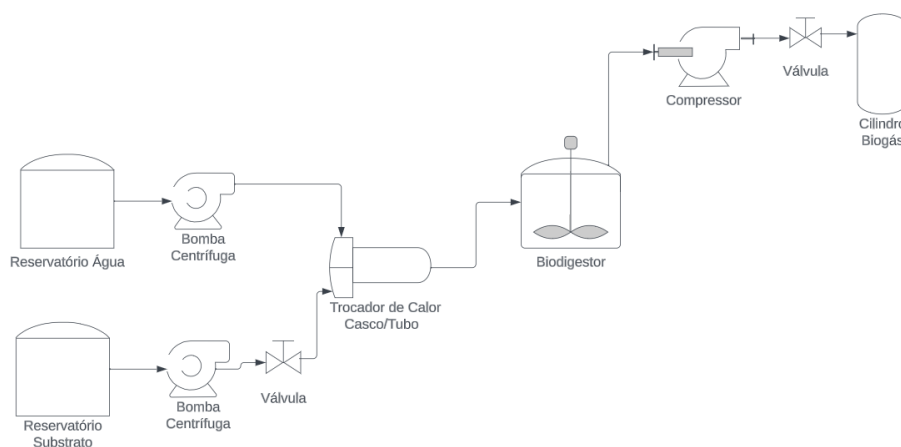


Figura 1: Layout dos equipamentos para simulação de biodigestão.

2.2. Modelo de simulação para síntese de biogás

Inicialmente, pesquisou-se por informações representativas da caracterização dos componentes presentes na biomassa escolhido, no caso, água residuária de fecularias de mandioca (ARFM). Os dados servem como fonte de alimentação para o biodigestor, no processo de digestão anaeróbica, passando previamente pelo processo de pré-aquecimento. De acordo com os dados levantados por Taiatele Júnior (2023), a composição da biomassa será organizada conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da ARFM (Taiatele Júnior, 2023)

Nome	Fórmula	Concentração na entrada (kg/m ³)	Massa Molar (kg/kmol)
Amilopectina	C ₃₀ H ₅₂ O ₂₆	4,292	828,72
Amilose	C ₃₀ H ₅₂ O ₂₆	1,073	828,72
Água	H ₂ O	980,008	18,015
Etanol	C ₂ H ₆ O ₂	0,483	46,07
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	0,461	60,05
Proteína	C ₁₃ H ₂₅ O ₇ N ₃ S	7,900	367,42
Amônia	H ₃ N	0,062	17,03
Trioleína	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	2,815	885,45

Nome	Fórmula	Concentração na entrada (kg/m ³)	Massa Molar (kg/kmol)
Ácido Propanoico	C ₃ H ₆ O ₂	0,151	74,08
Ácido Butanoico	C ₄ H ₈ O ₂	1,893	88,11
Ácido Láctico	C ₃ H ₆ O ₃	0,863	90,08

A partir das informações de processo descritas no trabalho de Taiatele Júnior (2023) programou-se os modelos de balanços materiais e energéticos na interface interativa da unreal engine com base em scripts Blueprint, os quais carregam códigos desenvolvidos em C++.

2.3. Desenvolvimento do simulador

Após a modelagem desenvolvida pelo Blender, os ativos 3D serão importados para Unreal Engine. Na Unreal, é possível montar as cenas, configurar a iluminação, adicionar efeitos especiais e criar a lógica de interação. Definiu-se o template padrão de primeira pessoa para o simulador, no qual a câmera é focada a partir dos olhos de uma pessoa. Essa abordagem visa aumentar a percepção da simulação, permitindo que os olhos do participante visualizem o mundo 3D, simulando a visão do ser humano. A proposta prevê a interação com os seguintes equipamentos: bomba para vazão de ARFM, válvula para controle de vazão, trocador de calor para visualizar resultados, válvula de saída do biogás para visualizar resultados, válvula de saída do digestato para visualizar resultados.

2.4. Implementação do módulo de Realidade Virtual (VR)

Todo o ambiente configurado neste formato foi, em seguida, adaptado para a versão de realidade virtual. Essa versão específica destina-se ao uso de óculos de realidade virtual modelo Metaquest 3, proporcionando interações visuais e auditivas. Além disso, foi possível simular a presença de mãos virtuais a partir de dois controles contido no dispositivo tecnológico. Dessa forma, a experiência imersiva permitiu que o usuário se aproxime do processo de produção de biogás. Ao explorar o funcionamento detalhado do sistema, o usuário pode visualizar resultados gerados por cálculos que estimam a quantidade de biogás produzida, com base na vazão de biomassa alimentada ao sistema.

3. Resultados

3.1. Modelagem 3D do processo

A modelagem 3D tomou como base os equipamentos descritos na seção 2.1. Os equipamentos modelados foram mensurados pelo próprio software Blender, e podem ser verificados na Figura 2. As escalas podem ser alteradas apenas para criar a ilusão de objetos grandes ou pequenos em relação ao usuário que interage com o ambiente.

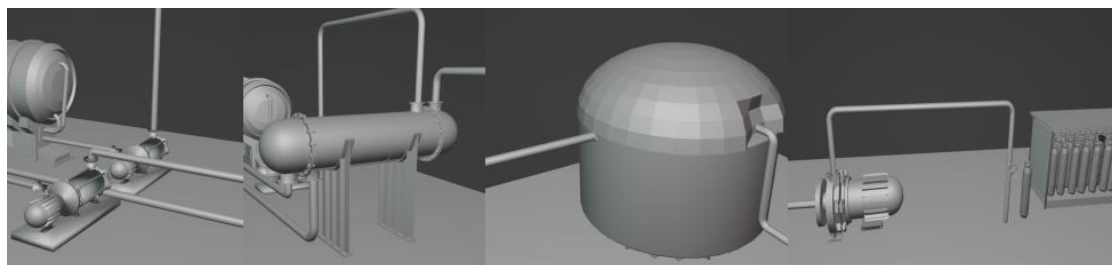


Figura 2: Modelagem 3D dos equipamentos para a simulação de biodigestão.

3.2. Desenvolvimento da interface do Simulador

Logo após a modelagem 3D, os equipamentos foram importados para o software Unreal Engine na versão 5.2, e foram dispostos conforme Figura 3. O material aço metálico, do próprio software, foi incorporado a cada um dos equipamentos, de forma que os detalhes foram realçados.

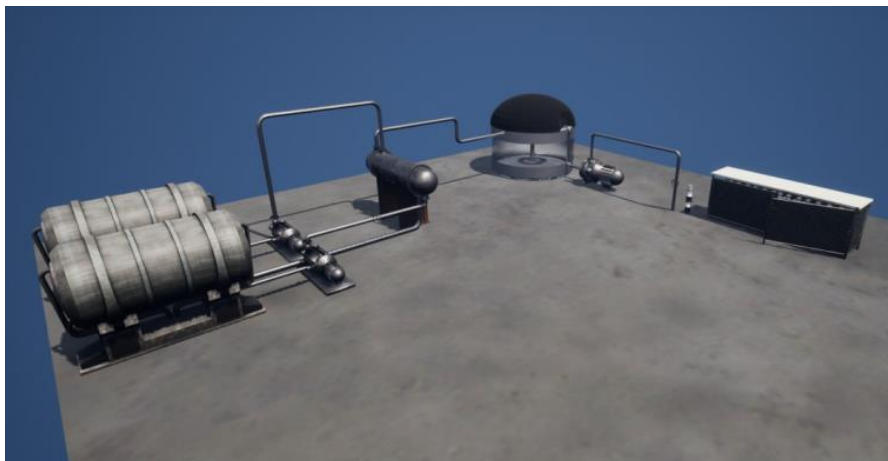


Figura 3: Visão geral dos equipamentos do processo montados no simulador.

Os pontos de interação do usuário foram devidamente inseridos para indicar quando há interação com cada equipamento. Após ligar a bomba de alimentação, pode-se escutar efeitos sonoros de seu motor de atuação, assim como o ruído de uma válvula ao girar em conjunto com ponteiro de ajuste de vazão volumétrica. As condições de saída do trocador de calor e do biodigestor podem ser verificadas ao interagir com os elementos da forma programada. Alguns pontos e efeitos de interação são mostrados na Figura 4.



Figura 4: Pontos de interação do simulador desenvolvido.

3.3. Desenvolvimento dos modelos do simulador

Os principais equipamentos, como o trocador de calor, biodigestor, bombas e válvulas, simulam seus modelos por meio de funcionalidades implementadas em script Blueprint. Esses scripts carregam códigos desenvolvidos em C e executam diversas funções, como reproduzir som, alterar visualizações de tela e carregar outros scripts Blueprint para solução de equações. Embora existam dezenas de scripts Blueprints montados, cada um contendo funções específicas e extensas, não é possível apresentar todos detalhadamente neste trabalho. No entanto, na Figura 5, é possível observar o script Blueprint responsável por acessar o código em C++ para realizar os cálculos gerais da simulação. Esse script não apenas traz os resultados, mas também os incorpora ao painel.

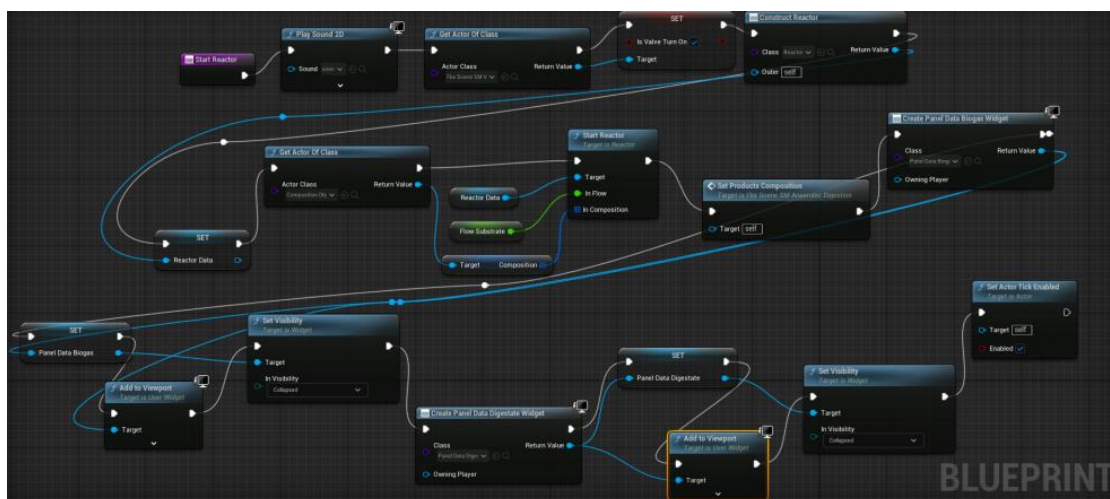


Figura 5: Modelo de script Blueprint para cálculos do simulador na Unreal Engine.

3.4. Realidade Virtual (VR)

Conforme descrito na seção 2.4, o simulador foi adaptado para funcionar com uma versão com óculos de realidade virtual (VR). Obteve-se resultados satisfatórios na implementação, sendo possível visualizar e interagir com o ambiente, assim como realizar a movimentação por meio dos controles do próprio dispositivo. Na implementação, foi possível simular a presença de mãos virtuais e, desta forma, a experiência proporcionada pelo simulador ultrapassará limites convencionais, permitindo que o usuário se compreenda e se aproxime do processo de produção de biogás. Por exemplo, a movimentação do nível dentro do biodigestor, representando seu preenchimento conforme uma função rampa até o degrau estipulado na visão do usuário (Figura 6).

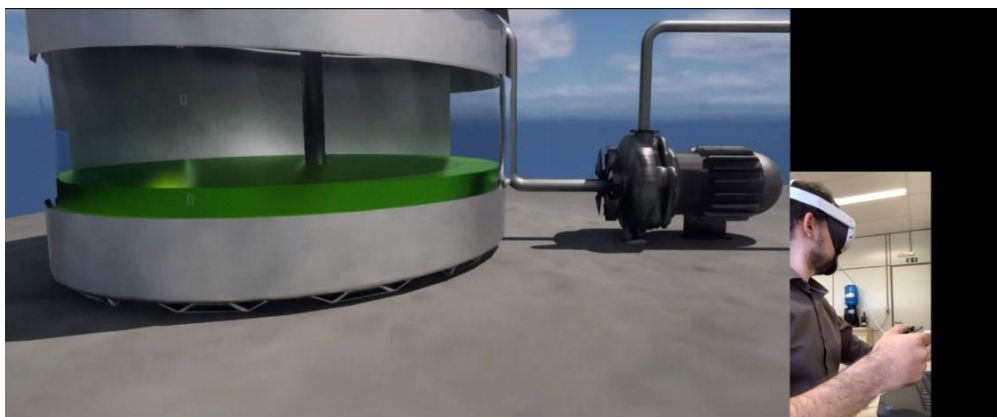


Figura 6: Visualização do preenchimento do biodigestor na versão VR.

Os resultados são visualizados após o contato com as válvulas de saída. A visualização do painel pode ser observada para biogás e digestato, conforme a Figura 7, permitindo ao usuário visualizar resultados que estimam a composição de biogás a ser produzida, com base na vazão de biomassa alimentada no sistema. A partir dos testes realizados, verifica-se que o simulador desenvolvido possui diversas aplicações voltadas para o treinamento de operadores, simulação do processo, acompanhamento e compreensão de ações de controle, entre outras, sendo relevante para o setor desenvolvimento de fontes de energias renováveis, em especial, do biogás.

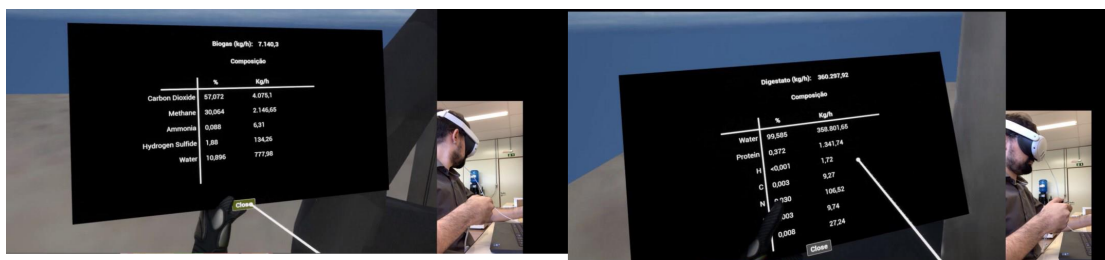


Figura 7: Resultados de composição do biogás e do digestato na versão VR.

4. Conclusão

O simulador imersivo desenvolvido exibe uma performance considerável, fornecendo uma reprodução eficaz e precisa do processo de biodigestão anaeróbia de efluentes oriundos de feculárias de mandioca. Ao final, para algumas condições de processo, obteve-se até 48% de metano na corrente de biogás, em base molar, valor satisfatório para a biomassa escolhida. O simulador 3D suporta uma versão de realidade virtual com resultados significativos, obtendo desempenho semelhante ao modo de primeira pessoa, porém, com alguns comportamentos distintos. Por fim, o simulador é capaz de acomodar uma gama de condições de processos, mostrando-se flexível em relação aos diversos valores de composição que podem ser inseridos para esse tipo específico de biomassa.

Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa SIPROS (Sistemas Inteligentes na Engenharia de Processos Sustentáveis) da UTFPR campus Londrina.

Referências

- M. Alquraish. Modeling and Simulation of Manufacturing Processes and Systems: Overview of Tools, Challenges, and Future Opportunities. Engineering, Technology & Applied Science Research, Greece, v. 12, n. 6, p. 9779–9786, 2022.
- I. Taiatele Junior. Recuperação energética do biogás gerado a partir de água residuária de feculárias de mandioca: uma análise de viabilidade técnico-econômica e ambiental. 2023. 143 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.
- N. A. Tocu, A. Gellert, I. R. Stefan, T. M. Nitescu, G. A., Luca. The impact of virtual reality simulators in manufacturing industry. In: International Conference on Education and New Learning Technologies, 12., 2020, Online Conference. Proceedings EDULEARN20. Online: IATED, 2020, p. 3084-3093. Disponível em: <https://doi.org/10.21125/edulearn.2020.0905>. Acesso em: 10 nov. 2023.
- Unreal Engine. Unreal Engine 5. Disponível em: <https://www.unrealengine.com/pt-BR/unreal-engine-5/> (Acesso em 26/11/2023).

Ferramenta de integração do Software Simulação de Processos Aspen Hysys e do Software de Análise de Ciclo de Vida OpenLCA

Autores: Simone Miyoshi*; Argimiro Secchi

Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Autor Correspondente: *simone.miyoshi@gmail.com

Resumo

Em uma sociedade de baixo carbono, a necessidade de minimização de emissões de gases de efeito estufa requer a realização de projetos e simulações de processos de baixo impacto ambiental e demanda a avaliação de ciclo de vida desses processos. Na literatura há muitos trabalhos que vêm relacionando a análise de ciclo de vida com a prática de simulação (Potrich et al., 2020; Ferdous et al. 2023), contudo não há disponíveis ferramentas estruturadas que facilitem esse processo de integração. De forma a suprir a carência de ferramentas de integração dos softwares de simulação e softwares de análise de ciclo de vida, foi desenvolvida uma ferramenta para integração do Aspen Hysys e do software de análise de ciclo de vida OpenLCA. O Aspen Hysys é um software de simulação de processos amplamente utilizado pela indústria e o OpenLCA é uma ferramenta aberta, que possui várias bases de dados disponíveis como o Ecoinvent e o Agri-footprint, as quais possuem uma atualização frequente. O OpenLCA também dispõe de 99 metodologias de avaliação de impacto e 1479 fatores de caracterização. A metodologia de integração é baseada nos princípios da ISO 14040, que define a análise de ciclo de vida como a compilação e avaliação das entradas, saídas e dos impactos potenciais pelo ciclo de vida de um produto. Na metodologia são definidas o uso de recursos naturais, as entradas do processo, as emissões, os resíduos e os produtos finais de um processo, correlacionando essas informações às correntes de simulação do simulador e do OpenLCA. Também são definidas pelo usuário as configurações relacionadas à análise de ciclo de vida com metodologias de avaliação e fatores de caracterização. Como resultados, a ferramenta de integração foi aplicada a um estudo de caso de captura de CO₂ utilizando-se MEA (monoetanolamina). Esse tipo de abordagem é fundamental, pois garante que o balanço material e balanço de energia sejam respeitados durante a análise de ciclo de vida.

Palavras-chave

Análise de Ciclo de Vida; Simulação de Processos; Hysys.

Referências

- Ferdous, J., Bensebaa, F., & Pelletier, N. (2023). Integration of LCA, TEA, Process Simulation and Optimization: A systematic review of current practices and scope to propose a framework for pulse processing pathways. *Journal of Cleaner Production*, 136804.
- Potrich, E., Miyoshi, S. C., Machado, P. F., Furlan, F. F., Ribeiro, M. P., Tardioli, P. W., Giordano, R. C. (2020). Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118660.

Estudo de caso da otimização de um reator tubular para a produção de solketal

Autores: Fábio Eiji Nishiyama¹; Guilherme Duenhas Machado²; Patrícia Hissae Yassue Cordeiro²; Rodrigo Pimentel Fernandes³; Lucas Bonfim-Rocha^{2*}; Caliane Bastos Borba Costa¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

³ Sinochem Petróleo Brasil Ltda., Rio de Janeiro, RJ

Autor Correspondente: *lucasrocha@utfpr.edu.br

Resumo

O crescimento da produção de biodiesel resultou no aumento da produção de glicerol, um produto de baixo valor agregado. Nesse contexto, a produção de solketal mostrou-se uma alternativa promissora para a valorização do glicerol. Neste estudo, a seção reativa do processo de produção de solketal foi simulado com o software Aspen Plus v.12.1. A cinética da reação foi descrita por um modelo pseudo-homogêneo reversível, com parâmetros estimados por um algoritmo desenvolvido em linguagem Python. Posteriormente, uma metodologia de otimização do volume do reator foi realizada com um algoritmo de *enhanced Scatter Search* disponível na biblioteca MEIGO, por meio da conexão entre o software de simulação e o MATLAB R2022a. O reator em condições otimizadas respeitou as restrições impostas no modelo de otimização e obteve um volume 38,7% inferior ao obtido no cenário não-otimizado, assim evidenciando a eficiência da metodologia aplicada em resolver problemas de otimização envolvendo modelos de caixa-preta.

Palavras-chave

metaheurística, MEIGO, simulação, Aspen Plus.

1. Introdução

O biodiesel é tipicamente produzido por meio da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais em meio alcalino, sendo o principal coproduto desta reação o glicerol, um composto que apresenta elevados custos de purificação e reduzidos preços de venda (da Silva et al., 2020). A produção de combustíveis derivados de matérias-primas renováveis foi impulsionada pela busca de alternativas com menores impactos ambientais e com baixa volatilidade de preços (Keasavan et al., 2023; IEA, 2022). Desse modo, espera-se o aumento da produção de biodiesel e consequentemente do glicerol (Khan et al., 2021).

Uma das alternativas para a valorização do glicerol é a produção de solketal, um composto que pode ser utilizado como a aditivo a combustíveis, solvente verde ou reagente para a formulação de outros químicos (Vannucci et al., 2022). No entanto, a quantidade de estudos disponíveis na literatura que realizam a aplicação de metodologias de otimização robustas para a avaliação do processo de produção de solketal em escala industrial é limitada. Esse número reduzido de estudos pode estar relacionado à ausência da formulação analítica das equações dos modelos presentes nos simuladores de processo, que usualmente operam com modelos de caixa-preta, dificultando o uso dos métodos determinísticos convencionais de otimização (Boukouvala e Floudas, 2017).

Portanto, este trabalho possui como objetivo o desenvolvimento de um estudo de caso para a avaliação da reação de cetalização do glicerol como uma alternativa para a valorização do glicerol, por meio da simulação e otimização da seção reativa do fluxograma proposto utilizando metaheurísticas.

2. Metodologia

2.1. Simulação

A simulação da etapa reativa do processo de produção de solketal com os parâmetros cinéticos estimados foi realizada no simulador comercial Aspen Plus v.12.1. O modelo termodinâmico selecionado para os cálculos de equilíbrio da fase líquida foi o NRTL-ideal com parâmetros de interação binários seguindo a metodologia descrita no estudo de Yu et al. (2022). O modelo UNIFAC foi utilizado para estimar os demais valores dos parâmetros de interação não disponíveis no banco de dados do simulador.

A reação de cetalização do glicerol (Equação 1) foi descrita por meio de um modelo pseudo-homogêneo reversível representado por meio da Equação 2. Os dados de conversão de glicerol por tempo de reação descritos no estudo de Rossa et al. (2017), para um intervalo de temperatura de 40-80 °C, foram alimentados a um algoritmo em linguagem Python que realizou a minimização da diferença relativa da conversão experimental de glicerol e a estimada pelo modelo cinético proposto. Os valores da energia de ativação (E_A) e do fator pré-exponencial (A) foram estimados por meio desta metodologia. Desse modo, os valores de $E_{A,1} = 25.57 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{A,2} = 33.93 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $A_1 = 1.75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $A_2 = 57.07 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ foram utilizados durante a simulação.



$$r_G = -A_1 e^{-\frac{E_{A,1}}{RT}} C_G C_A + A_2 e^{-\frac{E_{A,2}}{RT}} C_S C_W \quad (2)$$

Nessas equações, G , A , S e W correspondem ao glicerol, acetona, solketal e água, respectivamente, enquanto r_G , R , T e C_i representam taxa de reação de glicerol, a constante dos gases ideais, a temperatura de reação e a concentração do componente i no meio reacional, respectivamente.

O fluxograma desenvolvido para a seção reativa do processo de produção de solketal é apresentado na Figura 1. As correntes de alimentação de glicerol e acetona puros são alimentadas em um tanque de mistura (TANK-01), seguido do aumento de pressão da corrente S-1 até 3 bar na bomba PUMP-01 e aumento de temperatura até 40 °C no trocador de calor HX-01. A reação foi realizada em um reator tubular adiabático (REACTOR), com dimensões de 10 m de comprimento e 2 m de diâmetro, com porosidade do leito de 0,4. A temperatura de reação selecionada corresponde à de maior conversão nos testes experimentais de Rossa et al. (2017), enquanto as dimensões selecionadas correspondem a um tempo de residência de 30 min, um valor próximo do ponto de equilíbrio químico da reação conduzida na temperatura de 40 °C.

A vazão molar de alimentação do reator (REACTOR) foi fixada em 5,149 m³/h (70,342 kmol/h), que corresponde a 10% do volume total de biodiesel (Govindaraju et al., 2021) entregue durante os leilões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022) no ano de 2021 pela empresa BSBios na planta de Marialva (Paraná, Brasil). Seguiu-se a razão molar de 4:1 de $A : G$ estabelecida nos testes cinéticos de Rossa et al. (2017), resultando em uma vazão de alimentação de acetona de 281,368 kmol/h. As temperaturas e pressões das correntes de alimentação foram de 30 °C e 1 bar, respectivamente.

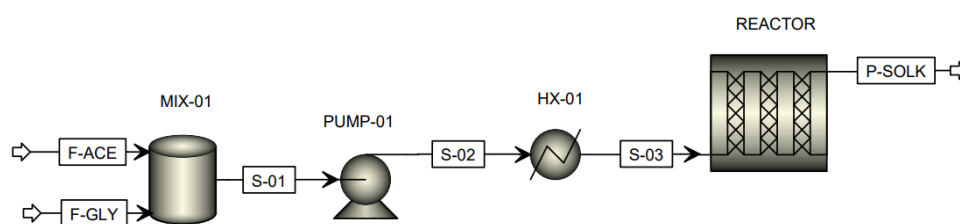


Figura 1: Fluxograma da seção reativa do processo de produção de solketal.

2.2. Otimização

Para a etapa de otimização, optou-se por realizar-se a minimização do volume do reator tubular simulado (V). A metodologia proposta consiste na alimentação dos resultados da simulação para o software MATLAB R2022a, no qual um algoritmo de *enhanced Scatter Search* disponível na biblioteca MEIGO (Metaheuristics for Bioinformatics Global Optimization) realiza a minimização da função objetivo descrita no modelo presente na Equação 3. As variáveis de decisão selecionadas foram a temperatura de saída do trocador de calor HX-01 (40-80 °C), a razão molar de $A : G$ na alimentação do reator (2:1-9:1) e o comprimento do reator (6-12 m).

$$\begin{aligned}
\min_x \quad & V(y, u, x) = \pi \left(\frac{D(x)}{2} \right)^2 L \\
\text{s.t.:} \quad & X_G(y, u, x) = \left(1 - \frac{F_{G(\text{Product})}(y, u, x)}{F_{G(\text{Feed})}} \right) \times 100 \geq 75\% \\
M: \quad & T_{\text{máx}} \leq 80 \text{ } ^\circ\text{C} \\
& D(x) = L(x)/5 \\
& H_M(y, u, x) = 0 \\
& H_E(y, u, x) = 0
\end{aligned} \tag{3}$$

O diâmetro do reator foi especificado de forma a seguir a relação L/D de 5. H_M e H_E são balanços de massa e energia implícitos, resolvidos pelo simulador, respectivamente. $F_{G(\text{Feed})}$ e $F_{G(\text{Product})}$ correspondem às vazões molares de glicerol na alimentação e produto do reator, respectivamente. Os vetores y , u e x denotam as variáveis calculadas durante a simulação, os parâmetros fixos da simulação e as variáveis de decisão, respectivamente. Os valores das restrições na conversão de glicerol (X_G) e da temperatura máxima no reator ($T_{\text{máx}}$) foram selecionados de forma a atingir conversões superiores à conversão média dos testes cinéticos de Rossa et al. (2017) e não ultrapassar o limite superior de temperatura dos testes experimentais realizados pelos autores.

O algoritmo foi executado cinco vezes, com um número máximo de 1000 avaliações da função objetivo. A estimativa inicial foi também atualizada para a melhor solução obtida na execução anterior. Cada execução do algoritmo teve duração aproximada de 7 h.

3. Resultados

Na Tabela 1, as correntes de processo obtidas para a simulação não otimizada da seção reativa do processo de produção de solketal são apresentadas. Observa-se que devido ao caráter exotérmico da reação, a temperatura inicial de 40,00 °C foi aumentada para 65,85% no final do reator tubular. Nessa simulação, uma conversão de glicerol de 72,55% foi obtida, enquanto demandas energéticas de 2,55 kW e 279,71 kW foram necessárias para os equipamentos PUMP-01 e HX-01, respectivamente. O volume do reator tubular calculado foi de 31,42 m³. O valor de conversão de glicerol obtido nesta simulação é próximo do observado nos testes experimentais de Rossa et al. (2017) nas temperaturas de 60 e 70 °C, de 74,16% e 74,54%, respectivamente.

Tabela 1: Descrição das correntes de processo da simulação não-otimizada.

Corrente	F-ACE	F-GLY	S-01	S-02	S-03	P-SOLK
Temperatura (°C)	30,00	30,00	20,90	21,08	40,00	65,85
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	3,00	3,00	3,00
Entalpia (MW)	-19,25	-13,02	-32,28	-32,27	-31,99	-31,99
Vazão molar (kmol/h)						
Glicerol	0.00	70.34	70.34	70.34	70.34	19.31
Acetona	281.37	0.00	281.37	281.37	281.37	230.34
Solketal	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	51.03
Água	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	51.03

Nas Figuras 2 e 3, a comparação entre os processos não-otimizado e otimizado é realizada. Por meio da Figura 2, observa-se que um tempo de residência de aproximadamente 11,5 min foi obtido para o reator do cenário otimizado. Para o reator do cenário não-otimizado, com tempo de residência total de 30 min, observa-se uma região com baixas velocidades de conversão de glicerol entre 15 e 30 min, a qual não foi obtida para o caso otimizado.

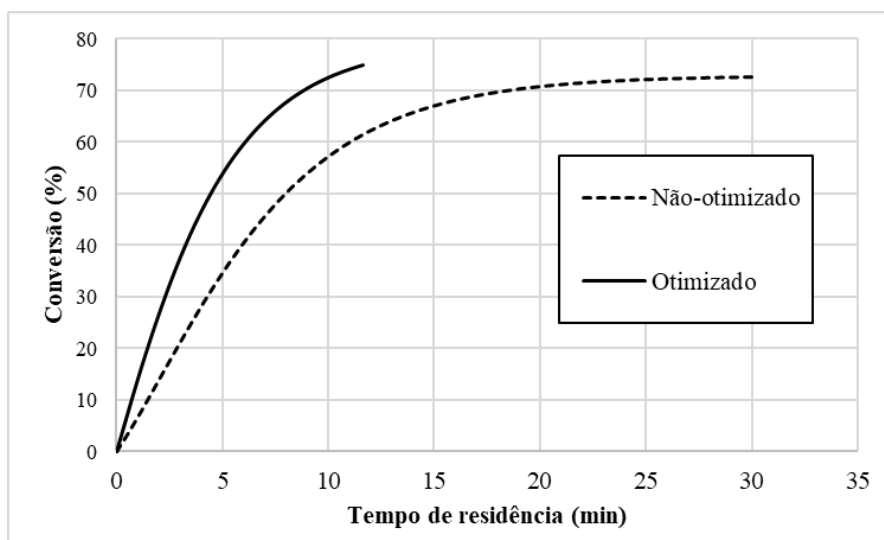


Figura 2: Conversão de glicerol nos reatores dos cenários não-otimizado e otimizado.

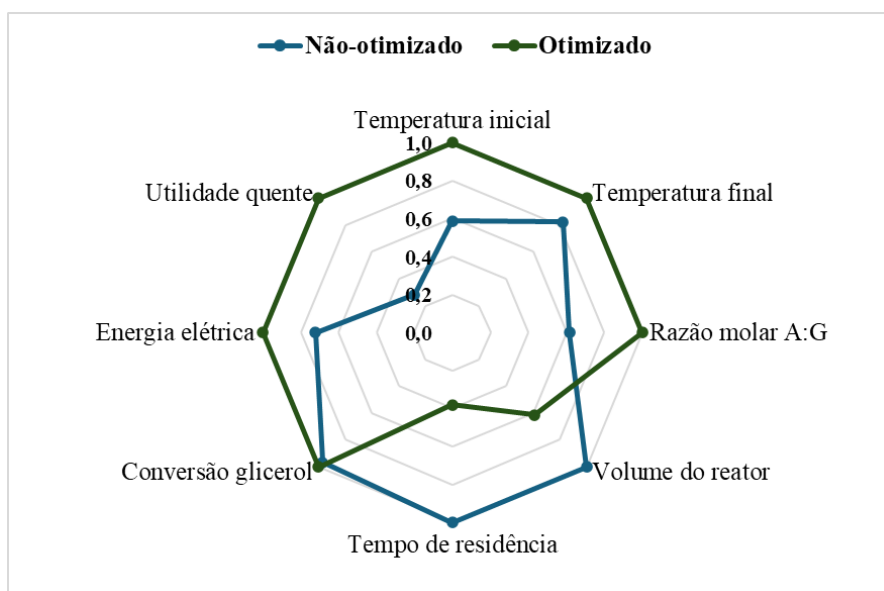


Figura 3: Indicadores de processo para os cenários não-otimizado e otimizado.

Por meio dos indicadores de processo apresentados na Figura 3, observa-se que conversões de glicerol superiores foram obtidas com menores volumes de reatores no processo otimizado. No entanto, o uso de razões de A : G e temperaturas superiores, se comparadas às aplicadas ao processo não-otimizado, resultaram em maiores demandas energéticas. Como o estudo de caso desenvolvido neste trabalho não avalia os custos operacionais e de capital do processo, em termos econômicos não é possível afirmar se a redução dos custos de capital obtidos no processo otimizado seria benéfica dado o aumento observado dos custos operacionais. No entanto, a metodologia aplicada atingiu o objetivo proposto, dado a função objetivo aplicada, e mostrou-se capaz de resolver problemas de otimização quando aplicada ao processo de produção de solketal.

4. Conclusão

A metodologia proposta para a otimização do estudo de caso da otimização por meta-heurística do volume de um reator tubular aplicado à produção de solketal foi realizada com bons resultados. O volume final do reator do cenário otimizado foi 38,7% inferior ao volume do reator do cenário não-otimizado. As restrições de conversão final de glicerol (75%) e temperatura máxima do reator (80 °C) foram respeitadas. Desse modo, a metodologia aplicada apresenta robustez para a resolução de problemas de otimização envolvendo simuladores com modelos de caixa-preta. Apesar de o presente estudo não possibilitar

avaliações referentes à resultados econômicos do processo, em estudos futuros, uma metodologia similar de otimização pode ser aplicada com diferentes funções objetivos.

Agradecimentos

Esse estudo foi financiado parcialmente pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001. Os autores também agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Brasil), processo 307958/2021-3 e da Sinochem Petróleo Brasil Ltda.

Referências

- International Energy Agency (IEA). Renewable energy market update: outlook for 2023 and 2024, 2023. https://iea.blob.core.windows.net/assets/63c14514-6833-4cd8-ac53-f9918c2e4cd9/RenewableEnergyMarketUpdate_June2023.pdf (Acesso em 01/12/2023).
- M. H. Khan, J. Ahmed, M. Mughal, I. H. Khan. Oil price volatility and stock returns: Evidence from three oil-price wars. *Int. J. Financ. Econ.* (28), 3162-3182, 2022.
- T. Keasavan, S. K. Loh, N. F. Jaafar, Z. Rahmawati, W. Nazwanie, W. Abdullah. Synthesis of biodiesel from residual oil extracted from spent bleaching earth using spent bleaching earth-supported catalyst. *Chem. Eng. Res. Des.* (200), 716-728, 2023.
- M. J. da Silva, M. G. Teixeira, D. M. Chaves, L. Siqueira. An Efficient Process to Synthesize Solketal from Glycerol over Tin (II) Silicotungstate Catalyst. *Fuel* (281), 118724, 2020.
- J. A. Vannucci, M. N. Gatti, N. Cardaci, N. N. Nichio. Economic Feasibility of a Solketal Production Process from Glycerol at Small Industrial Scale. *Renew. Energy* (190), 540-547, 2022.
- F. Boukouvala, C. Floudas. ARGONAUT: AlgoRithms for Global Optimization of conNstrAined grey-box CompUTational problems. *Optim. Lett.* (11), 895-913, 2017.
- B. Y. Yu, T. Y. Tseng, Z. Y. Yang, S. J. Shen. Evaluation on the Solketal Production Processes: Rigorous Design, Optimization, Environmental Analysis, and Control. *Process Saf. Environ. Protect.* (157), 140-155, 2022.
- V. Rossa, Y. D. S. P. Pessanha, G. C. Díaz, L. D. T. Câmara, S. B. C. Pergher, D. A. G Aranda. Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.* (56), 479-488, 2017.
- R. Govindaraju, S. Chen, L. Wang, H. Chang, M. Pasawan. Significance of Membrane Applications for High-Quality Biodiesel and Byproduct (Glycerol) in Biofuel Industries - Review. *Water Pollut.* (7), 128-145, 2021.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP). Dados de Entregas por Produtores, 2022. <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/leiloes-biodiesel/dados-de-entregas-por-produtores> (Acesso em 27/07/2023)

Part IV

Poster Presentations

Advanced control proposal of a reactive distillation column at pilot-plant scale to produce butyl lactate

Authors: Cesar Augusto Garcia Echeverry¹; Juan Galindo²; Sergio Giraldo¹; Silvia Ochoa³; Ivan Gil²; Argimiro Secchi¹

¹ *Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Universidad Nacional de Colombia*

³ *Universidad de Antioquia*

Corresponding Author: cecheverry@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

Green chemistry has been gaining popularity to produce bio-based products and reduce environmental impact. In this study, the production of n-butyl lactate through reactive distillation at pilot-plant scale is investigated. A dynamic model of the reactive distillation column was developed and validated. The model includes the mass and energy balances for each equilibrium stage, the NRTL thermodynamic model, and a pseudo-homogeneous kinetic equation. The model was validated against experimental data and literature data. Based on the modeling analysis and operability of the pilot plant, an advanced control strategy, a Non-linear Model Predictive Controller (NMPC), was designed to improve the n-butyl lactate production and tested in silico; this was evaluated and compared with a classic MIMO PID strategy and a Linear Model Predictive Controller (LMPC). A state estimator using an Artificial Neural Network (ANN) was also implemented to filter the signal from the measurements and estimate the final product composition, providing a feasible scenario to predict and maintain the final product quality. Despite the NMPC having presented the best performance indices, ITSE and ITAE, the LMPC control was sufficiently good to be implemented in the pilot plant.

Keywords

Butyl lactate, Reactive distillation column, dynamic model, Model predictive controller.

Acknowledgements

Special thanks to the foundation CEIBA, Unal Bogotá and UFRJ.

References

- Garcia, C., Velandia, J., Céspedes, M., Rodríguez, G., and Gil, I.D. (2021). Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for the Binary Mixture of 1-Butanol + Butyl L-Lactate at 1 and 5 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1–6. doi:10.1021/acs.jced.0c01068.
- Velandia, J.J., García, C.A., Céspedes, M.A., Rodríguez, G., and Gil, I.D. (2021). Reactive and non-reactive residue curve maps analysis to produce Butyl Lactate by catalytic distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 168. doi: 10.1016/j.cep.2021.108558.

Estimation of pressure-driven flow rate in parallel heat exchangers with fouling

Authors: Joao Pedro Vidotti de Cesaro^{1*}; Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani¹; Fernando Daniel Mele²; Caliane Bastos Borba Costa¹

¹ Universidade Estadual de Maringá

² Universidad Nacional de Tucumán

Corresponding Author: *joaopedrocesaro@gmail.com

Abstract

Fouling and aging lead to worse performances of heat exchanger networks (HEN). Therefore, these phenomena should be studied and understood. It is common for HENs to have parallel configurations. However, assuming a 0.5 mass fraction distribution leads to errors and unrealistic results. Hence, this paper focused on the modeling and simulation of a small parallel HEN, with fouling and aging on the tube side and fouling on the shell side, in Python. All the while a pressure-driven solver using quadratic interpolation was implemented to make pressure drops in both nodes equal. The system studied contained two heat exchangers with the same design, one initially clean and the other dirty. This pressure-driven arrangement resulted in unforeseen outcomes, including a higher rate of fouling in the dirty heat exchanger due to its smaller Reynolds number, further diminishing its mass flow proportion. The solver took 11.23 seconds of computational time, compared to the 18.61 seconds of total time, highlighting the importance of optimizing iterative systems' code to make simulation faster.

Keywords

Fouling, Aging, Shell side fouling, Pseudo-stationary State, Quadratic Interpolation.

1. Introduction

Fouling is the deposition of particles onto heat exchangers (HEX) surfaces, gradually forming layers with high thermal resistance. Aging occurs as these fouled particles react at high temperatures, causing the physicochemical properties of the layer to transform from gel-like to coke-like. These processes result in reductions in HEX efficiency and increases in pressure drops, as noted by Ishiyama *et al.* (2020). The outcome of these effects in HEX trains in refineries is higher fuel usage and carbon emissions in the furnace, making the plant less profitable. Simulating fouling and aging phenomena is an important tool in understanding and improving pre-heat trains.

Another common occurrence in HENs in crude oil refineries is the existence of HEXs in parallel, as HEX areas would be too high otherwise. An approach to this kind of system is to set mass fractions as 0.5 to each node after a splitter, which is much more inefficient compared to a mass flow control or a pressure-driven estimation, in which an equality constraint is implemented to make pressure drops equal in both branches (Assis *et al.*, 2015).

This paper aims to find a more robust parallel configuration solution by equalizing pressure drops in both branches. This is done by implementing a custom quadratic solver for this one-dimensional system, as explained in Section 2. The implementation of this solver takes the model closer to a real-life configuration, as a pressure-driven configuration is the natural consequence of a non-controlled flow system.

2. Methodology

The modeling and simulation of the pseudo-stationary system were carried out in Python. The ODEs were solved using *Scipy's integrate.solve_ivp* solver, which uses the 5(4)th order explicit Runge-Kutta method. The error is controlled assuming the accuracy of the fourth-order method and steps are taken using the fifth-order accurate formula. The system's ODEs are the modified Ebert-Panchal model to estimate fouling resistance and a first-order kinetic model proposed by Ishiyama *et al.* (2011) to estimate aging resistances. Shell-side fouling is estimated using a constant rate deposition given by Loyola-Fuentes and Smith (2019). The equations used to estimate tube-side fouling and aging are given by Equations 1 and 2, respectively.

$$\frac{dR_{f,g}}{dt} = \alpha Pr^{-0.33} Re^{-0.66} \exp\left(-\frac{E_f}{RT_f}\right) - \gamma \tau_w \quad (1)$$

$$\frac{dR_{f,c}}{dt} = \frac{A_a}{\lambda_c} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{gc}}\right) \delta_g \quad (2)$$

The positive term on the right-hand side of Equation 1 represents fouling particle deposition rate, while the negative term represents fouling suppression. $R_{f,g}$ is the gel thermal resistance, α is the deposition coefficient, Pr is the Prandtl number, Re is the Reynolds number, E_f is the activation energy, R is the universal gas constant, T_f is the film temperature, γ is the suppression coefficient and τ_w is the shear stress.

As for the variables and parameters in Equation 2, $R_{f,c}$ is the coke resistance, A_a is the aging pre-exponential factor, λ_c is the coke thermal conductivity, E_a is the aging activation energy, T_{gc} is the gel-coke interface temperature and δ_g is the gel layer width.

Due to the complexity of the system, a pseudo-stationary hypotheses is made in the model. This is possible as fouling rates are much slower than heat transfer rates. Therefore, the time horizon is divided into 37 ten-day periods ranging from 0 to 36, summing up one year. A consequence of this is that all calculations must be performed 37 times, including iterative estimations, such as the Runge-Kutta solver and the custom quadratic interpolation solver proposed in this paper.

The HEXs were modeled using the Bell-Delaware method in conjunction with the P-NTU method. Bell-Delaware equations were taken from Thulukkanam (2013). P-NTU method equations were drawn from Santamaria and Macchietto (2018).

A custom quadratic interpolation solver was used to minimize the difference in pressure drop for both branches located between Splitter 1 and Mixer 1, shown in Figure 1 as 'SPL1' and 'MIX1', respectively. The manipulated variable was the mass fraction that goes into 'HEX1', as all other mass flow can be calculated using it. Shell-side mass fractions were set to be equal to their tube-side counterparts.

After mass fraction X_1 was set, the other mass fraction was calculated as $1 - X_1$, and with this information, it was possible to calculate the mass flow rate in each HEX. Then, tube average velocity, tube Reynolds number, friction factor, mass flux, and pressure drop were calculated. Tube-side pressure drop is presented in Equation 3 (Santamaria and Macchietto, 2018).

$$\Delta P = \frac{G_t^2}{2\rho_t} \left[\frac{1.5}{N_p} + \frac{fL}{2R_{flow}} + 4 \right] N_p \quad (3)$$

The variables and parameters in Equation 3 are mass flux (G_t), density (ρ_t), number of tube passes (N_p), friction factor (f), calculated using the White-Colebrook equation, tube length (L), and flow radius (R_{flow}).

3. Case Study

A HEN consisting of two HEXs in parallel was used to showcase the implementation of a quadratic interpolation. The first HEX began its operation clean, while the second one had shell-side and tube-side fouling and coke resistances of 0.0025, 0.0100, and 0.0003 m² K W⁻¹, respectively. A representation of this HEN is shown in Figure 1.

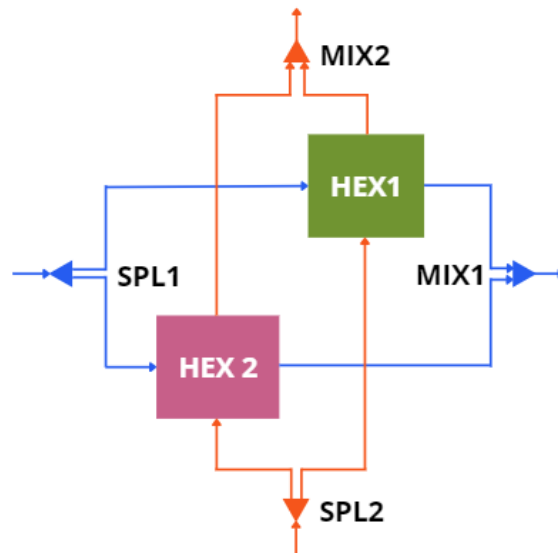


Figure 1: HEN considered in the case study

The fluids used in both HEXs were crude oil and vacuum residue in tube and shell-sides, respectively. The data used for the HEXs were mostly taken from Santamaria and Macchietto (2019) and they are shown in Table 1. Parameters not taken from the main source have their source written in the reference column. Furthermore, fluid properties and mass flow rates were also obtained from Santamaria and Macchietto (2019). Aging constants were taken from Diaz-Bejarano *et al.* (2019). The aging pre-exponential factor and aging activation energy used were 129.6 day^{-1} and 50 kJ mol^{-1} , respectively.

Table 1: HEX and model parameters

Parameter	Value	Reference
Tube inner diameter	19.05 mm	—
Tube outer diameter	25.40 mm	Coletti and Macchietto (2011)
Tube length	5.7 m	—
Number of tubes	880	—
Number of tube passes	4	—
Thermal conductivity	$38 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	—
Shell diameter	1.4 m	—
Number of shell passes	1	—
Shell side fouling rate	$5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ K kWh}^{-1}$	Loyola-Fuentes and Smith (2019)

4. Results and Discussion

The case study was simulated 100 times in loop (iterations) $\times$ 50 times in vector length (population size), which increased the problem dimension from 37×2 (number of periods $\times$ number of HEXs) to $37 \times 2 \times 50 \times 100$. This was done as the proposed pressure-driven solution is later going to be used in conjunction with cleaning schedule optimization.

Firstly, pressure drops in both nodes were evaluated, as they needed to be equal on both lines between Splitter 1 and Mixer 1. This is shown in Figure 1.

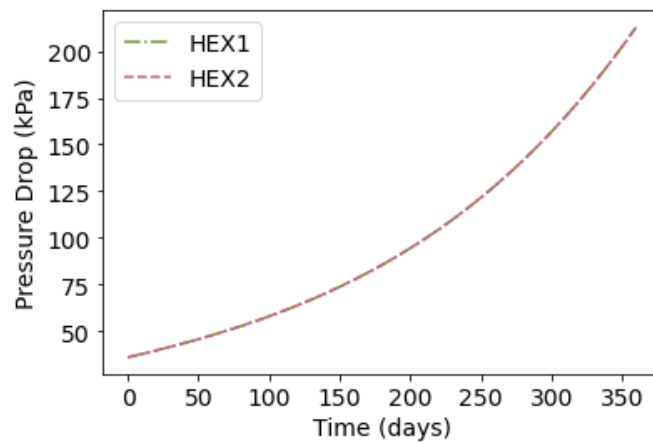


Figure 2: Pressure drops in both HEXs.

As seen in Figure 2, pressure drop increases over time and is kept equal by the quadratic interpolation. This is done by changing mass fractions that go into HEX 1 and 2, displayed in Figure 3. The increase happens because, as thermal resistances increase, the HEX flow radius decreases.

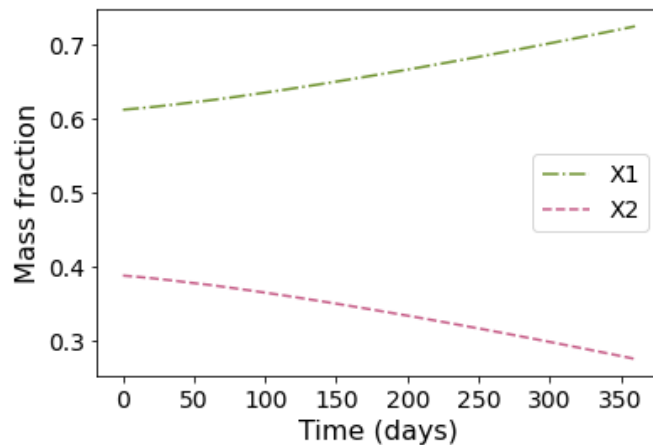


Figure 3: Mass fractions that go into HEX 1 (X1) and HEX 2 (X2).

HEX 2 mass fraction begins at approximately 0.39 and decreases over time, as seen in Figure 3. Although counterintuitive, this decrease happens as the Reynolds number of HEX 2 is smaller than HEX 1. Figure 4 shows the tube-side Reynolds numbers for both HEXs.

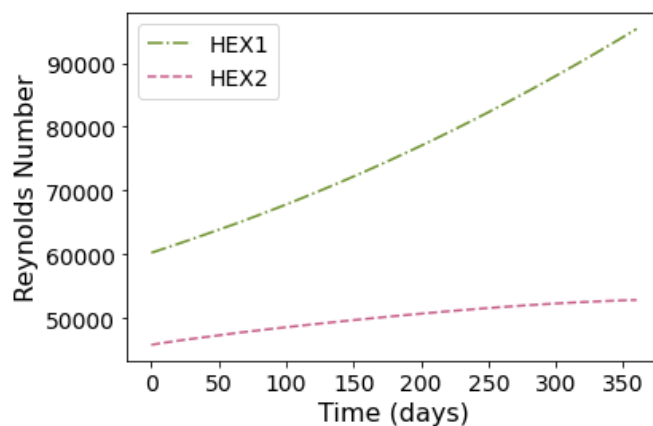


Figure 4: Tube-side Reynolds number for both HEXs over time.

As seen in Figure 4, Reynolds number in HEX 1 increases over time as HEX 1 mass fraction increases over time, while its fouling width increases, as shown in Figure 5. As for Reynolds number in HEX 2, there only is a small increase in value over time, because as HEX 2 radius decreases, its flow rate also does, and these two changes counterbalance each other. Since Reynolds number has a negative exponent in the Ebert-Panchal equation (Equation 1) and it is much higher in HEX 1, the fouling rate in HEX 2 is also higher than the one in HEX 1. The fouling rates and fouling width of both HEXs are displayed in Figure 5.

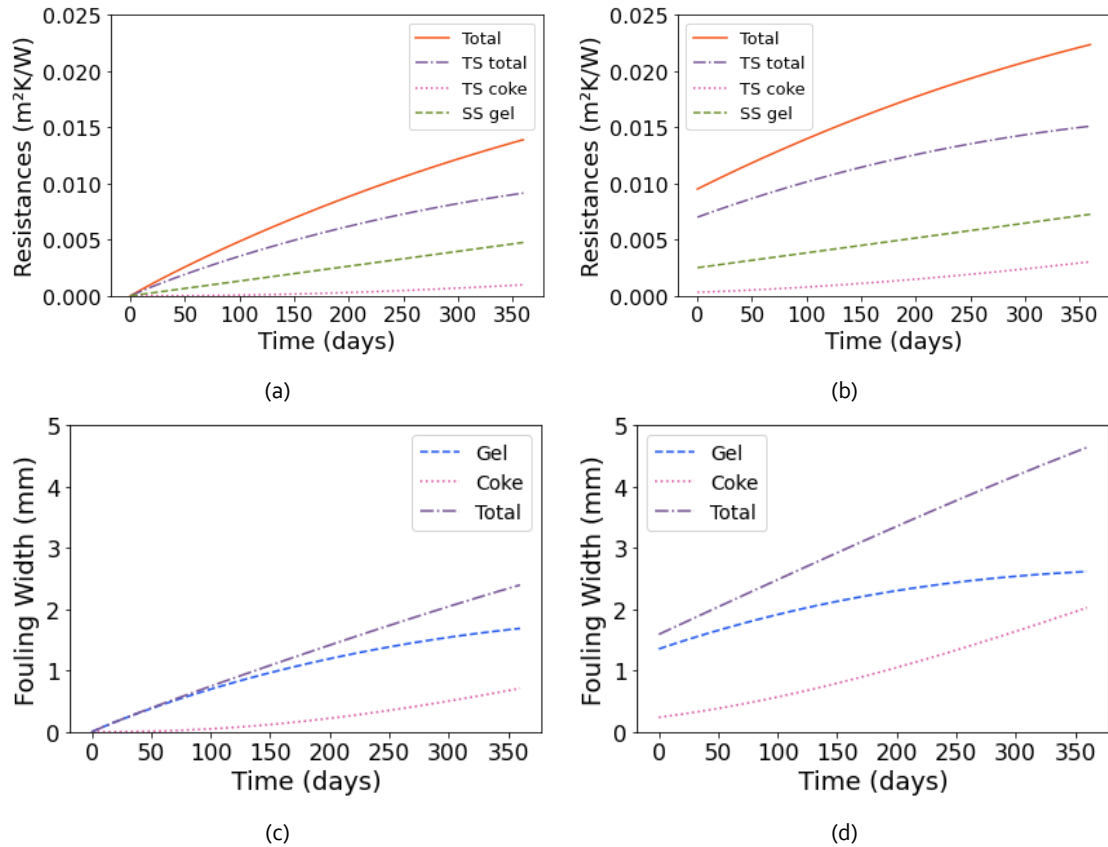


Figure 5: Fouling resistances (a and b) of tube-side (TS) and shell-side (SS) and width (c and d) of HEX 1 (left) and HEX 2 (right) over a year.

As mentioned in the case study section, HEX 2 was initially already fouled, whilst HEX 1 was clean. Figures 5(a) and 5(b) show the resistances of total fouling (tube + shell side), total tube side (gel + coke), shell side, and tube side coke resistance. Although coke resistance was much lower than total tube-side fouling, its width was still significant as its thermal conductivity is five times higher. This means equivalent coke resistances represent larger widths than its tube-side fouling counterpart, as seen in Figures 5(c) and 5(d). This severely impacts the hydrodynamics of the system by reducing the total flow area and increasing pressure drops and Reynolds numbers and, consequently, reducing fouling rates, when compared to a model that does not take aging into consideration.

This simulation took a total of 18.61 seconds for 100 iterations and 50 vector repetitions, which is a relatively low time for this system. A breakdown of this showed that only 5.63 seconds were spent on ODE calculations, 11.23 seconds on mass fraction estimation for the pressure-driven system, and 1.75 seconds for all other calculations. This suggests that improving these naturally iterative systems, such as pressure-driven or counter-current HEXs, is imperative for fast simulation and optimization studies.

5. Conclusion

This paper focused on the implementation of a quadratic interpolation solver for a pressure-driven HEN with fouling. This configuration led to some non-obvious consequences, such as the faster increase of fouling and fouling width of the dirty HEX over time as it had a smaller Reynolds number overall. This led to ever smaller fractions of mass flow going into the dirty branch. The solver, although successfully

implemented, took significant computational times (11.23 s) when compared to other parts of the code (18.61 seconds in total). This highlights the importance of an iterative system when optimizing code performance and shows that these areas should be prioritized.

In this paper, shell-side mass fractions were set to be equal to tube-side. However, in the future, this variable should be controlled to optimize HEX heat loads. With that being stated, the implementation of the present solver marks a stride towards achieving a simulation that aligns more closely with reality and it should be furthered by the shell-side distribution optimization, as this is a simple operational maneuver that could bring gains to the system overall.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the National Council for Scientific and Technological Development – CNPq (Brazil), processes 307958/2021-3, 309026/2022-9, and 406544/2023-9, and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel – CAPES (Brazil), process 88887.714299/2022-00 and Finance Code 001.

References

- E. M. Ishiyama, S. J. Pugh, D. I. Wilson. Incorporating Deposit Ageing into Visualisation of Crude Oil Preheat Train Fouling. *Process Integration and Optimization for Sustainability*, 4, 187-200, 2020.
- B. C. G. Assis, J. C. Lemos, F. S. Liporace, S. G. Oliveira, E. M. Queiroz, F. L. P. Pessoa, A. L. H. Costa. Dynamic Optimization of the Flow Rate Distribution in Heat Exchanger Networks for Fouling Mitigation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(25), 6497–6507, 2015.
- E. M. Ishiyama, W. R. Paterson, D. I. Wilson. Exploration of alternative models for the aging of fouling deposits. *Environmental and Energy Engineering*, 57(11), 3199-3209, 2011.
- J. Loyola-Fuentes, M. Jobson, R. Smith. Estimation of fouling model parameters for shell side and tube side of crude oil heat exchangers using data reconciliation and parameter estimation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 10418-10436, 2019.
- K. Thulukkanam. *Heat exchanger design handbook*, CRC PRESS, pp. 237–336, 2013.
- F. M. Santamaria, S. Macchietto. Integration of optimal cleaning scheduling and control of heat exchanger networks under fouling: MPCC solution. *Computers and Chemical Engineering*, 126, 128-146, 2018.
- F. M. Santamaria, S. Macchietto. Integration of Optimal Cleaning Scheduling and Control of Heat Exchanger Networks Undergoing Fouling: Model and Formulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 12842-12860, 2019.
- E. Diaz-Bejarano, F. Coletti, S. Macchietto. Modeling and Prediction of Shell-Side Fouling in Shell-and-Tube Heat Exchangers. *Heat Transfer Engineering*, 40(11), 845-861, 2019.
- F. Coletti, S. Macchietto. Refinery Pre-Heat Train Network Simulation Undergoing Fouling: Assessment of Energy Efficiency and Carbon Emissions. *Heat Transfer Engineering*, 32(3-4), 228-236, 2011.

Using Meta-Modelling to Navigate Dynamic System Challenges in Steady-State Simulations

Authors: Andrew Elias^{1,2,*}; Carina L. Gargalo²; Krist V. Gernaey²; Cristiane S. Farinas¹;

¹ *Embrapa Instrumentation*

² *Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark*

Corresponding Author: *andrewmilli@gmail.com

Abstract

Steady-state simulators are commonly employed for the design and optimization of industrial processes, as well as for techno-economic analysis. However, there are situations where dynamic phenomena are crucial to the process and cannot be ignored. Certain operations, such as batch reactors, naturally display dynamic behavior. To accurately depict the reaction of these systems under different plant operating conditions, dynamic modeling is necessary. The integration of a dynamic model into a full plant for steady-state simulation is a considerable challenge, irrespective of whether the simulator concept is sequential or equation-oriented. One possible approach to reduce the computational burden of incorporating a dynamic model into a whole plant's steady-state simulation is to assume a fixed and predetermined conversion for these types of reactors. However, such simplifications often lead to a decrease in accuracy and predictive capability, particularly when evaluating operational flexibility. Furthermore, in some cases, the reaction time for batch operations may be a critical factor in the overall plant design or optimization process. A potential solution to this problem could involve the use of surrogate models as substitutes for specific dynamic models, with time incorporated as an additional input for the surrogate model. This method was implemented in an equation-oriented simulator (EMSO) in this study, using a Kriging surrogate model as a substitute for the dynamic model of a *Trichoderma reesei* fermentation reactor. The surrogate model maintains the system's original dynamic response by incorporating processing time as an additional input to the Kriging meta-model. In conclusion, this study presents a method for incorporating dynamic models into steady-state simulations, mainly for the purposes of optimization or design. This method allows for the development of simplified models that closely mimic the results of comprehensive dynamic models within the acceptable accuracy range for viable operating conditions. The model created will be used in future projects within a biorefinery context. This technique will facilitate a more accurate implementation of global sensitivity analysis, uncertainty evaluation, and optimization, paving the way for future research and potential scientific advancements.

Keywords

Surrogate model, Kriging, submerged fermentation.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by: (i) Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, grants #2016/10636-8, #2020/15450-5, and #2022/10900-8; and, (ii) Novo Nordisk Foundation-funded Sustain 4.0: Real-time sustainability analysis for Industry 4.0 (NNF0080136).

Nova abordagem para simulação de evaporador de efeito múltiplo em simulador de processos

Autores: Giovane Malakowski de Almeida; Rodolfo Rodrigues*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

Autor Correspondente: *rodolfo.rodrigues@ufsm.br

Resumo

Este estudo aborda a simulação de evaporador de efeito múltiplo, ressaltando sua eficácia para o uso eficiente de recursos. Com o uso do *UniSim Design*, uma nova abordagem integrada em simulador de processos é apresentada para superar as limitações das abordagens existentes em outros estudos. A falta desta operação unitária na biblioteca do *software* foi contornada com a inserção de trocador de calor e tanque de separação líquido-vapor para modelar cada efeito do evaporador. Recursos de otimização de processo foram usados para incorporar equações adicionais e necessárias para a solução do problema de áreas iguais de troca térmica. Os resultados foram consistentes com a literatura, validando a eficácia da abordagem. Este trabalho contribui para a eficiência na simulação de processos industriais de evaporação, fortalecendo a adaptabilidade da indústria às demandas do mercado.

Palavras-chave

Evaporadores, Simulador de processos, *UniSim Design*.

1. Introdução

A evaporação, como operação unitária da indústria de processos químicos, desempenha um papel crucial na concentração de soluções mediante a cuidadosa remoção de solventes por meio da aplicação controlada de calor. Este método, ao submeter a solução a condições precisas de temperatura e pressão, resulta na concentração do líquido residual, gerando vapor concentrado que pode ser empregado em evaporadores subsequentes ou em outros procedimentos industriais. A eficácia dessa operação unitária não apenas aprimora a eficiência operacional, mas também otimiza o uso de recursos.

Na literatura, diversas abordagens têm sido propostas para a simulação de evaporadores, cada uma com suas vantagens e limitações. Por exemplo, o trabalho de Schuina; Costa; Costa Junior (2009) oferece uma solução analítica e manual para a problemática, enquanto outras abordagens, como a de Barbosa (2014), adotam modelos computacionais mais complexos, tornando-se demoradas e exigindo conhecimentos prévios em programação por parte do usuário. Uma alternativa, como a apresentada por Silva (2013), utiliza simuladores de processos, mas enfrenta desafios ao considerar diretamente áreas iguais na simulação e não conseguindo calcular a queda de pressão entre um efeito e outro, sendo necessária a imposição de um valor pré-determinado. Outros estudos feitos sobre uso de simuladores comerciais para esta problemática são Veloso *et al.* (2023) e Stape (2017).

Este artigo tem como objetivo apresentar e avaliar uma nova abordagem para a simulação de evaporadores de efeito múltiplo a partir de um simulador de processos. Com isto, espera-se superar as limitações existentes em estudos encontrados na literatura. A proposta visa abordar a problemática quando apenas as vazões, as concentrações inicial e final da solução a ser concentrada são conhecidas, além dos coeficientes globais de transferência de calor. Além disso, busca-se manter o critério de áreas idênticas de transferência de calor no mesmo *software* de simulação de processos, eliminando a necessidade de importar cálculos e recursos externos. Este trabalho visa contribuir para a eficiência e praticidade na simulação de processos industriais de evaporação, oferecendo uma abordagem integrada e acessível. Ao abordar essa lacuna, não apenas buscamos aprimorar a compreensão do processo, mas também facilitar sua implementação, promovendo avanços significativos na otimização de processos industriais. Essa abordagem integrada não apenas simplifica a execução da simulação, mas também fortalece a capacidade da indústria de adaptar-se rapidamente às demandas variáveis do mercado, tornando-se, assim, uma valiosa contribuição para o campo da Engenharia de Sistemas em Processos.

2. Metodologia

2.1. Modelagem matemática de um evaporador de efeito múltiplo

A modelagem de evaporador de efeito múltiplo é apresentada para o caso de um de efeito triplo com alimentação direta. Contudo, pode-se seguir a mesma lógica na modelagem de evaporadores de quantos efeitos forem necessários no processo. A modelagem considera uma mistura binária constituída da mistura soluto e diluente chamada de solução.

Deve-se começar a modelagem com o balanço de massa global (Equação 1), o balanço de massa por componente (Equação 2) e o balanço de energia (Equação 3) para um volume de controle envolvendo os três efeitos. Em seguida, segue-se com os balanços de massa (Equações 4 a 9) e de energia (Equações 10 a 12) para os três efeitos.

$$F = V_3 + L_3 \quad (1)$$

$$FX_F = L_3X_3 \quad (2)$$

$$Fh_F + S\lambda_S = L_3h_3 + V_3H_3 \quad (3)$$

$$F = L_1 + V_1 \quad (4)$$

$$FX_F = L_1X_1 \quad (5)$$

$$L_1 = L_2 + V_2 \quad (6)$$

$$L_1X_1 = L_2X_2 \quad (7)$$

$$L_2 = L_3 + V_3 \quad (8)$$

$$L_2X_2 = L_3X_3 \quad (9)$$

$$Fh_F + S\lambda_S = L_1h_1 + V_1H_1 \quad (10)$$

$$L_1h_1 + V_1\lambda_1 = L_2h_2 + V_2H_2 \quad (11)$$

$$L_2h_2 + V_2\lambda_2 = L_3h_3 + V_3H_3 \quad (12)$$

onde F é a vazão mássica da corrente de alimentação do primeiro efeito, X é a fração mássica de soluto na solução, S é a vazão mássica de vapor de aquecimento alimentado no primeiro efeito, V é a vazão mássica da corrente de vapor, L é a vazão mássica da corrente de solução, H é a entalpia mássica da corrente de vapor, h é a entalpia mássica da corrente de solução e λ é o calor mássico de vaporização para cada efeito.

Na sequência, são apresentadas as equações para as taxas e as áreas de transferências de calor (Equações 13 a 15) para os três efeitos.

$$q_1 = S\lambda_S = U_1A_1(\Delta T_1) = U_1A_1(T_S - T_1) \quad (13)$$

$$q_2 = V_1\lambda_1 = U_2A_2(\Delta T_2) = U_2A_2(T_1 - T_2) \quad (14)$$

$$q_3 = V_2\lambda_2 = U_3A_3(\Delta T_3) = U_3A_3(T_2 - T_3) \quad (15)$$

onde q é a taxa de transferência de calor, U é o coeficiente global de transferência de calor, A é a área de troca térmica e ΔT a diferença de temperatura entre o vapor de aquecimento e a corrente de solução em cada efeito.

O problema do evaporador de efeito triplo de alimentação direta e com áreas idênticas de transferência de calor é solucionado ao resolver as Equações 1 a 15 considerando que $A_1 = A_2 = A_3$ e $P_1 > P_2 > P_3$. Isto é, de que há uma queda de pressão gradual entre os efeitos de modo a permitir que o vapor produzido em um efeito possa ebulir a solução alimentada no efeito seguinte. Cabe salientar que, quando for necessário, a elevação do ponto de ebulição (EPE) e o calor de solução devem ser considerados na determinação da temperatura e entalpia de cada efeito. Isto é determinado a partir de diagramas de Dühring e de entalpia-composição ou mesmo correlações da literatura.

2.2. Modelagem de um evaporador de efeito múltiplo em simulador de processos

Neste trabalho, para a modelagem e a simulação de um evaporador de efeito múltiplo, foi utilizado o simulador *UniSim Design R470* (HONEYWELL, 2019b). O desafio enfrentado foi a ausência do evaporador em sua biblioteca de equipamentos (assim como em outros *softwares* do tipo, de uso livre ou comercial). Nesse caso, é necessário o uso de um trocador de calor e um tanque de separação líquido-vapor (vaso *flash*) para modelar cada efeito, seguido pela utilização de planilhas de cálculo internas e ferramenta de otimização do simulador. Esses últimos recursos permitem incorporar as condições adicionais necessárias de modo a atender os critérios das áreas iguais de troca térmica de cada efeito e também, da queda crescente de pressão entre eles.

Para inserir qualquer problema em um simulador de processos, é necessário primeiramente escolher corretamente o pacote termodinâmico, após, torna-se necessário o uso de um trocador de calor e um tanque de separação líquido-vapor para modelar cada efeito. Por conseguinte, deve-se inserir a corrente de alimentação, bem como a corrente de vapor que irá aquecer o primeiro efeito. Em seguida adicionar válvulas nas correntes de alimentação dos efeitos 2 e 3, para considerar as quedas de pressão. Em seguida usa-se de uma ferramenta de ajuste (*Ajust*), disponível no *software*, para determinar a quantidade de vapor de aquecimento necessária no processo, para que se obtenha a concentração final desejada. O uso desta ferramenta permite que a partir de qualquer mudança nas condições de operação do processo, a vazão de vapor de aquecimento seja recalculada automaticamente. As Equações 13 a 15 foram inseridas na ferramenta de planilha de otimização (*Optimizer Spreadsheet*) para cálculo das taxas e áreas de transferência de calor para cada efeito. O problema de otimização foi definido da seguinte forma:

$$\text{minimizar } \left[\sum (A_{\text{média}} - A_i)^2 \right] / 3 \quad (16)$$

$$A_i = f(\Delta P_i) \quad (17)$$

$$\text{sujeito a: } P_1 > P_2 > P_3 \quad (18)$$

onde as quedas de pressão, ΔP_i , especificadas nas válvulas anteriores aos efeitos 2 e 3, são as variáveis de decisão, as restrições são as pressões decrescentes entre os efeitos, isto é, $P_1 > P_2 > P_3$ e a função objetivo a ser minimizada é o erro quadrático médio entre a área média dos três efeitos e a área individual de cada efeito. Os parâmetros de otimização foram mantidos os valores padrões do simulador (HONEYWELL, 2019a): número máximo de avaliações da função objetivo como 300, tolerância como 5×10^{-4} e número máximo de iterações como 30. O método de otimização padrão do simulador é chamado *Mixed*. Este método inicia a minimização com o método BOX (técnica de busca sequencial) com uma tolerância folgada (50 vezes a tolerância desejada). Após convergência, o método SQP (Programação Quadrática Sequencial) é usado para localizar a solução ótima atendendo a tolerância desejada.

3. Resultados e discussão

Com o propósito de confirmar a abordagem proposta neste trabalho, foram comparados resultados com alguns exemplos da literatura. Um deles, o Exemplo 8.5-1 de Geankoplis (2008), é apresentado nesta seção. Este exemplo traz o problema de um evaporador de efeito triplo e alimentação direta para concentrar 22.680 kg/h de uma solução de açúcar de 10% para 50%, em massa. É usado um vapor d'água saturado a 205,5 kPa para aquecimento do efeito 1. Por sua vez, a pressão no efeito 3 é de 13,4 kPa. São dados ainda que $U_1 = 3.123 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $U_2 = 1.987 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ e $U_3 = 1.136 \text{ W/(m}^2\text{K)}$. O exemplo considera que os três efeitos possuem mesma área de troca térmica e usa um método iterativo de cálculo, baseado em aproximações sucessivas, para obter uma estimativa de resposta. A Figura 1 apresenta o PFD (fluxograma de processo) do exemplo da literatura implementado no simulador *UniSim Design* conforme a metodologia definida na seção 2.2.

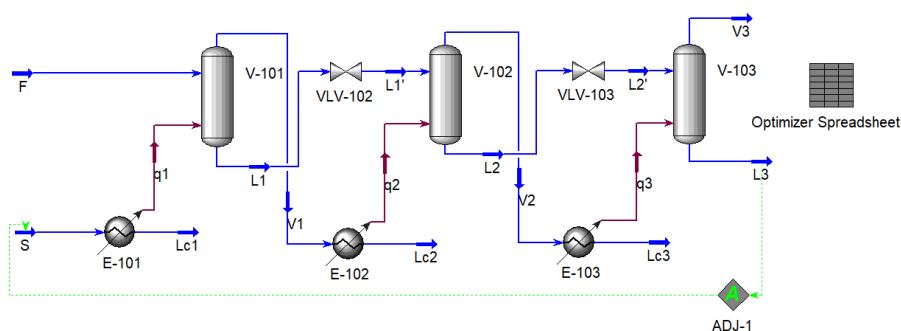


Figura 1: PFD do Exemplo 8.5-1 de Geankoplis (2008).

A comparação dos principais resultados é mostrada na Tabela 1. O método iterativo apresentado na literatura obteve áreas individuais de 104,6, 105,6 e 104,9 m², respectivamente para os efeitos 1, 2 e 3. Ou seja, não é atendido o critério de áreas iguais. Isto mostra a baixa precisão dos resultados finais comparados com os resultados obtidos neste trabalho que foi de 102,3 m² para cada efeito.

Tabela 1: Comparação de resultados do Exemplo 8.5-1 de Geankoplis (2008).

Variável	Literatura]	Este trabalho	Diferença (%)
T_1	105,54 °C	103,6 °C	1,84
T_2	86,84 °C	86,31 °C	0,61
T_3	54,12 °C	53,02 °C	2,03
A_1	104,6 m²	102,3 m²	2,19
A_2	105,6 m²	102,3 m²	3,13
A_3	104,9 m²	102,3 m²	2,47
S	8.960 kg/h	9.124 kg/h	1,80
L_1	17.005 kg/h	17.070 kg/h	0,38
L_2	10.952 kg/h	11.020 kg/h	0,62
L_3	4.536 kg/h	4.528 kg/h	0,18
V_1	5.675 kg/h	5.608 kg/h	1,18
V_2	6.053 kg/h	6.048 kg/h	0,08
V_3	6.416 kg/h	6.497 kg/h	1,26
P_1	123 kPa	113,6 kPa	7,64
P_2	62,15 kPa	59,55 kPa	4,18
P_3	13,4 kPa	13,4 kPa	—

O uso do simulador e o pacote termodinâmico PR-TWU, mostrou-se eficiente e versátil conforme visto em outros trabalhos (GALATRO; VERRUSCHI; GUILLEN, 2011; VENDRAMIN, 2010). Com isso, obteve-se resultados mais exatos do que se feito de maneira analítica. Isto ocorre pois conseguimos impor ao *software* que a condição de áreas iguais e assim, forçando que se se faça diversas interações o que é bastante dispendioso de se fazer manualmente. Contudo o resultado foi muito próximo ao apresentado pelo autor, com um desvio médio de 1,85%.

4. Conclusão

Em síntese este trabalho buscou uma maneira alternativa de simular uma operação unitária muito utilizada, porém que até hoje não está presente na biblioteca de equipamentos da maioria dos simuladores

de processo. Isto abre brechas para possíveis equívocos, ou fazendo com o que se torne demorada e trabalhosa a simulação de tal operação unitária, pela dificuldade de se resolver as Equações 1 a 15, manualmente, e tendo que fazer diversas interações para conseguir resultados coerentes.

Os resultados obtidos foram muito próximos ao da literatura além de atender a condição das áreas serem exatamente as mesmas, o que se torna difícil de acontecer fazendo-o manualmente, pois necessitaria de muitas interações, tornando-se muito trabalhoso e demorado. Concluindo, este trabalho cumpriu com o objetivo de desenvolver uma nova abordagem para a simulação de evaporadores de efeito múltiplo em simuladores de processo. Cabe ainda ressaltar que a abordagem apresentada neste trabalho também pode ser implementada em outros simuladores de processo desde que também possuam recursos integrados de otimização de processo.

Agradecimentos

A Honeywell por disponibilizar a licença acadêmica do seu *software UniSim Design* à Universidade Federal de Santa Maria.

Referências

BARBOSA, S. D. **Modelagem e simulação de evaporadores na indústria de alimentos**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Fundação Universidade Federal de Rondônia, Ariquemes, 2014. Disponível em: <https://ri.unir.br/jspui/handle/123456789/447>. Acesso em: 28 fev. 2024.

GALATRO, D.; VERRUSCHI, E.; GUILLEN, R. Model and optimisation of a multi- effect evaporator of sugarcane juice: energy consumption and inversion losses. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING, 10., 2011, Florence, Italy. **Proceedings** [...]. Florence: The Italian Association of Chemical Engineering, 2011. Disponível em: <https://folk.ntnu.no/skoge/prost/p/roceedings/pres2011-and-icheap10/ICheaP10/43Galatro.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2024.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles** (includes unit operations). 4th. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2008.

HONEYWELL. **UniSim® Design: Operations Guide**. R470 Release. Rolle, Switzerland: Honeywell International Sàrl, 2019, 2251 p.

HONEYWELL. **UniSim® Design: User Guide**. R470 Release. Rolle, Switzerland: Honeywell International Sàrl, 2019, 572 p.

SCHUINA, G. L.; COSTA, A. O. S.; COSTA JUNIOR, E. F. Modelagem matemática de evaporadores de múltiplo efeito empregados na concentração de extrato de café. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais** [...]. Uberlândia: UFU, 2009. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5817712/357/evapcafe.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2024.

SILVA, C. M. D. **Avaliação de uma unidade de evaporação de múltiplos efeitos para a concentração de soda cáustica**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11422/21522>. Acesso em: 28 fev. 2024.

STAPE, G. J. **Simulação de unidade de recuperação química do processo de polpação kraft visando a obtenção de metanol celulósico**. Dissertação (Mestrado em Ciências, Programa: Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.11.2017.tde-16082017-140858>. Acesso em: 28 fev. 2024.

VELOSO, M. V. G.; CAUX, L. S.; COSTA, D. S.; BOTREL, P. C. M. G. G.; ALMEIDA, D. L. A.; ZEFERINO, K. A. M. O.; MANU, P. O. A.; VIANNA NETO, M. R.; LEITE, B. S.; CARDOSO, M.; ALMEIDA, G. M. Análise de cenários operacionais em uma planta de evaporação de uma fábrica de celulose kraft no Brasil. **O Papel**, v. 84, n. 2, p. 68–73, 2023. Disponível em: <http://www.revistaopapel.org.br/publicacoes.php?id=3798>. Acesso em: 28 fev. 2024.

VENDRAMIN, E. J. **Modelagem, simulação e análise do processo de produção do biodiesel brasileiro**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <https://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1e/1/1340>. Acesso em: 28 fev. 2024.

Otimização em tempo real híbrida por modelo Hammerstein aplicada a um sistema de *gas-lift*

Autores: Gustavo Luís Rodrigues Caldas^{1*}; Mário César Mello Massa de Campos¹; Bruno Ferreira Vieira²; Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira³; Maurício Bezerra de Souza Jr.¹; Argimiro Resende Secchi¹

¹ Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² CENPES, Petrobras

³ Chemical Engineering Department, Norwegian University of Science and Technology

Autor Correspondente: gcaldas@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

Na produção de óleo e gás, o *gas-lift* contínuo é um dos principais métodos de elevação artificial dos fluidos dos poços até a superfície. Para maximizar a produção diária dos poços, existe uma camada de otimização, sujeita a restrições, para a definição dos *set-points* de vazão de gás para a camada de controle regulatório. Na otimização em tempo real estacionária (SSRTO), aguarda-se a planta atingir o estado estacionário para a resolução do problema de otimização. No entanto, longos tempos de espera podem levar a planta à perda de desempenho com o seu modelo corrente de SSRTO. Por isso, uma das alternativas é a otimização em tempo real híbrida (HRTO), em que somente a adaptação dos parâmetros do modelo ocorre de forma dinâmica. O objetivo deste trabalho é avaliar a implementação de HRTO em uma rede de poços com injeção de *gas-lift*. Como um modelo dinâmico de planta é requerido na abordagem do HRTO, propõe-se o uso de um modelo linear em estrutura tipo Hammerstein para aproximar o transiente (Delou et al., 2021), associado com modelos de poço e de *riser/manifold* utilizando dados reais de plataforma, diferentemente de trabalho anterior com experimento de bancada (Delou et al., 2023). Os resultados comparam os ganhos da metodologia proposta frente ao SSRTO.

Palavras-chave

HRTO, otimização em tempo real, *gas-lift*, modelo Hammerstein.

Agradecimentos

Apoio financeiro da PETROBRAS (Nº 0050.0124501.23.9), do CNPq (Nº 311153/2021-6), FAPERJ (Nº 26/201.148/2022) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

P. D. A. Delou, R. Curvelo, M. B. De Souza e A. R Secchi. Development of Hybrid RTO approaches in the absence of a rigorous dynamic model by the use of Hammerstein model structures, *Computer Aided Chemical Engineering* (50), 259–265, 2021.

P. D. A. Delou, J. Matias, J. Jäschke, M. B. De Souza e A. R Secchi. Steady-state real-time optimization using transient measurements and approximated Hammerstein dynamic model: A proof of concept in an experimental rig, *Journal of Process Control* (132), 103111, 2023.

Produção de hidrogênio a partir da eletrólise microbiana da vinhaça de cana-de-açúcar

Autores: Diego Elihimas^{1*}; Cláudia Cavalcanti¹; Geniel Blandon²; Apolinar Picado³; Mauro Ravagnani¹; Caliane Costa¹;

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

² Departamento de Ciências, Universidad Nacional Politécnica, Managua, Nicaragua

³ Departamento de Engenharia Química, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia

Autor Correspondente: *pg55626@uem.br

Resumo

Este trabalho avaliou a produção de hidrogênio através da integração da eletrólise microbiana da vinhaça de cana-de-açúcar a uma biorrefinaria de etanol. A modelagem e a simulação do processo foram feitas utilizando o software Aspen Plus v.10 e dados disponíveis na literatura. Três fatores foram considerados para o cálculo da eficiência global do processo de eletrólise microbiana: biodegradabilidade, a eficiência do ânodo e a eficiência de conversão do cátodo. Dessa forma, foi sintetizado um processo capaz de gerar cerca de 640 kg/h de H₂. Além disso, uma análise de sensibilidade mostrou que a produção teórica máxima do cenário simulado seria aproximadamente 1400 kg/h. Os resultados indicaram que a eletrólise microbiana da vinhaça é uma tecnologia promissora para geração de hidrogênio em biorrefinarias.

Palavras-chave

Hidrogênio, vinhaça, eletrólise microbiana, biorrefinaria.

1. Introdução

A crescente necessidade global por energia e os impactos negativos associados ao uso de combustíveis fósseis aumentaram a procura por fontes de energia ambientalmente sustentáveis. Devido ao baixo custo, à abundância e à procedência, as biomassas surgem como potenciais matérias-primas alternativas para a produção de biocombustíveis como o hidrogênio, reduzindo as emissões de CO₂ ocasionadas por combustíveis fósseis.

No Brasil, a cana-de-açúcar é a principal matéria-prima empregada na produção de etanol, com uma safra em 2022 de 610 milhões de toneladas e produção de aproximada de 31 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2023).

O caldo da cana-de-açúcar é convertido em etanol através da fermentação da sacarose, gerando significativas quantidades de vinhaça (10 L a 15 L de vinhaça por litro de etanol), um resíduo líquido da destilação do etanol com elevado conteúdo orgânico, que é geralmente empregado como fertilizante no solo. Contudo, diversos autores como Fuess et al. (2018) e Fuess, Zaiat e Nascimento (2019) têm destacado o potencial de conversão da vinhaça em biocombustíveis como o hidrogênio, através de *dark fermentation* ou digestão anaeróbia.

A geração de hidrogênio a partir da vinhaça da cana de açúcar apresenta uma série de benefícios técnicos, ambientais e econômicos. Em termos técnico-econômicos pode permitir a utilização de uma fonte de matéria-prima abundante e de baixo custo, além de ser um processo com alto potencial de conversão energética. Do ponto de vista ambiental, apresenta um elevado potencial de redução de emissões de gases de efeito estufa, uma vez que pode substituir combustíveis fósseis e evitar a emissão de metano e outros gases associados ao descarte inadequado da vinhaça.

Atualmente, o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis somam 4%, podendo ser gerado a partir de água através de termólise, fotólise ou eletrólise ou a partir de biomassa através de processos bioquímicos ou termoquímicos (Kadier et al., 2016).

Os processos biológicos têm sido considerados promissores, uma vez que consomem menos energia do que a termólise e fotólise e podem representar menores impactos ambientais em termos de emissão de CO₂ (Łukajtis et al., 2018). A *dark fermentation* é o processo biológico mais utilizado para obtenção de H₂. No entanto, o baixo rendimento do processo ainda é considerado um fator limitante para essa tecnologia. Por outro lado, a eletrólise microbiana pode utilizar uma variedade de substratos, exibir um alto rendimento de produção de H₂, necessitando baixo consumo de energia (Kadier et al., 2016).

A eletrólise microbiana (EM) é uma célula eletroquímica, composta por um ânodo contendo um consórcio ou uma única espécie de microrganismos, um cátodo e uma membrana separando os dois eletrodos. As bactérias eletroquimicamente ativas oxidam a matéria orgânica e geram CO_2 biogênico, elétrons e prótons (Kadier et al., 2020). Para produzir hidrogênio no cátodo a partir da combinação desses prótons e elétrons, os reatores necessitam de uma tensão fornecida externamente ($\geq 0,2$ V) sob condições de pH igual a 7, temperatura de 30°C e pressão de 1 atm. No entanto, essas células requerem entrada de energia relativamente baixa (0,2–0,8 V) em comparação com a eletrólise típica da água (1,23–1,8 V) (Kadier, et al., 2020).

Existem vários estudos da produção de hidrogênio por eletrólise microbiana a partir de diferentes substratos, tais como efluentes residuais domésticos (Escapa et al., 2015), efluentes de fermentação (Jiang et al., 2022) e subprodutos da biorrefinaria lignocelulósica (Lewis et al., 2015). No entanto, não foram encontrados estudos com a vinhaça da cana-de-açúcar.

Dessa forma, considerando o elevado conteúdo orgânico da vinhaça e, conseqüentemente, seu alto potencial energético, este trabalho teve como objetivo geral avaliar a obtenção de hidrogênio a partir da eletrólise microbiana da vinhaça de cana-de-açúcar.

2. Metodologia

Neste trabalho, foi considerada uma biorrefinaria autônoma de etanol de primeira geração. A destilaria possui uma safra de 200 dias, processa quatro milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano e produz etanol hidratado (93%, m/m) como principal produto. Além disso, 50% da palha recolhida é utilizada para aumentar a produção de eletricidade. Os demais parâmetros da biorrefinaria podem ser encontrados em Bonomi et al. (2016).

Com essa configuração, cerca de 581 t/h de vinhaça são geradas a 102°C , 1,5 atm e com as vazões dos principais componentes orgânicos indicadas na Tabela 1. Outros componentes, como o isobutanol e álcool isoamílico, tiveram as suas reações consideradas, mas apresentaram concentrações pequenas e, por isso, não foram explicitados na Tabela 1.

A corrente de vinhaça é totalmente direcionada para gerar hidrogênio. O fluxograma de eletrólise microbiana foi baseado em Wilson (2017) e está representado na Figura 1. Os processos foram simulados no software Aspen Plus v.10 e os parâmetros operacionais foram obtidos da literatura.

Tabela 1: Composição orgânica da vinhaça na entrada da eletrólise microbiana.

Componente	Vazão (kg/h)
Ácido Acético	387,25
Ácido Trans-Aconítico	3792,62
Etanol	115,49
Glicerol	3565,53
Glicose	141,32
Leveduras	3294,86

A escolha dos pacotes termodinâmicos utilizados para os cálculos dos modelos depende das condições das substâncias e do processo. Com base nas definições prévias de Bonomi et al. (2016) e nas recomendações disponíveis no programa Aspen Plus, utilizou-se o modelo ELECNRTL (e-NRTL). Este modelo é indicado para sistemas que contêm quantidades significativas de ácidos orgânicos e presença de eletrólitos.

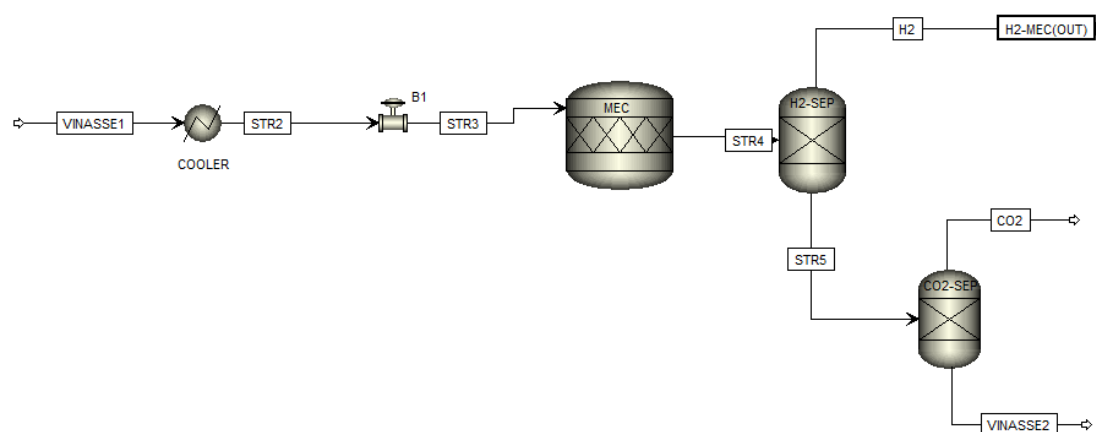


Figura 1: Fluxograma do processo de eletrólise microbiana.

A corrente de vinhaça é resfriada para 30 °C e entra a 1 bar no reator de eletrólise microbiana que tem como produtos H_2 , CO_2 e o restante de vinhaça não convertida (Vinasse2). Foi utilizado um reator estequiométrico com as reações explicitadas na Tabela 2 e eficiência global de conversão de aproximadamente 45% para cada componente, conforme cálculo detalhado posteriormente.

É importante ressaltar que, na simulação, o hidrogênio é separado dos demais componentes por meio de um separador do tipo “SEP”. Contudo, na prática, o hidrogênio é o único gás produzido no cátodo. Por este motivo, foi considerada uma eficiência de 100% na separação do hidrogênio dos demais componentes.

Por outro lado, o CO_2 é retirado da vinhaça remanescente por meio de um desgaseificador com 95% de eficiência. Por fim, a vinhaça obtida, com uma menor carga orgânica, pode ser utilizada para ser aplicada como fertilizante no campo, devido aos nutrientes ainda presentes.

Além disso, foi feita uma estimativa teórica da quantidade de hidrogênio produzido e eletricidade necessária para a EM, seguindo as etapas indicadas no fluxograma da Figura 2 e as reações químicas da Tabela 2.

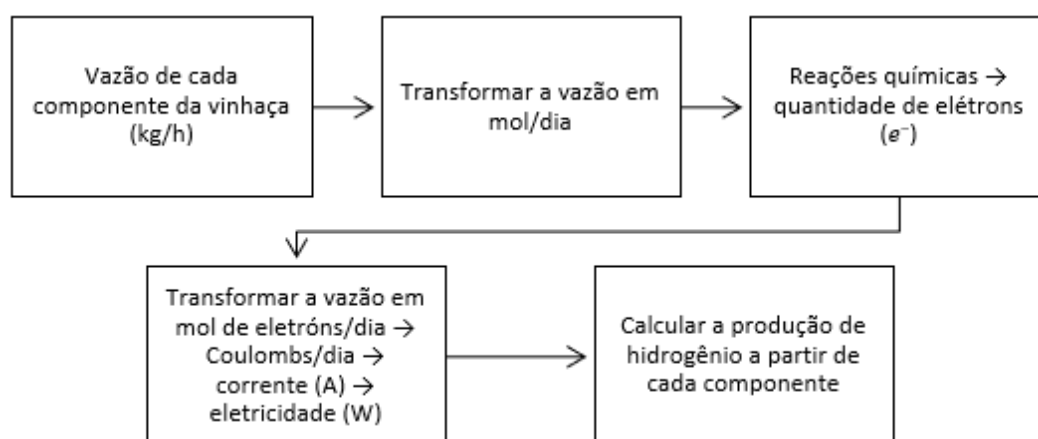


Figura 2: Cálculo da vazão teórica e eletricidade necessária para a eletrólise microbiana da vinhaça.

Foram considerados três fatores para o cálculo da eficiência global do processo: biodegradabilidade (70%), a eficiência do ânodo (75%) e a eficiência de conversão do cátodo (85%). As eficiências foram baseadas nos resultados obtidos experimentalmente por Borole e Lewis (2017) e Lewis et al. (2015). A eficiência global foi obtida pela multiplicação desses três parâmetros, resultando em aproximadamente 45%.

Tabela 2: Reações químicas para eletrólise microbiana da vinhaça.

Componente	Reação
Ácido Acético	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow 2CO_2 + 4H_2$
Ácido Trans-Aconítico	$C_6H_6O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow 6CO_2 + 9H_2$
Etanol	$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$
Glicerol	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$
Glicose	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$
Leveduras	$CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145} + 1,1H_2O \rightarrow 1CO_2 + 3,565H^+ + 3,565e^- +$ $0,145NH_3 \rightarrow 1CO_2 + 0,145NH_3 + 1,7825H_2$

3. Resultados

Após a simulação do processo, foram obtidas três correntes: vinhaça não convertida, H_2 e CO_2 . A Tabela 3 apresenta a composição orgânica da vinhaça remanescente. Conforme mencionado anteriormente, apenas os principais componentes orgânicos constam na Tabela 3.

Tabela 3: Composição orgânica da vinhaça não convertida.

Componente	Vazão (kg/h)
Ácido Acético	214,44
Ácido Trans-Aconítico	2100,16
Etanol	63,93
Glicerol	1974,41
Glicose	78,26
Leveduras	1824,53

Observa-se que a vazão dos componentes foi diminuída em 44,6%, pois esse foi o percentual de conversão adotado para cada reação de acordo com os fatores de eficiência (70% para biodegradabilidade, 75% a eficiência do ânodo e 85% para eficiência de conversão do cátodo). Também foi verificada a presença de dióxido de carbono (≈ 372 kg/h) na corrente de vinhaça não convertida, decorrente das eficiências dos separadores.

Além disso, o processo de EM gerou uma corrente pura de CO_2 com vazão de 7061 kg/h e uma corrente de hidrogênio, com vazão de 640 kg/h. Este volume de hidrogênio poderia ser comercializado ou integrado dentro da própria biorrefinaria a processos que necessitam de hidrogênio, resultando em redução de custo e aumento de receita.

Também foi conduzida uma análise de sensibilidade, apresentada na Figura 3, com a finalidade de verificar o impacto da eficiência global na produção de hidrogênio. Esse estudo foi conduzido tendo em vista que ainda há possibilidade de melhorias nos fatores de eficiência.

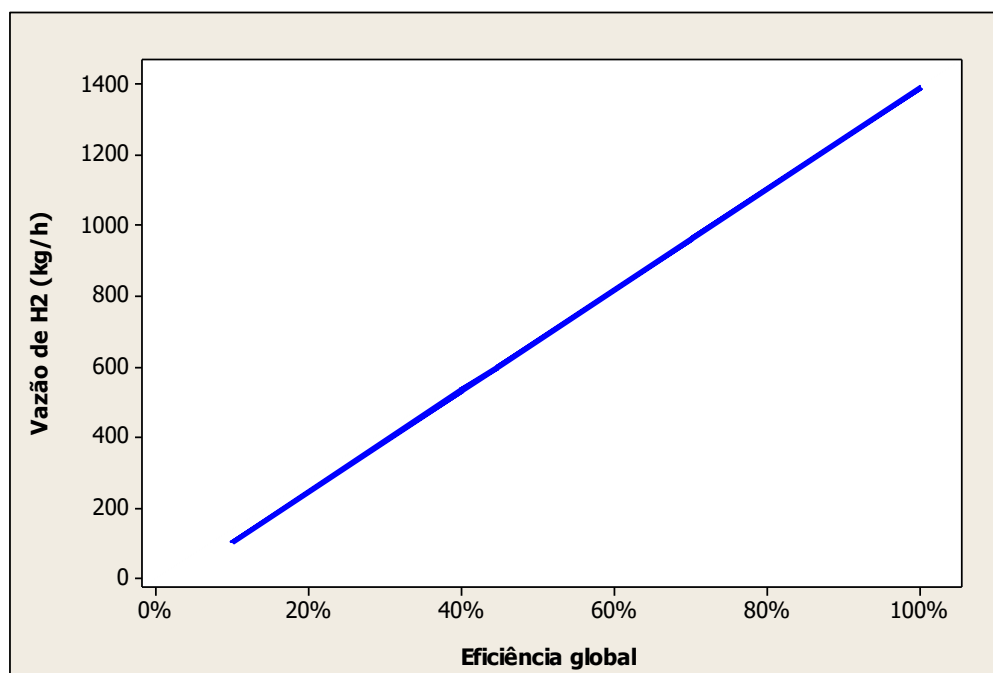


Figura 3: Influência da eficiência global da EM na produção de hidrogênio.

Observa-se que no cenário deste estudo, a vazão teórica máxima que poderia ser obtida de hidrogênio, para uma eficiência de 100%, seria aproximadamente 1400 kg/h.

4. Conclusão

Neste estudo, foi sintetizado e simulado um modelo de produção de hidrogênio através de eletrólise microbiana da vinhaça integrado a uma biorrefinaria. Foi possível obter um processo que gera cerca de 640 kg/h de H₂ que podem ser comercializados ou utilizados internamente em processos que precisam de hidrogênio.

Os resultados indicaram que a eletrólise microbiana da vinhaça é uma tecnologia promissora para geração de hidrogênio em biorrefinarias. Além disso, este estudo apresenta caráter inovador, visto que não foram encontrados relatos desse processo na literatura.

Para estudos futuros, pode-se integrar esse modelo a um processo que necessite de hidrogênio e, também, realizar uma avaliação econômica e ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Universidade Estadual de Maringá (UEM), da empresa Origem Energia S.A. e do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processos Nº 141891/2023-8, 307958/2021-3, 309026/2022-9 e 406544/2023-9).

Referências

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar (10), Brasília, DF, 2023.

L.T. Fuess, B.C. Klein, M. F. Chagas, M.C.A.F. Rezende, M. L. Garcia, A. Bonomi; M. Zaiat: Diversifying the technological strategies for recovering bioenergy from the two- phase anaerobic digestion of sugarcane vinasse: An integrated techno-economic and environmental approach. *Renewable Energy* (122), 674–687, 2018.

L.T. Fuess, M. Zaiat, C.A.O. Nascimento: Novel insights on the versatility of biohydrogen production from sugarcane vinasse via thermophilic dark fermentation: Impacts of pH-driven operating strategies on acidogenesis metabolite profiles. *Bioresource Technology* (286), 121379. 2019.

A. Kadier, M.S. Kalil, P. Abdesahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N.F. Azman, W. Logroño, Y.

- Simayi, A.A. Hamid: Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. *Renew. Sust. Energy Rev.* (61), 501–525, 2016.
- R. Łukajtis, I. Hołowacz, K. Kucharska, M. Glinka, P. Rybarczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński: Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* (91), 665–694, 2018.
- A. Kadier, P. Jain, B. Lai, M.S. Kalil, S. Kondaveeti, K.F.S. Alabbosh, I.M. Abu-Reesh, G. Mohanakrishna: Biorefinery perspectives of microbial electrolysis cells (MECs) for hydrogen and valuable chemicals production through wastewater treatment. *Biofuel Research Journal* (25), 1128–1142, 2020.
- A. Escapa, M.I. San-Martín, R. Mateos, A Morán: Scaling-up of Membraneless Microbial Electrolysis Cells (MECs) for Domestic Wastewater Treatment: Bottlenecks and Limitations. *Bioresour. Technol.* (180), 72–78, 2015.
- J. Jiang, X. Chen, X. Chen, Z.J. Ren: Energy-efficient microbial electrochemical lignin and alkaline hydroxide recovery from DMR black liquor. *Resources, Conservation and Recycling* (186), 106529, 2022.
- A.J. Lewis, S. Ren, X. Ye, P. Kim, N. Labbe, A.P. Borole: Hydrogen production from switchgrass via an integrated pyrolysis-microbial electrolysis process. *Bioresour. Technol.* (195), 231–241, 2015.
- A. Bonomi, O. Cavalett, M. Pereira, M.A.P. Lima: *Virtual Biorefinery - An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization* (1a. Ed.). Springer International Publishing: 2016.
- C.J. Wilson: Simulating microbial electrolysis for renewable hydrogen production integrated with separation in biorefinery. *Dissertação de mestrado*. University of Tennessee, 2017.
- A.P. Borole e A.J. Lewis: Proton Transfer in Microbial Electrolysis Cells. *Sustain. Energ. Fuels* 1 (4), 725–736, 2017.

Simulação da Produção Integrada de Biodiesel e de Hidrogênio Pela Reforma do Glicerol

Autores: Kevin Mitsuhiro Omori^{1*}; Cláudia Jéssica da Silva Cavalcanti²; Leandro Vitor Pavão¹; Caliane Bastos Borba Costa¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

² Origem Energia, Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Autor Correspondente: *kevinmitsuhiro.09@gmail.com

Resumo

O aumento da demanda energética mundial implica a necessidade do desenvolvimento de fontes de energia renováveis e sustentáveis, como o biodiesel e o hidrogênio. A indústria de biodiesel, no entanto, enfrenta desafios, dentre os quais a produção sobressalente de glicerol. A reforma a vapor do glicerol, por sua vez, pode produzir hidrogênio, um componente de maior valor agregado, mas ainda apresenta poucos estudos referentes à síntese de seu processo produtivo, sobretudo quando integrada à produção de biodiesel. Nesse sentido, o presente trabalho objetiva propor e analisar um modelo para a produção integrada de biodiesel e de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol. A partir do modelo construído, o estudo foi capaz de verificar características do processo, que, para uma base de 1 t/h de óleo processado, produz 1,40 m³/h de biodiesel e 6,15 kg/h de H₂, isto é, em uma proporção de 0,62% da massa de óleo tratado.

Palavras-chave

Biodiesel; Glicerol; Reforma a Vapor; Hidrogênio; Simulação.

1. Introdução

O crescimento da população mundial e o avanço da tecnologia e da qualidade de vida são todos fatores que contribuem para o crescimento da demanda energética. Nesse contexto, a grade energética mundial, que ainda se baseia na utilização de fontes fósseis, em face das consequências ambientais, sobretudo das mudanças climáticas e do aquecimento global, bem como da ameaça de esgotamento dessas fontes finitas e não renováveis, urge por uma reformulação (Singla; Nijhawan; Oberoi, 2021).

À luz dessa problemática, os biocombustíveis, como o biodiesel, surgem como alternativa aos combustíveis fósseis. Contudo, ainda que apresente vantagens ambientais em sua utilização, o biodiesel enfrenta uma série de dificuldades para estabelecer-se de forma plena enquanto alternativa ao diesel fóssil, dentre as quais, o maior preço, chegando a valores de 1,5 a 3 vezes o preço do diesel (Babadi *et al.*, 2022).

Com o aumento da produção de biodiesel em função de legislações que preveem o uso do biocombustível, a produção de glicerol também cresceu, causando uma produção sobressalente, já que a produção de glicerina bruta corresponde a 10% da massa de óleo tratado no processo (EPE, 2023) e, consequentemente, uma redução em seu valor de mercado, tornando sua purificação economicamente inviável para as pequenas produtoras de biodiesel (Quispe; Coronado; Carvalho, 2013).

A fim de atender a dupla demanda de garantir à indústria de biodiesel um processo produtivo mais rentável e de dar vazão ao glicerol sobressalente, estudos de novos processos produtivos que utilizem o glicerol como insumo para a produção de compostos de maior valor agregado têm sido desenvolvidos (Pagliaro *et al.*, 2007). Dentre as rotas químicas que têm sido pesquisadas, a reforma a vapor do glicerol tem ganhado destaque já que por meio desse processo é possível produzir hidrogênio (Qureshi *et al.*, 2022).

O hidrogênio, além de considerado como o combustível ideal para a descarbonização da energia, já que não produz CO₂ em sua combustão, também é de vasto uso na indústria química, sobretudo na produção de fertilizantes, contudo ainda tem sua produção intimamente ligada às fontes fósseis já que é majoritariamente produzido pela reforma do gás natural (EPE, 2021; IEA, 2019). Produzir o hidrogênio a partir do glicerol, que por sua vez é produzido a partir de biomassa, torna-se, portanto, um processo atrativo.

Diante do exposto, o presente trabalho ocupa-se da modelagem e simulação do processo integrado de produção de biodiesel e de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol a fim de verificar de forma

detalhada as capacidades produtivas e demandas energéticas do processo, almejando estabelecer bases mais amplas para uma aplicação prática do processo.

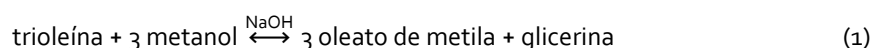
2. Metodologia

A fim de analisar as características do processo de produção de biodiesel e hidrogênio, esses foram modelados utilizando o *software* Aspen HYSYS, um simulador de processos químicos comercial. Nesta seção, ilustram-se os modelos simulados e justificam-se algumas das decisões tomadas na construção do modelo.

2.1. Da Modelagem e Simulação da Produção de Biodiesel

O fluxograma do processo proposto para a produção de biodiesel é ilustrado na Figura 1. Para a simulação, o comportamento dos componentes foi determinado pelo pacote termodinâmico UNIQUAC com coeficientes de interação binária determinados pelo método UNIFAC, considerando o equilíbrio líquido-vapor, com exceção dos decantadores, onde o equilíbrio entre as fases líquidas é a interação de maior importância, e então os coeficientes foram determinados para a interação líquido-líquido.

Na simulação, o processo se inicia com a etapa reacional, onde misturam-se em um reator óleo de soja, metanol (em excesso) e o catalisador NaOH, para a produção de biodiesel e glicerina, como define a Equação 1. O óleo de soja foi escolhido enquanto fonte lipídica para a transesterificação, já que é o insumo mais amplamente utilizado no Brasil, e simulado como uma mistura de trioleína, enquanto representante da mistura dos glicerídeos, e ácido oleico, enquanto representante da mistura de ácidos graxos livres. Por sua vez, o biodiesel foi representado pelo oleato de metila.



No modelo, a reação de transesterificação foi simulada pela definição de uma conversão fixa de 93%, já que o processo é amplamente estudado, e Keera, El Sabagh e Taman (2011) determinaram as condições de operação para essa conversão.

O produto da etapa reacional, que se dá em dois reatores em série, segue então para as operações de purificação, que, diferentemente dos trabalhos anteriores de Galarza (2017) e Souza (2019), que também estudaram o processo, se iniciam pela decantação para separação das fases ricas em glicerina e biodiesel. Os autores, em seus trabalhos, consideraram a destilação do produto para a remoção do metanol em excesso, contudo isso poderia causar a reversão da reação de transesterificação pelo deslocamento do equilíbrio, reduzindo as conversões (Gerpen *et al.*, 2004).

Da separação, as fases ricas em biodiesel e glicerina seguem, separadamente, para etapas de neutralização do catalisador pela adição de uma solução de ácido clorídrico, centrifugação para a remoção de água, e então são flasheadas para a remoção de umidade e metanol. Após o flash, o biodiesel deve atingir as especificações de venda, e o glicerol é separado de parte do metanol em excesso, que é realimentado, e segue para a seção de reforma a vapor.

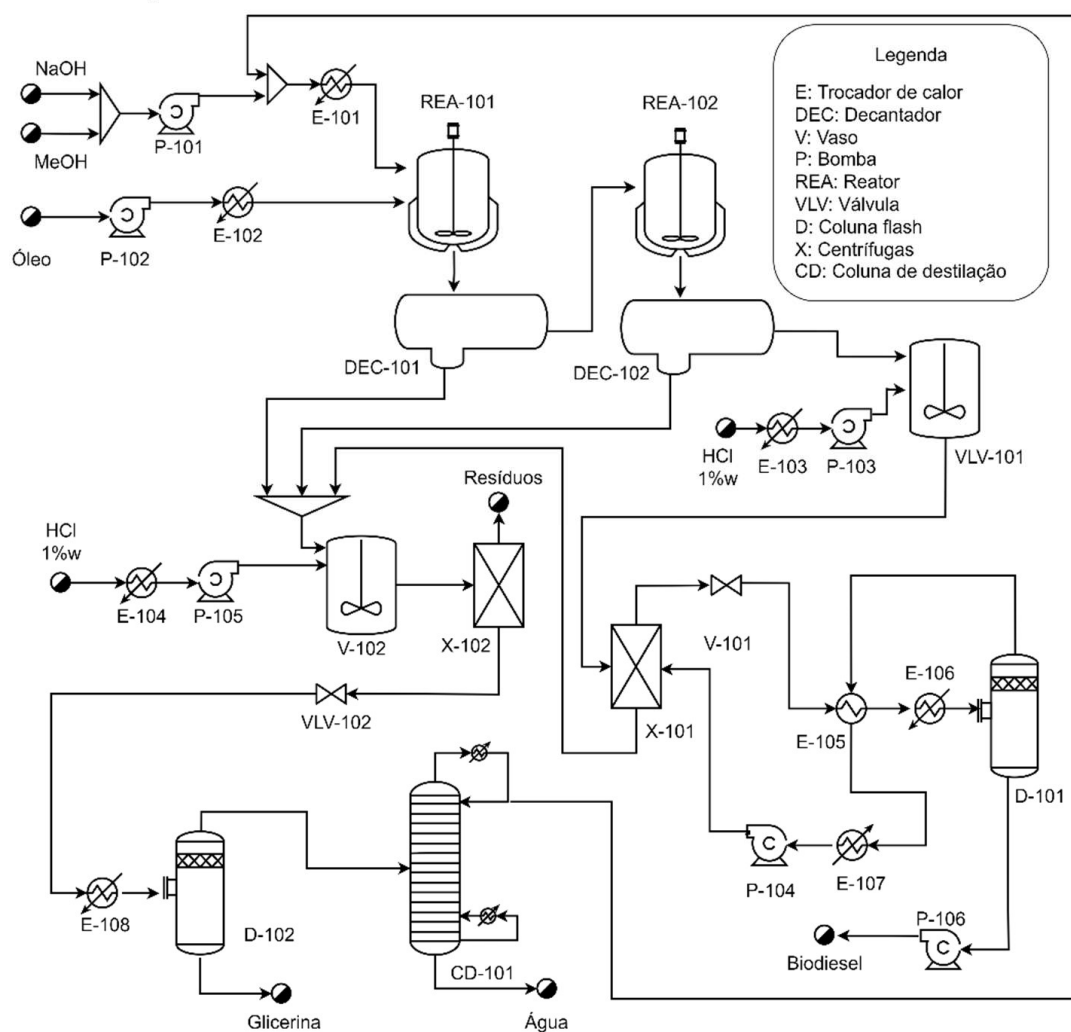


Figura 1: Fluxograma do processo de produção de biodiesel simulado.

2.2. Da Modelagem e Simulação da Reforma a Vapor do Glicerol

A sequência de processos considerados para a reforma do glicerol é próxima àquela já empregada para a reforma do gás natural e baseada naquela desenvolvida por Villaça (2018). Nessa etapa, cuja modelagem ilustra-se na Figura 2, à glicerina proveniente da transesterificação adiciona-se água, e então a mistura é aquecida em uma série de economizadores, e por fim completamente evaporada na fornalha, onde queima-se gás natural. A mesma combustão também fornece calor para a reação de reforma, mostrada na Equação 2, que é endotérmica, e ocorre no reator REA-201.



Do REA-201, o gás de síntese ainda é enviado a mais duas unidades reacionais, onde a reação de deslocamento gás-água, mostrada na Equação 3, toma lugar, e H_2 é produzido a partir de CO e H_2O . No primeiro desses reatores, a reação de deslocamento é feita em uma temperatura intermediária, menor que a temperatura de reforma, considerando que a reação de deslocamento é exotérmica. No segundo reator, a reação dá-se a uma temperatura ainda inferior, deslocando o equilíbrio em direção ao H_2 .



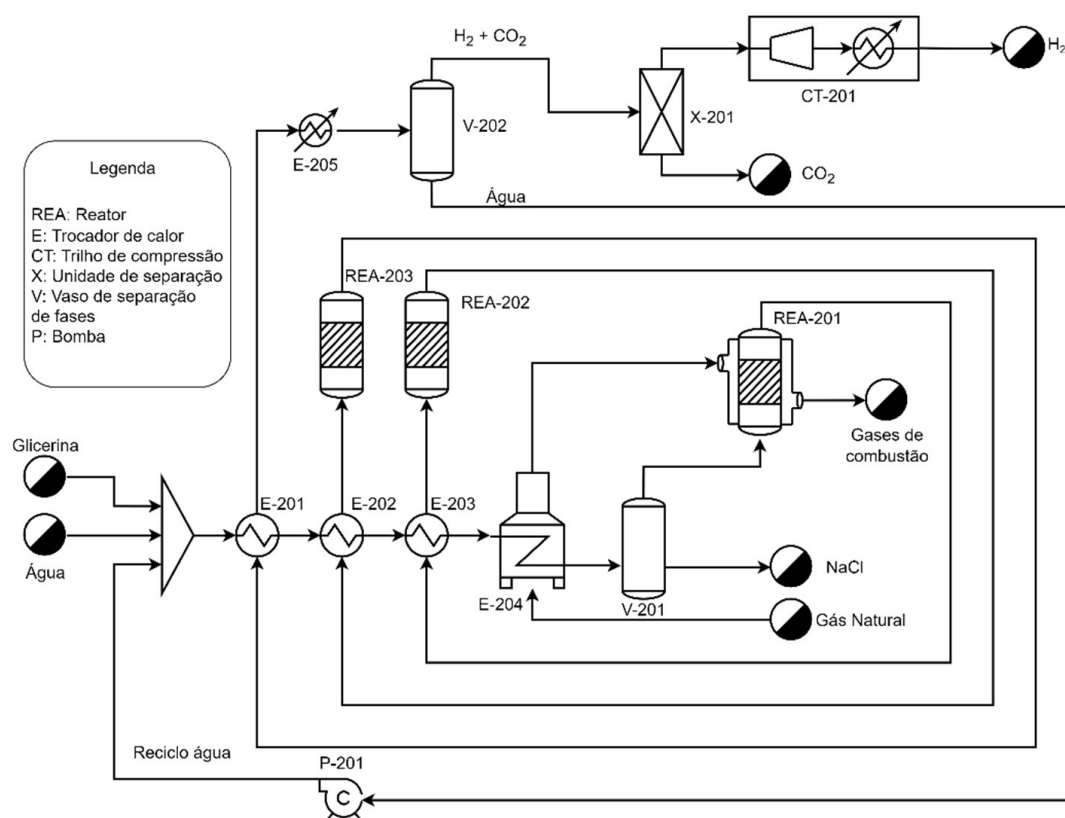


Figura 2: Fluxograma do processo simulado de reforma a vapor do glicerol.

Na etapa de reforma, algumas reações secundárias ainda foram consideradas, como a metanação do CO e do CO₂, as reformas a vapor e seca do metano e a reforma a vapor do metanol. As reações foram simuladas considerando uma conversão equivalente a 95% daquela do equilíbrio, uma vez que seria difícil obter dados cinéticos suficientes à todas as reações simuladas. As temperaturas dos reatores foram escolhidas obedecendo o ótimo encontrado por Villaça (2018) em seu estudo, isto é, 700 °C para a reforma e 375 °C e 225 °C para os reatores de deslocamento, respectivamente. Ainda que pressões de vácuo favoreçam a produção de hidrogênio, a pressão de operação nos reatores de reforma foi definida como a pressão atmosférica, já que a manutenção dos equipamentos sob a condição de vácuo é custosa.

Ao final do processo, o gás produto é resfriado para liquefação da água e é enviado a uma unidade de separação. A unidade, construída na simulação como um separador de componentes, mimetiza o funcionamento do processo de PSA (*Pressure Swing Adsorption*), técnica empregada na purificação de hidrogênio, mas de difícil simulação em virtude de sua característica transiente, já que sua operação é feita em ciclos e em um conjunto de leitos. Nesse sentido, para o estudo, foram considerados os parâmetros conforme propostos no trabalho de Klein *et al.* (2018), com uma recuperação de 93% do hidrogênio alimentado ao processo, e obtendo uma pureza de 99%. Ao final do processo, o H₂ é comprimido até 200 bar em um trilha de compressão de 4 estágios, com resfriamento inter-estágio (até 300 K), para que então possa ser comercializado.

3. Resultados

Para a avaliação do processo proposto, tomou-se como base o tratamento de 1 t/h de óleo de soja. Da simulação, as demandas de insumos, demandas energéticas e capacidades produtivas de biodiesel e hidrogênio, podem ser vistas na Tabela 1. Da água de resfriamento, apenas 20,18% do consumo se dá pela planta de reforma, e o vapor é inteiramente utilizado na planta de transesterificação.

Tabela 1: Demandas de insumos e utilidades e produção da planta simulada.

Insumo	Vazão [kg/h]
Óleo de soja	1000,00
Metanol	112,95
Hidróxido de sódio	10,00
Ácido clorídrico (1%)	454,99
Água de processo	16,64
Gás natural	84,32
Utilidade	Potência [kW]
Eletricidade – Bombas	0,30
Eletricidade – Compressor	18,6
Água de resfriamento	669,17
Vapor	737,20
Produção	Vazão
Biodiesel	1,40 m ³ /h
Hidrogênio	6,15 kg/h

A consideração do processo de decantação ao invés da destilação, como inicialmente considerado de Galarza (2017) e Souza (2019), se prova adequada, removendo custos energéticos e fornecendo uma separação primária suficiente das fases biodiesel e glicerina. Do segundo decantador, a fase leve, apresentou, em massa, 86,85% de oleato em sua composição e apenas 3,03% de glicerol, enquanto os produtos de fundo dos decantadores somados apresentaram 79,46% de glicerol e apenas 0,02% de oleato.

A coluna flash de biodiesel foi simulada operando a 0,15 bar e 518 K, garantindo que o biodiesel atenda às especificações de venda. A coluna de flash de glicerina, por sua vez opera a 1 bar e 400 K. Como a glicerina não é vendida, não há uma especificação mínima, e a redução da pressão implica no *trade-off* entre custos operacionais e economias com a recuperação de metanol, que poderia, em estudo futuro, ser otimizado.

Ainda, a estimativa das conversões no processo de reforma equivalentes a 95% do equilíbrio também se prova adequada, à medida que a composição obtida para o gás produto na reforma muito se aproxima daquela obtida por Villaça (2018) na avaliação do perfil de composição do produto em função da temperatura.

A produtividade mássica de hidrogênio em relação à massa de óleo tratada no processo é baixa, de apenas 0,62%, mas a rentabilidade do processo depende ainda de análises econômicas, uma vez que a fração do óleo que se converte em glicerina também é baixa, sendo produzidos 99,82 kg/h de glicerina com uma pureza de 88,9% em massa.

4. Conclusão

O modelo sintetizado e simulado do processo integrado de produção de biodiesel e de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol se mostra adequado, apresentando, no processo de reforma, um perfil de conversão próximo àqueles reportados por Villaça (2018). A produção de hidrogênio se dá em uma fração baixa, de 0,62% da massa do óleo tratado no processo, contudo, a viabilidade do processo ainda depende de estudos econômicos e ambientais que forneçam perspectivas sobre a lucratividade e sobre o impacto ambiental, positivo ou negativo, do processo integrado. Ressalta-se ainda a possibilidade de estudos de otimização no modelo proposto, identificando condições ótimas de operação que garantam um processo mais econômico e produtivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Origem Energia e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processos 131624/2023-7 e 307958/2021-3). Ainda, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

- M. K. Singla; P. Nijhawan; A. S. Oberoi. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 15607–15626, 2021.
- A. A. Babadi; S. Rahmati; R. Fakhlaei; B. Barati; S. Wang; W. Doherty; K. Ostrikov Emerging technologies for biodiesel production: Processes, challenges, and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v. 163, 1 ago. 2022.
- EPE. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2022. Nota Técnica. Ministério de Minas e Energia — Governo Federal, 2023.
- C. A. G. Quispe; C. J. R. Coronado; J. A. Carvalho. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475–493, 2013.
- M. Pagliaro; R. Ciriminna; H. Kimura; M. Rossi; C. Pina Della. From glycerol to value- added products. *Angewandte Chemie — International Edition*, v. 46, p. 4434–4440, 2007.
- F. Qureshi; M. Yusuf; A. A. Pasha; H. W. Khan; B. Imteyaz; K. Irshad. Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 98, p. 41397–41420, 19 dez. 2022.
- EPE. Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio. Nota Técnica. Ministério de Minas e Energia — Governo Federal, p. 1–34, 23 fev. 2021.
- IEA. The Future of Hydrogen. IEA Report for the G20, Japan, p. 13–197, jun. 2019.
- S. T. Keera; S. M. El Sabagh; A. R. Taman. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, v. 90, n. 1, p. 42–47, jan. 2011.
- J. C. G. Galarza. Incorporação dos Processos de Queima de Glicerina e da Reforma a Vapor do Glicerol na Cadeia Produtiva do Biodiesel. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2017.
- T. A. Z. de Souza. Valorização Energética do Glicerol para a Produção de Biohidrogênio e Utilização da Técnica de Cogeração na Indústria de Biodiesel. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2019.
- J. Van Gerpen; B. Shanks; R. Prusko; D. Clements; G. Knothe. Biodiesel Production Technology: August 2002—January 2004. National Renewable Energy Laboratory, ago. 2004.
- J. M. A. Villaça. Proposta e Simulação de Processo de Reforma a Vapor de Glicerol para Obtenção de Hidrogênio. Rio de Janeiro: Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ), 2018.
- B. C. Klein; M. F. Chagas; T. L. Junqueira; M. C. A. F. Rezende; T. de F. Cardoso; O. Cavalett; A. Bonomi. Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries. *Applied Energy*, v. 209, p. 290–305, 1 jan. 2018.

Improved pilot scale design of the extraction process of *B. graveolens* essential oils

Authors: Cesar Chavez Chuye^{1*}; Patricia Araujo Pantoja^{1,2}

¹ *Ingeniería Química, Universidad de Ingeniería y Tecnología, Lima, Peru*

² *Ingeniería de la Energía, Universidad de Ingeniería y Tecnología, Lima, Peru*

Corresponding Author: *cesar.chavez@utec.edu.pe

Abstract

The extraction process of *B. graveolens* essential oils has been greatly improved through adjustments and simulation at the pilot scale using AVEVA PRO/II software. Despite its valuable properties, *B. graveolens*, also known as Palo Santo, is underutilized as a raw material. Converting it into incense generates significant residues with therapeutic properties. However, current extraction methods, mainly steam distillation, yield low essential oil quantities, limiting profitability by taking advantage of these residues.

This research optimizes the extractive process by fine-tuning parameters (particle size, solvent type, and extraction method). By employing 96° ethanol and fine organic matter size (1.83 mm) in steam distillation, a notable yield of 6.23% is achieved at the pilot scale. The simulation of the process using AVEVA PRO/II software plays a pivotal role, revealing further optimization possibilities and yielding an impressive extraction rate of 11.69%. The simulation involved blocks representing a distillation column simulating the adsorption by contact of solvent and essential oil flows in Palo Santo, a heat exchanger, and a separator simulating the cooling and phase separation of essential oil with the solvent.

Economic evaluations, including OPEX (270.45 USD per liter of essential oil produced) and CAPEX (37,423.75 USD) assessments, are meticulously conducted, further underscoring the feasibility of the project at this scale. Furthermore, with these validated results, the project is scaled up to an industrial level with a capacity of 500 L. The scaling considers a production capacity minimum to be considered an industrial-level process. A comprehensive economic analysis is performed, reaffirming the viability of the project with a net present value NPV of 24.80 million USD and an internal rate of return (IRR) of 69.94%, while a project period of 10 years achieves investment payback in the third year.

Keywords

Essential Oil; Palo Santo; Extraction; Steam distillation; Process design; Pilot-scale simulation; Economic analysis

Acknowledgements

To my alma mater Universidad de Ingeniería y Tecnología - UTEC, especially to the Chemical Engineering Department and to the company Waka Inciensos S.A. for allowing me to show my skills in this great project.

References

- Peters, M., Timmerhaus K. D. & West, R. (2003) Plant design and economics for chemical engineers. Chennai: McGraw-Hill
- Towler, G., Sinnott, R. (2013) Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design. 2nd ed. Butterworth-Heinemann.
- Rodriguez M., Alcaraz L. & Real S. Procedimientos para extracción de aceites esenciales en plantas aromáticas. Instituto Politécnico Nacional 195, Col. Playa Palo de Santa Rita Sur; La Paz, B.C.S. México., 2012.
- Waka Inciensos S.A. Empresa peruana enfocada en la producción de inciensos y aceite esencial de Palo Santo. Lima, Perú, 2022

Simulação computacional da operação de síntese de butanoato de etila catalisada por lipase imobilizada

Autores: Marcos Vinícius Aquino Lopes^{1*}; Juliana Maria Rabeilo Bessa¹; Ítalo Waldimiro Lima de França²; Luciana Rocha Barros Gonçalves¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará

² Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará

Autor Correspondente: *vinicius.aquinolopes@alu.ufc.br

Resumo

O uso de lipases imobilizadas é vantajoso para a produção de aromas, contudo, experimentos enzimáticos são onerosos. Para obter dados representativos frente aos resultados experimentais, é possível aplicar modelagem e simulação computacional. Assim, buscou-se avaliar o efeito das variáveis de processo na performance de um reator batelada, através de simulação computacional, para a síntese do aroma de abacaxi, butanoato de etila, catalisada por Novozyme 435. A modelagem do reator considerou nos balanços materiais os efeitos de restrição difusional. Dados da literatura foram utilizados para validar experimentalmente a conversão estimada pelo modelo. Simulações foram conduzidas para três níveis de valores das variáveis de processo. A conversão simulada apresentou erro de 2,56% em relação ao dado experimental. A concentração inicial dos substratos foi a variável de maior influência positiva no rendimento espaço-temporal do produto e na produtividade do biocatalisador, contribuindo para a viabilidade econômica do processo.

Palavras-chave

Modelagem. Esterificação. Novozyme 435. Efeitos difusionais. Reator heterogêneo.

1. Introdução

A indústria de aromas representa uma área promissora para pesquisa e desenvolvimento devido à sua importância nos setores de alimentos, bebidas, cosméticos e farmacêuticos. A produção de aromas por meio de métodos químicos convencionais implica no uso de substâncias nocivas e condições operacionais extremas, como alta pressão e temperatura (Sá *et al.*, 2017). Diante disso, há uma oportunidade substancial para o desenvolvimento de processos que reduzam o impacto ambiental destas indústrias.

Nesse contexto, há um grande interesse no emprego de lipases imobilizadas como biocatalisadores para síntese de ésteres, moléculas versáteis empregadas como aromas, visto que essas enzimas apresentam alta eficiência catalítica para reações de esterificação e o uso de técnicas de imobilização pode aprimorar a estabilidade operacional desses biocatalisadores, além de facilitar sua recuperação e reuso (ZHAO *et al.*, 2015). Ainda existem muitos desafios para a implantação de processos enzimáticos, sendo o principal deles a sua viabilidade econômica. Isso se deve, principalmente, à necessidade de um entendimento mais aprofundado sobre a influência das variáveis de processo na performance da operação de síntese de ésteres.

A utilização de lipases imobilizadas torna o sistema reacional heterogêneo, implicando na necessidade de considerar os efeitos de restrição difusional no projeto do reator, visto que a difusão das substâncias na matriz porosa do biocatalisador é crucial para a reação ocorrer. Para mitigar esses efeitos, recomenda-se o uso de reatores com sistemas de agitação, como o reator batelada agitado (Remonatto *et al.*, 2022).

Para se projetar tais sistemas de maneira mais eficiente, pode-se utilizar de ferramentas computacionais para modelagem e simulação de processos, visto que é possível obter uma boa representação física do problema com menor investimento inicial quando comparado com metodologias experimentais (Woodley, 2019). Dessa forma, buscou-se avaliar o efeito das variáveis de processo na performance de um reator batelada heterogêneo, através de simulação computacional, para o sistema modelo de síntese de butanoato de etila, éster utilizado como aroma de abacaxi, catalisada por Novozyme 435, biocatalisador comercial produzido pela imobilização da Lipase de *Candida antarctica* B (CALB) em Lewatit VP OC 1600, uma resina macroporosa.

2. Métodos

2.1. Modelagem do reator batelada heterogêneo

A síntese do éster foi modelada através do equacionamento dos balanços materiais das substâncias envolvidas na reação, ácido butírico (s_1), etanol (s_2) e o produto butanoato de etila (p). Para isso, considerou-se que estas se encontram diluídas no solvente, o transporte de material por difusão entre as fases é modelado pela primeira lei de Fick, a geometria das partículas de biocatalisador é esférica e o fenômeno de difusão é unidimensional ao longo do raio, a concentração das substâncias na fase *bulk* é igual à concentração na superfície do biocatalisador e a água produzida na esterificação é removida continuamente do sistema.

2.1.1. Modelo cinético da reação de esterificação

O modelo PING-PONG BI-BI, considerando inibição por ambos os substratos, é frequentemente empregado para descrever a cinética da reação de esterificação e pode ser visto na Equação 1. Os parâmetros cinéticos desse modelo ($k_{cat} = 77,69 \text{ 1/s}$, $K_{m_{s1}} = 0,54 \text{ M}$, $K_{m_{s2}} = 0,12 \text{ M}$, $K_{i_{s1}} = 0,42 \text{ M}$ e $K_{i_{s2}} = 0,35 \text{ M}$) foram obtidos no trabalho de Fokis *et al.* (2018), que conduziu a síntese de butanoato de etila a partir de ácido butírico e etanol, catalisada por Novozyme 435 em meio orgânico (hexano), na temperatura de 40°C .

$$v = \frac{E_o k_{cat} C_{s1} C_{s2}}{K_{m,s1} C_{s2} \left(1 + \frac{C_{s2}}{K_{i,s2}}\right) + K_{m,s2} C_{s1} \left(1 + \frac{C_{s1}}{K_{i,s1}}\right) + C_{s1} C_{s2}} \quad (1)$$

2.1.2. Balanços materiais

Na fase *bulk* do reator batelada, delimitada pelo volume de fluido que o ocupa (V_b), a concentração das substâncias envolvidas na reação ($C_{b,x}$) varia ao longo do tempo de acordo com o fluxo difusivo de material na superfície das partículas de biocatalisadores (Equação 2). Na fase sólida, delimitada pelo volume de biocatalisador (V_c), a variação das concentrações (C_x) está relacionada com o fenômeno de difusão reativa (Equação 3), na matriz porosa do suporte de imobilização (Gonçalves *et al.*, 2007), em que o primeiro termo do lado direito da equação representa o transporte difusivo de material e o segundo é referente à velocidade de reação, sendo negativo para substratos e positivo para produtos.

$$\frac{\partial C_{b,x}}{\partial t} = -\frac{3V_c}{R_p V_b} D_{e,x} \frac{\partial C_x}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D_{e,x} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial r^2} \right) \pm v \quad (3)$$

2.1.3. Condições iniciais e de contorno

Para $t = 0$, as concentrações das substâncias na fase *bulk* ($C_{b,x}$) são equivalentes às suas respectivas concentrações iniciais ($C_{b,x}(0)$), enquanto na fase sólida, ao longo do raio do biocatalisador, são iguais a zero ($C_x(r) = 0$). Em $t > 0$, a concentração na superfície do biocatalisador ($r = R_p$) é atualizada conforme os substratos são consumidos e o produto é gerado ($C_{b,x} = C_{b,x}(t)$). No interior da partícula ($r = 0$), definiu-se uma condição de simetria ($\partial C_x / \partial r = 0$).

2.2. Estimativa das difusividades efetivas das substâncias

Para solucionar as equações do modelo do reator, as difusividades efetivas das substâncias envolvidas na reação ($D_{e,x}$), ácido butírico ($D_{es1} = 4.86\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$), etanol ($D_{es2} = 6.32\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$) e butanoato de etila ($D_{ep} = 4.09\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$), foram estimadas relacionando suas respectivas difusividades com a porosidade (φ) e a tortuosidade (τ) do biocatalisador pela Equação 4.

$$D_{e,x} = \frac{\varphi}{\tau} \left(9,89 \times 10^{-8} \times \mu_{hx}^{-0,907} \times T \times \frac{V_{b,hx}^{0,265}}{V_{b,x}^{0,45}} \right) \quad (4)$$

As difusividades das substâncias em hexano, na temperatura (T) de 40 °C, foram estimadas a partir da correlação de Siddiqi e Lucas (1986), indicada para solventes orgânicos, tendo os volumes molares do ponto normal de ebulição das substâncias ($V_{b,x}$) e do hexano ($V_{b,hx}$) sido obtidos pela correlação de Tyn e Calus (1975). A viscosidade dinâmica do hexano (μ_{hx}), a 40 °C e 1 bar, foi estabelecida de acordo com dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). A porosidade e outras propriedades do suporte da Novozyme 435 foram obtidas diretamente com o fabricante (LANXESS). A tortuosidade foi estimada a partir da porosidade pelo modelo de Bruggeman, que considera que os poros estão saturados de líquido.

2.3. Resolução numérica

O domínio da partícula de biocatalisador foi discretizado no espaço por diferenças finitas e o método das linhas foi empregado para transformar as Equações diferenciais parciais 2 e 3 para cada componente da reação em um sistema de equações diferenciais ordinárias, prosseguindo com sua resolução pelo método ODEINT da biblioteca Scipy do Python, obtendo-se os perfis de concentração tanto no espaço quanto no tempo para as substâncias envolvidas na reação. No total, 15 pontos discretos foram utilizados para conduzir as simulações, de acordo com uma análise de convergência de malha prévia.

2.4. Validação experimental do modelo do reator

Para avaliar a capacidade preditiva do modelo, comparou-se o valor de conversão obtido experimentalmente por Martins *et al.* (2014) com o estimado computacionalmente. As condições do trabalho experimental foram as seguintes: concentração de substratos igual a 0,1 M, razão molar entre substratos de 1:1, carga de enzima de 10% em relação à massa de ácido butírico, temperatura igual a 40 °C, volume de reação de 10 mL e tempo de reação de 2h.

2.5. Avaliação do efeito das variáveis de processo na performance do reator

Simulações partindo das condições experimentais anteriormente abordadas foram conduzidas para três níveis de valores (Nível 1 – Nível 2 – Nível 3) das seguintes variáveis de processo: raio da partícula de catalisador (R_p : 0,31 – 0,60 – 0,90 mm), concentração inicial de substratos ($[S]$: 0,1 – 0,2 – 0,3 M), razão molar (RM: 1:1 – 1:2 – 1:3) e carga de biocatalisador (mcat: 10 – 20 – 30%). Ao variar um parâmetro, os demais permaneceram constantes. O impacto na performance da operação do reator foi visualizado através das seguintes variáveis-resposta: conversão (%), fator de efetividade médio no tempo (%), sendo a razão entre a velocidade de reação com e sem restrições difusionais, rendimento espaço-temporal ($\text{kgp}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) e produtividade do catalisador ($\text{g}_p/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$).

3. Resultados

3.1. Validação experimental do modelo do reator

A conversão de 71,79% foi estimada ao simular as condições experimentais de Martins *et al.* (2014), que obteve um valor aproximado de 70%. O erro relativo entre o dado determinado computacionalmente e o experimental foi de 2,56%, estando abaixo de 10%, o que indica que o modelo do reator apresenta boa capacidade de predição.

3.2. Avaliação do efeito das variáveis de processo na performance do reator

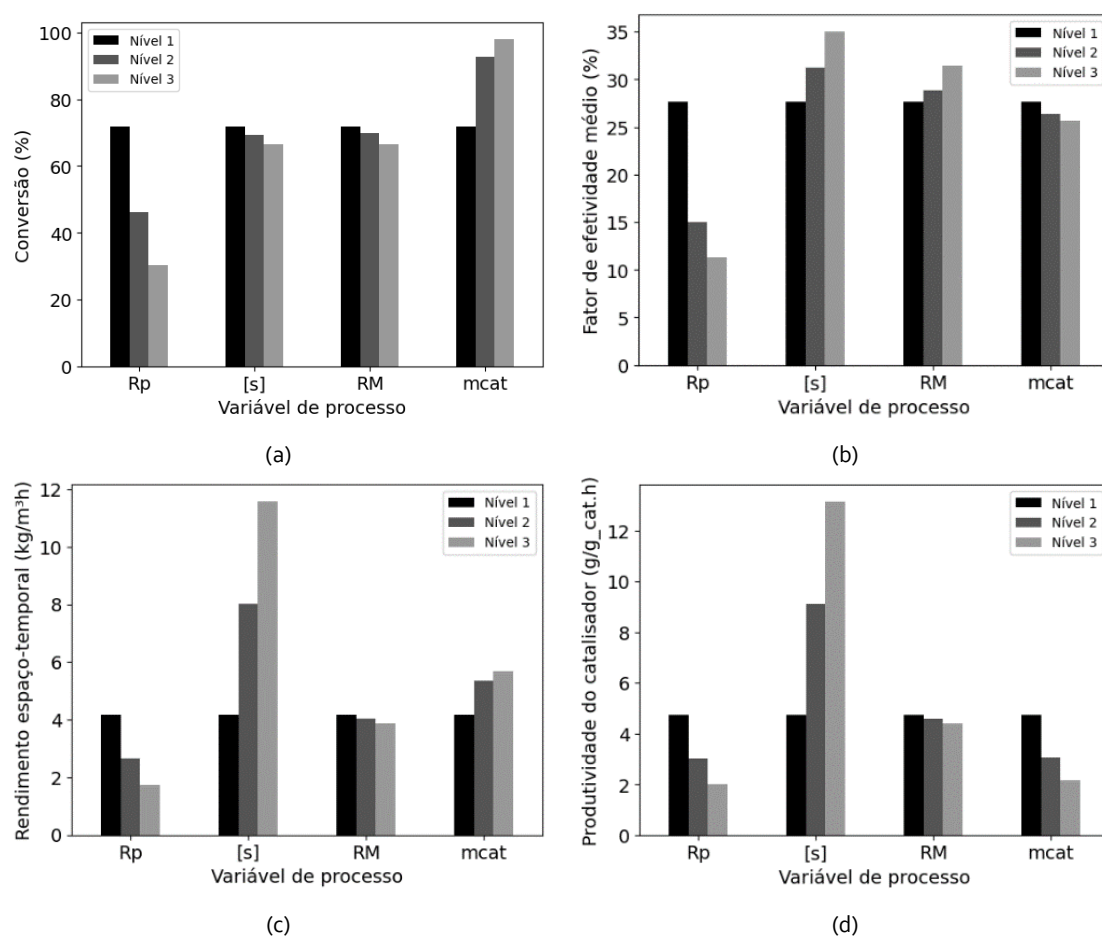


Figura 1: (a) Conversão, (b) fator de efetividade médio no tempo, (c) rendimento espaço-temporal e (d) produtividade do biocatalisador avaliados ao variar o raio da partícula de catalisador (R_p), a concentração inicial de substratos ($[s]$), a razão molar entre os substratos (RM) e a carga de biocatalisador (mcat) na operação de síntese de butanoato de etila.

Dentre as variáveis de processo analisadas, o raio e a carga de biocatalisador foram as que apresentaram maior efeito na conversão estimada (Figura 1a). O aumento do raio de 0,31 para 0,90 mm reduziu a conversão de 71,79 para 30,30%. Isso pode estar relacionado com o aumento do caminho necessário para as substâncias difundirem na matriz sólida do biocatalisador, limitando a conversão dos substratos devido a efeitos difusionais. O aumento da carga de biocatalisador de 10 para 30% promoveu um aumento na conversão para 98,08%. Isso pode ocorrer devido ao aumento da disponibilidade de biocatalisador no reator, tendo uma maior área de contato com os substratos.

Ademais, o aumento do raio do biocatalisador apresentou efeito negativo no fator de efetividade médio, reduzindo-o de 27,61 para 11,31% (Figura 1b). Esse parâmetro avalia o uso efetivo do biocatalisador frente a efeitos difusionais. A concentração inicial de substratos teve relação direta com o fator de efetividade médio. Isso pode ocorrer devido ao aumento do gradiente de concentração entre a fase *bulk* e a do biocatalisador, reduzindo ou intensificando o fenômeno de difusão mássica (Khan *et al.*, 2021).

A utilização do rendimento espaço-temporal como métrica apresenta uma melhor base para comparação de processos em relação à conversão, pois também considera o volume de reator e o tempo de reação (Guajardo; Schrebler; María, 2019). Embora a maior conversão tenha sido obtida com o aumento da carga de biocatalisador, a variável de maior impacto positivo no rendimento espaço-temporal de butanoato de etila foi a concentração inicial de substratos (Figura 1c). O aumento de 0,1 M para 0,3 M elevou o rendimento de 4,16 para 11,59 kgp/m³.h, possivelmente devido ao aumento da interação entre substratos e enzimas (Rakmai; Cheirsilp, 2016).

A concentração inicial de substratos também foi positivamente relevante na produtividade do bioca-

talisador (Figura 1d). O aumento da concentração elevou a produtividade de 4,73 para 13,15 g_p/g_{cat}·h. Por outro lado, o aumento na carga de biocatalisador ocasionou sua redução, de 4,73 para 2,15 g_p/g_{cat}·h. Um alto valor de produtividade pode indicar que o biocatalisador não está sendo subutilizado na operação do reator. Tendo em vista que seu valor representa boa parte do custo operacional na síntese de ésteres, maximizar essa métrica pode ser crucial para alcançar a viabilidade econômica do processo (Pourzolfaghar *et al.*, 2016).

4. Conclusão

Com a modelagem do reator batelada heterogêneo, foi possível obter uma boa predição da conversão do sistema de síntese de butanoato de etila, apresentando um erro relativo aceitável em comparação com os dados experimentais. As variáveis de processo, como o raio do biocatalisador, a carga de biocatalisador e a concentração inicial de substratos, demonstraram ter um impacto significativo na eficiência do processo. Em particular, o aumento da concentração inicial de substratos foi identificado como o fator mais influente para melhorar o rendimento espaço-temporal e a produtividade do biocatalisador, contribuindo para a viabilidade econômica do processo de síntese de ésteres por lipases imobilizadas.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por bolsa oferecida pelo Programa de Excelência Acadêmica (Proex).

Referências

- FOUKIS, A. *et al.* New insights and tools for the elucidation of lipase catalyzed esterification reaction mechanism in n-hexane: the synthesis of ethyl butyrate. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 455, p. 159-163, ago. 2018.
- GONÇALVES, L. R. B. *et al.* Influence of mass transfer limitations on the enzymatic synthesis of β -lactam antibiotics catalyzed by penicillin G acylase immobilized on glioxil-agarose. **Bioprocess And Biosystems Engineering**, [S.L.], v. 31, n. 5, p. 411- 418, 27 nov. 2007.
- GUAJARDO, N.; SCHREBLER, R. A.; MARÍA, P. D. From batch to fed-batch and to continuous packed-bed reactors: lipase-catalyzed esterifications in low viscous deep- eutectic-solvents with buffer as cosolvent. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 273, p. 320-325, fev. 2019.
- KHAN, Z. *et al.* Current developments in esterification reaction: a review on process and parameters. **Journal Of Ind. And Eng. Chem.**, [S.L.], v. 103, p. 80-101, nov. 2021.
- MARTINS, A. B. *et al.* Comparison of the performance of commercial immobilized lipases in the synthesis of different flavor esters. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.L.], v. 105, p. 18-25, jul. 2014.
- POURZOLFAGHAR, H. *et al.* A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 61, p. 245-257, ago. 2016.
- RAKMAI, J.; CHEIRSILP, B. Continuous production of β -cyclodextrin by cyclodextrin glycosyltransferase immobilized in mixed gel beads: comparative study in continuous stirred tank reactor and packed bed reactor. **Biochem. Eng. Journal**, [S.L.], v. 105, p. 107-113, jan. 2016.
- REMONATTO, D. *et al.* Applications of immobilized lipases in enzymatic reactors: a review. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 114, p. 1-20, mar. 2022.
- SÁ, A. G. A. *et al.* A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 69, p. 95-105, nov. 2017.
- SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 64, n. 5, p. 839-843, out. 1986.
- TYN, M. T.; CALUS, W. F. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. **Journal Of Chem. & Eng. Data**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 106-109, jan. 1975.

WOODLEY, J. M. Reaction Engineering for the Industrial Implementation of Biocatalysis. **Topics In Catalysis**, [S.L.], v. 62, n. 17-20, p. 1202-1207, 1 mar. 2019.

ZHAO, Xuebing *et al.* Lipase-catalyzed process for biodiesel production: enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 44, p. 182-197, abr. 2015.

Síntese e análise técnico-econômica da produção de base biolubrificante em biorrefinarias

Autores: Christian de Oliveira Martins^{*}; Paulo Waldir Tardioli; Felipe Fernando Furlan

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

Autor Correspondente: *christianom@estudante.ufscar.br

Resumo

Lubrificantes tem mudado de produtos petrolíferos para baseados em biomassa. Algumas matérias-primas estudadas para este propósito são subprodutos de outros processos industriais, como o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) e o óleo fúsel. Estes podem ser reagidos utilizando enzimas e este estudo visa a análise técnico-econômica deste processo. O processo é adaptado para o contexto do sudeste brasileiro e baseado na esterificação e transesterificação simultânea usando uma lipase de *Pseudomonas fluorescens* imobilizada e um processo de purificação de três etapas: reciclo de óleo fúsel, purificação do produto e separação de um subproduto graxo rico em tocoferol e purificação do glicerol. A simulação do processo foi realizada no Aspen Plus. O preço mínimo de venda foi de USD 3,26/kg de produto, valor 46% menor que o preço médio encontrado na literatura e 82% menor que o lubrificante. O baixo preço indica que o processo pode ser uma boa alternativa.

Palavras-chave

Biolubrificantes, análise técnico-econômica, simulação de processos

1. Motivação

Há uma evidente tendência global na substituição de recursos fósseis por alternativas renováveis. Seguindo esta direção, os lubrificantes tem mudado suas matérias primas derivadas de petróleo para as baseadas em biomassa, como óleos vegetais e gorduras animais, chamados de biolubrificantes (Resende et al., 2016). Apesar de ainda ser uma parcela pequena do mercado de lubrificantes, o mercado de biolubrificantes cresce em uma taxa mais rápida, 5,3% por ano contra 3,8% dos lubrificantes (GVR, 2023; GVR, 2022).

Uma vantagem dos biolubrificantes é que estes podem ser produzidos usando sub- produtos de outras indústrias. Um exemplo é o destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), rico em compostos graxos. Outro exemplo atrativo é o álcool isoamílico, principal componente do óleo fúsel, um sub-produto metabólico da fermentação alcoólica, formado principalmente por álcoois ramificados. Neste sentido, a produção de biolubrificantes pode ser uma forma de valorizar estes subprodutos, aumentando a viabilidade de ambas indústrias (Silva, 2022).

Os biolubrificantes baseados em ésteres, que são os principais biolubrificantes pesquisados, podem ser produzidos por duas rotas químicas: esterificação e transesterificação. Mesmo sendo duas rotas diferentes, elas compartilham dos mesmos catalisadores e podem ocorrer simultaneamente. Lipases são catalisadores notórios para este uso, sendo particularmente interessantes quando subprodutos de baixo valor agregado são considerados, pois conseguem alcançar altas conversões e seletividades, mesmo em condições ácidas ou na presença de umidade. Outros catalisadores, como bases, não são indicados para estas condições uma vez que estes levam a baixas conversões devido a reações paralelas de saponificação (Bolina et al. 2021). Uma vez que enzimas são catalisadores caros, diversas técnicas de imobilização têm sido desenvolvidas a fim de permitir sua recuperação e reuso. Entre eles, o método de nanoflores híbridas tem chamado a atenção, uma vez que é um método mais simples e barato que os tradicionais (Silva, 2022).

Entretanto, ainda não foi realizada a análise técnico-econômica destes processos. Sendo assim, este trabalho visa a análise técnico-econômica da produção de biolubrificantes usando DDOS e óleo fúsel (representado pelo álcool isoamílico) como matérias primas e a lipase de *Pseudomona fluorencens* imobilizada por nanoflores híbridas (hNF-PFL) como catalisador.

2. Metodologia

2.1. Definindo as propriedades dos componentes

O DDOS foi definido como uma mistura dos pseudocomponentes TAG, DAG, MAG, FFA (tri, di e mono acilgliceróis e ácido graxo livre respectivamente), tocoferóis, esteróis, esqualeno e éster de esteróis. Os tocoferóis foram representados pelo gama- tocoferol, os esteróis pelo sitoesterol e os ésteres de esteróis pelas propriedades do estearato de colesterol. Além destes, também compõe o conjunto de componentes o óleo fúsel, representado pelo álcool isoamílico, a água, o glicerol e os ésteres graxos isoamílicos (chamados de EI).

Uma vez que muitos dos acilgliceróis não possuem a maior parte das suas propriedades físico-químicas bem caracterizadas, assim como os ésteres isoamílicos, uma mistura de dados experimentais e preditivos foram utilizados neste trabalho. As propriedades dos componentes puros dos pseudocomponentes de acilgliceróis e dos ácidos graxos livres foram estimados assumindo uma mistura líquida ideal baseada na sua composição. Assumindo a composição em ácidos graxos descrita por Augusto (1988), a distribuição de triacilgliceróis no TAG foi estimada considerando uma porcentagem de triassaturação de 0,1% (O'Brien, 2008) e uma hidrólise parcial não específica para estimas o di e monoacilglicerídeo. Cada propriedade de TAG, DAG, MAG, FFA e EI foi definida como uma média ponderada pela fração molar do componente puro que constitui o acilglicerídeo. A descrição de tais propriedades foi feita baseado em equações empíricas e métodos de contribuição de grupo.

Os modelos e dados empregados na contribuição de grupos estão distribuídos em alguns bancos de dados livres e trabalhos como Pinto (2011) para capacidade calorífica de ácidos graxos livres, Valeri e Meirelles (1997) para viscosidades de ácidos graxos livres e Wilson e Chickos (2013) para pressões de vapor de ácidos graxos livres como modelos empíricos. Também foram utilizados os trabalhos de Tsibanogiannis et al. (1994) para densidades líquidas, Ceriani et al. (2009) para capacidades caloríficas de líquido, Joback e Reid (1987) para capacidades caloríficas de gás ideal, Ceriani et al. (2011) para viscosidades, Alsheri et al. (2022) para valores de ponto crítico, entalpia e energia livre de Gibbs de formação e Ceriani et al. (2013) para pressões de vapor como métodos preditivos. Por fim, o equilíbrio líquido-líquido foi descrito utilizando o método UNIFAC com modificações propostas por Bessa et al. (2016).

2.2. Síntese do fluxograma e análise técnico-econômica

O reator gerado foi baseado nos dados de Silva (2022), o qual utilizou hNF-PFL como catalizador e uma razão molar de 1:3,5 de DDOS saponificável para álcool isoamílico para produzir a base de biolubrificante por esterificação e transesterificação simultâneas. A reação ocorreu a 40 °C e pressão ambiente. As reações envolvidas são descritas nas reações 1 a 3 para transesterificação e 4 para esterificação.



Onde $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ é a fórmula química do álcool isoamílico e $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ do glicerol.

A análise de viabilidade foi realizada utilizando uma união dos métodos de Seider et al. (2017) e Turton et al. (2012). Uma vez que o mercado de biolubrificantes ainda não está estabelecido, este produto ainda não possui um preço de mercado. Portanto, foi estimado um preço mínimo de venda e comparado ao preço médio de biolubrificantes de USD 18/kg descrito por Parente Jr. et al (2023). As premissas econômicas usadas neste trabalho podem ser encontradas genericamente na Tabela 1.

Tabela 1: Principais considerações exigidas para a análise econômica.

Parâmetro	Valor	Referência
Preço do DDOS (USD/kg)	0,61	Bouriakova et al. (2020) adaptado
Preço do óleo fúsel (USD/kg)	0,19	Brandão (2011); CEPEA (2024) adaptado
Preço da hNF-PFL (USD/kg)	30,65	Estimativa do autor
Preço do glicerol USP (USD/kg)	1,52	Alibaba website
Preço do glicerol bruto (USD/kg)	0,217	ComexStat (2023)
Preço do DDOS não reagido (USD/kg)	1,03	Bouriakova et al. (2020) adaptado
Tempo de operação (dias/ano)	329	Estimativa do autor
Tempo de vida do projeto (anos)	25	Longati et al. (2018)
Período de construção (anos)	2	Furlan et al. (2013)
Imposto (sobre receita) (%)	32	Estimativa do autor
Imposto (sobre lucro) (%)	≈34	Estimativa do autor
Fator de localização	1,91	Towler (2013)
Taxa de mínima atratividade (%)	16	BNDES (2024)
Depreciação (%/ano)	10	Longati et al. (2018)

A síntese do fluxograma seguiu heurísticas descritas por Turton et al. (2012) e Seider (2017). O principal produto foi a base de biolubrificante e os subprodutos são glicerol bruto, glicerol grau USP e um DDOS não reagido concentrado em tocoferóis. O Aspen Plus foi usado para simulação e o Aspen Process Economic Analyzer para mapeamento e dimensionamento de colunas, bombas e compressores e custo das duas primeiras, além do cálculo de custos das utilidades com exceção da eletricidade. Os outros equipamentos foram estimados baseados em Turton et al. (2012), Perry et al. (2008) e Davis et al. (2018).

O CAPEX foi estimado baseado na planilha de análise econômica disponibilizada por Seider et al. (2017). Os custos dos equipamentos foram atualizados pelo CEPPI para o ano de 2022. O fator de localização aplicado foi aplicado baseado no Aspen Richardson's International Construction Cost Factor Location Manual (2003) e atualizado para 2022 pelo método indicado por Towler e Sinott (2013).

3. Resultados

O processo foi projetado para operar de forma anexa a uma destilaria autônoma de etanol com capacidade de moagem horária de 500 toneladas de cana-de-açúcar. A produção de óleo fúsel dessa destilaria foi estimada em 1537,5 kg/h, considerada a alimentação fresca do processo, juntamente com 6806,8 kg/h de DDOS (2), alcançando uma produção de 5692,3 kg/h de éster base de biolubrificante (32). O produto final alcançou uma pureza de 99,8%, com restrições de fração mássica de glicerol de 0,02% e de álcool isoamílico de 0,2%. Estes limites de fração mássica são baseados nos limites atuais para biodiesel (ANP, 2023). O processo desenvolvido é mostrado na Figura 1.

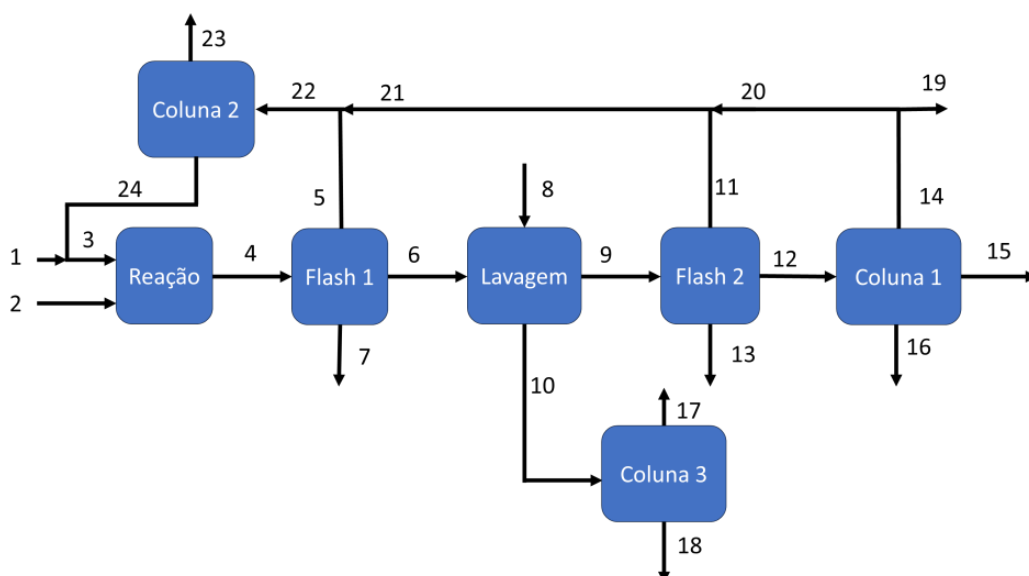


Figura 1: Diagrama de blocos que representa o desenvolvido neste trabalho.

A reação ocorre via esterificação/transesterificação simultânea em um sistema de 6 reatores em batelada, com um rendimento de reação de cerca de 57%. Um filtro para separar e reciclar a hNF-PFL foi utilizado. A saída líquida do filtro é armazenada em um tanque pulmão projetado para armazenar até duas bateladas completas, estes processos estão englobados no bloco "Reação". Posteriormente o produto passa pela operação representada pelo bloco "Flash 1", um flash opera a 101 kPa e 150 °C, este gera três correntes, uma fase líquida polar rica em glicerol na corrente 7. Uma corrente de topo 5 com vapor rico em álcool isoamílico e a corrente 6 líquida, apolar, rica no éster produzido.

A corrente 6 é resfriada até 30 °C e posteriormente passa por um processo de lavagem em dois estágios para eliminação do glicerol remanescente. A corrente 10 rica em água e glicerol é destilada na coluna do bloco "Coluna 3" a 26,2 °C e 0,04 atm no topo e 165 °C e 0,07 atm no fundo para geração de glicerol grau USP na corrente 18.

A corrente 9, que representa a fase apolar lavada, é seca em um processo no bloco Flash 2 a 1 atm e 209 °C que libera vapor rico em água e álcool isoamílico no topo e um concentrado de ésteres na fase líquida, a corrente de vapor é parcialmente condensada a 1 atm e 161 °C. Tanto o concentrado de ésteres quanto a fase condensada são alimentadas na coluna do bloco "Coluna 1" para purificação do produto final.

O bloco "Coluna 1" trabalha com um condensador parcial no topo a 0,003 atm e 90 °C, gerando a corrente 14, rica em álcool isoamílico e de gases incondensáveis, estes gases são separados pela condensação do álcool. A corrente 15 contém o produto final purificado, sendo resfriada e comprimida para venda, possuindo uma vazão de 5692 kg/h de produto. O processo construído apresenta uma perda de produto de apenas 0,987%. A principal fonte de perdas é a corrente 16, o fundo da coluna. Esta sai a 0,04 atm e 282 °C, passando também por um condicionamento para venda.

As correntes 5, 11 e 20 se unem e são alimentadas no bloco "Coluna 2" para purificação e reciclo do álcool isoamílico. Essa coluna possui condensador total e decantador, pois há a formação de um azeótropo heterogêneo no topo da coluna. A fase polar, rica em água, é descartada, enquanto a fase apolar, rica em álcool isoamílico compõe o refluxo. A corrente 24 de fundo contém álcool isoamílico com pureza de 98,9%, sendo enviada para reciclo se misturando a corrente 1 e formando a alimentação do reator.

Uma vez que este é um novo processo com um novo produto, o preço mínimo de venda foi o principal indicador econômico para estimativa de viabilidade. Este dependerá do CAPEX, do OPEX e do horizonte de investimento. A Tabela 2 mostra os principais custos divididos entre CAPEX, OPEX, preço mínimo de venda (PMV) e valor presente líquido (VPL) considerando um valor de venda de USD 18/kg.

4. Conclusão

O processo proposto foi capaz de obter uma base biolubrificante purificada com uma perda de produto de 0,987%. Adicionalmente, foram produzidos e vendidos glicerol de alta pureza, glicerol bruto e um

Tabela 2: Principais resultados de análise econômica.

Parâmetros econômicos	Valor (USD)
OPEX	46,10 milhões
CAPEX	88,46 milhões
PMV	USD 3,26/kg
VPL (preço de venda de USD 18.00/kg)	998,44 milhões

produto graxo rico em DDOS. A análise técnico-econômica deste novo produto obteve um preço mínimo de venda de USD 3,26/kg, o que é 46% menor que dos lubrificantes tradicionais e 82% mais barata que os biolubrificantes. Mesmo que este produto seja apenas uma base lubrificante e não um produto de aplicação final, o preço é consistentemente menor que o de outros lubrificantes. Portanto, o processo aparenta ser uma boa alternativa para adicionar valor a alguns subprodutos das indústrias de óleo de soja e etanol.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos.

Referências

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2023, RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023 – DOU DE 05-04-2023.
- A. S. Alsheri, A. K. Tula, F. You, R. Gani, 2022, Next generation pure component property estimation models: With and without machine learning techniques, *AIChE Journal*, 68, 6.
- M. M. M. Augusto, 1988, Obtenção e caracterização de um concentrado de tocoferóis (vitamina E) a partir do destilado da desodorização do óleo de soja, Campinas, Brazil.
- L. C. B. A. Bessa, M. C. Ferreira, C. R. A. Abreu, E. A. C. Batista, A. J. A. Meirelles, 2016, A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems, 425, 98-107.
- BNDES – Banco Nacional do Desenvolvimento. Histórico da parcela fixa da TLP. 2024
- I. C. A. Bolina, R. A. B. Gomes, A. A. Mendes, 2021, Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipase as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives, *Bioenergy Research*, 14, 1039-1057.
- A. Bouriakova, P. S. F. Mendes, K. Elst, J. de Clerca, J. W. Thybaut, 2020, Techno-economic evaluation of squalene recovery from oil deodorizer distillates, *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 122-134.
- R. Ceriani, R. Gani, Y. A. Liu, 2013, Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution, 337, 53-59.
- R. Ceriani, R. Gani, A. J. A. Meirelles, 2009, Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods, *Fluid Phase Equilibria*, 183, 1, 49-55.
- R. Ceriani, C. B. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, 2011, Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution, 25, 8, 3712-3717.
- ComexStat, 2022, Comex Stat - Exportação e Importação Geral, <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>.
- R. Davis, N. Grundl, L. Tao, M. J. Bidy, E. C. D. Tan, G. Beckhan, D. Humbird, D. N. Thompson, N. S. Roni, 2018 Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels and Coproducts: 2018 Biochemical Design Case Update: Biochemical Deconstruction and Conversion of Biomass to Fuels and Products via Integrated Biorefinery Pathways. National Renewable Energy Laboratory.

GVR – Grand View Research. 2022, Biolubricants Market Size | Global Industry Report, 2024, Biolubricants Industry, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biolubricants-industry>.

GVR – Grand View Research. 2023, GVR Report cover Lubricants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Automotive, Marine, Aerospace, Industrial), By Region (Asia Pacific, North America, Europe, MEA, CSA), And Segment Forecasts, 2022 – 2030, Lubricant Market, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lubricants-market>.

K. G. Joback, R. C. Reid, ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS, *Chemical Engineering Communications*, 57, 1-6, 233-243.

E. J. S. Parente Jr., L. B. de Oliveira, F. M. T. de Luna, C. L. Cavalcante Jr., 2023, Integrated production of biolubricants and biodiesel: process simulation and technical-economic analysis, *Biomass Conversion and Biorefinery*.

R. R. Pinto, 2011, Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial, Campinas, Brazil.

R. H. Perry, D. W. Green, 2008, PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, 8, McGraw-Hill.

R. R. Resende, C. R. Soccol, L. R. de França, 2017, Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações, 4, 1, São Paulo, Brazil.

W. D. Seider, Daniel, R. Lewin, J. D. Seader, S. Widagdo, R. Gani, K. M. Ng, 2017, PRODUCT AND PROCESS DESIGN PRINCIPLES, Synthesis, Analysis, and Evaluation, 4, Hoboken, USA.

R. de A. Silva, 2022, SYNTHESIS OF ISOAMYL ESTERS FROM SOYBEAN OIL DEODORIZER DISTILLATE BY ENZYMATIC CATALYSIS FOR BIOLUBRICANT, São Carlos, Brazil.

G. Towler, R. Sinnott, 2013, Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Oxford, UK.

I. N. Tsibanogiannis, N. S. Kalospiros, D. P. Tassios, 1994, Extension of the GCVOL Method and Application to Some Complex Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 6, 1641-1643.

R. Turton, J. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, W. Whiting, 2012, Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes (International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences), 4, New Jersey, USA.

Richardson Engineering Services, 2003, Richardson's international construction factors: location cost manual, Chichester, UK.

D. Valeri, A. J. A. Meirelles, 1997, Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 10, 1221-1226.

J. A. Wilson, J. S. Chickos, 2013, Vapor Pressures and Vaporization, Sublimation, and Fusion Enthalpies of Some Fatty Acids, 58, 2, 322-333.

Análise dos Métodos de Otimização para Monitoramento Utilizando Reconciliação de Dados

Autores: Gildeir Lima Rabello^{1*}; Marcelo Ferreira de Souza Alves¹; Diego Queiroz Faria de Menezes²; Rafael Soares²; Tiago Silva Miranda Lemos³; Bruno Ferreira Vieira⁴; José Carlos Costa da Silva Pinto¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ Gestão de Parcerias e Processos de Exploração e Produção, Petrobras - Petróleo Brasileiro SA

⁴ Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, Petrobras - Petróleo Brasileiro SA

Autor Correspondente: *gildeirlimarabellog@eq.ufrj.br

Resumo

A reconciliação de dados (RD) é uma técnica estatística utilizada para identificar e minimizar erros associados às medições. Dessa forma, aplicar esta técnica em um sistema de monitoramento ajuda a diagnosticar o processo de forma mais acurada. Entretanto, o tempo de solução do problema de RD pode inviabilizar o monitoramento em tempo real. Neste estudo, foram analisados métodos de otimização associado ao problema de RD, onde 2 tipos de restrições foram analisados: metamodelo de redes neuronais e modelo fenomenológico, com o objetivo de reduzir o tempo computacional do monitoramento. Com isso, foram investigados 7 métodos de otimização, no problema de RD em um sistema real de produção de óleo e gás. Os resultados obtidos na otimização com o metamodelo demonstraram-se promissores para problemas de monitoramento, onde os tempos de convergência foram próximos de um minuto, abaixo da frequência amostral; por outro lado, utilizando o modelo fenomenológico, o tempo de convergência foi maior que 2 horas. Portanto, destaca-se o desempenho superior do método Sequential Least Squares Programming associado ao metamodelo, que apresentou menores valores de função objetivo e tempos de otimização, viabilizando o monitoramento em tempo real.

Palavras-chave

Reconciliação de dados, Métodos de otimização, Monitoramento, Indústria de petróleo e gás.

1. Introdução

O monitoramento em tempo real da produção de petróleo é essencial para a eficiência de uma plataforma de processamento de separação de fases, que consolida a produção de diversos poços (Bikmukhametov e Jaschke, 2020). Este processo envolve a integração de dados provenientes de múltiplas fontes, permitindo uma compreensão detalhada das produções de cada poço, fundamental para o cálculo preciso de royalties (Williamson e Mehdizadeh, 2005). A capacidade de monitorar em tempo real não apenas permite uma resposta rápida a eventos e mudanças nas condições de produção, mas também facilita a otimização contínua das operações, garantindo eficiência e maximização do rendimento dos recursos petrolíferos.

As medições estão inerentemente suscetíveis a incertezas decorrentes de erros nos equipamentos, variabilidades nos processos, fatores humanos, entre outros. Ao considerar essas informações incertas em procedimentos e tomadas de decisões, como o controle de processos, pode resultar em danos ao processo, comprometendo a segurança (de Menezes *et. al.*, 2020). Portanto, a reconciliação de dados (RD) é essencial para minimizar as incertezas das medições, garantindo o respeito às conservações de massa, energia e quantidade de movimento, além de outras restrições (Crowder, 1996). Nesse sentido, a RD torna-se uma aliada na obtenção de medidas confiáveis.

O processo, descrito por Andrade *et al.* (2022), refere-se a uma plataforma de produção operada pela Petrobras, englobando a exploração de 15 poços de petróleo e gás localizados na Bacia de Campos. As variáveis medidas que requerem reconciliação são: a) para cada poço: a pressão ou a vazão de injeção de *gas lift*; a pressão na *Pressure Downhole Gauge* (PDG) (localizada no fundo do poço); a pressão na *Tubing Pressure and Temperature* (TPT) (localizada na Árvore de Natal Molhada (ANM)); a pressão a montante da válvula choke (localizada na plataforma, que recebe os dutos de produção); b) para a produção inteira: as vazões totais de óleo, gás e água. Os dados reais de produção de petróleo e gás foram utilizados, assumindo uma janela de duas horas como sistema estacionário. Essa simplificação nos permitiu aplicar o simulador de fluxo multifásico em estado estacionário Marlim II (Seman *et al.*, 2020) para o caso base e

implementar a abordagem de modelagem de redes neurais. Além das variáveis medidas que requerem reconciliação, o problema de otimização considera os parâmetros do modelo, que incluem o fator de correção da temperatura (dti), o fator de correção da pressão (dpi), a razão de gás/óleo (RGO) e o teor de água e sedimento (BSW). Esses parâmetros são essenciais para a determinação dos fluxos individuais de óleo, água e gás, sendo fundamentais para a análise e otimização do processo de produção de petróleo. Vale ressaltar que, na literatura, já existem abordagens que utilizam redes neurais como ferramenta auxiliar em modelos fenomenológicos, demonstrando a versatilidade e eficácia dessa técnica (Thibault *et. al.*, 2000; Das *et. al.*, 2018; Ibáñez *et. al.*, 2024). Nesse trabalho analisa 7 métodos de otimização para minimizar as incertezas das medidas de um processo de produção de petróleo, analisando a função objetivo e o tempo de convergência para viabilizar o monitoramento em tempo real do processo. O objetivo deste estudo é analisar 7 métodos de otimização associado ao problema de RD, com o foco em reduzir o tempo computacional do método, para viabilizar o monitoramento online e em tempo real.

2. Formulação Matemática e Metodologia

O procedimento de RD tem como objetivo minimizar as incertezas das medições; para isso, é preciso formular um problema de otimização, que envolve: uma função objetivo (FO) descreve a distribuição dos erros de medição das variáveis medidas do processo; as restrições descrevem matematicamente as relações entre as variáveis de entrada e saída deste sistema; e métodos de otimização para solucionar este problema. Normalmente, na formulação da FO, a distribuição dos erros adotada é a Gaussiana; com o princípio da máxima verossimilhança, o estimador-M gerado é o Mínimos Quadrados Ponderados. Além disso, é comum assumir que as incertezas dos erros das variáveis medidas não se correlacionam. Assim, a FO é apresentada na Equação 1.

$$FO = \frac{1}{2}(z - z_r)^T V^{-1}(z - z_r) \quad (1)$$

em que z é o vetor das variáveis medidas, z_r é o vetor das variáveis reconciliadas e V é a matriz de variâncias. A FO está sujeito às restrições do modelo ($h(z_r) = 0$) e as suas limitações ($z_{min} < z_r < z_{max}$). z_{min} é o limite mínimo e z_{max} é o limite máximo da variável z_r . O modelo adotado neste estudo é o Marlim II e o metamodelo.

É importante ressaltar que o tempo de simulação para o procedimento de otimização utilizando o modelo Marlim II pode exceder duas horas, dependendo das técnicas de programação e dos recursos computacionais disponíveis (Rabello *et. al.*, 2024). Isso resulta em dificuldades na aplicação de diferentes métodos de otimização. Dado que o tempo de simulação é um fator crucial para a implementação bem-sucedida do procedimento de RD em monitoramento de processos *online* e em tempo real, uma abordagem alternativa será introduzida e comparada ao Marlim II. Essa abordagem incorpora o uso de modelos de redes neurais que requerem menores tempos para simulações. As redes neurais utilizadas possuem múltiplas entradas e múltiplas saídas, com duas camadas ocultas. A escolha dessa arquitetura de rede se baseia nos resultados obtidos por Alves *et al.* (2023), que demonstraram desempenho satisfatório, com um coeficiente de determinação superior a 0.89. Importante ressaltar que, embora as redes neurais tenham sido previamente avaliadas por Alves *et al.* (2023), o foco deste trabalho não está na avaliação da modelagem das redes neurais. Em vez disso, concentramo-nos na otimização do tempo de simulação e na comparação com o modelo Marlim II. Portanto, assumimos os modelos utilizados como sendo perfeitos, sem considerar a incerteza do modelo, com o objetivo de centrar a análise na eficiência da otimização. Neste contexto, o presente estudo tem por objetivo comparar métodos de otimização. O método Dual Annealing (DA) foi implementado com o propósito de avaliar a viabilidade de substituição do modelo Marlim II por um metamodelo em procedimentos de RD. Ademais, foram empregados outros seis métodos de otimização para a RD utilizando o metamodelo: Algoritmo Genético (GA), Particle Swarm Optimization (PSO), Limited Memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno Bounded (L-BFGS-B), Powell, Nelder-Mead (NM) e Sequential Least Squares Programming (SLSQP). Em cada método de otimização, são analisados o valor da função objetivo e o tempo de simulação necessário para a convergência do método de otimização. Todas as simulações foram conduzidas em um computador equipado com processador Intel Core i5-8250U.

3. Resultados

3.1. Dual Annealing (DA)

A primeira etapa desta pesquisa visa avaliar a possibilidade de substituir o modelo fenomenológico Marlim II por um modelo de *Machine Learning*, implementando cada modelo em um problema de RD. Foram conduzidas simulações em cinco janelas de operação de um banco de dados utilizando o método DA. O tempo computacional exigido para a convergência da otimização utilizando o Marlim II ultrapassou as duas horas, para todos os testes realizados nesse estudo. Em contrapartida, o uso do metamodelo permitiu a convergência da otimização em tempos menores a 5 minutos, com tolerância de 10^{-8} da função objetivo (sendo o menor valor determinado de 0,16) utilizando os parâmetros padrão da biblioteca SciPy (SciPy, 2024). Desta forma, torna-se concebível o monitoramento online com janelas de operações em intervalos de aproximadamente 5 minutos, fornecendo informações reconciliadas com acurácia, relevantes para a operação, como as vazões individuais de óleo, água e gás.

3.2. Limited Memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno Bounded (L-BFGS-B)

Inicialmente, observou-se que o método convergiu ao ultrapassar o número máximo de iterações, destacando-se um tempo de simulação de 170 segundos, promissor em relação aos 5 minutos do método DA. No entanto, o valor significativo da função objetivo (27,80) motivou a consideração de condições adicionais, visando a convergência do método. Para alcançar a redução desejada da função objetivo, foram simuladas condições com tolerâncias de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} . Apesar dos resultados promissores em termos de função objetivo (0,51 para uma precisão de 10^{-5}), o aumento do número de iterações e, por conseguinte, do tempo de simulação (43 minutos), torna desafiadora a implementação do método L-BFGS-B.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros considerados para o método L-BFGS-B.

Tabela 1: Parâmetros iniciais do método L-BFGS-B.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Número máximo de avaliações da função objetivo	1000	Número máximo de iterações	20
Tempo máximo de simulação	2 horas	Tolerância da função Objetivo	0,01

3.3. Algoritmo genético (GA)

Para a implementação do GA foram realizadas simulações considerando os parâmetros da Tabela 2 como fixos, enquanto se variava o tamanho da população e o número de iterações.

Tabela 2: Parâmetros iniciais do método GA.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Probabilidade de mutação	0,1	Probabilidade de cruzamento	0,5
Taxa de elite	0,01	Proporção de pais	0,3

Os tempos de simulação e as melhores funções objetivas encontradas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tempo de simulação e função objetivo do algoritmo genético.

Número de iterações	Tamanho de população	FO	Tempo (min)
100	90	435,12	0,73
100	10*90	260,63	5,14
2000	90	108,38	9,82

Foi escolhido o valor de 90 para o tamanho da população, uma vez que coincide com o número total de variáveis a serem utilizadas no método de RD. No entanto, neste estudo, não foi encontrado um conjunto de parâmetros que resultasse em valores promissores para a função objetivo e tempo de simulação. Valores de função objetivo superiores a 100 e tempo de simulação na ordem de 10 minutos são considerados altos para os propósitos deste trabalho, especialmente quando comparados ao método de DA, que apresentou resultados com menores valores de função objetivo (0,16) em tempo de simulações de aproximadamente 5 minutos.

3.4. Particle Swarm Optimization (PSO)

Assim como o GA, o método PSO requer informações prévias de alguns parâmetros. Neste trabalho, os parâmetros da Tabela 4 foram considerados fixos, e avaliou-se o efeito do aumento do número de partículas no tempo de simulação da RD.

Tabela 4: Parâmetro iniciais do método PSO.

Parâmetro	Valor
Passo mínimo da partícula	10^{-8}
Passo mínimo da função	10^{-8}
Velocidade da partícula	0,5
Fator que pondera o melhor valor do histórico da partícula	0,5
Fator que pondera o melhor valor do histórico do enxame	0,5

Incorporando os parâmetros da Tabela 4, foram implementados quatro conjuntos de enxames, com 90, 180, 450 e 1800 partículas. Os resultados de tempo de simulação e valores de função objetivo estão apresentados na Tabela 5. Observando a Tabela 5, nota-se que, o melhor valor de função objetivo encontrado foi de 22,13, requerendo um tempo de simulação de 17,62 minutos. Embora esse resultado seja promissor para implementações de monitoramento online, foi considerado insatisfatório, devido às melhores condições de função objetivo e tempo de simulação obtido com o método DA.

Tabela 5: Função objetivo e tempo de simulação para o método PSO.

Número de partículas	FO	Tempo (min)	Número de partículas	FO	Tempo (min)
1*90	201,27	1,17	5*90	77,00	5,00
2*90	162,61	1,93	20*90	22,13	17,62

3.5. Powell

O método de Powell possui três parâmetros que precisam ser identificados: os dois primeiros referem-se à precisão do passo do vetor das variáveis e da função objetivo, definidos como 10^{-8} , enquanto o terceiro refere-se ao número de iterações. Dessa forma, o método de otimização testado com 10 e 50. A Tabela 6 reúne os resultados.

Tabela 6: Função objetivo e tempo de simulação para o método Powell.

Iterações	FO	Tempo (min)	Iterações	FO	Tempo (min)
10	110,50	1,84	50	0,75	5,69

Ao considerar as 10 iterações do método de Powell (Tabela 6), observa-se uma elevada FO. No entanto, o tempo computacional foi inferior a 2 minutos, particularmente menor que os 5 minutos obtidos pelo método DA. Por outro lado, ao permitir o aumento do número de iterações, observou-se que o método

de otimização (50 iterações) convergiu na precisão do passo da variável. Nesse segundo cenário, a RD para o monitoramento de sistemas online é possível. É importante destacar que, apesar da convergência do passo da variável no método de Powell ser igual à implementada no método do DA, o resultado do algoritmo do DA demonstrou ser mais atraente, devido ao menor valor da função objetivo encontrado (0,16) com tempos de simulação semelhantes.

3.6. Nelder-Mead (NM)

A investigação do método NM foi conduzida de maneira semelhante ao método de Powell, com a alteração do número máximo de iterações (Tabela 7).

Tabela 7: Função objetivo e tempo de simulação para o método NM.

Iterações	FO	Tempo (min)	Iterações	FO	Tempo (min)
20000	24,45	1,53	500000	4,35	33,62
200000	6,80	13,38	—	—	—

Os tempos de simulação necessários ultrapassaram os 30 minutos para obtenção das funções objetivas. Portanto, o tempo de simulação encontrado são poucos promissores se comparados com os resultados obtidos pelo método DA.

3.7. Sequential Least Squares Programming (SLSQP)

Duas simulações foram realizadas para o método SLSQP, com variações de 10^{-5} e 10^{-8} para a tolerância da função objetivo, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Função objetivo e tempo de simulação para o método SLSQP.

Tolerância	FO	Tempo (min)	Tolerância	FO	Tempo (min)
10^{-5}	0,26	0,78	10^{-8}	0,08	1,07

Na Tabela 8, percebe-se que o método SLSQP obteve resultados superiores em comparação aos demais métodos avaliados. Isso se deve à sua capacidade de proporcionar valores de FO próximos a 0,08, o menor encontrado neste estudo, e tempos de simulação reduzidos, em torno de um minuto. Dessa forma, o método de otimização SLSQP emerge como uma opção promissora para implementações de RD em monitoramento online. Ademais, algoritmos semelhantes, como o ponto interior, também são alternativas que podem apresentar resultados bem-sucedidos nesse contexto.

4. Conclusão

O presente estudo identifica os métodos de otimização que se adequam ao problema de RD em poços de petróleo em sistemas de monitoramento online e em tempo real. Ao comparar sete métodos de otimização, observou-se que alguns métodos, como o método de DA, mostraram-se promissores para implementações em sistemas *online*. Soluções satisfatórias foram encontradas com tempos de simulação inferiores a cinco minutos (em particular menor que duas horas estabelecidas como limitante nesse trabalho). No entanto, esses resultados foram superados pelo método SLSQP, que apresentou resultados em tempos de simulação de aproximadamente um minuto. Consequentemente, o método SLSQP destacou-se como a opção mais vantajosa para implementações de RD em sistemas de monitoramento *online*. O tempo de simulação do otimizador em um problema de RD é um parâmetro crucial. Portanto, para futuros trabalhos, é essencial não negligenciar os estudos de novos métodos de otimização.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio da Petrobras – Petróleo Brasileiro SA; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação Carlos Chagas Filho de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Referências

- C. M. Crowe. Data reconciliation progress and challenges. Elsevier, 1996.
- G. L. Rabello, G. M.P. Andrade, D. Q. F. de Menezes, R. M. Soares, T. S.M. Lemos, L. D. Ribeiro, B. F. Vieira, J. C. Pinto, Enhancing virtual flow metering on offshore oil platforms through parallel computing and data reconciliation, *Geoenergy Science and Engineering*, 2024.
- D. Q. F. de Menezes, M. C. C. de Sá, T. B. Fontoura, T. K. Anzai, F. C. Diehl, P. H. Thompson, J. C. Pinto, Modeling of Spiral Wound Membranes for Gas Separations—Part II: Data Reconciliation for Online Monitoring, *Processes* 8 (9) (2020) 1035.
- D. Das, D. K. Pratihari, G. G. Roy, A. R. Pal. Phenomenological model-based study on electron beam welding process, and input-output modeling using neural networks trained by back-propagation algorithm, genetic algorithms, particle swarm optimization algorithm and bat algorithm. Springer, 2018.
- F. Ibáñez, H. Puentes-Cantor, L. Bárzaga-Martell, P. A. Saa, E. Agosin, J. R. Pérez- Correa. Reliable calibration and validation of phenomenological and hybrid models of high-cell-density fed-batch cultures subject to metabolic overflow. *Computers and Chemical Engineering*, 2024.
- G.M.P. Andrade, D.Q.F. de Menezes, R.M. Soares, T.S.M. Lemos, A.F. Teixeira, L.D. Ribeiro, B.F. Vieira, J.C. Pinto: Virtual flow metering of production flow rates of individual wells in oil and gas platforms through data reconciliation, *J.Pet.Sci.Eng.*, 2022.
- J. Williamson e P. Mehdizadeh: Alaska regulatory guidelines for qualification of multiphase systems for well testing. *SPE J*: 2005.
- L. O. Seman, L. K. Miyatake, E. Camponogara, C. M. Giuliani, B. F. Vieira, 2020. Derivative-free parameter tuning for a well multiphase flow simulator. *J. Pet. Sci. Eng.*
- SciPy, URL https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.dual_annealing.html, 2024.
- M. F. de S. Alves, G.L. Rabello, D.Q.F. de Menezes, R.M. Soares, B.F. Vieira, J.C.C da S. Pinto: Uso de redes neuronais para agilizar a medição de vazões individuais de poços produtores de petróleo na bacia de campos. *COBEQ*, 2023.
- T. Bikmukhametov, J. Jäschke, 2020, "First Principles and Machine Learning Virtual Flow Metering: A Literature Review", *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 184, pp.

Aplicações de redes neurais no Controle de Processos: Uma Perspectiva de substituição do modelo e do controlador

Autores: Rafael Domingos Nobre de Araújo^{*}; Darci Odloak

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: ^{*}rafaeldnobre@hotmail.com

Resumo

O Controle avançado de processos, desenvolvido na década de 1980, é amplamente utilizado em indústrias químicas para otimizar a produção e atender às limitações de processo. Entretanto, encontra problemas em alguns sistemas, seja na velocidade de computação do controlador, seja na modelagem desse processo, que pode ser imperfeita dadas as condições de operação e a transitoriedade decorrente de mudanças temporais. A Inteligência Artificial pode auxiliar nesses problemas, permitindo a criação de um controlador preditivo onde o modelo do processo com dinâmica não-linear é aproximado por uma rede neural que é utilizada na predição da saída do sistema. Paralelamente, no caso de sistemas muito rápidos onde a solução de um problema de otimização não é compatível com o período de amostragem, a rede neural pode ser usada para substituir o controlador avançado que é baseado em um modelo linear ou não-linear. Neste trabalho são apresentadas modelagens para um sistema não-linear, uma para cada uma dessas abordagens, que tiveram resultados satisfatórios, permitindo o controle do sistema de maneira eficiente, sem a presença de offset.

Palavras-chave

Controle preditivo, Inteligência artificial, Redes neurais.

1. Introdução

Na década de 1970 surgiu o *Model Predictive Control* (MPC), metodologia que permitiu aplicar os modelos de processo representados por equações matemáticas, diretamente no controlador. Com base nessa modelagem, pode-se implantar técnicas mais avançadas de controle, permitindo controle por faixas e a garantia de atendimento a restrições de processo (Limon et al, 2006), aumentando consideravelmente o número de aplicações desses controladores em indústrias químicas e petroquímicas.

Com os avanços na teoria de MPC, novas aplicações e sistemas começaram a ser atendidos por esses controladores. Assim, sistemas com dinâmicas mais rápidas, de maiores dimensões, não-lineares e com outras particularidades começaram a ser controlados, garantindo mais flexibilidade e usabilidade para as ferramentas.

Nos últimos anos, uma nova fase do controle de processos começou a se revelar, baseada na utilização de técnicas de Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina. O objetivo da utilização dessas ferramentas é permitir controlar sistemas que não são controlados por MPCs comuns, como sistemas de grandes dimensões ou dinâmica muito rápida, como sistemas mecânicos (Cavagnari et al, 1999), ou com altos graus de não-linearidade, bem como, melhorar a performance dos controladores comuns através dessas técnicas (Kumar et al, 2021). Além disso, existe outro ramo de trabalhos que aborda a definição do modelo do processo via redes neurais (Wang et al, 2023)

Este trabalho tem como objetivo estudar a implantação de técnicas de Inteligência Artificial em um sistema de relativa complexidade para substituir o controlador MPC convencional, ou para substituir a modelagem do sistema estudado. Para isso, foram desenvolvidas redes neurais que aprendem a lógica do modelo do sistema e do controlador em malha fechada para substituí-los em aplicações práticas.

2. Metodologia

2.1. Sistema estudado

O sistema não-linear utilizado como base para esse trabalho considera um processo com duas entradas e duas saídas, no qual as variáveis de entrada são a vazão de alimentação da solução B concentrado e a vazão de alimentação de B diluído. As variáveis de saída são o nível de líquido no reator e a concentração de B no reator. As equações que descrevem o sistema estão descritas em (1). A definição das variáveis e seus valores estão dispostas na Tabela 1.

$$\begin{aligned}
\frac{dx_1}{dt} &= u_1 + u_2 - 0,2 * x_1^{0,5} \\
\frac{dx_2}{dt} &= (C_{B_1} - x_2) * \frac{u_1}{x_1} + (C_{B_2} - x_2) * \frac{u_2}{x_1} - \frac{k_1 x_2}{(1 + k_2 x_2)^2} \\
y &= x
\end{aligned} \tag{1}$$

Tabela 1: Variáveis e Constantes do Modelo.

Símbolo	Descrição	Valor
x_1	Nível de líquido no reator	...
x_2	Concentração de B no reator	...
u_1	Vazão de alimentação de B concentrado	...
u_2	Vazão de alimentação de B diluído	...
C_{B_1}	Concentração de B na corrente 1	24,9
C_{B_2}	Concentração de B na corrente 2	0,1
k_1	Constante cinética 1	1
k_2	Constante cinética 2	1

O controlador considerado inicialmente é um NMPC convencional sem restrições, definido pela equação (2), sujeito à restrição (3), onde, np representa o horizonte de predição, m o horizonte de controle, k o instante atual da simulação, $\hat{y}$ representa a saída prevista, y^{sp} o set-point, Q é a matriz de ponderação das saídas, Δu é a variação no vetor de entradas e R é a matriz de ponderação das entradas.

$$\min_{\Delta u(k), \Delta u(k+1), \dots, \Delta u(k+m-1)} \sum_{l=k+1}^{k+np} \{ [\hat{y}(l) - y^{sp}(l)]^T Q [\hat{y}(l) - y^{sp}(l)] + \Delta u(l-1)^T R \Delta u(l-1) \} \tag{2}$$

$$\Delta u(k+m) = \Delta u(k+m+1) = \dots = \Delta u(k+np-1) = 0 \tag{3}$$

As etapas envolvidas nesse controlador incluem a linearização e discretização do modelo, além da utilização desse modelo na predição das saídas do processo para o cálculo das entradas futuras através de um problema de otimização quadrática. Esse controlador não considera restrições nas saídas, apenas os erros em relação aos set-points, então para garantir a exploração de toda a região de operação, é necessário alterar esses valores.

2.2. Rede substituindo o modelo – NN System Identification

Inicialmente, propomos representar o modelo definido em (1) por uma rede neural. Para modelar uma rede que substitua o processo, são necessárias etapas sequenciais para a geração dos dados, treinamento da rede e simulação final. A primeira dessas etapas é a geração de dados em malha aberta para treinamento da rede, através de uma sequência aleatória de variações das entradas em uma faixa predefinida. O tempo de duração de cada uma dessas etapas é ajustado para que seja possível alcançar o estado estacionário por pelo menos 30 instantes para as duas saídas, mas não tão longo que represente um estado estacionário definitivo, o que poderia prejudicar o entendimento da dinâmica.

Em seguida são definidos os vetores de treinamento da rede, que são janelas com as últimas entradas no sistema e os últimos valores das saídas do sistema. Essa combinação de dados deve ser suficiente para treinar uma rede que consiga capturar a dinâmica do sistema e calcular o estado do sistema no próximo instante de tempo.

Após a criação do conjunto de dados, a rede, do tipo FFNN (*feedforward neural network*) foi treinada com funções de ativação lineares, como a *purelin* através de um problema de otimização com o objetivo

de minimizar a métrica de performance do ajuste, visto que performances próximas de zero apontam uma identificação perfeita do sistema.

Por fim, esse novo modelo do processo é posto em malha fechada com o controlador já definido, com o intuito de simular o processo em malha fechada. Nesse novo sistema, a rede neural é utilizada para prever o estado do sistema nos próximos instantes de tempo, permitindo assim ao controlador, com base nesse horizonte de estados calculados pela rede, definir uma variação ótima nas entradas do sistema para levá-lo a um ponto de operação desejado e que atenda a todas as restrições.

2.3. Rede Substituindo o controlador – NN Controller

de Substituindo o controlador – NN Controller Em uma segunda etapa, propomos usar uma rede neural para substituir o controlador MPC, ou seja, a rede definirá qual o valor da manipulação das entradas será aplicado no sistema. Para se conseguir uma rede neural que simule as ações de controle definidas pelo controlador e atenda a todas as restrições do processo associadas às entradas e saídas do processo, é necessário treinar a rede em uma amplitude de cenários que cubram todas as possíveis condições operacionais. Nesse caso, o set-point é adotado e são definidas alterações percentuais ao redor desse valor para serem executadas em determinados períodos, obrigando o controlador original a sempre agir tentando atingir o set-point.

Os dados obtidos nessa sequência de simulações são armazenados em vetores que contêm o erro da saída do processo em relação ao set-point e a última ação de controle aplicada pelo controlador no processo como valores de input para a rede. O valor da variação da ação de controle calculada pelo controlador convencional é usado como saída para a rede. Esses vetores são usados para ajustar uma FFNN com funções de ativação não-lineares e que pretende substituir o controlador.

Para utilizar essa rede é necessário replicar a parte da interface do sistema com o controlador original, porém sendo possível remover toda a parte de modelagem do sistema e solução do problema de controle, bem como a definição de restrições, montagem de matrizes auxiliares, definição do hessiano e dos termos constantes no problema de otimização, além de outros elementos.

Com essas etapas realizadas, é necessário gerar um vetor para alimentar a rede com as mesmas informações utilizadas na modelagem da rede para gerar suas saídas que são as ações de controle a serem aplicadas no sistema. Com isso, espera-se que o sistema seja capaz de alcançar os set-points e satisfazer às restrições com mais adaptabilidade e com uma resposta mais veloz.

3. Resultados

3.1. Rede substituindo o modelo

A utilização de uma rede neural para substituir o modelo definido em (1) leva a um controlador tipo NMPC. Com isso, ou nós linearizamos a rede neural e resolvemos um problema de QP, ou resolvemos o problema de controle via uma NLP. A linearização da rede não foi tentada neste trabalho e optamos por resolver o NMPC diretamente via uma NLP. A solução desse problema via NLP com a rotina fmincon do Matlab se mostrou instável. Assim, optamos pela solução do NMPC usando um método baseado no método do gradiente descendente, que tem como função objetivo a equação (4) e obedece as restrições de (5), onde y_p representa o set-point, y representa o vetor de predições das saídas, Q e R são matrizes de ponderação e du representa a variação das entradas, du_{min} , du_{min} , u_{min} e u_{max} são as restrições das variações das entradas entre cada instante e os limites para as variáveis controladas, respectivamente.

Além disso, o modelo da rede é disposto na equação (6), onde k representa o instante atual, x o estado do sistema, u as entradas do sistema, na e nb representam a janela temporal considerada para cada termo e f representa a rede neural.

$$\min_{du} (y^{sp} - y)^T Q (y^{sp} - y) + du^T R du \quad (4)$$

$$\Delta u_{min} < \Delta u < \Delta u_{max} \mid U_{min} < U < U_{max} \quad (5)$$

$$x(k) = f(x(k-1), x(k-2), \dots, x(k-na), u(k-1), u(k-2), \dots, u|(k-nb)) \quad (6)$$

O treinamento da rede neural que representa o modelo dinâmico do reator foi feito com o vetor de dados de entrada para a rede contendo os valores das entradas saídas passadas do reator, onde $na = 10$ e $nb = 7$. A rede tem como saída o valor da saída do reator no instante atual, e uma arquitetura com duas camadas escondidas, a primeira com 50 nós e a segunda com 10 nós, ambas com funções de ativação lineares. A definição desses parâmetros foi feita de maneira empírica, com o intuito de balancear o tempo de treinamento da rede, que cresce consideravelmente com a quantidade de nós e o tamanho dos vetores de treinamento, e a performance resultante, que caso muito pequena, pode representar um fenômeno de *overfitting*, não ideal para o nosso trabalho.

O treinamento da rede foi feito com base em uma simulação de 100000 instantes de tempo, no qual as entradas do processo variavam a cada 100 instantes. A Figura 1 apresenta um trecho dos primeiros mil dados gerados para o treinamento da rede, onde são representadas as saídas e entradas do sistema. A performance da rede foi avaliada por meio da métrica de MSE (*mean squared error*) e apresentou um valor de $2,28 \times 10^{-8}$, indicando um excelente ajuste.

A simulação da malha fechada com o controlador NMPC baseado no modelo do reator representado pela rede neural obtida acima, tem como resultado a Figura 2. Nesse caso, os set points das saídas sofreram uma variação em degrau e foi imposta uma variação bastante suave das variáveis de entrada do reator. Um resultado importante dessa simulação é a observação que as duas variáveis controladas tendem para os set-points, sem a presença de off-set, apesar de um *overshoot* em y_2 .

É importante notar que apesar de o sistema se estabilizar no *set-point*, a resposta dos dois controladores é consideravelmente diferente, com o controlador original gerando picos nas duas entradas, enquanto o controlador baseado no sistema da rede apresenta respostas mais suaves, que se estabilizam inclusive em outros patamares, essa diferença na resposta é a razão para o *overshoot* em y_2 .

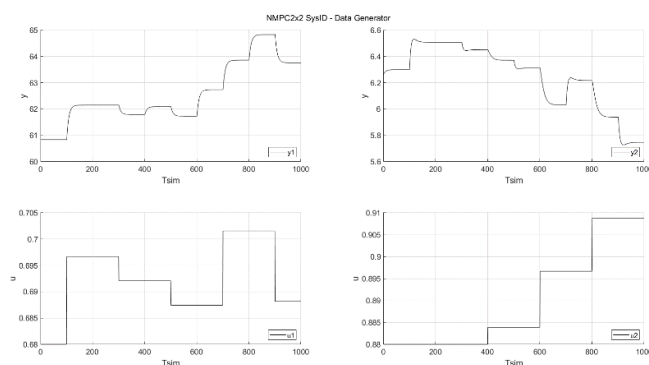


Figura 1: Geração de dados para treinamento da rede – NN System Identification

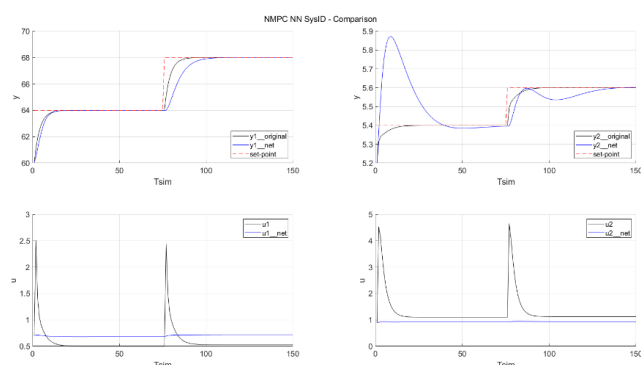


Figura 2: Simulação em malha fechada com modelo de rede neural

3.2. Rede substituindo o controlador

Para a geração dos dados de treinamento da rede que deveria substituir o controlador NMPC convencional foi definido um intervalo de 5000 instantes, onde o valor do set-point foi alterado aleatoriamente

a cada 50 instantes em torno de um set-point pré-definido, a rede tinha uma arquitetura com duas camadas ocultas, a primeira com 100 nós e a segunda com 20 nós, ambas com funções de ativação não-lineares.

O Modelo dessa rede é apresentado em (7), onde f representa a rede, $u(k)$ representa a entrada do sistema no instante atual, $u(k-1)$ representa a entrada no instante anterior e $e(k-1)$ representa o erro entre o estado real e o set-point no instante anterior.

$$u(k) = f(e(k-1), u(k-1)) \quad (7)$$

Os primeiros 1000 dados gerados são apresentados na Figura 3, que representam a simulação em malha fechada. A performance dessa rede foi de 1.7×10^{-3} , indicando um ajuste aceitável. A Figura 4 apresenta a simulação da malha fechada com o NN MPC, onde é possível observar que o controlador tem um comportamento bastante adequado e temos uma rápida estabilização do sistema e ausência de *off-set*, apesar da presença de um *overshoot*, visualizado principalmente em y_2 , decorrente de uma variação muito grande em u_2 no sentido oposto ao do controlador original.

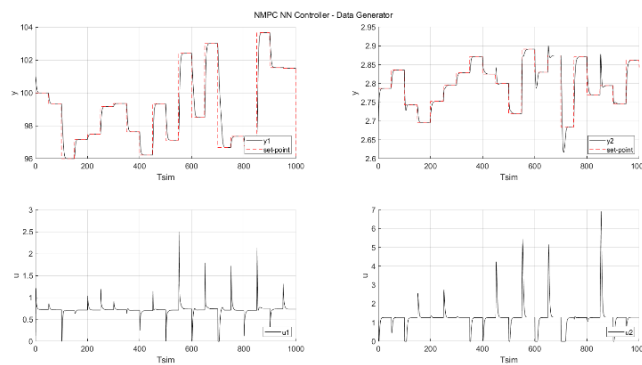


Figura 3: Geração dos dados para treinamento da rede – NN Controller

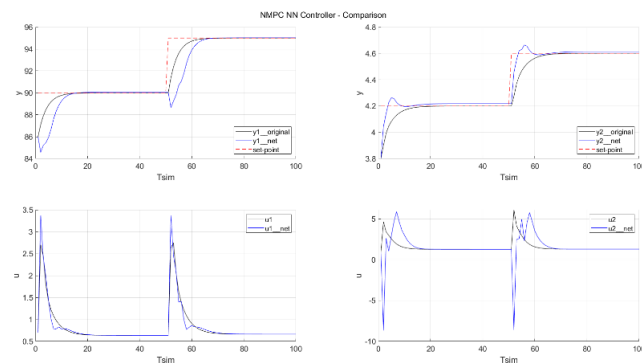


Figura 4: Simulação com NN Controller

4. Conclusão

Os resultados deste trabalho, ainda preliminar, indicam a possibilidade da integração da inteligência artificial com o controle de processos em duas frentes importantes, apresentando respostas em malha fechada sem *off-set*, com rápida convergência e capacidade de adaptação ao longo do tempo.

Referências

Cavagnari, L.; Magni, L.; Scattolini, R. Neural Network Implementation of Nonlinear Receding- Horizon Control. Neural Computing & Applications, vol. 8, p. 86-92, 1999. Springer-Verlag London Limited.

Limon, D. et al. On the Stability of Constrained MPC Without Terminal Constraint. IEEE Transactions on Automatic Control, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/TAC.2006.875014>.

Kumar, P.; Rawlings, J. B.; Wright, S. J. Industrial, large-scale model predictive control with structured neural networks. Computers and Chemical Engineering, v. 150, p. 107291, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107291>.

WANG, Yaxin; XU, Baochang. A Hybrid Strategy Enhanced Sub-Sampled Recursive Second Order Algorithm for Chemical Process Intelligent Identification. International Journal of Computational Intelligence Systems, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S44196-023-00296-5>.

Friction factor in heat exchangers with fouling: performance comparison of different equations

Authors: Murilo Della Valentina Favaro^{1*}; Joao Pedro Vidotti de Cesaro²; Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani^{1,2}; Fernando Daniel Mele³; Caliane Bastos Borba Costa^{1,2}

¹ *Chemical Engineering Department, State University of Maringá*

² *Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá*

³ *Department of Process Engineering and Industrial Management, Universidad Nacional de Tucumán*

Corresponding Author: *mdvf@proton.me

Abstract

The friction factor of fluids must be calculated so that pressure drops can be estimated. However, in systems with fouling, in which a pseudo-stationary assumption is made, these values are calculated for each period, drastically increasing the number of times these calculations are made. Therefore, explicit equations are preferred over the time-demanding, non-linear, and implicit Colebrook equation. However, the accuracy of explicit equations should be kept in mind when making this replacement. This paper aimed to reduce computation times, whilst maintaining overall accuracy, by testing different explicit equations for the studied system. The Serghides equation displayed the smallest deviations when compared to Colebrook values – smaller than 10^{-10} , while also reducing friction factor computation times from 1-14 to close to zero milliseconds per time the heat exchanger was simulated. This shows that the proposed replacement is not only feasible but recommendable, as it highly improves computation times while keeping excellent accuracy.

Keywords

Friction Factor, Colebrook, Serghides, Iterative Method, Discrete Method.

1. Introduction

For a Newtonian fluid in a smooth pipe, dimensional analysis relates the frictional pressure drop per unit length to the pipe diameter (D), density (ρ), viscosity (μ), and average velocity (V) through two dimensionless groups, the Fanning friction factor (f) and the Reynolds number (Re). For smooth pipes, the friction factor is a function of only the Reynolds number. In rough pipes, the relative roughness (ϵ/D) also affects the friction factor (Green and Southard, 2018).

$$f \equiv \frac{D\Delta P}{2\rho V^2 L} \quad (1)$$

$$Re \equiv \frac{\rho V D}{\mu} \quad (2)$$

Fouling refers to any change in the solid boundary separating two heat-transfer fluids, whether by dirt accumulation or other means, which results in a decrease in the rate of heat transfer occurring across that boundary. Particles held in suspension in the flow stream will deposit out on the heat-transfer surface in areas of sufficiently lower velocity (Green & Southard, 2018).

The major drawback of the Colebrook equation is that the friction factor is calculated implicitly. Therefore, iterations are required to obtain its solution. For simulations of long pipes, network of pipes, and, in this case, heat exchangers with fouling, the Colebrook equation must be solved several times. Therefore, solving the Colebrook equation will be time-consuming (Offor and Alabi, 2016).

This paper aims to replace the Colebrook equation with an explicit one with good precision. This is done by testing various equations with discrete approaches, instead of iterative ones, on a system simulating one heat exchanger several times.

2. Methodology

For the comparison of the friction factors the following equations were taken from Offor and Alabi (2016), where f represents the friction factor, ϵ/D the relative roughness, and Re the Reynolds number.

Colebrook (CB):

$$\frac{1}{\sqrt{f_{CB}}} = -2 \log \left(\frac{\epsilon}{D} \cdot \frac{1}{3.7} - \frac{12.51}{\sqrt{f} \cdot \text{Re}} \right) \quad (3)$$

Serghides (SG):

$$\begin{aligned} S_1 &= -2 \log \left(\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} + \frac{12}{\text{Re}} \right); S_2 = -2 \log \left(\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} + \frac{2.51 \cdot S_1}{\text{Re}} \right) \\ S_3 &= -2 \log \left(\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} + \frac{2.51 \cdot S_2}{\text{Re}} \right); \frac{1}{\sqrt{f_{SG}}} = S_1 - \frac{(S_2 - S_1)^2}{S_3 - 2S_2 + S_1} \end{aligned} \quad (4)$$

Romeo, Royo and Monzon (RRM):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{f}} &= -2 \log \left\{ \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7065} - \frac{5.0272}{\text{Re}} \log R_2 \right\} \\ R_1 &= \left(\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{7.7918} \right)^{0.9924} + \left(\frac{5.3326}{208.815 + \text{Re}} \right)^{0.9345} \\ R_2 &= \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.827} - \frac{4.567}{\text{Re}} \log(R_1) \end{aligned} \quad (5)$$

Buzzeli (BZ):

$$\begin{aligned} A &= \frac{-(0.774 \ln(\text{Re}) - 1.41)}{1 + 1.32 \sqrt{\frac{\epsilon}{D}}}; B = \frac{\epsilon \text{Re}}{D 3.7} + 2.51A \\ \frac{1}{\sqrt{f_{BZ}}} &= A - \left[\frac{A + 2 \log \left(\frac{B}{\text{Re}} \right)}{1 + \frac{2.18}{B}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Zigrang and Sylvester (ZS):

$$\frac{1}{\sqrt{f_{ZS}}} = -2 \log \left\{ \frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} - \frac{5.02}{\text{Re}} \log \left[\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} - \frac{5.02}{\text{Re}} \log \left(\frac{\epsilon}{D} \frac{1}{3.7} + \frac{13}{\text{Re}} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

Python was used to simulate the pseudo-stationary system, using *Scipy's integrate.solve_ivp* solver for the ODEs, which has its base on the Runge-Kutta 5/4th order method, with the steps using the fifth-order accurate formula, and the error by the accuracy of the fourth order, and *Numpy* for the matrix multiplication and broadcasting.

A modified method was used to estimate fouling resistance (Ebert-Panchal), aging resistance with a first-order kinetic model proposed by Ishiyama *et al.* (2011), and shell side fouling with a constant rate deposition proposed by Loyola-Fuentes *et al.* (2019). The formulae used for tube-side fouling and aging are Equations 8 and 9, respectively.

$$\frac{dR_{f,g}}{dt} = \alpha \text{Pr}^{-0.33} \text{Re}^{-0.66} e^{\frac{-E_f}{RT_f}} - \gamma \tau_w \quad (8)$$

$$\frac{dR_{f,c}}{dt} = \frac{A_a}{\lambda_c} e^{\frac{-E_a}{RT_{gc}}} \delta_g \quad (9)$$

The positive term on the right-hand side of Equation 8 serves as the deposition rate of fouled particles while the negative one represents fouling suppression. Table 1 shows the variables and parameters of the fouling models used.

Table 1: Variables and parameters of the fouling models

Symbol	Parameter
A_a	Aging pre-exponential factor
E_a	Aging activation energy
E_f	Activation energy
Pr	Prandtl number
R	Universal gas constant
Re	Reynolds number
$R_{f,c}$	Coke resistance
$R_{f,g}$	Thermal resistance of the gel
T_f	Film temperature
T_{gc}	Gel-coke interface temperature
α	Deposition coefficient
γ	Suppression coefficient
δ_g	Gel width
λ_c	Coke thermal conductivity

Due to the system's complexity, a pseudo-stationary state assumption was made, which is reasonable as the heat transfer rates are much faster than the fouling rate. Thus, the simulation time was divided into ten-day periods ranging from 0 to 36, simulating one year, meaning that the calculations must be performed a total of 37 times.

The system was simulated using *Numpy* arrays in the shape $\text{num}_{\text{periods}} \times \text{num}_{\text{hex}} \times \text{pop}$, which represent the number of periods (37), the number of heat exchangers (1), and the number of particles (variable). These particles were set up for later usage in a populational optimization method, as it requires the existence of this third matrix dimension.

3. Case Study

For the heat exchangers (HEX), crude oil and vacuum residue were used as fluids for the tube and shell sides, respectively. The data used for the HEX was mainly taken from Santamaria and Macchietto (2019) as shown in Table 1. Moreover, the fluid and flow properties were also fetched from Santamaria and Macchietto (2019), the aging constants from Diaz-Bejarano *et al.* (2019) and the pre-exponential aging factor and activation energy utilized were 129.6 day^{-1} and 50 kJ mol^{-1} , respectively.

Table 2: HEX and model parameters.

Parameter	Value	Unit	Reference
Tube length	5.7	m	Santamaria and Macchietto (2019)
Tube passes	4	—	Santamaria and Macchietto (2019)
Number of tubes	880	—	Santamaria and Macchietto (2019)
Tube inner diameter	19.05	mm	Santamaria and Macchietto (2019)
Tube outer diameter	25.4	mm	Coletti and Macchietto (2011)
Shell passes	1	—	Santamaria and Macchietto (2019)
Shell diameter	1.4	m	Santamaria and Macchietto (2019)
Shell side fouling	5.5×10^{-4}	$\text{m}^2\text{K/kWh}$	Loyola-Fuentes <i>et al.</i> (2019)
Thermal conductivity	38	W/m/K	Santamaria and Macchietto (2019)

4. Results and Discussion

Figure 1 shows the time evolution of the friction factor value calculated by Equations 3-7 (a) as well as a comparison of these values with the Colebrook values (b).

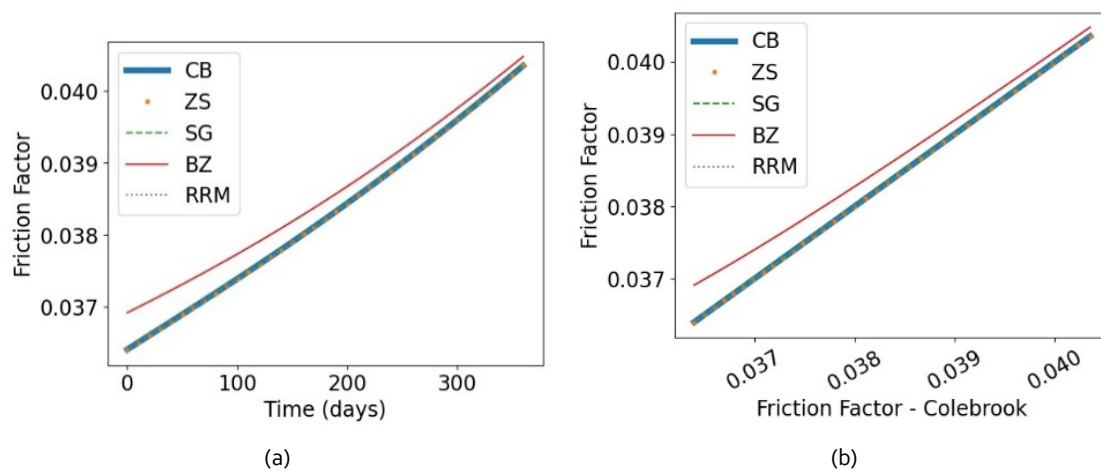


Figure 1: Friction factor over time (a) and comparison of these values with the Colebrook values (b) using different equations

Figure 1 (a) and (b) show that the Buzzelli method has a discrepancy with the other. For a better understanding of the data, absolute and relative deviations were calculated and added producing the total sum over the whole period for each method. The values are given in Table 3.

Table 3: Value of deviation of the friction factor calculated by different equations from the Colebrook one

Deviation type	CB	ZS	SG	BZ	RRM
Absolute	0	8.72×10^{-8}	3.13×10^{-11}	0.01	5.32×10^{-4}
Relative	0	2.27×10^{-6}	8.44×10^{-10}	0.27	1.39×10^{-2}

Analyzing the deviations given in Table 3, it is noticeable that RRM and BZ equations are more imprecise in comparison to SG and ZS, as the last two have their relative deviations under 10^{-6} . SG and ZS deviations are displayed in Figure 2.

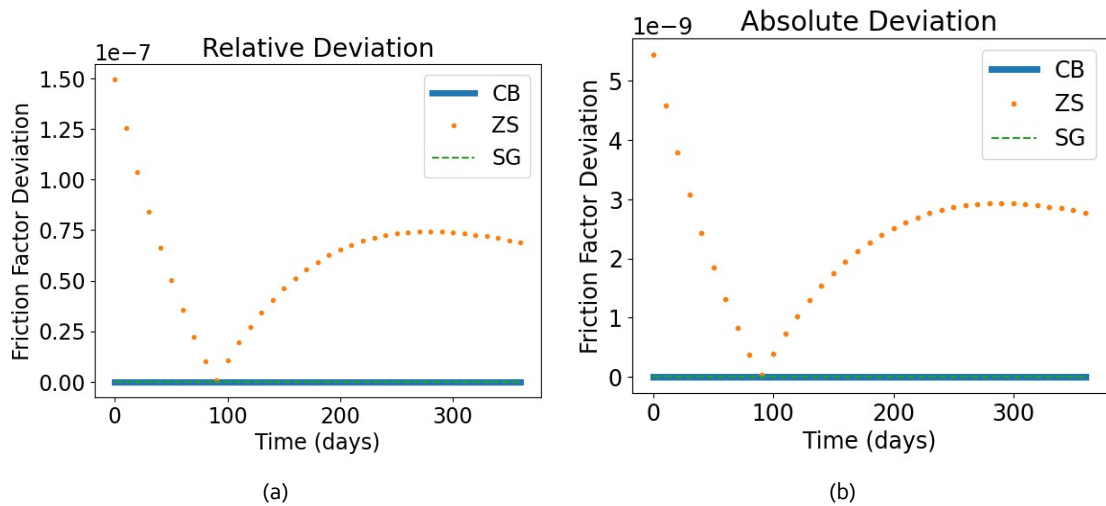


Figure 2: Relative (a) and absolute (b) deviations of the friction factor calculated by ZS and SG equations.

Taking Table 3 and Figure 2 into account, it is evident Serghides is better fitted to substitute the Colebrook equation. After this analysis, a computation time comparison (between Colebrook and Serghides) was carried out by altering the number of heat exchangers that were simulated at once. The code was made keeping all the particles in a single vector aiming to later use of a populational method, as explained in Section 2. Figure 3 shows the simulation times with Colebrook (a) and Serghides (b) equations for calculating the friction factor.

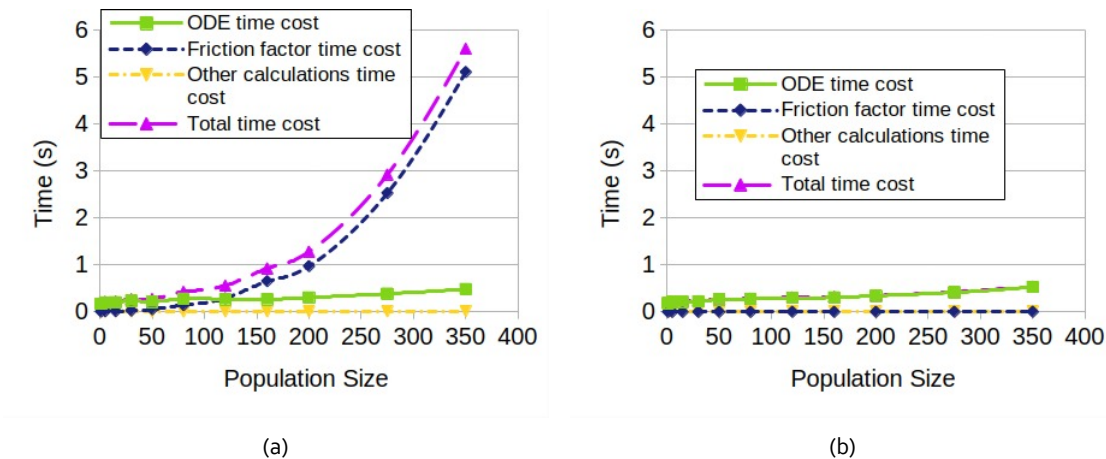


Figure 3: Time as a function of population size with Colebrook (a) and Serghides (b) equations

It is noticeable that in Figure 3 (a), as the population size increases, the friction factor time cost increases exponentially, slowing down the code. On the other hand, Figure 3 (b) shows that the explicit equation's friction factor time costs remain small for population sizes as high as 750. Figure 4 displays the time spent to simulate one particle as the population increases.

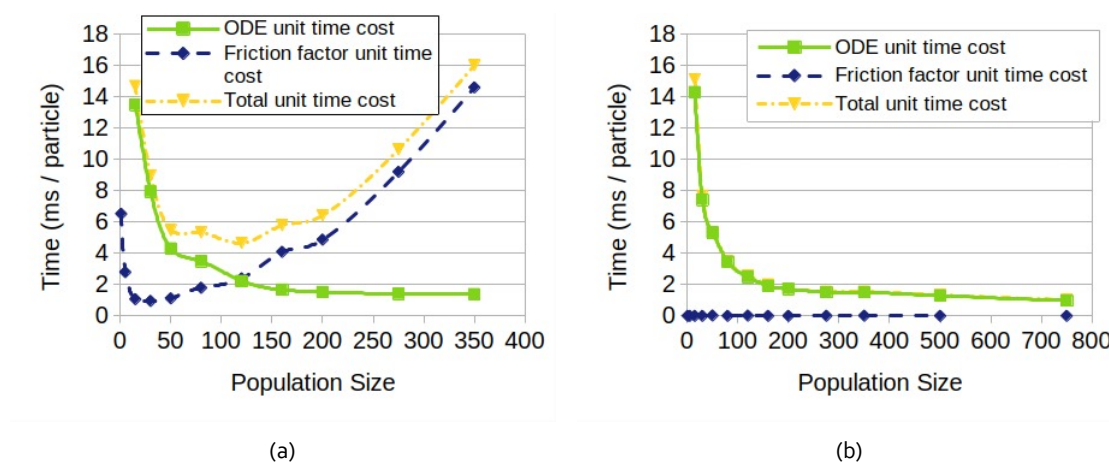


Figure 4: Time per particle as a function of population size for Colebrook (a) and Serghides (b) equations

Figure 4 displays a similar behavior to Figure 3, with the exponential increase of simulation times with the population size. This demonstrates that the implicit method begins to lose efficiency for population sizes as low as 50 and that the ODE estimation times decrease for populations as big as 750, which will allow the use of larger population sizes in the future. To better display the time spent with each calculation, Figure 5 exhibits the percentage of total time each of them takes.

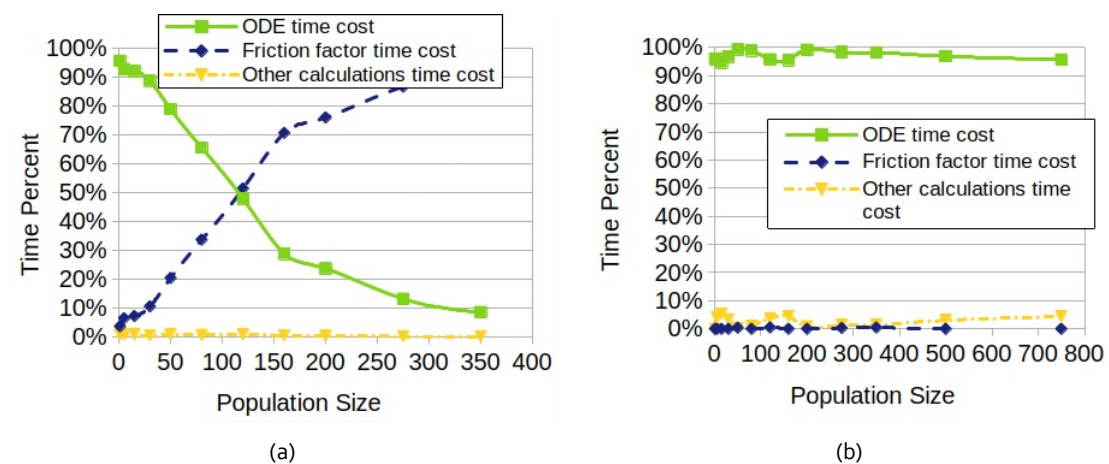


Figure 5: Percentage of time taken by each calculation type as a function of population size with Colebrook (a) and Serghides (b) equations

Analogous to Figure 4, Figure 5 shows that the time Colebrook uses to calculate is much greater than the approximation, as in Figure 5 (b) it is observable that, no matter the size of the population size, more than 90% of the time required to complete the simulation can be attributed to the ODE time cost in comparison to Figure 5 (a), in which for population size of 250 the friction factor calculation is taking roughly 80% of the total time.

5. Conclusion

This paper focused on the replacement of the implicit Colebrook equation with an explicit one. This was done to significantly reduce the simulation time while keeping the accuracy of the simulation of a HEX with fouling. After the analysis, it is noticeable that the Serghides equation for calculating the friction factor was very accurate in comparison to Colebrook while being less computationally demanding. The friction factor time cost was reduced from 14 ms per particle for 350 particles to almost zero while presenting absolute errors smaller than 10^{-10} . This highlights the importance of choosing an equation that best suits the studied HEX model, all the while keeping accuracy and computation time in mind.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the National Council for Scientific and Technological Development – CNPq (Brazil), processes 307958/2021-3, 309026/2022-9, and 406544/2023-9, as well as the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel – CAPES (Brazil), process 88887.714299/2022-00 and Finance Code 001.

References

- D. W. Green, M. Z. Southard. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition, New York, N.Y.: McGraw-Hill Education, 2018.
- U. H. Offor, S. B. Alabi. An Accurate and Computationally Efficient Explicit Friction Factor Model. *Advances in Chemical Engineering and Science*, v. 06, n. 03, p. 237–245, 2016.
- E. M. Ishiyama, W. R. Paterson, D. I. Wilson. Exploration of alternative models for the aging of fouling deposits. *Environmental and Energy Engineering*, 57(11), 3199-3209, 2011.
- J. Loyola-Fuentes, M. Jobson, R. Smith. Estimation of fouling model parameters for shell side and tube side of crude oil heat exchangers using data reconciliation and parameter estimation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 10418-10436, 2019.
- F. M. Santamaria, S. Macchietto. Integration of Optimal Cleaning Scheduling and Control of Heat Exchanger Networks Undergoing Fouling: Model and Formulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 12842-12860, 2019.
- E. Diaz-Bejarano, F. Coletti, S. Macchietto. Modeling and Prediction of Shell-Side Fouling in Shell-and-Tube Heat Exchangers. *Heat Transfer Engineering*, 40(11), 845-861, 2019.
- F. Coletti, S. Macchietto. Refinery Pre-Heat Train Network Simulation Undergoing Fouling: Assessment of Energy Efficiency and Carbon Emissions. *Heat Transfer Engineering*, 32(3-4), 228-236, 2011.

Optimal trade-off between filling time and entropy production in hydrogen refueling stations

Authors: Bruno Santoro^{1*}; David Rincon²; Diego Mendoza³

¹ *Op2B – Optimization to Business, São Paulo, Brazil*

² *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California*

³ *Department of Chemical Engineering, Universidad de Antioquia*

Corresponding Author: *bruno.santoro@op2b.com.br

Abstract

A multi-objective optimization is performed to obtain fueling conditions in hydrogen stations leading to improved filling times and thermodynamic efficiency (entropy production) of the de facto standard of operation, defined by the protocol SAE J2601. After finding the Pareto frontier between filling time and generated entropy, the results show that J2601 is suboptimal in terms of these process variables. Specifically, reductions of filling time from 47 to 77% are possible in the analyzed range of ambient temperatures (from 10 to 40 °C), with higher saving potential the hotter the weather conditions. Maximum entropy generation savings with respect to J2601 (7% for 10 °C, 1% for 40 °C) demand a longer filling time that increases with ambient temperature (264% for 10 °C, 350% for 40 °C).

Keywords

Dynamic optimization, energy efficiency, time minimization, vehicle fueling, fueling evaluation.

1. Background

Transportation using hydrogen fuel cells has brought new research opportunities for sustainable energy sources for personal and mass transit systems. For example, Cal State LA Hydrogen Research and Fueling Facility has pioneered hydrogen on-site production for vehicles using electrolysis since 2014 (Genovese et al., 2021). Similarly, the University of São Paulo projects for 2024 a fueling station for renewable hydrogen from ethanol for buses and vehicles (Fuels and Lubes, 2023). To be economically competitive with traditional systems, fueling facilities for hydrogen transportation must be optimized from the energy expenditure point of view and user experience (i.e., filling time).

Hydrogen refueling stations (HRSs) technology has promised similar filling time as the combustion engine vehicles. To attain such goal, Protocol SAE J2601 has been embedded in the HRSs system. In general lines, it specifies a pressure ramp to be provided to the system, whose slope is a function of the initial state of the vehicle tank state of charge and the atmospheric temperature (Reddi et al., 2017). Besides, Protocol SAE J2601 design is based only on the first law of thermodynamics.

In order to avoid the static approach of Protocol SAE J2601 and improve filling time, first-law approaches have been proposed for HRSs using optimal control (Olmos and Manousiouthakis, 2013, Olmos and Manousiouthakis, 2014). Still, entropy generation for HRSs has been only explored recently in which minimal entropy production paths were identified by outperforming Protocol SAE J2601 from 20 to 27 % in energy savings for a fixed filling time of 400 seconds for both approaches (Mendoza et al., 2024). Due to space constraint, more details about J2601 and the other first-law contributions in the literature of HRSs are found elsewhere (Mendoza et al., 2024).

In this contribution, filling time of HRSs is optimized by using an entropy balance together with a validated first-principles model. Specifically, considering entropy as an optimization criterion is the main innovation of this work, since the literature usually does not optimize the dynamic operation or consider only the energetic dimension (Olmos and Manousiouthakis, 2013). The proposed approach is compared with the Protocol SAE J2601 under different scenarios of ambient temperatures. A multi-objective optimization is performed to obtain fueling conditions leading to optimal filling times with maximal thermodynamic efficiency quantified by the entropy production. As a result, a utopia- tracking approach representation is presented in terms of a Pareto frontier.

2. Methodology

2.1. Station layout

A simplified version of an HRS is shown in Figure 1. The refueling process starts when hydrogen is dispensed from the high-pressure supply tanks (stream 6), with the hydrogen flow regulated by the flow control valve. Subsequently, hydrogen exiting the control valve (stream 5) is thermally conditioned by a cooler that supplies the required cooling load through a refrigeration system. Once the hydrogen flow rate and temperature are adequate, hydrogen enters the vehicle tank through the inlet valve.

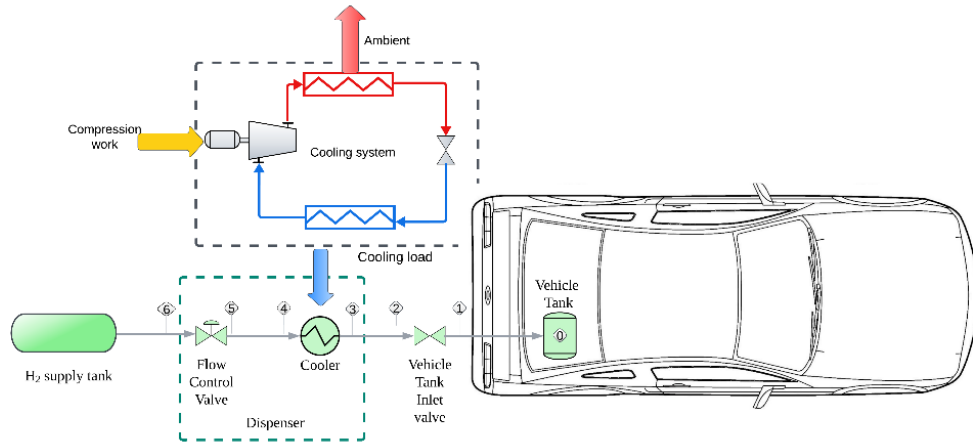


Figure 1: Refueling station layout

2.2. Model equations

Olmos and Manousiouthakis (2013) presented a mathematical model for an HRS similar to the one presented in Figure 1, using mass and energy balances for each component in the system (i.e., tank, cooler, etc.). Later, such model was expanded by Mendoza et al. (2024) by including a high accuracy thermodynamic model and valve pressure drop equations. An overview of the model, with constitutive equations for heat transfer and valve design, is given in Table 1. It is assumed that the dynamics of the cooler and valves is faster than the tank, thus the valves and cooler dynamics are represented by a set of algebraic equations while the tank is modeled by differential equations.

In the current proposal, mass and energy balances for the hydrogen in the tank are given by Equations 1 and 2, respectively. The left-hand side of Equation 1 represents the accumulation rate of hydrogen inside the tank due to the instantaneous hydrogen mass flow rate that enters the tank, $\dot{m}(t)$. Similarly, the left-hand side of Equation 2 denotes the internal energy accumulation rate due to the energy transport of the hydrogen entering the tank as well as the heat transfer between the hydrogen and the tank wall, $\dot{Q}_{wo}(t)$.

The tank-wall dynamics is described by an energy balance, Equation 3, where the rate of change of the wall temperature is a consequence of the heat interactions with the hydrogen in the tank, $\dot{Q}_{wo}(t)$, and with the environment, $\dot{Q}_{w\infty}(t)$. These heat flow rates are calculated using Newton's cooling law, Equations 4 and 5, respectively.

The cooling system is described by the energy balance in the cooler, Equation 6, and the coefficient of performance (COP) of the refrigeration unit, Equation 7. The inlet valve, iv , is represented by an energy balance, Equation 8, and its design consideration, Equation 9. Similarly, the flow control valve (fv) equation is modeled through an energy balance and design equation, given by Equations 10 and 11, respectively. The main difference between the valves is that the inlet valve is completely open during the filling process, while the flow control valve may change its opening fraction, $x_{fv}(t)$.

Table 1: Main model equations for the hydrogen refueling station.

Vehicle tank	
$V_o \frac{d\rho_o(t)}{dt} = \dot{m}(t)$	(1)
$V_o \rho_o(t) \frac{du_o(t)}{dt} = \dot{m}(t) \left[u_1(t) - u_o(t) + \frac{p_1(t)}{\rho_1(t)} \right] + \dot{Q}_{wo}(t)$	(2)
Tank wall	
$\rho_w V_w C p_w \frac{dT_w(t)}{dt} = \dot{Q}_{wo}(t) - \dot{Q}_{w\infty}(t)$	(3)
$\dot{Q}_{wo}(t) = h_{wo} A_{wo} [T_o(t) - T_w(t)]$	(4)
$\dot{Q}_{w\infty}(t) = h_{w\infty} A_{w\infty} [T_w(t) - T_\infty(t)]$	(5)
Cooling system	
$h_4(t) + q_c(t) = h_3(t)$	(6)
$COP(t) = \frac{w_c(t)}{q_c(t)}$	(7)
Inlet valve	
$u_6(t) + \frac{p_6(t)}{\rho_6(t)} = u_5(t) + \frac{p_5(t)}{\rho_5(t)}$	(8)
$\frac{\dot{m}(t)}{\rho_N} = \frac{514}{3.6 \times 10^5} k_{v,iv} \sqrt{\frac{p_1(t)(p_2(t) - p_1(t))}{\rho_N T_2(t)}}$	(9)
Flow valve	
$u_6(t) + \frac{p_6(t)}{\rho_6(t)} = u_5(t) + \frac{p_5(t)}{\rho_5(t)}$	(10)
$\frac{\dot{m}(t)}{\rho_N} = \frac{514}{3.6 \times 10^5} k_{v,fv} \sqrt{\frac{p_5(t)(p_6(t) - p_5(t))}{\rho_N T_5(t)}}$	(11)

2.3. Optimization problem

Before introducing an optimization problem for filling time minimization, it is necessary to manipulate the differential equations of the model to allow the simulation horizon to be taken as a variable. This can be done through a scaling factor τ , which is a decision variable of the problem, while t in the model is kept as nondimensional time, taking values between 0 and 1. With this consideration, Equation (1) is rewritten as:

$$V_o \frac{1}{\tau} \frac{d\rho_o(t)}{dt} = \dot{m}(t) \quad (12)$$

After this change of variables in all equations, the optimization problem is:

$$\min \tau \quad (13)$$

Subject to

Model equations (1)-(12). For more details, check Mendoza et al. (2024)

$$0 \leq \dot{m}(t) \leq \dot{m}_{max} \quad (14)$$

$$q_{c,max} \leq q_c(t) \leq 0 \quad (15)$$

$$SOC(t = 1) \geq SOC_{des} \quad (16)$$

$$S_{gen}(t = 1) \leq S_{gen}^{max} \quad (17)$$

Equations 14 and 15 are bounds on the manipulated variables, accounting for physical limitations of flow rate ($\dot{m}$) and cooling load (q_c). The constraint imposed by Equation 16 forces the state of charge (equivalent to the total amount of hydrogen in the tank) at the end of simulation horizon to achieve the desired value, SOC_{des} . Finally, Equation 17 is an upper bound on the total generated entropy, which is used in an ϵ -constraint method to calculate the Pareto frontier of optimal solutions with minimal time and entropy. It is important to notice that SOC_{des} and S_{gen}^{max} are not decision variables, but parameters to enforce a desired filling profile with a minimum amount of fuel and a maximum generated entropy.

The problem was formulated using Pyomo (Bynum et al., 2021), in particular with pyomo.dae (Nicholson et al., 2018) as a tool to convert the differential equations into an algebraic equivalent. Discretization has been made with 30 finite elements and 2 Radau collocation points per element. The resulting non-linear program was solved using CONOPT4. Typical computational time is around 20-30 seconds per simulation in a Windows 11 environment, using an Intel® Core™ i7-11800 CPU 2.30 GHz processor and 32 GB of RAM memory.

3. Results

In order to evaluate the trade-off between filling time and thermodynamic efficiency, several simulations were conducted considering different ambient temperatures: 10, 25 and 40 °C. The simulated tank is of type IV, starting at 5 MPa and the same temperature as the ambient. The filling station is considered to be H70-T40 (dispenser at 70 MPa and -40 °C) and the end goal is a state of charge of 99.1%.

A comparison of the optimization approach with the benchmark protocol SAE J2601 is shown in Figure 2. The round points correspond to specific optimizations after choosing specific values for S_{gen}^{max} , while the dashed lines joining them is a smooth approximation of the underlying Pareto frontier.

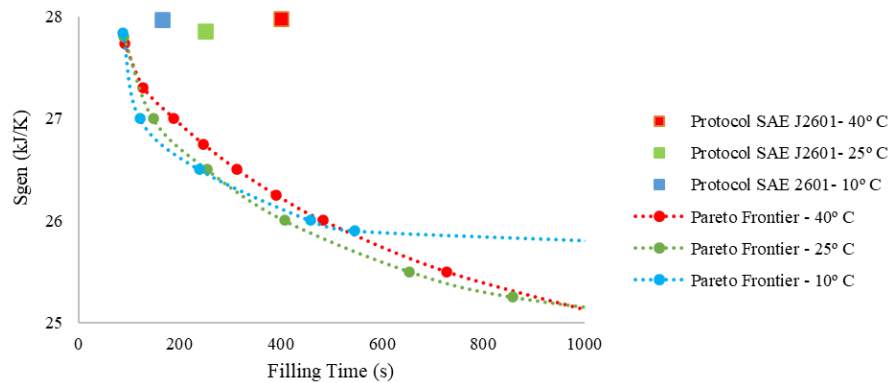


Figure 2: Pareto frontier as a function of ambient temperature

The pressure ramp specified by SAE J2601 indirectly defines the corresponding filling time given the initial and final pressures. However, Figure 2 shows that such operation (squared points) lies outside the Pareto frontier and is therefore suboptimal in terms of entropy minimization and filling time. For instance, when the ambient temperature is 40 °C, the protocol takes 400 seconds and generates 28 kJ/K, while the optimal profile achieves the same state of charge in only 91 seconds (77% lower) with an entropy production of 27.7 kJ/K (1% lower). The effect is more manifested the greater the ambient temperature, with possible time reductions of 160 seconds (64%) and 77 seconds (47%) at 25 °C and 10 °C, respectively.

Minimal entropy generation can be achieved with a system operation approaching the thermodynamic limit of reversibility, which implies a slower process and smaller flowrate. Figure 2 shows that to move from the protocol towards a condition of minimal entropy has a significant cost in terms of filling time. For instance, when the ambient temperature is 10 °C, it would be necessary to spend around 600 seconds (264% increase) to achieve an entropy reduction of only 2 kJ/K (7%). For 40 °C scenario, the minimum entropy is not shown in Figure 2 for scaling reasons, but it would take around 2000 seconds (350%) to reduce the entropy generation by 3.5 kJ/K (12%). However, small decreases in entropy generation may correspond to significant savings in operating costs, due to smaller loads at the heat exchanger. This economic analysis will be the subject of future studies.

In terms of system dynamics, Figures 3 and 4 show the filling profiles of the flowrate and generated entropy at different points of the Pareto frontier when the ambient temperature is 40 °C:

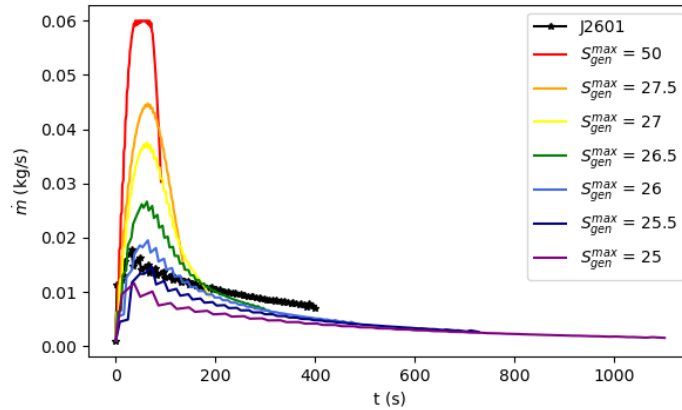


Figure 3: Evolution of the filling flowrate along the Pareto frontier

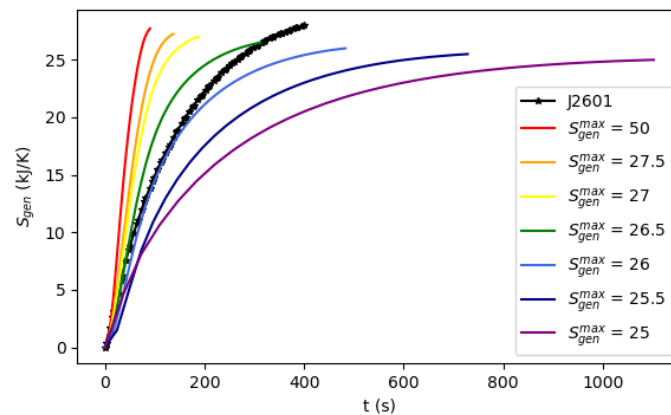


Figure 4: Evolution of the generated entropy along the Pareto frontier

The control actions in Figure 3 follow a staircase pattern because they are forced to be constant between sampling times, unlike the process variables such as generated entropy in Figure 4. Figures 3 and 4 illustrate what is the optimal filling profile at different points of the Pareto frontier. For instance, when time is minimized with a virtually unbounded entropy generation ($S_{gen}^{max} = 50$ kJ/K, red curves), the flowrate quickly achieves its maximum allowed value of $\dot{m}_{max} = 0.06$ kg/s. As the requirement of maximal entropy generation becomes more stringent, it is no longer feasible to operate at maximum flowrate, dispersing the filling operation over time. Notice that the end points of the entropy trajectories in Figure 4 are exactly the Pareto frontier for the system at 40 °C that was presented in Figure 2, showing that an excessively long filling time is necessary for the system to achieve its practical minimal point of entropy generation at 25 kJ/K.

4. Conclusions

This study has evaluated the interdependency between filling time of HRS and the associated generation

of entropy. It highlights that the *de facto* standard of operation, defined by the protocol SAE J2601, is suboptimal in terms of these process variables, because it lies outside the Pareto frontier. Reductions of filling time from 47 to 77% are possible in the analyzed range of ambient temperature (from 10 to 40 °C), with higher saving potential the hotter the weather conditions. Entropy savings seem to demand a disproportionate increase in filling time, but a more precise analysis of the system around the operating points closer to reversible conditions has to be done in terms of operating cost savings, which will be the subject of future research, as well as studying the system behavior in near-reversible conditions.

References

- M.L. Bynum, G.A. Hackebeil, W.E. Hart, C.D. Laird, B.L. Nicholson, J.D. Sirola, J.P. Watson & D.L. Woodruff: Pyomo - Optimization modeling in Python (3rd ed.) Springer Science & Business Media: 2021.
- D. F. Mendoza, D. Rincon & B.F. Santoro: Increasing energy efficiency of hydrogen refueling stations via optimal thermodynamic paths. *Int J Hydrogen Energy* (50), 1138- 1151, 2024.
- Fuels and Lubes: Shell and USP pioneer world's first ethanol-based hydrogen fuel station, <https://www.fuelsandlubes.com/shell-and-usp-pioneer-worlds-first-ethanol-based-hydrogen-fuel-station/>, 2023.
- M. Genovese, D. Blekhman, M. Dray, P. Fragiocomo: Hydrogen station in situ back-to-back fueling data for design and modeling, *J Clean Prod* (329), 129737, 2021.
- B. Nicholson, J.D. Sirola, J.P. Watson, V.M. Zavala & L.T. Biegler: pyomo.dae: a modeling and automatic discretization framework for optimization with differential and algebraic equations, *Mathematical Programming Computation* 10(2), 187e223, 2018.
- F. Olmos, V. I. Manousiouthakis: Hydrogen car fill-up process modeling and simulation. *Int J Hydrogen Energy* (38), 3401e18, 2013.
- F. Olmos F, V. I. Manousiouthakis: Gas tank fill-up in globally minimum time: theory and application to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 39(23), 12138e57, 2014.
- K. Reddi, A. Elgowainy, N. Rustagi & E. Gupta: Impact of hydrogen SAE J2601 fueling methods on fueling time of light-duty fuel cell electric vehicles. *Int J Hydrogen Energy* 42(26), 16675e85, 2017.

Analyzing the performance of state estimators coupled NMPC strategies in oil wells with ESP installations

Authors: Odilon Santana Luiz de Abreu^{*}; Leizer Schnitman; Márcio A.F. Martins

Universidade Federal da Bahia

Corresponding Author: ^{*}odilon.abreu@ufba.br

Abstract

The interest in controlling oil wells operated by Electrical Submersible Pumps (ESP) has significantly increased over the last decade. This is because ESP has proven to be a suitable choice for extracting high volumes of oil (Matos et al. 2022). However, the operational environment is very dynamic, non-linear, and noisy. Moreover, process measurements are not always available due to instrumentation failures and the difficulty of measuring some strategic process variables. These conditions intensify the challenge of designing a high-performance controller. This work proposes evaluating the control performance of a Nonlinear Model Predictive Control (NMPC) strategy coupled to nonlinear state estimation techniques. In ESP-like oil production installations there are difficult-to-measure variables, e.g. the flow rate in the production column, thus requiring the design of state estimators from noisy measurements (Santana et al. 2022). The estimation techniques explored here include the Extended Kalman Filter (EKF), the Unscented Kalman Filter (UKF), and the Moving Horizon Estimation (MHE). The state estimators coupled NMPC strategies incorporate a range control scheme to explicitly meet time-varying operational constraints of the pump (upthrust and downthrust) and control the ESP intake pressure while driving the process to its economic target (choke valve as open as possible). The algorithms were implemented in open-source software and the closed-loop performance carried out in a disturbed scenario. The simulated results indicate an acceptable performance for the ESP control. However, NMPC-EKF and NMPC-UKF strategies were computationally less expensive compared to NMPC-MHE, opening margin for their implementation on PLC-type limited processing industrial hardware with scan in milliseconds.

Keywords

Nonlinear model predictive control, State Estimation, Electrical Submersible Pump.

Acknowledgements

The authors thank CNPq (under grant 408339/2021-7), CAPES (financial code 001), and Petrobras for their financial support.

References

- Matos, Victor S., Bruno A. Santana, Thiago P. Chagas, and Márcio A.F. Martins. 2022. "Embedded Predictive Controller Based on Fuzzy Linear Parameter-Varying Model: A Hardware-in-the-Loop Application to an ESP-Lifted Oil Well System." *Digital Chemical Engineering*: 100054.
- Santana, Bruno A., Raony M. Fontes, and Márcio A.F. Martins. 2022. "An Implementable Zone NMPC Applied to an ESP-Lifted Oil Well System: Handling the Lack of Measurements with Nonlinear State Estimator Coupling." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 216: 110816.

Design of the production process of an organic coagulant for water clarification from mucilage extracted from *Opuntia Ficus Indica* cladodes

Authors: Omar Antonio Jiménez Gaspar^{1*}; Jennifer Lizeth Matos del Águila ¹; Diana Carolina Parada Quinayá ¹; Patricia Araujo Pantoja ²

¹ Bioengineering and Chemical Engineering, Universidad de Ingeniería y Tecnología

² Bioengineering and Chemical Engineering — Energy Engineering, Universidad de Ingeniería y Tecnología

Corresponding Author: *omar.jimenez@utec.edu.pe

Abstract

In industrial water treatment, clarification is a crucial stage, as it is where between 75 – 98% of the suspended solids contained in the water are removed (Flynn, 2017). In this classification process, the coagulation, flocculation, and sedimentation stages are considered as sub-processes for separation. The implementation of coagulation facilitates and accelerates the removal of solids by agglomerating pollutant species that have been added to industrial water. The research seeks to obtain a product that contributes to the economic and environmental sustainability of wastewater treatment through the production design of an organic coagulant. Experimental methodologies (sample conditioning, mucilage separation, and jar test) were applied to determine product operating and functionality parameters. Then, the computational model for the recovery of ethanol in the process was made. Finally, the economic analysis was carried out based on the design criteria applied for the process. Regarding the results obtained, the PFD was developed for the production of organic coagulant considering the material and energy balances specified for each stage of the process. Likewise, the extractive distillation unit with glycerol (Miranda & Fernandes, 2018) that allows the separation of the water – ethanol mixture was modeled using PromaxTM software, obtaining an ethanol recovery percentage of 99.83%. Functionality tests were carried out in which a percentage of TSS removal of 85.97% and a COD reduction of 66.86% were obtained. Based on the established information, the economic analysis was generated, resulting in the values of NPV (\$14,063.30 USD), ROI (3.97%) and IRR (10.15%). Finally, it is concluded that the organic coagulant obtained represents a viable option to replace inorganic coagulants and that the production process of this product is economically sustainable according to the proposed design.

Keywords

Organic coagulant, extractive distillation, process simulation, *Opuntia Ficus Indica*.

References

Flynn, D. (Ed.). (2017). The Nalco Water Handbook (4th ed.). McGraw-Hill Education.

Miranda, R. C., & Fernandes, M. (2018). Simulation Of The Extractive Distillation Of Ethanol Water System: Evaluation Of The Influence Of Different Solvents. *New Materials, Compounds and Applications*, 2(2), 152–167.

Análises Pinch e exergética combinadas em planta de evaporação de licor negro Kraft

Autores: Maria Vittoria Leite Guedes Vargas^{*}; Song Won Park

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: ^{*}vargasmariav@usp.br

Resumo

A produção de celulose e papel mundialmente se dá, em sua maioria, através do processo Kraft. Nesse, a madeira é tratada com uma solução alcalina de hidróxido e sulfeto de sódio (licor branco). São vantagens a possibilidade de recuperar os reagentes inorgânicos e reutilizá-los, viabilizando econômica e ambientalmente. Uma planta de evaporação de licor negro de uma fábrica de celulose no Brasil foi avaliada sob a ótica da Engenharia de Processos. A análise Pinch é uma técnica que identifica oportunidades de economia de energia em sistemas industriais. Se destaca pela capacidade de detectar e quantificar a energia desperdiçada. Porém, apresenta como desvantagem a simplificação dos modelos termodinâmicos, que podem não representar com precisão todas as complexidades de um sistema real. Por outro lado, a análise exergética é uma metodologia que avalia um sistema com base na exergia, que é uma medida da qualidade da energia. A principal vantagem é a possibilidade de identificação das principais fontes de destruição de exergia. No entanto, essa técnica também apresenta algumas limitações. Uma delas é a complexidade dos cálculos envolvidos. A combinação de ambas pode levar a uma abordagem mais abrangente e eficaz para a otimização da eficiência energética. Existem diversos trabalhos na literatura em que essas duas técnicas foram aplicadas de maneira complementar, em diferentes setores industriais. Bandyopadhyay e colaboradores (2019) identificaram as principais fontes de perdas de energia na unidade de hidrotreatamento de diesel, por meio dessas técnicas. Foram propostas medidas de melhoria, como a otimização do uso de trocadores de calor e a reconfiguração das correntes de processo. Essas medidas visam reduzir as perdas de energia e aumentar a eficiência do sistema como um todo. Feng e Zhu (1997) aplicaram as técnicas em um processo industrial para identificar as principais fontes de perdas de energia. Com base nessa análise, foram propostas modificações no sistema. Os resultados obtidos mostraram que as modificações propostas resultaram em uma redução significativa das perdas de energia e um aumento na eficiência do processo. Ghannadzadeh e Sadeqzadeh (2017) aplicaram ambas as técnicas para melhorar a integração energética em um processo de produção de soda cáustica e cloro. Os resultados mostraram que as modificações propostas resultaram em uma redução significativa no consumo de energia e no impacto ambiental do processo. A planta de evaporação que foi objeto de estudo desse trabalho é composta de seis corpos evaporadores e foi dividida em 3 subsistemas. Subsistema 1: formado por dois superconcentradores, ambos divididos em dois evaporadores; subsistema 2: formado pelos corpos evaporadores dois e três, nessa fase ocorrem as maiores taxas de evaporação da água no licor, por isso são utilizadas correntes de vapor vivo; subsistema 3: formado pelos efeitos quatro, cinco e seis. O licor com cerca de 15% de sólidos é alimentado no efeito de número quatro, e segue para os efeitos cinco e seis. Foram feitos balanços mássicos, energéticos e calculou-se a eficiência exergética para cada um dos subsistemas, 51%, 49% e 76%, para os subsistemas 1, 2 e 3, respectivamente. Obteve-se um modelo de otimização não linear no qual a função objetivo a ser minimizada era a taxa de geração de irreversibilidade: $I_{\text{ger}} = S_{\text{in}} - S_{\text{out}}$. Como restrições do problema foram consideradas: as taxas mínimas de energia requerida para ambas correntes frias e quentes (Q_{hot} e Q_{cold}), obtidas via Pinch, além do fluxo de calor gerado pelos evaporadores ($Q_{\text{evap}} = U \times A \times \text{MLDT}$). Para a resolvê-lo, foi utilizada a técnica de heurística de busca em vizinhança variável.

Palavras-chave

Kraft; Pinch; Análise exergética; Busca local.

Referências

- Bandyopadhyay, R., Alkilde, O. F., & Upadhyayula, S. (2019). Applying pinch and exergy analysis for energy efficient design of diesel hydrotreating unit. *Journal of cleaner production*, 232, 337-349.
- Feng, X., & Zhu, X. X. (1997). Combining pinch and exergy analysis for process modifications. *Applied thermal engineering*, 17(3), 249-261.
- Ghannadzadeh, A., & Sadeqzadeh, M. (2017). Exergy aided pinch analysis to enhance energy integration towards environmental sustainability in a chlorine-caustic soda production process. *Applied Thermal Engineering*, 125, 1518-1529.

Modelagem das etapas de liquefação, sacarificação e fermentação da produção do etanol de milho

Autores: Paulo Gabriel Ferreira de Azevedo^{*}; Antonio José Gonçalves da Cruz

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

Autor Correspondente: ^{*}pauloazevedo@estudante.ufscar.br

Resumo

No Brasil, a produção de etanol de milho tem crescido nos últimos anos. Nesse processo de produção, a liquefação (L) e a sacarificação (S) são etapas prévias à fermentação (F) (Ziero *et al.*, 2021), sendo importante a análise de suas cinéticas para estudos de simulação e otimização. Assim, o presente trabalho realizou a modelagem matemática das etapas de L, S e F do processo de etanol de milho, empregando dados de literatura. Os modelos matemáticos foram implementados em linguagem Python, sendo o ambiente em nuvem Google Colaboratory utilizado para realizar as simulações. Os modelos cinéticos empregados foram pesquisados usando descritores específicos no buscador Scopus, priorizando trabalhos mais recentes. Foram modelados três cenários de produção: I) L, S e F sequenciais, II) L e S simultâneos, seguidos da F e, por fim, III) L, S e F simultâneos. Ademais, foram criados ambientes de simulação para os três cenários, objetivando posteriores estudos de otimização. Fixada a concentração inicial de amido em 150 g.L^{-1} , a produtividade volumétrica e a concentração final de etanol foram maiores no cenário III, sendo $0,0320 \text{ g.L}^{-1}.\text{min}$ e $76,39 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. Esse cenário foi o que apresentou o menor tempo total de processo (39,75 h). Nos cenários I e II, variando as concentrações iniciais de α -amilase ($6,73 \times 10^{-2}$ e $7,20 \times 10^{-2} \text{ L.L}^{-1}$, respectivamente) e de glucoamilase ($2,8 \times 10^{-4}$ e $6,0 \times 10^{-4} \text{ L.L}^{-1}$, respectivamente) em $\pm 25\%$, verificou-se que a concentração inicial de α -amilase foi mais sensível, tendo como maiores variações a concentração final de etanol no cenário I (27,15%) e a produtividade volumétrica no cenário II (19,57%). Em continuidade, os três cenários modelados serão usados em estudos de otimização com o objetivo de definir parâmetros ótimos para a produção de etanol de milho.

Palavras-chave

modelagem; otimização; cinética; etanol; milho.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP 39) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 pelo suporte financeiro.

Referências

Ziero, H. D.; Berni, M. D.; Buller, L. S.; Vasconcelos, L. G.; Dorileo, I. L.; Mudhoo, A.; Foster-Carneiro, T. J. *Env. Chem. Eng.* (9), 106740, 2021.

Análise termodinâmica de reações para a conversão de dióxido de carbono em olefinas

Autores: Pedro Henrique Martins Mereguete* Newton Libanio Ferreira; Antonio Esio Bresciani; Rita Maria de Brito Alves

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: *pedromereguete@usp.br

Resumo

Este trabalho descreve a análise termodinâmica em fase gasosa para a conversão química de CO_2 e H_2 em olefinas leves, por meio do emprego da minimização da energia de Gibbs para as rotas de produção mediadas por CO e por metanol. Avaliaram-se os efeitos de variáveis-chave do processo, como pressão, temperatura e razão molar de alimentação $\text{H}_2:\text{CO}_2$, sobre a conversão do CO_2 e a seletividade dos produtos. O simulador comercial de processos *Aspen Plus V10* foi utilizado.

Estudos preliminares indicam favorecimento termodinâmico acentuado de compostos saturados no meio, como o metano, o que impede a observação do comportamento das olefinas. Para permitir a obtenção de conclusões quanto à formação dos compostos de interesse, aplicaram-se as hipóteses de que os compostos saturados sobressalentes teriam seletividade limitada com base em dados experimentais. Obtiveram-se como principais resultados das análises:

- A produção de olefinas leves é favorecida em temperaturas intermediárias, próximas à região de conversão mínima de CO_2 . Baixas temperaturas favorecem a formação de olefinas mais pesadas, enquanto altas temperaturas favorecem a formação de CO;
- Aumentar a pressão pode suavizar o ponto de conversão mínima (um vale suave), indicando sua potencial vantagem para o processo. A conversão de CO_2 é fortemente afetada pela relação molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$, o que implica que uma maior entrada de hidrogênio pode aumentar os rendimentos da reação;
- As análises das rotas de produção mediadas por CO e por metanol apresentam comportamentos similares quanto à conversão do CO_2 e seletividade aos produtos da reação. Possivelmente, o catalisador escolhido será o determinante para o favorecimento de uma rota em relação à outra;
- Considerando esses parâmetros-chave, um intervalo apropriado de condições de operação para estudos futuros pode ser determinado. Objetivando otimização para seletividade a olefinas leves, a análise sugere uma condição ótima a 385 °C, 14 bar e uma razão molar de alimentação de 4:1.

Este estudo providencia um direcionamento para futuras investigações (experimentais e computacionais) da cinética de conversão de olefinas a partir do CO_2 e está sujeita a limitações devido às hipóteses de restrição de formação de compostos saturados e da reação apenas em fase gasosa.

Palavras-chave

Análise termodinâmica, conversão de CO_2 , olefinas.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Desenvolvimento de estratégia de alimentação otimizada para redução do tempo de fermentação em batelada alimentada

Autores: Gabriel Baioni e Silva¹; Thais Suzane Milessi ^{1,2}; Felipe Fernando Furlan ^{1,2*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

² Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

Autor Correspondente: *furlan@ufscar.br

Resumo

Nos últimos anos, os biocombustíveis emergiram como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis, buscando mitigar desafios globais. Apesar de já consolidado no mercado, o processo de produção de etanol ainda enfrenta desafios, como os longos tempos de fermentação. Este estudo propõe o desenvolvimento e otimização de um protocolo de alimentação para um processo de produção de etanol em batelada alimentada visando a redução do tempo de processo. A modelagem foi baseada em modelo cinético com inibições e condições industriais de produção. As simulações foram realizadas no software EMSO, com otimização utilizando a biblioteca em Python EMSOPY. Os resultados demonstram uma redução média de 0,7 horas no tempo de batelada (-5%) e a possibilidade de controle de temperatura da dorna através da manipulação da alimentação.

Palavras-chave

Otimização, Produção de etanol, Controle ótimo.

1. Motivação

Nos últimos anos, os biocombustíveis emergiram como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis, com o intuito de mitigar os desafios globais relacionados à segurança energética e às emissões de gases de efeito estufa. Entre esses biocombustíveis, o etanol se destaca devido à sua obtenção por meio de processos fermentativos. No Brasil, a obrigatoriedade da mistura do etanol anidro na gasolina impulsionou consideravelmente a produção e o consumo deste biocombustível nas últimas décadas (CLAROS GARCIA; VON SPERLING, 2017). Segundo a *Renewable Fuels Association* (RFA), o Brasil produziu aproximadamente 28 bilhões de litros de etanol em 2022, o que corresponde a 26% da produção mundial (RFA, 2023).

Para atender a essa crescente demanda, o Brasil investe no aumento da produção de matéria-prima e na otimização do uso dos recursos já disponíveis. Um dos aspectos críticos nos processos biotecnológicos é a duração da etapa fermentativa, que influencia diretamente sua produtividade. Os prolongados tempos de fermentação, que geralmente variam de 6 a 11 horas no processo brasileiro (SONEGO et al., 2014), apresentam desafios significativos para a produção de etanol. A redução do tempo necessário para completar um ciclo de fermentação não apenas aumenta a capacidade produtiva ao permitir a realização de um maior número de ciclos em um mesmo intervalo de tempo, mas também contribui significativamente para a diminuição dos custos operacionais, incluindo gastos com energia e insumos.

Diversas estratégias podem ser empregadas visando a redução do tempo de batelada, incluindo o melhoramento genético dos microrganismos e ajustes nas condições do processo, como temperatura de fermentação, concentração celular e concentração de substrato. No contexto da batelada alimentada, tradicionalmente utilizado nas usinas do Brasil, uma abordagem viável seria a definição de um protocolo de alimentação que utilize diferentes vazões, visando o controle da concentração de substrato no meio. Esta estratégia pode mitigar os processos inibitórios na fermentação e, conseqüentemente, reduzir o tempo total de fermentação, além de permitir o controle mais preciso das condições operacionais, como a temperatura do meio.

No âmbito deste estudo, o objetivo principal é o desenvolvimento e otimização de um protocolo de alimentação para um processo de produção de etanol em batelada alimentada. Este protocolo deve incorporar intervalos de diferentes vazões na alimentação, bem como variações na concentração de células e no volume do pé de cuba, com o intuito de reduzir o tempo de batelada. Além disso, será realizada uma otimização complementar visando o controle da temperatura durante a fermentação. Estas etapas visam não só aprimorar a eficiência do processo, mas também contribuir para uma produção mais sustentável e economicamente viável de etanol.

2. Metodologia

2.1. Modelagem do processo

O processo proposto é baseado no processo de Mellet-Boinot, o qual é amplamente utilizado em cerca de 75% das usinas sucroalcooleiras brasileiras (NEITZEL et al., 2020). Nesse processo, as dornas iniciam a batelada com a adição do pé-de-cuba, um meio levedurado composto por aproximadamente 30% de células em volume (DIAS, 2008). O processo é dividido em duas etapas: uma etapa em batelada alimentada, no qual o substrato é alimentado, seguida por uma etapa de batelada, na qual o objetivo é consumir completamente os açúcares presentes no meio. Após a fermentação, o conteúdo da dorna é esvaziado e encaminhado para centrifugação, onde as células são tratadas e recuperadas para uso em futuras bateladas. Nesse contexto, é possível manipular o volume inicial preenchido pelo pé-de-cuba e sua concentração de células por meio da centrifugação e do tratamento do levedo pós-fermentação. Além disso, a vazão de mosto é um parâmetro controlável, permitindo a adoção de diferentes perfis de alimentação e variações nas concentrações de sacarose no mosto.

A modelagem do processo considerou o balanço de massa total e balanços de massa individual para células, substrato, etanol e gás carbônico (CO₂). Foi utilizado o modelo não intrínseco, que considera a diferença entre o volume ocupado pelas células e o volume externo a elas, como mostrado por Veloso (2023). Dessa forma, o modelo considera que há diferentes concentrações de substrato e etanol nas fases biótica (células) e abiótica (fase líquida). Além disso, o modelo inclui o balanço de energia na dorna, considerando a troca de calor do meio fermentativo em um trocador de placas externo com água de resfriamento. Os parâmetros do trocador de calor foram obtidos por comunicação pessoal.

2.2. Modelagem cinética

Para descrever a cinética da reação, empregou-se a equação de Andrews (1968) / Lee, Pollard e Coulmant (1983) / Levenspiel (1980). O modelo (Equação 1) descreve crescimento microbiano considerando a inibição pelo substrato, pelo etanol e pela concentração celular, fornecendo uma compreensão mais profunda do processo fermentativo.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_X^*}\right)^m \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*}\right)^n \quad (1)$$

Onde μ_{max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular, K_S é a constante de saturação (g.L⁻¹), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g.L⁻¹), C_S é a concentração de açúcares redutores totais (ART, em g.L⁻¹), C_X é a concentração celular (g.L⁻¹), C_X^* é a concentração máxima após a qual o crescimento celular cessa (g.L⁻¹), m é a potência de inibição da célula (adimensional), C_P é a concentração de etanol (g.L⁻¹), C_P^* é a concentração máxima de etanol após a qual o crescimento celular cessa (g.L⁻¹), n é a potência de inibição do produto (adimensional).

Segundo Veloso (2023), as potências m e n levam em consideração a concentração inicial da célula, C_{X0} , e a concentração final do produto, C_{EF} , respectivamente. O parâmetro m está também em função da temperatura. As equações para a obtenção dessas incógnitas estão elucidadas nas Equações 2 e 3. Os demais parâmetros do modelo foram obtidos no trabalho de Veloso (2023), o qual ajustou e validou o modelo descrito acima.

$$n = 0,143 \left(\frac{C_{EF}}{80} \right)^{3,56} \quad (2)$$

$$m = 361 \cdot \left(e^{\left(\frac{3,21}{C_{X0}} - 0,343 \cdot T \right) - \frac{10,8}{T}} \right) \quad (3)$$

2.3. Otimização

A otimização foi feita a partir da aplicação do método Nelder-Mead, algoritmo heurístico determinístico de busca direta, utilizado para resolução de problemas de otimização não lineares multidimensionais. Para esse estudo a função objetivo compreende o tempo total de fermentação, cujo objetivo foi sua

minimização. Já as variáveis de manipulação foram definidas como 5 períodos de vazão constante da alimentação do reator durante a fermentação, o volume do pé-de-cuba e a concentração de células no pé-de-cuba. Para a otimização com limite de temperatura, um termo de penalização foi adicionado à função objetivo de forma a punir os cenários com temperatura superior a 33 °C.

2.3. Softwares

Para a modelagem e simulação do processo, este trabalho fez uso do software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*), uma plataforma integrada utilizada para a análise de processos químicos e industriais. Além disso, para a otimização do processo, foi empregada a biblioteca em Python EMSOPY. Dessa forma, o problema de otimização foi formulado na linguagem python e esta, através da interface EMSOPY, se comunicava com o EMSO, no qual a simulação dinâmica foi realizada. A utilização desta biblioteca permitiu a aplicação do Nelder-Mead para encontrar os melhores parâmetros e condições operacionais do problema de otimização dinâmica.

3. Resultados

Primeiramente o processo foi simulado com alimentação constante em $130 \text{ m}^3 \text{ ext} \cdot \text{h}^{-1}$ contando com quatro diferentes concentrações de ART na alimentação, sendo 140, 160, 180 e $200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. A concentração de células no pé-de-cuba foi definida como $30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e seu volume em 270 m^3 , sendo este o modo de operação padrão em uma usina. O Comportamento das concentrações e temperatura é apresentado na Figura 1 para o caso com alimentação contendo $180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de ART (conjunto de dados ST).

O processo foi então otimizado, visando a redução do tempo de batelada para cada uma das concentrações simuladas no caso padrão quanto aos perfis de alimentação, concentração celular e volume de pé-de-cuba. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 1 e Figura 1 (conjunto de dados OT). Em média a condição OT conseguiu reduzir 0,7 horas do tempo de batelada, uma redução de cerca de 5% do tempo total requerido.

Uma análise complementar foi realizada com o intuito de demonstrar a possibilidade de manipular o perfil de alimentação para controlar a temperatura da dorna durante a fermentação. As otimizações foram realizadas para todas as concentrações de ART otimizadas anteriormente. Os dados obtidos podem ser visualizados na Figura 1 para o caso com alimentação de $180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de ART e na Tabela 1 para todos os casos.

As configurações OTT obtidas foram capazes de evitar o aumento da temperatura para todos os casos, porém, com um perfil de alimentação distinto dos casos anteriores. O perfil de alimentação contou com vazões altas no início, de modo semelhante ao perfil otimizado (OT). Entretanto, houve um período longo em que a vazão de alimentação foi baixa (igual ao limite inferior de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Isso ocorreu para que a taxa de liberação de calor do processo nesse intervalo fosse igual ou inferior à taxa de troca de calor no resfriador. Uma vez que a velocidade da reação se reduz com diminuição na concentração de substrato, se torna possível aumentar a vazão de alimentação, o que ocorre próximo ao tempo de 8h, com uma vazão de $356 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Esta é novamente seguida por um período de baixa alimentação, pelo mesmo motivo descrito anteriormente. Esse perfil permitiu o controle da temperatura, porém levou a um aumento de 2-3 h no tempo total de batelada. Por outro lado, é possível também observar que nos ensaios ST e OT sem o controle de temperatura, atingiu-se as temperaturas mais elevadas durante o processo (35 °C), o que pode ser prejudicial às leveduras.

Tabela 1: Comparação das condições padrão (ST), otimizadas (OT) e otimizadas com limite de temperatura (OTT) para concentrações de ART de 140, 160, 180 e 200 (kg.m^{-3}): pé-de-cuba, vazões de alimentação, concentração de etanol e tempo de batelada

Condição	Pé-de-cuba		Vazões ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) (1:5)	C_E final (kg.m^{-3})	Tempo batelada (h)
	C_S (kg.m^{-3})	V (m^3)			
ST - 140	30,0	270,0	(130;130;130;130;130)	62,8	12,1
ST - 160	30,0	270,0	(130;130;130;130;130)	71,9	13,2
ST - 180	30,0	270,0	(130;130;130;130;130)	81,0	14,5
ST - 200	30,0	270,0	(130;130;130;130;130)	90,0	15,8
OT - 140	34,6	199,3	(279;279;279;279;215)	62,8	11,3 (-7%)
OT - 160	33,6	193,4	(446;286;265;202;123)	71,9	12,5 (-6%)
OT - 180	34,5	210,6	(421;278;226;156;96)	81,0	13,7 (-5%)
OT - 200	28,5	236,9	(279;279;279;225;102)	90,0	15,2 (-3%)
OT - 140	38,8	318,9	(387;318;37;30;219)	62,9	13,5 (+11%)
OT - 160	21,4	221,9	(582;449;600;20;424)	71,8	14,2 (+7%)
OT - 180	30,5	246,9	(573;517;20;356;30)	81,0	16,1 (+11%)
OT - 200	43,1	270,8	(339;595;20;24;70)	90,0	19,4 (+23%)

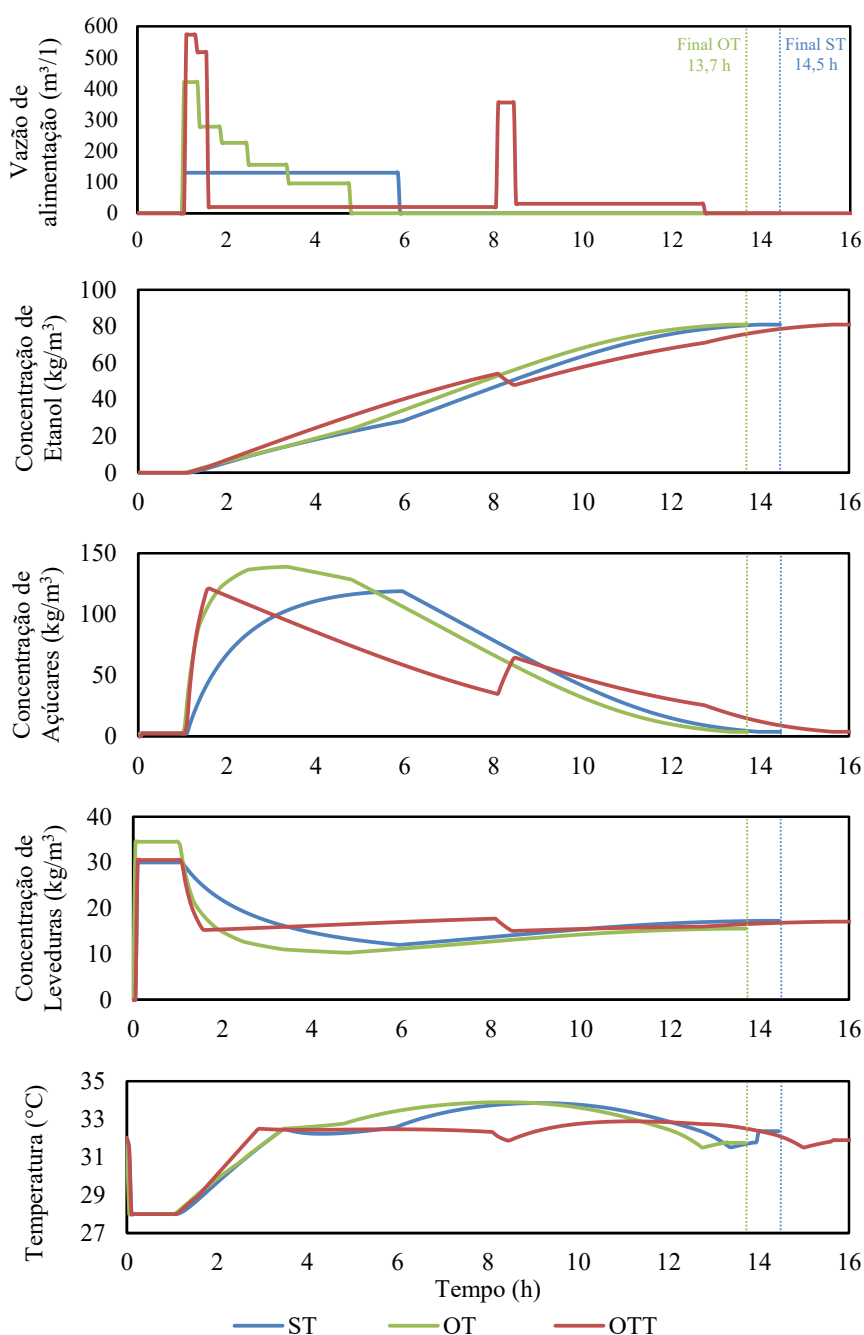


Figura 1: Comportamento de variáveis de processo ao longo da batelada para concentração de 180 kg.m^{-3} de ART na alimentação nas condições padrão (ST), otimizadas (OT) e otimizadas com limite de temperatura (OTT).

Tanto para o caso padrão quanto para as otimizações, foi possível observar uma relação aproximadamente linear entre a concentração final de etanol e o tempo de batelada. Isso é esperado, visto que maiores concentrações tanto de substrato quanto de produto tendem a aumentar a inibição, aumentando o tempo de fermentação.

4. Conclusão

As simulações e otimizações realizadas com diferentes concentrações de ART na corrente de alimentação mostraram que um protocolo de alimentação otimizado apresentou uma redução média de 0,7 horas (cerca de 5%) do tempo de batelada. A otimização considerando um limite de temperatura se mostrou eficiente em seu propósito, porém, resultou em um perfil de alimentação distante das demais simulações o que aumentou o tempo total de batelada entre 2 e 3 horas. Esses resultados demonstram que é possível não só gerar melhores resultados como também controlar variáveis do processo a partir da

implementação do protocolo de alimentação.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) em parceria com a empresa Fermentec. Os autores agradecem a Helena Maximiliano Koutroularis, Jéssica Steisse Cassiano de Siqueira, João Eduardo Albanese Camillo, Luís Fernando Ferreira Filho, Paula Danesin Castellar e Pedro Augusto Picolini, pelos códigos de simulação preliminares gerados na disciplina de Desenvolvimento de Processos Químicos (DEQ/UFSCar) que serviram como base para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- Claros Garcia, J. C.; Von Sperling, E. Greenhouse gas emissions from sugar cane ethanol: Estimate considering current different production scenarios in Minas Gerais, Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 1033–1049, maio 2017.
- Dias, M. O. D. S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Mestre em Engenharia Química—Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 29 ago. 2008.
- Neitzel, T. et al. Impact of the Melle-Boinot process on the enhancement of second- generation ethanol production by *Spathaspora passalidarum*. *Renewable Energy*, v. 160, p. 1206–1216, nov. 2020.
- RFA, R. F. A. 2023 Ethanol Industry Outlook. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/resources/annual-industry-outlook>>. Acesso em: 21 set. 2023.
- Sonego, J. L. S. et al. Extractive Batch Fermentation with CO₂ Stripping for Ethanol Production in a Bubble Column Bioreactor: Experimental and Modeling. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 12, p. 7552–7559, 18 dez. 2014.
- Veloso, I. I. K. Avaliação da fermentação alcoólica extrativa em diferentes temperaturas com remoção de etanol por arraste com CO₂. Doctoral thesis—São Carlos, SP, Brasil: Universidade Federal de São Carlos, 23 fev. 2023.

Multiscale two-dimensional multiparticle reactor model for non-catalytic gas-solid reactions

Authors: Patrícia Metolina^{1,2}; André Nunis da Silva²; Roberto Guardani¹

¹ *Department of Chemical Engineering, Escola Politécnica, University of São Paulo*

² *Laboratory of Metallurgical Processes, Institute for Technological Research, São Paulo, Brazil*

Abstract

Non-catalytic gas-solid reaction systems encompass a range of industrial processes. Among them, the oxidation and reduction of metallic oxides or metals using hydrogen are increasingly applied as environmentally friendly technologies, such as Chemical Looping Hydrogen (CLH) production and Hydrogen Direct Reduction (H-DR) of iron ore (Chang et al., 2023; Zare Ghadi et al. 2020). Despite this, most existing simulations from the literature considerably simplify the transport and reaction phenomena involved at the particle scale (Zare Ghadi et al. 2020). In fact, the complex mathematical equation of such systems is derived from the transient characteristics of the solids that affect the local physical properties during the reaction. In this study, a multiscale model for non-catalytic gas-solid reactions was developed to evaluate the parameters that hierarchically affect process performance. The model considers the mass, heat, and momentum transport equations for the gas flow in a porous medium and the solid particles in counter-current flow, comprising the kinetic model of multiple non-catalytic reactions that occur inside the particles. The reactor and the solid particles are discretized based on the Finite Element Method (FEM), and an extra dimension is used to simulate the particle scale coupled to the reactor scale. The model was validated with industrial data, showing detailed profiles of gas and solid concentration, and temperature along the pellet radius at different reactor positions, as well as solid conversion, gas concentration, and temperature of both phases along the reactor. The multiscale model provides important information on non-catalytic solid reactions, allowing for the optimization of the performance of industrial-scale reactors.

Keywords

Non-catalytic reactions, multiscale simulation, hydrogen, direct reduction, finite element method.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, Brazil [2021/09343-4, 2019/05840-3 and 2017/50348-2 Processes] and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior– CAPES, Brazil [Finance Code 001].

References

- W. Chang, Y. Hu, W. Xu, C. Huang, H. Chen, J. He, Y. Han, Y. Zhu, X. Ma, X. Wang: Catalysts (13), 279, 2023.
- A. Zare Ghadi, M. S. Valipour, S. M. Vahedi, H. Y. Sohn, steel research int. (91), 1900270, 2020.

Produção de hidrocarbonetos sintéticos a base de biometano com co-geração de energia elétrica

Autores: Giuliana Lesak^{1,2}; Marcos Lúcio Corazza¹; Luiz Fernando Lima Luz Jr.¹; Fernando Lima^{2*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

² Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University

Autor Correspondente: *fernando.lima@mail.wvu.edu

Resumo

A urgência pela mitigação da crise climática impõe uma necessidade iminente para o desenvolvimento de processos e tecnologias que sejam capazes de produzir substitutos para matrizes fósseis. Dada a grande variedade de matérias-primas renováveis passíveis de serem utilizadas para a produção de combustíveis sintéticos, e a diversidade de arranjos de operações unitárias que pode ser empregada visando o desenvolvimento de planta produtiva para tal fim, a simulação de processos é ferramenta fundamental para o estabelecimento de tais tecnologias. No presente trabalho, foi proposta e simulada uma planta de produção de combustíveis sintéticos a partir de biometano com co-geração de energia elétrica. O arranjo delineado se propôs a enquadrar-se no conceito de biorrefinarias, com máxima utilização de subprodutos e do calor gerado no processo, buscando reduzir a geração de resíduos. As simulações foram realizadas no software Aspen Plus[®]. Plantas de potência modulares a base de biometano foram utilizadas visando produzir a energia elétrica renovável demandada pelo processo. Paralelamente, o gás biometano também foi alimentado em reator de reforma a vapor, visando a produção de gás de síntese. A corrente gerada pelo reator de reforma a vapor, rica em gás hidrogênio, foi alimentada no reator de deslocamento gás-água reverso (do inglês, RWGS) visando ajustar a razão H_2/CO desta corrente de gás de síntese para valores próximos de 2, por meio da conversão do dióxido de carbono presente nesta corrente. O CO_2 proveniente da planta de potência também foi incorporado nesta parte do processo, como reagente da RWGS. Após condicionamento, o gás de síntese foi alimentado no reator de Fischer-Tropsch visando a sua conversão em hidrocarbonetos sintéticos. Modelos cinéticos da literatura foram utilizados para as reações de reforma a vapor, RWGS, assim como para a síntese de Fischer-Tropsch. Por meio da planta proposta e simulada, vazões acima de 1000 m³/dia de hidrocarbonetos líquidos ($\sim C_{8+}$) foram produzidas a partir de uma matéria-prima renovável e versátil. O presente estudo demonstrou a viabilidade técnica da produção de hidrocarbonetos sintéticos por meio do esquema de biorrefinaria proposto. Resultados da análise econômica do processo também serão discutidos, visando a obtenção de condições ótimas de operação.

Palavras-chave

biorrefinarias, biometano, co-geração, hidrocarbonetos sintéticos

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a West Virginia University (WVU) pela infraestrutura. Também agradecem a Fundação Araucária (projeto 164/2021), ao Novo Arranjo de Pesquisa e Inovação (NAPI), e à CAPES-PRINT pelo suporte financeiro.

Reducing gas compression shutdown on offshore platforms through fuzzy controller

Authors: Sergio Andres Castano Giraldo^{1*}; Thamires Anelieze Leal Guedes¹; Marcelo Lopes de Lima²; Mário César Mello Massa de Campos¹; Daniel Martins Lima³; Leonardo Dorigo Ribeiro²; Argimiro Resende Secchi¹

¹ LADES, PEQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ CENPES, Petrobras

³ CAC, Universidade Federal de Santa Catarina

Corresponding Author: *sergio@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

This study presents the development and implementation of a practical fuzzy logic control system, aiming to overcome the limitations of traditional approaches in offshore gas compression systems, where the machine's shutdown generated by excessive temperature was managed by gas recirculation, decreasing efficiency, and leading to gas flaring and reduced oil production. This new approach seeks to mitigate unscheduled shutdowns due to high-temperature trips, thus addressing a potential cause of significant economic losses in production operations. The methodology is based on comprehensive process variable analysis, dynamic simulations, operational tests, and implementation of the proposed control strategies, including both open-loop and closed-loop methods. Simulation results indicate that adjusting discharge setpoint pressure effectively maintains compressor temperatures below trip shutdown levels. The outcomes were confirmed through operational tests conducted at an actual plant, where reducing the discharge pressure by hand decreased the compressor temperature. In the ultimate phase, the control algorithm was implemented on the platform in an open-loop configuration, i.e. the computed control action is not sent to the process. This approach permitted the tracking and observation of the control system's reaction to critical incidents, which validated its expected behavior. The subsequent activation of closed-loop control effectively prevented machinery shutdowns, thereby preventing production-related economic losses. This preventive approach avoided operational stops and highlighted the potential of in an unconventional way that significantly improve safety, efficiency, and reliability in the tested case.

Keywords

Fuzzy Logic Control, Economic Impact, Dynamic Simulation, Digital Twin.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Petróleo Brasileiro S.A.

References

- S. Giraldo, R. Supelano, T. d'Avila, B. Capron, L. Ribeiro, M. Campos, A. Secchi: Model predictive control with dead-time compensation applied to a gas compression system, *J. Petroleum Sci. Eng.* 203, 108580, 2021.
- R. S. Gesser, R. Sartori, T. P. Damo, C. M. Vettorazzo, L. B. Becker, D. M. Lima, M. L. de Lima, L. D. Ribeiro, M. C. Campos, J. E. Normey-Rico: Advanced control applied to a gas compression system of an offshore platform: From modeling to related system infrastructure, *J. Petroleum Sci. Eng.* 208, 109428, 2022.

Hidrogenação de CO₂ de Aterro Para Produção de Biometanol

Autores: Karollyna Beatriz Bentes Martins^{1*}; Arley Silva Rossi²

¹ Universidade Federal de São Carlos

² Universidade Federal do Amazonas

Autor Correspondente: *karollynamartins@estudante.ufscar.br

Resumo

A produção de metanol (MeOH) é importante para a indústria química, com este material são produzidos formaldeído e ácido acético, além disto, também é usado como co-combustível. Apesar da importância do MeOH, este ainda é produzido por meio de fontes não renováveis. Neste estudo simulou-se o processo de hidrogenação do CO₂ com catalisador de cobre-zinco-alumina por meio do *software open-source* DWSim utilizando fontes renováveis. Este trabalho se baseou em (Campos et al., 2022), que estudou o biogás produzido no aterro sanitário de Manaus, são produzidos 622.862 ton/ano de biogás na cidade, 40% da sua composição é de gás carbônico.

No *software*, utilizou-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson e o reator PFR. Considerou-se a reação onde 1 CO₂ e 3 H₂ formam 1 MeOH e 1 H₂O, a reação tem taxa de 3:1. Para a simulação a quantidade de CO₂ utilizada é a descrita em (Campos et al., 2022). É possível separar o CO₂ por meio do método PSA, deste modo a alimentação de CO₂ é cerca de 249.144,8 ton/ano. O H₂ será obtido por eletrólise, escolheu-se uma vazão de 279.849,5 ton/ano. Para o teste de catalisadores, o Catalisador 1 (C1) é o utilizado em (Bussche & Froment, 1996) e o Catalisador 2 (C2) é o relatado em (Abrol & Hilton, 2012).

A conversão de CO₂ foi de 70% e de H₂ cerca de 1%, a baixa conversão de H₂ leva a hipótese de que a planta seja inviável. O C1 resultou em uma vazão de 499.872 kg/dia de biometanol, já o C2 levou a uma vazão de 619.559 kg/dia, observa-se então que o C2 é mais eficaz, possivelmente pelo valor do seu carregamento, e por sua fração de vazio ser maior, também avaliou-se a influência dos catalisadores na conversão de CO₂.

Foi observada uma baixa conversão de H₂, no entanto, uma boa conversão de CO₂ foi evidenciada, investimentos nesta matéria prima podem ser promissores. Com o *software* entendeu-se as limitações do processo.

Palavras-chave

Biometanol, DWSim, Hidrogenação.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES, CNPQ, a Universidade Federal do Amazonas e a Universidade Federal de São Carlos.

Referências

Abrol, S.; Hilton, C. M: Modeling, simulation, and advanced control of methanol production from variable synthesis gas feed. Computers and Chemical Engineering, n. 40, p. 117-131, 2012.

Bussche, K. M.; Froment, G. F: A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. Journal of catalysis. n. 156, p. 1-10, 1996.

Campos et al., 2022: Case study: increase in electric power generation at the Manaus. Brazilian Journal Development. n.11, p. 70668-70689, 2022.

Assessment of forward and forward-backward Bayesian filters for a Van de Vusse reactor

Authors: Daniel Martins Silva^{*}; Argimiro Resende Secchi

Chemical Engineering Program–COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Corresponding Author: ^{*}dmsilva@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

Multiple formulations of state estimators have been proposed in recent decades; however, few studies had a performance assessment with respect to other formulations. For instance, Särkkä (2013) presented many Bayesian filters and smoothers, but none comparative evaluation were done. These analyses are usually carried out with respect to only a classical reference when realized. In this work, several Bayesian filters were evaluated based on scenarios simulated under different levels of model mismatch.

Three scenarios were defined for a Van de Vusse reactor: one with a nominal model, one with parameter mismatch, and one with parameter mismatch adjusted in an augmented state. The accuracy of each observer was assessed by the average log-likelihood of their estimations with respect to the real system from 50 simulations per scenario. This study evaluated the Extended Kalman filter (EKF), the Unscented Kalman filter (UKF), the Cubature Kalman filter (CKF), the particle filter (PF) with sequential importance resampling, and the Ensemble Kalman filter (EnKF). In addition, the forward-backward estimation strategy proposed by Salau et al. (2012) for the constrained EKF and a smoother is extended for the EKF, UKF, and CKF under different smoothing horizons, but subject to their respective smoothing formulations. A similar approach was followed for the PF and EnKF with respect to their number of particles.

The computational time of each estimator was assessed subject to the same configuration of smoothing horizon or number of particles, considering the average execution time within its 150 simulations. The PF achieved more accurate estimations without smoothing in two scenarios, although it took almost 100 times longer to be executed than the EKF, UKF and CKF. However it had the worst estimations adjusting the parameter value as it required more iterations to converge to its real value. The EnKF was less sensitive to the number of particles, but it had the worst estimations among all simulation scenarios. The performance of the UKF and CKF were similar for each smoothing horizon, with a slightly difference concerning their counterparts based on the EKF. Their simulation results without smoothing or with large smoothing horizons were similar. Intermediate horizons, on the other hand, reduced the errors in the scenarios with model uncertainty or increased them with nominal model. Hence, forward-backward filters might improve the estimation accuracy, but further studies are required to understand in which conditions.

Keywords

State estimation, Kalman filter, Data assimilation, Smoothing, Particle filter.

References

- Salau, N. P., Trierweiler, J. O., & Secchi, A. R. (2012). State estimators for better bioprocesses operation. *Computer aided chemical engineering*, 30, 1267-1271.
- Särkkä, S. (2013). *Bayesian filtering and smoothing*. Cambridge University Press.

Estimation of oil well streams composition through improved black oil analysis techniques

Authors: Daniel Martins Silva^{1*}; José Rodrigues Torraca Neto²; Maria Rosa Rocha Tenório Góes¹; Bruno Ferreira Vieira³; Bruno Didier Olivier Capron²; Príamo A. Melo¹ Argimiro Resende Secchi^{1,2}

¹ Chemical Engineering Program-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² School of Chemistry, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ CENPES, Petrobras

Corresponding Author: *dmsilva@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

Accurately estimating properties of deep wells multiphase streams is crucial for effective oil production management. This work extends the methodology proposed by Góes et al. (2022), which used the black oil delumping technique for estimating multiphase stream compositions.

The initial method was based on well-test data and heuristic correlations, using a flash calculation with initial guesses for gas and oil phase molar fractions determined by gas chromatography and black oil delumping, respectively. However, significant deviations from these initial guesses were observed. In response, this work introduces two additional steps in each flash calculation iteration, aiming to improve accuracy by driving its convergence toward expected compositions. The adjustment process recalibrates molar fractions based on results from gas chromatography and black oil delumping, considering a complete stream separation that allocates lighter and heavier components to gas and oil phases, respectively. Thus, the accuracy of these estimations is significantly dependent on the quality of well-test data, a factor evaluated against benchmarks set by Góes et al. (2022) for 31 samples, among which five are unreliable.

Results demonstrated a strong correlation between estimation quality and well-test data reliability. By refining the estimation process, the proposed method achieved better alignment with gas chromatography and black oil delumping fractions. In addition, it enhanced the accuracy of composition estimations for reliable data entries, improving the maximum absolute percentage error for valid data from 5.6% to 3.5%. However, for unreliable data, the error increased from 7.4% to 18.6%; indicating poor data quality. Thus, the refined methodology improves estimation accuracy for reliable data and highlights data inconsistencies, offering a more detailed assessment of well-test results.

Keywords

Phase behavior, Delumping, Well-test, Deep well stream composition

Acknowledgements

Financial support from PETROBRAS is gratefully acknowledged, in the context of the project "Intelligent Systems for Offshore Oil and Gas Production Automation", Cooperation Agreement No. 0050.0124501.23.9 and SAP-4600675843.

References

Góes, M. R. R., Guedes, T. A., d'Ávila, T., Ribeiro, L. D., de Campos, M. C. M., Secchi, A. R., & Tavares, F. W. (2022). Improvement of black oil delumping method applied to an offshore oil field. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 214, 110514.

Análise de um modelo matemático para Alto-forno de uma siderurgia

Autores: Mateus Vieira de Azevedo^{1*}; Paulo Henrique Marques Modesto²; Yan Valdez Santos Rodrigues³; José Luis Gonçalves de Almeida³; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa⁴

¹ Centro de Hidrogênio Verde, SENAI-CIMATEC

² SENAI-CIMATEC

³ Química, SENAI-CIMATEC

⁴ Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, SENAI-CIMATEC

Autor Correspondente: *mateus.azevedo@fbter.org.br

Resumo

A indústria siderúrgica desempenha um papel crucial na sociedade, fornecendo aço, um material essencial para o desenvolvimento econômico. Durante a produção, as matérias-primas fundamentais utilizadas são o minério de ferro e o coque, cuja transformação resulta em significativas emissões de dióxido de carbono, especialmente durante a fase de redução do minério. Portanto, é de grande interesse conduzir um estudo sobre esta fase de redução no Alto-forno. Para isso, propõe-se a elaboração de um modelo matemático no Aspen Plus v.12. Este modelo permite a comparação entre os resultados simulados e os dados operacionais reais de uma empresa multinacional. A construção do modelo possibilita a análise quantitativa e qualitativa dos produtos gerados, viabilizando a comparação dos resultados e a validação da precisão do modelo. Como conclusão, sugere-se aprimoramentos, com destaque para a substituição do coque por hidrogênio como agente redutor, visando a sustentabilidade do processo.

Palavras-chave

Indústria Siderúrgica; Alto forno; Modelo Matemático; Simulação Aspen Plus.

1. Motivação

De acordo com o relatório de Síntese do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, estima-se que a temperatura média do planeta deve elevar-se 3,2 °C até o ano de 2100 (Wildo, 2023). A elevação da temperatura do planeta ocorre devido a emissão de diversos gases na atmosfera, conhecidos como Gases de Efeito Estufa, sendo os principais, o gás metano (CH_4), o dióxido de carbono (CO_2) e o óxido nitroso (N_2O) (Wang et al., 2021). Entre esses gases, tem-se destaque o CO_2 , um gás proveniente da indústria e com emissões elevadas no planeta, visto que ele corresponde a 81% do total de emissões de gases do efeito estufa (Wang et al., 2021). Dentre os setores industriais, o setor siderúrgico apresenta emissões anuais de aproximadamente 2,8 bilhões de toneladas, representando 7% das emissões industriais globais (Pei et al., 2020).

A partir de diversas pesquisas e estudos sobre as mudanças no planeta, a Conferência de Copenhague sobre Alterações Climáticas, realizada em 2009, propôs o objetivo de reduzir as emissões de gases do efeito de estufa com o conceito de “economia de baixo carbono” e, somado a conferência, houve o Acordo de Paris em 2015 com o objetivo de controlar o aumento da temperatura do planeta (Wang et al., 2021). Assim surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a diminuição dos impactos gerados por gases do efeito estufa na área industrial.

As emissões provenientes das siderúrgicas ocorrem devido a utilização do coque como uma de suas principais matérias primas, que é um combustível fóssil não-renovável. Esse composto é utilizado no processo em diversas etapas, desde o preparo do minério de ferro até a produção do aço. Durante todo processo pode-se destacar como etapas mais poluentes a sinterização ou pelotização (processos de aglomeração) do minério de ferro e a etapa de redução do sinter ou das pelotas em ferro-gusa (Araújo, 2005).

Em 2021 foram produzidos 1,95 bilhões de toneladas de aço (Muslemani, 2023) e a distribuição da produção por país pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1: Maiores produtores de aço do mundo

País	Quantidade de aço produzido por ano (milhões de toneladas)
China	1032,8
Índia	118,2
Japão	96,3
Estados Unidos	85,8
Rússia	75,6
Coreia do Norte	70,4
Turquia	40,4
Alemanha	40,1
Brasil	36,2
Irã	28,5
Resto do mundo	326,9

Fonte: World steel association, 2022

Diante disso, observa-se a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre o processo de produção de aço e suas emissões de CO₂ na atmosfera. Para isso, uma ferramenta eficaz de análise de processos industriais é o Aspen Plus, que possibilita a realização da simulação do processo e uma análise dos resultados obtidos.

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo da etapa de redução do minério de ferro, que ocorre no Alto-forno de uma siderúrgica, através da construção um modelo matemático no Aspen Plus v.12 visando comparar os resultados obtidos com dados reais de uma empresa multinacional.

2. Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho envolve três etapas:

- Revisão da literatura sobre a etapa de redução do minério de ferro em Alto-forno;
- Simulação do processo de redução no Aspen Plus v.12;
- Comparação dos resultados obtidos com os dados do Alto-forno de uma empresa multinacional.

A partir da revisão da literatura foi possível entender os processos e reações que ocorrem na etapa de redução do minério, e a partir disso iniciar a modelagem obtendo dados que emulem a operação real.

2.1. Simulação do processo

Os dados utilizados para modelagem do processo foram retirados de Burchart- Korol et al (2014). Foram apresentados 3 dados de composição do minério de ferro, organizados no Microsoft Excel e calculou-se a média entre eles, para que o resultado fosse utilizado como dado de entrada no Aspen Plus v.12. Desta forma, os dados obtidos são mostrados na tabela 2.

Além disso, para a simulação no Aspen Plus, a quantidade de matérias primas, por tonelada de ferro gusa produzido, utilizadas para o balanço de materiais foram baseadas em dados de um Alto-forno a coque de uma usina integrada multinacional, como pode ser visto na tabela 3, com valores aproximados.

Tabela 2: Média dos dados de composição do minério de ferro

Parâmetros	% em peso
Fe_2O_3	89,29
SiO_2	9,49
Al_2O_3	0,57
CaO	0,26
MgO	0,39

Fonte: Burchart-Korol et al., 2014

Tabela 3: Composição de entrada por tonelada de ferro gusa produzido

Parâmetros	Quantidade em kg
Minério de ferro	1600
Coque (C)	500
Calcário (CaCO_3 e MgCO_3)	350
Ar (O_2 e N_2)	2000

Fonte: Dados de uma usina siderúrgica multinacional

Diante dos dados, o modelo de simulação de alto forno foi baseado em Can et al., (2017), no qual o alto forno é dividido em zonas, sendo limitadas pela temperatura da carga, nas quais reações químicas e processos físicos ocorrem dentro de cada zona. Assim foram determinadas as zonas de aquecimento (1), superior (2), inferior (3) e de combustão (4), onde todas ocorrem à pressão de 3 bar, que para melhor representação são mostradas na figura 1.

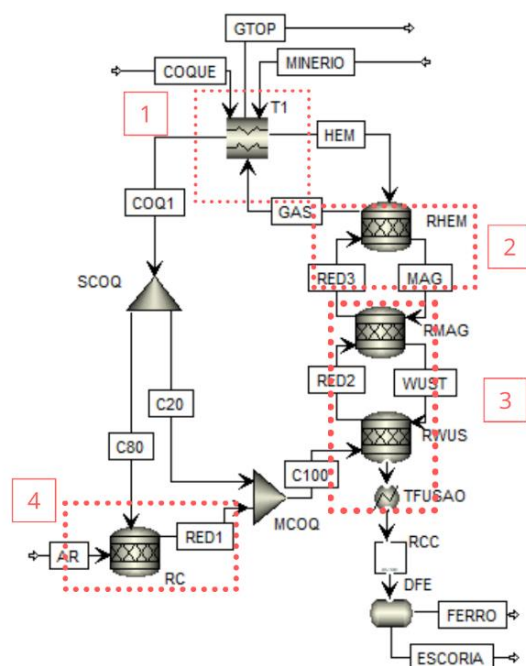


Figura 1: Modelagem do alto forno.

2.1.1. Zona de aquecimento

Nesta zona, ocorre o pré-aquecimento da carga de coque e minério de ferro a partir da troca de calor com o gás ascendente. Assim as cargas são aquecidas até uma temperatura de 600 °C.

2.1.2. Zona superior

Na parte superior ocorre a primeira etapa de redução do minério, a uma temperatura de, aproximadamente, 750 °C, onde a hematita (Fe_2O_3) reduz à magnetita (Fe_3O_4), através das equações 1 e 2.



2.1.3. Zona inferior

Nesta zona ocorrem duas etapas de redução do minério, a primeira, a temperatura de 950 , correspondente a redução da magnetita (Fe_3O_4) à wustita (FeO) a partir das reações 3 e 4.



A segunda etapa ocorre a uma temperatura aproximada de 1300 °C, sendo a redução da wustita à ferro metálico, através das reações 5 e 6.



Além disso, ocorre também a decomposição do calcário (95% de CaO e 5% de MgO), reações 7 e 8, que é adicionado ao forno como fundente.



2.1.4. Zona de combustão

Na zona de combustão ocorre a transformação de 80% do coque em monóxido de carbono (CO), a partir da reação de Boudouard a uma temperatura de 1550 °C, o qual vai ser responsável por participar de todas as reações acima, juntamente com 20% do coque, nas reações de redução do minério de ferro, retirando o oxigênio. Para obtenção do CO ocorrem as reações 9 e 10.



2.2. Análise dos resultados

Ao final da simulação obtém-se resultados de qualidade e massa de ferro gusa e escória, em temperaturas de 1600 °C. O ferro gusa é destinado à aciaria para produção do aço, dando continuidade ao processo, e a escória é utilizada na produção de cimento. Para validação do modelo foi feita uma análise destes dois produtos comparando as suas composições com dados de uma empresa multinacional para averiguar se o modelo proposto emula de forma fidedigna o processo de redução.

3. Resultados

Ao final da simulação do processo foi obtida uma massa de 1030 kg de ferro gusa, aproximadamente, o que indica algo próximo a realidade, visto que o valor ideal seria 1000 kg, resultando em um desvio de 3%, que é baixo, e possibilita que sejam feitas outras análises dos resultados.

Desta forma, foi encontrado a partir da simulação a composição, aproximada, de ferro gusa e escória, como é possível visualizar nas tabelas 4 e 5, respectivamente, para que assim seja feita uma comparação dos resultados obtidos com os dados de uma empresa.

Tabela 4: Composição de ferro gusa produzido

Parâmetros	% em peso	Quantidade (kg)
Fe	96,92	999,21
C	3,08	30,79

Fonte: Própria

Tabela 5: Composição de ferro gusa produzido

Parâmetros	% em peso	Quantidade (kg)
CaO	52,05	190,50
SiO ₂	41,48	151,81
MgO	3,97	14,52
Al ₂ O ₃	2,50	9,17

Fonte: Própria

De acordo com os dados de uma empresa multinacional, a porcentagem de ferro e coque usual para o ferro gusa é de 95% e 4%, respectivamente, além de 1% de outros compostos que não foram considerados no modelo de forma a simplificar a simulação. Ao analisar os resultados percebe-se que estão muito próximos dos valores da realidade, o que ainda traz confiabilidade ao modelo.

É possível fazer análises também a partir da tabela 5, sendo uma delas o estudo da basicidade da escória. O índice de basicidade binária (B_2), segundo (Araújo, 2005) é a razão entre a % de CaO e a % de SiO₂ na escória como pode-se ver na equação 11. A B_2 alvo na casa de corrida dos Altos-fornos normalmente é 1,25. São valores aceitáveis basicidades no intervalo entre 1,15 e 1,35. A razão-alvo 1,25 é entendida como aquela que permite a fusão da escória à menor temperatura possível e, consequentemente, maior eficiência térmica (Araújo, 2005).

$$B_2 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (11)$$

Esse resultado encontrado é bastante relevante visto que o CaO possibilita que a sílica seja fundida a uma temperatura mais baixa do que o seu ponto de fusão e esteja presente na escória na forma líquida juntamente com os outros compostos (Araújo, 2005). Assim, ao analisar os resultados obtidos e o cálculo da equação 11, o valor encontrado é de uma basicidade com valor de 1,25, aproximadamente, o qual está de acordo com a literatura.

Ao comparar-se os dados de composição da escória simulada com dados reais de uma planta percebe-se algumas divergências. Segundo estes dados, a porcentagem deveria ser de 44,17% para o CaO, 33,27% para o SiO₂, 8,80% para o MgO e 8,85% para o Al₂O₃. Estes valores discrepantes com os encontrados a partir da simulação são diferentes devido a composição do minério que foi utilizado. O minério usado na simulação possui um maior teor de SiO₂, e menores teores de CaO, MgO e Al₂O₃, diferentemente do minério utilizado pela empresa em estudo.

Por fim, ao final da simulação foi possível observar que a quantidade de CO₂ liberado na corrente de saída no topo do Alto-forno foi de, aproximadamente, 1100 kg do gás. Um dado que está um pouco distante da realidade, visto que segundo (Pawelec et al., 2022), as emissões de CO₂ provenientes do alto forno são de, aproximadamente 1440 kg por tonelada de ferro gusa produzido. Isso ocorre devido a alguns fatores limitantes ao tentar convergir os dados dentro dos reatores das zonas superior e inferior.

4. Conclusão

Diante do que foi encontrado, conclui-se que o modelo apresentou resultados de composição e quantidades dos produtos bem próximo aos dados de um Alto-forno de uma usina siderúrgica multinacional. Contudo, algumas melhorias podem ser incorporadas ao modelo como a adição de alguns componentes que possam estar presentes na composição do ferro gusa, como o manganês, silício, titânio, entre outros. Além disso seria interessante realizar simulações com diferentes tipos de minérios e combustíveis.

Algumas melhorias frente ao modelo seriam interessantes também, com foco em sua otimização, para melhoria nos resultados da simulação, principalmente em relação a quantidade de dióxido de carbono que sai do alto forno. Portanto, em trabalhos futuros serão desenvolvidos aprimoramentos para substituição do coque por hidrogênio, visto que resultaria na diminuição das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, tornando o processo sustentável, e que não cause impactos negativos ao meio ambiente e a população.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Competências de Hidrogênio Verde e ao Centro Universitário SENAI CIMATEC por permitir esta pesquisa e possibilitar o desenvolvimento do modelo no Aspen Plus v.12.

Referências

- L. A. Araújo: Manual de siderurgia. São Paulo. Editora Arte & Ciência. 2ª edição. Vol. 1. 2005.
- D. Burchart-Korol, J. Korol, A. Smoliński: Chemical composition analysis of raw materials used in iron ore sinter plants in Poland. METALURGIJA 53 (2014) 3, 365-367.
- Y. Can, J. Wendelstorf, e T. Turek: "Modeling and Simulation of Hydrogen Injection into a Blast Furnace to Reduce Carbon Dioxide Emissions". Journal of Cleaner Production 154 (2017): 488–501.
- H. Muslemani: Stainless Green: Considerations for making green steel using carbon capture and storage (CCS) and hydrogen (H₂) solutions. Oxford Institute for Energy Studies. 2023.
- G. Pawelec, J. Fonseca: Steel from solar energy. Hydrogen Europe e The smarter Europe. 2022.
- M. Pei, M. Petäjäniemi, A. Regnell, O. Wijk: Toward a fossil free future with hybrit: Development of iron and steelmaking technology in Sweden and Finland. Metals, v. 10, n. 7, p. 1–11, 1 jul. 2020.
- R. R. Wang, Y. Q. Zhao, A. Babich, D. Senk, X. Y. Fan: Hydrogen direct reduction (H- DR) in steel industry—An overview of challenges and opportunities. Journal of Cleaner Production Elsevier Ltd, 20 dez. 2021.
- K. Wildo: 15 Insights on the Global Steel Transformation. Agora Industry, version 1.0. 2023.
- World Steel Association (2022). World steel in figures. Disponível em: <https://worldsteel.org/steelto pics/statistics/world-steel-in-figures-2022/>. Acessado em 01 de março, 2024.

Simulação do processo de implosão de um tanque de armazenamento

Autores: Felipe Ferreira Rocha; Guilherme Bucci Dias; Guilherme Taques Cimidamore; Gustavo Rocha De Medeiros; Juliano Arrais Babuska; Lieriane Reis Kemitá; Luis Fernando Novazzi; Gustavo Vieira Olivieri*

¹ *Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI*

Autor Correspondente: *gustavo.vo@fei.edu.br

Resumo

Procedimentos de limpeza de equipamentos são essenciais na indústria alimentícia para se assegurar a qualidade dos produtos e evitar a proliferação de microrganismos. Um exemplo industrial empregou a limpeza com vapor d'água sob atmosfera inerte, cujas dinâmicas de temperatura e pressão ocasionaram o processo de implosão de um tanque de armazenamento. Diante deste cenário, o presente trabalho visou modelar matematicamente e simular o processo que levou à implosão do tanque, além de analisar sua estrutura. Os resultados demonstram o sentido físico esperado para o processo de implosão, considerando o dado real em que um tanque de aço implodiu ao atingir a pressão de 0,98 bar, sob ambiente externo à pressão atmosférica (1,013 bar) e temperatura de 0 °C. Também simulou-se a deformação das paredes do equipamento frente ao gradiente de pressão, que ocorria principalmente no teto do tanque, concordando com o ocorrido no incidente.

Palavras-chave

Implosão, Tanque, Simulação, Análise Estrutural.

1. Motivação

Tanques são equipamentos encontrados nas indústrias químicas com o intuito de estocagem segura de matérias-primas e produtos ou para promover misturas ou separações de substâncias. Na indústria alimentícia, os tanques, bem como os demais equipamentos, devem ser cautelosamente projetados de modo a manter a qualidade dos produtos, promovendo condições adequadas para minimizar reações químicas e bioquímicas indesejadas que poderiam invalidar o consumo dos produtos, tais como oxidação do alimento ou proliferação de microrganismos.

Por conta disto, procedimentos de limpeza devem ser frequentemente realizados em equipamentos da indústria alimentícia. Um exemplo verificado industrialmente envolveu o emprego de vapor d'água para promover a limpeza de um tanque de armazenamento de um produto alimentício. Para manter a atmosfera inerte dentro do tanque e evitar possíveis reações de oxidação em contato com o oxigênio do ar, a escotilha do tanque foi mantida fechada. Como o ambiente externo ao tanque era mantido em baixas temperaturas, o conteúdo do tanque passou a ser resfriado após a adição do vapor d'água, desencadeando sua condensação parcial e diminuição da pressão e ocasionando a implosão do tanque.

A implosão é um fenômeno que pode ocorrer em um material quando a pressão do ambiente externo ao material é superior à pressão de seu conteúdo interno, e está diretamente associada à resistência do material. No caso reportado anteriormente, o tanque de armazenamento implodiu devido ao vácuo verificado dentro do tanque, frente à pressão atmosférica externa. Porém, a implosão também pode ocorrer quando o conteúdo interno se encontra à pressão atmosférica e o ambiente externo apresenta alta pressão, como é o caso de submarinos (Wei et al., 2020). A implosão ocorre de forma abrupta, de modo que se ressalta que a análise de sua dinâmica é de suma importância não somente para evitar a perda de um equipamento, mas também para promover a segurança dos envolvidos em ambientes suscetíveis ao fenômeno da implosão.

Desta forma, o presente projeto teve por objetivos: (1) analisar a estrutura do tanque de armazenamento frente à diferença de pressão reportada; (2) modelar matematicamente e simular o processo até a implosão do tanque.

2. Metodologia

2.1. Análise estrutural do tanque

Primeiramente, foram obtidas ou estimadas informações a respeito da implosão ocorrida no tanque de armazenamento de uma indústria alimentícia: tanque cilíndrico de aço inoxidável AISI 304 com teto

torisférico (altura de 30 m, diâmetro de 16 m, espessura da parede de 3 cm), ambiente externo ao tanque à pressão atmosférica (0,1013 MPa) e temperatura de 0 °C, uso de vapor d'água saturado a 2,68 bar (temperatura de 130 °C) para limpeza, e implosão do tanque à pressão interna de -0,28 psi (0,98 bar) em um tempo de 31 min após a adição do vapor. Juntamente com a alimentação de vapor d'água, considerou-se que havia uma atmosfera inerte (nitrogênio), de tal modo que a proporção molar entre as substâncias foi de 1:10.

O *software* SolidWorks 2020 foi empregado para análise da estrutura do tanque frente ao gradiente de pressão no ato da implosão, com base no critério de falha de von Mises, o qual compara as tensões observadas sobre o tanque com a tensão limite de escoamento do material (Dassault Systems, 2023). Este *software* também simula o deslocamento do material devido ao gradiente de pressão.

2.2. Modelagem e simulação da implosão

Para a modelagem matemática da dinâmica do processo que levou à implosão, partiu-se da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 1), para contabilizar a pressão parcial do vapor d'água (P_{H_2O}) à temperatura no interior do tanque (T).

$$P_{H_2O} = P_{H_2O,ref} \exp \left[\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

em que P_{H_2O} é a pressão de vapor d'água em uma temperatura de referência T_{ref} , ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização da água e R é a constante universal dos gases (Smith et al., 2007).

O cálculo do número de mols do vapor d'água ($N_{H_2O}^V$) seguiu a equação dos gases ideais (Equação 2), com base no volume da fase gasosa (V_G), cujo valor foi considerado constante até o momento da implosão.

$$P_{H_2O}^V = \frac{P_{H_2O} V_G}{RT} \quad (2)$$

O número de mols de água (fase líquida, $N_{H_2O}^L$) foi determinado pela diferença entre sua quantidade inicial adicionada para limpeza ($N_{H_2O,o}^V$) e a quantidade remanescente como vapor (Equação 3).

$$N_{H_2O}^L = N_{H_2O,o}^V - N_{H_2O}^V \quad (3)$$

Um balanço de energia (Equação 4) foi introduzido para contabilizar a taxa de variação de temperatura do interior do tanque ao longo do tempo t . Este balanço foi deduzido partindo-se das entalpias de nitrogênio, de vapor d'água e de água líquida, e na taxa de calor trocado com o ambiente externo ao tanque ($\dot{Q}$) (Smith et al., 2007).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}}{\left(N_{H_2O}^L + N_{H_2O}^V \right) C_{p,H_2O}^L + N_{N_2} \left(C_{p,N_2} - R \right) + \frac{\Delta H_{vap} P_{H_2O} V_G}{RT^2} \left(\frac{\Delta H_{vap}}{RT} - 2 \right)} \quad (4)$$

em que $C_{p,j|}$ é o calor específico da substância j (água ou nitrogênio) e N_{N_2} é o número de mols de nitrogênio.

A taxa de calor trocada com o ambiente externo (Equação 5) foi determinada com base na área de troca térmica (A , área lateral e área do teto do tanque), na temperatura do ambiente externo (T^∞) e no coeficiente global de transferência de calor (U , com valor estimado de $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) (Turton et al., 2009).

$$\dot{Q} = UA(T^\infty - T) \quad (5)$$

Por fim, os calores específicos foram expressos em função da temperatura (Equação 6), em que a , b , c e d são constantes tabeladas (Smith et al., 2007).

$$C_{p,j} = a_j + b_j T + c_j T^2 + d_j T^{-2} \quad (6)$$

O problema, que envolve uma equação diferencial (Equação 4) e cinco equações algébricas (Equações 1-3, 5-6), foi solucionado em uma planilha MS Excel com base no método de Euler explícito para simular o processo.

O processo que levou à implosão também foi simulado no *software* Aspen Plus, com base no modelo termodinâmico UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) e no equipamento "RBatch", o qual caracteriza uma operação descontínua dentro de um tanque, no caso, na ausência de reações químicas.

O processo simulado aqui se refere ao comportamento do conteúdo do tanque imediatamente antes da implosão, de modo que o volume do vaso foi considerado constante até este ponto. Essa hipótese se justifica pelo fato que quando são atingidos níveis baixos de pressão, a implosão em si é muito rápida. A análise estrutural do tanque permite estimar a pressão interna que resulta na implosão desse equipamento. Assim, por meio do modelo aqui proposto, consegue-se avaliar o momento em que essa pressão é atingida. O tempo estimado e o tempo em que o tanque de fato implodiu foram comparados. Os perfis de temperatura e de pressão no tanque real não foram monitorados antes da implosão propriamente, sendo registrados somente o tempo e a pressão finais.

3. Resultados

3.1. Análise estrutural do tanque

A estrutura do material foi estudada com base na tensão de von Mises, de modo que, se tal valor for superior ao limite de tensão de escoamento do material, este passará a escoar (se deformar). A Figura 1 mostra as tensões de von Mises aplicadas sobre o tanque, de tal modo que a maior tensão foi observada no teto do tanque, cuja tensão máxima de von Mises (353 MPa) foi superior à tensão de escoamento do material (207 MPa), indicando a implosão do tanque nas condições especificadas. A tensão de escoamento do material também foi de utilidade para se estimar a pressão do interior do tanque no ato da implosão, com base na equação de von Mises (Dassault Systems, 2023). O valor estimado da pressão durante a implosão foi de 0,98 MPa, coincidindo com o valor reportado pela empresa no ato da implosão.

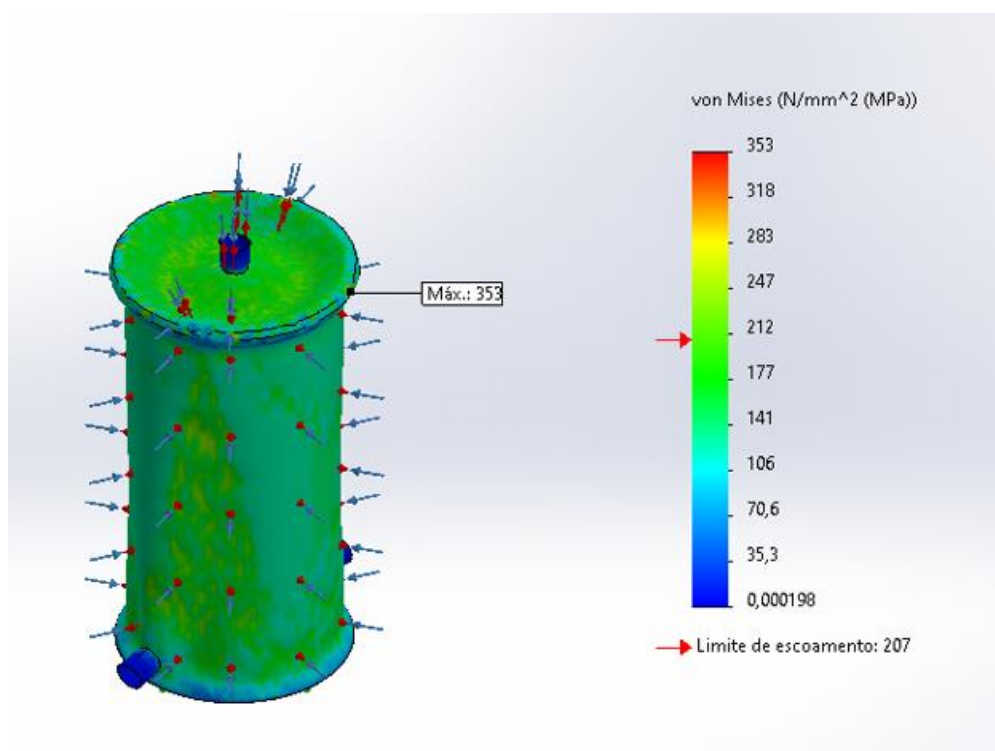


Figura 1: Tensões de von Mises observadas sobre o tanque.

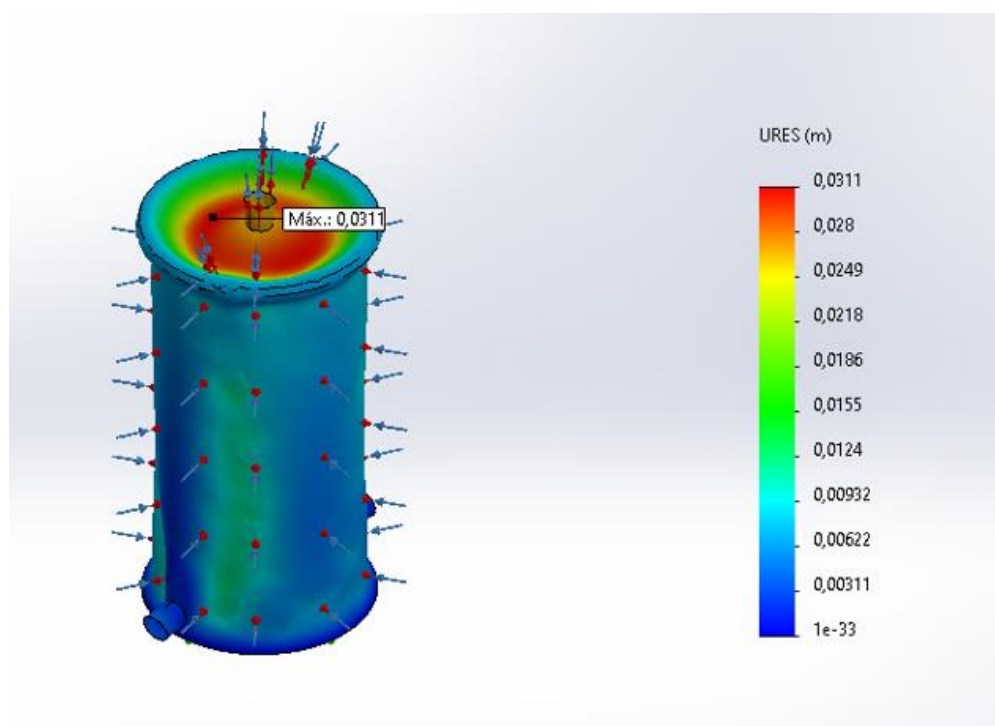


Figura 2: Deslocamento do material do tanque devido à implosão.

Já a Figura 2 apresenta o deslocamento do material do tanque frente ao gradiente de pressão. Nota-se que a tampa do tanque é a região mais afetada durante a implosão, fato que também foi observado no tanque real que implodiu.

3.2. Modelagem e simulação da implosão

As curvas apresentadas nas Figuras 3 e 4 representam, respectivamente, os perfis de temperatura e de pressão, comparando-se os resultados obtidos pela modelagem matemática do processo em planilha e pela simulação no *software* Aspen Plus.

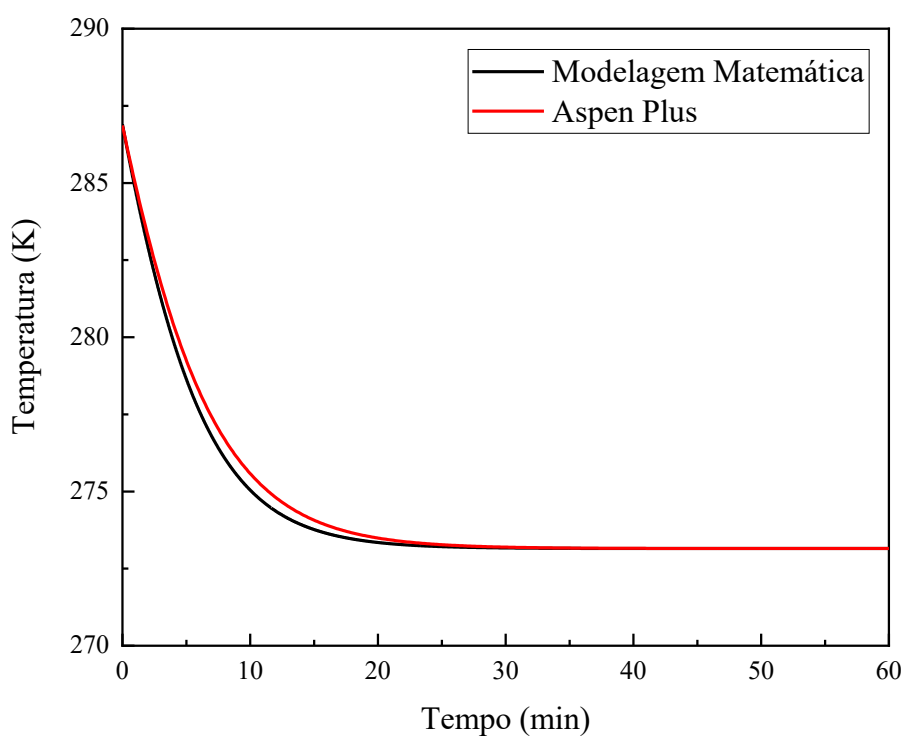


Figura 3: Perfil de temperatura do tanque durante o processo que levou à implosão.

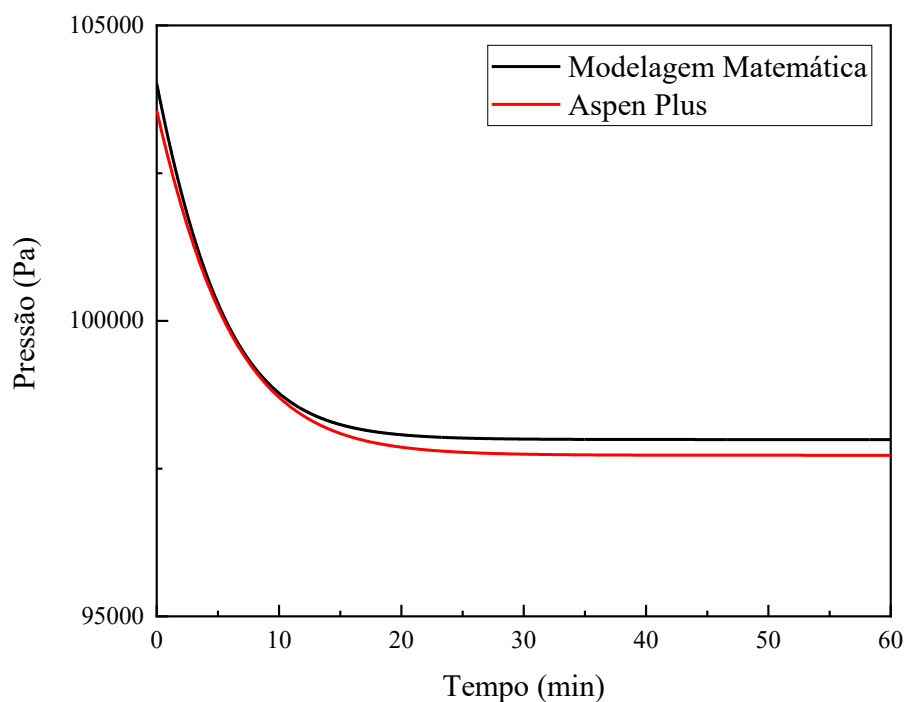


Figura 4: Perfil de pressão do tanque durante o processo que levou à implosão.

Nota-se que os resultados simulados para a temperatura e a pressão do tanque seguiram a mesma tendência ao se comparar a modelagem matemática em planilha e o uso do *software* Aspen Plus. As condições iniciais foram empregadas considerando-se uma mistura entre o vapor d'água e o nitrogênio adicionados, o que levou a pequenas variações entre os valores calculados em planilha e os valores estipulados pelo Aspen Plus.

O perfil de temperatura do tanque apresenta comportamento decrescente devido à dinâmica de troca térmica com o ambiente externo, que, por se encontrar a 0°C , tende a resfriar o conteúdo do tanque. Isso impacta diretamente o perfil de pressão, por dois motivos: (1) o resfriamento de gases a um volume praticamente constante leva à diminuição da pressão; (2) por conta da considerável diminuição de temperatura, a maior parte do vapor d'água tende a condensar, também reduzindo a pressão total associada à fase gasosa. Isso ocasionou a redução de pressão até o valor de 0,98 bar em um tempo próximo a 30 min (modelagem matemática em planilha) e cerca de 27 min (Aspen Plus). Essas estimativas são consistentes com o tempo de 31 min que o tanque levou para implodir.

4. Conclusão

O presente trabalho visou analisar o processo que levou à implosão de um tanque de armazenamento durante sua limpeza, através de uma análise estrutural e de modelagem e simulação computacional. Os resultados concordaram com valores reportados de pressão do tanque e tempo aproximado no ato da implosão do tanque em um caso real. A análise apresentada aqui é de importância em posteriores simulações de alternativas que reduzam a probabilidade de ocorrência da implosão.

Agradecimentos

Agradecemos ao Centro Universitário FEI, pela infraestrutura e suporte para a realização deste trabalho, e à empresa em que ocorreu a implosão do tanque, pela disponibilização de informações.

Referências

Dassault Systems: Critério de tensão de von Mises máxima. Disponível: https://help.solidworks.com/2013/portuguese-brazilian/SolidWorks/cworks/r_maximum_von_mises_stress_criterion.htm. Acesso: 04 mar. 2024.

J. M. Smith, H. C. Van Ness e M. M. Abbott: Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química (7a. Ed.), Editora LTC: 2007.

R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting e J. A. Shaeiwitz: Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes (3a. Ed.), Prentice Hall: 2009.

C. Wei, G. Chen, A. Sergeev, J. Yeh, J. Chen, J. Wang, S. Ji, J. Wang, D. Yang, S. Xiang, X. Cao, W. Lu, M. O. Scully: Implosion of the Argentinian submarine ARA San Juan S- 42 undersea: Modeling and simulation, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat. (91), 105397, 2020.

Estimation of pressure and temperature at the Bottom of an Oil Well

Author: Fernando Arrais Romero Dias Lima^{1*}; Thamires Anelieze Leal Guedes²; Príamo A. Melo²; Bruno Ferreira Vieira³; Maurício Bezerra de Souza Jr.^{1,2}; Argimiro Secchi^{1,2}

¹ *Escola de Química, EPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

³ *CENPES, Petrobras*

Corresponding Author: *farrais@eq.ufrj.br

Abstract

Gas-lift is a relevant approach to oil production that boosts oil extraction from wells by decreasing the fluid's hydrostatic pressure. The optimal operation of a gas-lift process consists of maximizing oil production and minimizing gas consumption. To achieve this objective, it is necessary to obtain reliable measurements from the variables of this process, such as the pressure and the temperature at the bottom of the well. The state estimator strategy is used to filter the noisy values of the pressure and the temperature at the bottom of an oil well. Therefore, accurate measurements of these variables are acquired, even during sensor malfunction. The Beggs and Brill's model is employed to simulate the fluid flow in the well (Beggs e Brill, 1973) combined to a model for calculating the enthalpy of the two-phase mixture (Moharam et al., 1998), obtaining the temperature and pressure profiles along the line. Moreover, measurement noise was introduced into the calculated pressure and temperature and the Extended Kalman Filter (EKF) estimator was used to obtain the filtered values. The application of the EKF could successfully obtain better measurements of the pressure and the temperature at the bottom of the well with values of mean relative squared error (MRSE) below 3% and 1%, respectively. Even with the presence of noisy data, the performance of the EKF was efficient for obtaining the accurate measurements of these values. Therefore, the EKF demonstrated a potential to be used in a real oil production plant to obtain accurate measurements of the pressure and the temperature at the bottom of the oil well.

Keywords

State estimator, EKF, Sensor malfunction, Oil production.

Acknowledgements

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da PETROBRAS por meio do Termo de Cooperação nº 0050.0124501.23.9, do CNPq e da CAPES – Código de Financiamento 001. Prof. Maurício B. de Souza Jr. agradece o apoio do CNPq (Grant 311153/2021-6) e FAPERJ (Grant E-26/201.148/2022).

References

- Beggs, D. H., and Brill, J. P.: A study of two-phase flow in inclined pipes. *Journal of Petroleum technology* (25), 607–617, 1973.
- Brill, J., and Mukherjee, H.: *Multiphase flow in wells*. SPE monograph series. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, 1999.

Modelagem e Simulação da Etapa de Remoção de Enxofre do Reator HDT em Python

Autores: Fernanda Andrade^{1*}; Andrey Oliveira²; Fernando V. Lima³; Heleno Bispo¹

¹ *Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande*

² *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba*

³ *Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University*

Autor Correspondente: *fernanda.andrade@eq.ufcg.edu.br

Resumo

O aumento da produção de petróleo pesado, aliado à crescente demanda por combustíveis mais limpos, impulsiona a busca por tecnologias mais sustentáveis na indústria de refino, como é o caso do Hidrotratamento Catalítico (HDT). O processo HDT é complexo, sendo frequentemente estudado e dimensionado através de simuladores de processo. Contudo, os simuladores atuais muitas vezes não atendem às demandas cada vez mais exigentes da indústria. Nessa perspectiva, embora existam modelos disponíveis para o HDT, a principal falha reside na falta de flexibilidade para adaptá-los às condições específicas do processo. Diante dessa lacuna, a programação surge como uma alternativa viável para desenvolver modelos computacionais mais robustos e flexíveis, capazes de simular processos com a precisão necessária. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo implementar um modelo computacional personalizado para simulação do processo de HDT, com foco na hidrodessulfurização (HDS). Para isso, a metodologia implementada envolve o emprego da linguagem de programação *Python* para aplicação do modelo matemático de um reator *trickle-bed* como proposto por Korsten e Hoffman (1996) e Pereira Neto et al. (2020), considerando as características específicas do processo HDS, como as reações químicas envolvidas, as transferências de massa entre as fases gasosa, líquida e sólida, e as condições operacionais do reator. Os resultados deste estudo demonstraram uma concordância consistente com os dados experimentais da literatura. Os perfis detalhados de pressão parcial de gás hidrogênio e sulfeto de hidrogênio na fase gasosa ao longo do reator foram obtidos, bem como o perfil de concentração de enxofre na fase líquida. Paralelamente, analisou-se ainda a concentração de H_2 e H_2S tanto na fase líquida quanto na interface com a superfície catalítica. Esses resultados corroboram a confiabilidade do modelo implementado, fornecendo uma ferramenta precisa para a simulação e otimização do processo de hidrotratamento.

Palavras-chave

hidrotratamento; modelagem; HDS; *Python*; petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFCG e aos Laboratórios IRIDIUM e LENP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG.

Referências

- A. T. Pereira Neto, T. C. R. L. Fernandes, H. B. da Silva Júnior, A. C. B. de Araújo e J. J. N. Alves: Three-phase trickle-bed reactor model for industrial hydrotreating processes: CFD and experimental verification, *Fuel Proc. Tech.*, 208, 106496, 2020.
- H. Korsten e U. Hoffmann: Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 42(5), 1350–1360, 1996.

Feasibility set evaluation of multiple NMPC formulations

Authors: Guilherme Souza^{1*}; Bruno Faccini Santoro²; Darci Odloak¹

¹ *Laboratório de Simulação e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*

² *Op2B – Optimization to Business, São Paulo, Brazil*

Corresponding Author: *guilherme_souza@usp.br

Abstract

Four formulations were compared feasibility-wise with simulations of varying initial points and horizon lengths: no stabilizing constrained, terminal equality constrained, terminal inequality constrained and terminal contractive constrained formulations. As expected, horizon length increases cause an important computational effort requirement increase but for most of them the performance gain was sufficiently small to discourage large controller horizons in general.

Keywords

Model predictive control, nonlinear systems, KKT conditions, feasibility, closed-loop stability.

1. Introduction

Model predictive control (MPC) is an advanced control strategy that consists of computing future inputs via an optimization problem solved at every sampling time. Said optimization consists of an objective function, which is often composed of a stage cost and a terminal cost. With this function, different objectives such as control move attenuation, setpoint tracking and a multitude of economy-based targets can be attained. Its predictions are calculated through mathematical models used to describe the system to be controlled, which can be linear or nonlinear.

Linear MPC was, and still is, the preferred choice for industrial implementation, due to lower computational effort required when compared to nonlinear MPC. Unconstrained linear MPC can be represented by a linear programming (LP) problem. With addition of state and input constraints, it is then represented by a nonlinear programming (NLP) problem (Rawlings, 2000). Early implementations of linear MPC managed to circumvent this inconvenience (Morshedi, Cutler and Skrovanek, 1985; Garcia and Morshedi, 1986). Nonlinear MPC had no such recourse, and remained in theoretical studies of recursive feasibility and guaranteed stability until sufficient advances in optimization algorithms and computational power availability.

Both properties are sought after to this day in the literature, as well as an increase in nonlinear MPC, with operational safety and product quality in mind, as well as the constant increase in computational power, optimization algorithms and nonlinear model identification techniques available to model and solve rigorous NLP problems.

Recursive feasibility is a desired property since it guarantees solutions to the optimization problem as long as a first solution is found. However, this is true as long as it is deployed inside its feasibility region. Aside from sensitivity-based adaptive control, there is little interest in feasibility assessment outside of theoretical proof of recursive feasibility. At the time of writing, to the best of our knowledge, no works have compared their proposed formulations with traditional or recent formulations in this sense. This leaves the choice of formulation up to trial and error before deploying a selected formulation.

The aim of this work is to compare four NMPC formulations with guaranteed stability and recursive feasibility with respect to their feasibility region, as well as assess the effects of enlarging said feasibility region on closed-loop performance.

2. Methodology

In this section, four controller formulations will be exposed and their simulation process will be explained. Then, the optimality condition used to determine the feasibility region will be exposed.

2.1. Controller formulations

The first controller deployed has no stabilizing properties, and is shown here for brevity as other controllers will be shown.

2.1.1. Nonlinear model predictive controller with no stabilizing constraint (NSC)

$$\min_{u_R, x_{sp}} J(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \|x(k+j|k) - x_{sp}\|_Q^2 \quad (1)$$

$$\text{s.t. } x(k|k) = x_0, \quad (2)$$

$$u(k-1|k) = u_0, \quad (3)$$

$$x(k+j+1|k) = f(x(k+j|k)u(k+j|k)), \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (4)$$

$$x(k+j|k) \in X \subset \mathbb{R}^{n_x}, \quad j = 0, \dots, N, \quad (5)$$

$$x(k+j+1|k) \in U \subset \mathbb{R}^{n_u}, \quad j = 0, \dots, N-1. \quad (6)$$

$$x_{sp} \in X_z \subset \mathbb{R}^{n_x} \quad (7)$$

The state prediction is built via a nonlinear model, as in (4), with states and inputs constrained, as per (5) and (6), and setpoint is a decision variable constrained to the desired output zone X_z , represented by (7).

2.1.2. Nonlinear model predictive controller with terminal equality constraint (TEC)

With properties granted by dead-beat conditions (Keerthi and Gilbert, 1998; Sencio et al., 2020), terminal inequality constraints (Rajhans et al., 2019), or contractive constraints (Sencio et al., 2020), these closed-loop stable and recursively feasible were deployed. First, the dead-beat constrained formulation, which adds the following constraints to the optimization problem

$$x(k+N|k) - x_{sp} = 0 \quad (8)$$

$$x_{sp} = f(x_{sp}, u(k+N-1|k)). \quad (9)$$

These constraints enforce the controlled system to reach a steady state, and due to constraint (7), it has to be inside the control zone. Dead-beat constraints were the first approach to closed-loop stability of NMPCs (Keerthi and Gilbert, 1998), and this formulation was further adapted to work along with zone control (Sencio et al., 2020). There are no changes to the objective function, unlike the next controllers.

2.1.3. Quasi-infinite horizon nonlinear model predictive controller

The terminal inequality constrained (TIC) and the terminal contractive constrained (TCC) formulations propose additional constraints as well as a terminal penalty function. First, the quasi-infinite horizon formulation, which enforces the controlled system to reach a region where it is closed-loop stable when under action of a LQR (Rajhans et al. 2019).

$$\left\| \begin{bmatrix} x(k+N|k) \\ u(k+N-1|k) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} x_{sp} \\ u_{sp} \end{bmatrix} \right\|_p^2 \leq \gamma, \quad (10)$$

$$J(x) = J(x) + \left\| \begin{bmatrix} x(k+N|k) \\ u(k+N-1|k) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} x_{sp} \\ u_{sp} \end{bmatrix} \right\|_p^2. \quad (11)$$

In this formulation, the practitioner has to compute the reference output and input values and then the terminal region is characterized around it. The characterization step was done according to the procedure described by Rajhans et al. (2019).

2.1.4. Nonlinear model predictive controller with terminal contractive constraint (TCC)

The terminal contractive constraint enforces the contraction of an artificial variable which is commonly referred to as a slack for a terminal dead-beat constraint. The constraints added to the optimization problem and objective function are:

$$\delta_k = x(k + N|k) - x_{sp}, \quad (12)$$

$$\|\delta_k\|_S^2 - \alpha \|\delta_{k-1}\|_S^2 \leq 0, \quad (13)$$

$$J(x) = J(x) + \|\alpha - \alpha_{min}\|_W^2 \quad (14)$$

2.2. Case study

A CSTR reactor to be controlled by these controllers was first studied by Hicks and Ray, with the following ODE system describing its dynamics:

$$\frac{dx}{dt} = \begin{bmatrix} \frac{1-x_c}{\theta} - k_o x_c \exp\left(\frac{-E_A}{x_t}\right) \\ \frac{x_{t,f} - x_t}{\theta} + k_o x_c \exp\left(\frac{-E_A}{x_t}\right) - \alpha_T u (x_t - x_{cw}) \end{bmatrix}, \quad (15)$$

Where known parameters are $\theta = 10$, $k_o = 300$, $E_A = 25.2$, $x_{t,f} = 3$, $\alpha_T = 1.95 \times 10^{-4}$, and $x_{cw} = 2.9$. A control zone considered for the feasibility studies are intervals for the dimensionless concentration and temperature, z_c and z_t of $[0.20, 3]$ and $[3.63, 7]$, respectively.

The controllers shown in Subsection 2.1 were simulated with horizon lengths of 3, 5, 10, 15 and 25 sampling intervals, with starting input of $u_o = 300$. Controller tuning consisted of $Q = I_{nx}$, $R = I_{nu}$, $S = I_{nx}$, $W = 100$, $\alpha_{min} = 0.5$.

2.3. Optimality characterization

The nonlinear programming problems shown in the previous section are subject to the Karush-Kuhn-Tucker (KKT) conditions for optimal solution existence. For the feasibility study, we focus on the stationarity condition based on the following Lagrange function associated to the optimization problem:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & F(x(k + N|k)) + \lambda_o(p)^T(x_o - p) \\ & + \sum_{j=0}^{N-1} [\|x(k + j|k) - x_{sp}\|_Q^2 + \lambda_{j+1}(p)^T(x(k + j + 1|k) - \\ & f(x(k + j|k), u(k + j|k)))], \end{aligned} \quad (16)$$

Abbreviating the arguments for predicted state and input:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & F(x_N) + \lambda_o(p)^T(x_o - p) \\ & + \sum_{j=0}^{N-1} [\|x_j - x_{sp}\|_Q^2 + \lambda_{j+1}(p)^T(x_{j+1} - f(x_j, u_j))], \end{aligned} \quad (17)$$

and computing the stationarity condition from the Lagrange function:

$$\nabla_{\lambda_o} \mathcal{L} = x_o - p, \quad (18)$$

$$\nabla_{x_j} \mathcal{L} = \nabla_{x_j} \|x_j - x_{sp}\|_Q^2 - \nabla_{x_j} f(x_j, u_j) \lambda_{j+1} + \lambda_j, \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (19)$$

$$\nabla_{u_j} \mathcal{L} = -\nabla_{u_j} f(x_j, u_j) \lambda_{j+1}, \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (20)$$

$$\nabla_{\lambda_{j+1}} \mathcal{L} = x_{j+1} - f(x_j, u_j), \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (21)$$

$$\nabla_{x_N} \mathcal{L} = \nabla_{x_N} F(x_N) + \lambda_N. \quad (22)$$

With $F(x_N)$ as a terminal penalty function based on the final predicted state, the system (18)-(22) admits a nontrivial solution for predicted states, computed inputs and the Lagrange multipliers, when the optimization problem has an optimal solution. The stationarity condition has been used for computing

an explicit control law along with the next control move to be injected to the system (Zavala and Biegler, 2009). In this work, the idea is to use the stationarity condition parametrized by the initial point p to search for feasible points, instead of solving the optimization problem itself at every point. As was done by Zavala and Biegler, state and input bounds were assumed to be satisfied, hence they were not included in the stationarity condition.

3. Results

The stationarity condition was obtained via symbolic math by CasADi v.3.6.4 (Andersson et al., 2019). The resulting nonlinear system was solved via IPOpt (Wächter and Biegler, 2005), with the feasibility domains plotted via MPT3 v. 3.2.1 tools. Required LQR was computed via MATLAB 9.13.0.2502115 R2022b (The Mathworks Inc., 2022), where all simulations were executed. The computer used has *bench* function output [0.32220.22490.23750.24720.25240.1813].

Use of the stationarity condition alone has lead to trivial solutions, where the controller computes null control moves along with Lagrange multipliers which satisfy the stationarity condition. The primal and dual feasibility as well as complementarity conditions are to be solved with the stationarity condition in order to obtain control moves which minimize the objective function.

Every formulation feasibility was evaluated over the interval [0.21] for dimensionless concentration and [13.75] for dimensionless temperature. Discretization of the viable space has length of 0.05 for dimensionless concentration and 0.1 for dimensionless temperature. The only formulation that showed changes in the feasibility set as the horizon length was varied (from 3 to 25) was the dead-beat constrained NMPC. The other formulations were feasible for the entire interval and every horizon length. The change in feasibility set can be seen in Figure 1.

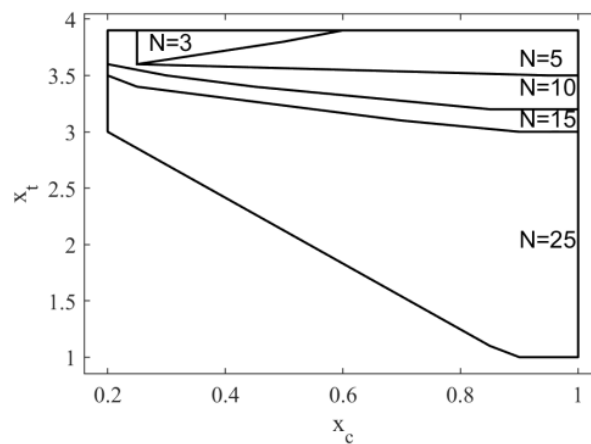


Figure 1: Feasibility set for dead-beat constrained NMPC

As expected, the feasibility set enlarges with horizon length increase. This shows dead-beat constraints are undesirable in this sense, because of their restrictiveness of initial points. Increases in horizon length lead to larger optimization problems, that may lead to delays in delivering control moves in time for the next sampling interval. This is investigated as well and the results are presented next.

Each formulation was solved over the entire viable set, with the discretization step just shown. The computer times and the first predicted state were collected. The square root of the Euclidean distance between the first prediction and current point in the discretized viable space was computed. Then, the mean value of this metric was taken over the entire viable space was computed and gathered in Table 1.

Table 1: Mean state change promoted by formulations, observed over discretized viable space

N	5	10	15	25
NSC	0.2978	0.2978	0.2978	0.2982
TEC	0.1936	0.1647	0.1444	0.2039
TIC	0.2987	0.2983	0.2981	0.2991
TCC	0.2987	0.2978	0.2978	0.2991

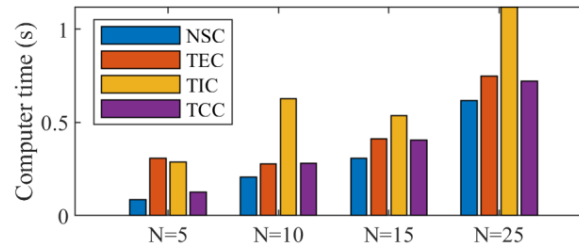


Figure 2: Mean computer times observed in feasibility set computation

From Table 1, the terminal equality constrained formulation shows its conservativeness regarding changing state. As it forces the closed-loop to reach steady-state at the end of the prediction horizon, this results in poor performance when navigating the state space. All other controllers show similar results, gaining little from increasing the controller horizon.

As for computer times seen in Figure 2, every formulation shows a dramatic increase in mean computer times as horizon length increases, as expected. However, the poor gains observed in Table 1 is evidence against horizon length increases.

4. Conclusions

Feasibility studies performed in this work show that a dead-beat constraint causes poor performance when compared to other formulations. Although this formulation shows a performance gain when its horizon length is increased, it is still unable to compare to other formulations in recent literature. It is also evident that more recent developed formulations do not benefit greatly, performance-wise, from controller horizon length increments.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

References

- J. A. E. Andersson, J. Gillis, G. Horn, J. B. Rawlings, M. Diehl: CasADi – A software framework for nonlinear optimization and optimal control in *Mathematical Programming Computation* 11(1), 1-36, Springer: 2019
- C. E. Garcia and A.M. Morshedi: Quadratic programming solution of dynamic matrix control (QDMC) in *Chemical Engineering Communications* (46:1-3), 73-87, 1986.
- M. Herceg, M. Kvasnica, C. N. Jones and M. Morari: Multi-Parametric Toolbox 3.0 in *Proc. Of the European Control Conference*, 502-510, 2013.
- S. S. Keerthi and E. G. Gilbert: Optimal infinite-horizon feedback laws for a general class of constrained discrete-time systems: Stability and moving horizon approximations in *Journal of Optimization Theory and Applications* 57(2), 265-293, 1988.

The MathWorks Inc.: MATLAB version: 9.13.0 (R2022b), Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2022.

A. M. Morshedi, C. R. Cutler and T. A. Skrovanek: Optimal Solutions of Dynamic Matrix Control with Linear Programming Techniques (LDMC) in American Control Conference, 199-208, 1985.

C. Rajhans, D. W. Griffith, S. C. Patwardhan, L. T. Biegler, H. K. Pillai: Terminal region characterization and stability analysis of discrete time quasi-infinite horizon nonlinear model predictive control in Journal of Process Control 83, 30-52, 2019.

J. B. Rawlings: Tutorial overview of model predictive control in IEEE control systems magazine 20(3), 38-52, 2000.

R. R. Sencio, G. A. S. de Souza, B. F. Santoro, D. Odloak: A terminal state contractive nonlinear MPC with output zones and input targets in IFAC-PapersOnLine 53(2), 6025- 6030, 2020.

A. Wächter and L. T. Biegler: On the implementation of an interior-point filter line- search algorithm in Mathematical Programming 106, 25-57, 2006.

V. M. Zavala and L. T. Biegler: The advanced-step NMPC controller: Optimality, stability and robustness in Automatica 45(1), 86-93, 2009.

Interpretable machine learning to predict the biomass pyrolysis yields

Authors: Leonardo Voltolini^{1*}; Ivaldo Itabaiana Jr.¹; Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira²; Argimiro Secchi^{2,3}; Maurício Bezerra de Souza Jr.^{1,3}

¹ *Escola de Química, EPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Chemical Engineering Department, Norwegian University of Science and Technology*

³ *Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *voltolini@eq.ufrj.br

Abstract

Biomass conversion holds significance in a sustainability perspective, as it offers the potential to generate energy or fuels from lignocellulosic waste, presenting numerous advantages over fossil fuels, including abundance, economic viability, and carbon neutrality. Pyrolysis is a promising technology for converting biomass into distinct products, such as bio-oil, biochar and gases. This process consists on a highly nonlinear complex problem, which makes the first-principles modelling extremely challenging. Machine Learning (ML) techniques could be efficiently applied when the data availability is sufficient. Nevertheless, most efforts in pyrolysis data-driven approaches focus on traditional methods like Artificial Neural Networks (ANN), Random Forests (RF), SVM and many others. These algorithms employ a black-box modelling approach, where the resulting models lack interpretability. Symbolic regression (SR) employs a hybrid approach, which consists of fitting the data to learn an analytical expression, improving its interpretability. The SR training algorithm implements genetic programming to search over the expressions in a tree structure by combining distinct pre-defined functions and operators (Cranmer, 2023). In this study, biomass pyrolysis data from a collection of distinct fixed-bed reactor experiments were gathered from the literature. The objective is to predict pyrolysis phases yields using biomass pyrolysis inputs, such as reactor temperature, biomass proximate and ultimate analysis. The modelling approach involves training a SR algorithm to generate simple models to biomass pyrolysis and compare them with traditional ML techniques. We encountered challenges in symbolic regression (SR) due to the intricate patterns and limited data availability. To address these issues and improve the learning process, we combined artificial neural networks (ANN) to train the small dataset and utilized it for data augmentation. By integrating both techniques, we have successfully generated a reliable and understandable model capable of generalizing across various biomass pyrolysis conditions.

Keywords

Pyrolysis. Machine Learning. Symbolic Regression.

Acknowledgements

We would like to thank the CNPQ-Brazil for Leonardo Voltolini's scholarship. Professor Maurício B. de Souza Jr. thanks the support of CNPq (Grant 311153/2021-6) and FAPERJ (Grant E-26/201.148/2022).

References

M. Cranmer: Interpretable Machine Learning for Science with PySR and SymbolicRegression.jl, ArXiv, 1-24, 2023.

A Deep Reinforcement Learning Tracking Control Approach by Leveraging Control Demonstrations Using Imitation Learning

Authors: Ruan de Rezende Faria^{1*}; Bruno Didier Olivier Capron¹; Argimiro Secchi^{1,2}; Maurício Bezerra de Souza Jr.^{1,2}

¹ *Escola de Química, EPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *rrfaria@eq.ufrj.br

Abstract

Deep reinforcement learning (DRL) is a machine learning technique that finds potential applications in process control. It offers several advantages over traditional tracking control techniques, as it is data-driven and inherently adaptive (Faria et al., 2022). However, delivering suitable policies for online implementation is challenging. For this reason, we leverage process control demonstrations (PCD) to enhance the agent's learning for online implementation. We combine DRL and PCD by implementing the deep deterministic policy gradient algorithm (DDPG) modified with adversarial imitation learning. The DDPG algorithm is augmented with information from demonstrations from an expert buffer, which updates the actor and critic networks. We conducted a sensitivity analysis (SA) of the algorithm's hyperparameters using the Optuna optimization software to show the algorithm's viability and whether including demonstrations is effective for tracking control. The case study is based on the work undertaken by Hassanpour et al. (2024), wherein the objective is to achieve pH control in a continuous stirred-tank reactor by neutralizing an aqueous solution of sodium acetate through the manipulation of hydrochloric acid flow rates. To accomplish this, Hassanpour et al. (2024) modified the reward function by adding a term that penalizes significant deviations between the nominal MPC's control actions and the DDPG, showing superior performance than the nominal MPC applied online. The online application of the best policy selected through SA exhibited comparable performance in terms of integral absolute error (IAE) while requiring significantly fewer MPC demonstrations (1×10^3 against 1×10^6). The SA showed that the learning rate of the critic had the most significant impact on training.

Keywords

Imitation Learning, Tracking Control, Reinforcement Learning.

Acknowledgements

CAPES: (Finance Code 001), CNPQ: (Grants No. 311153/2021-6, 303587/2020-2), and FAPERJ : (Grant No. E-26/201.148/2022).

References

- Faria, R. D. R., Capron, B. D. O., Secchi, A. R., & de Souza Jr, M. B. (2022). Where Reinforcement Learning Meets Process Control: Review and Guidelines. *Processes*, 10(11), 2311.
- Hassanpour, H., Mhaskar, P., & Corbett, B. (2024). A practically implementable reinforcement learning control approach by leveraging offset-free model predictive control. *Computers & Chemical Engineering*, 181, 108511.

Numerical Simulation and Image Analysis of a Molten Metal Atomization focused on the Additive Manufacturing Route

Authors: Alexander Ariyoshi Zerwas^{1,2*}; Flávia Costa da Silva³; Udo Fritsching²; Jose Luís de Paiva¹; Roberto Guardani¹

¹ *Chemical Engineering Department, University of São Paulo*

² *Leibniz Institute for Materials Engineering IWT, Bremen, Germany*

³ *Laboratory of Metallurgical Processes, Institute for Technological Research, São Paulo, Brazil*

Corresponding Author: *alexander.zerwas@usp.br

Abstract

Additive Manufacturing is an advanced process to tailor complex parts, offering new possibilities to the traditional manufacturing routes that uses metal powder as raw material. To ensure a good quality to the produced piece, flowability of the powder is essential, being dominated by the powder characteristics, such as diameter ranges and sphericity. The most common method to produce particles within these criteria is through the atomization of a molten metal assisted by a high velocity gas, which breaks apart the liquid surface and generates a collection of particles.

To better understand the phenomena during this manufacturing process, such as increased in mean particle size, lack of sphericity, interaction with the gas phase, and others, high-speed video of the atomization coupled with numerical simulation tools to describe the flow field can be beneficial for determining the ideal process conditions for this process.

In such manner, atomization experiments using different gas pressures and temperatures in a close-coupled atomizer were used to produce tool steel (AISI-H13) metal powder, with primary breakup images collected at high frequencies (20000 Hz). This allowed the identification of liquid ligaments being directed at the atomizer walls at lower Gas Melt Ratios (GMR), or in other words, due to a lack of the gas momentum to maintain the liquid centered during the atomization. At higher GMR's, short liquid burst from the nozzle were captured (superpulsating mode), which also directed part of the liquid to impinge with the walls, forming flakes (elongated particles).

Moreover, it was observed an increase in liquid mass flow rate as gas atomization pressure was increased, which can be explained by a decrease in the pressure below the pouring nozzle. Through numerical simulations using OpenFOAM, this behavior was later confirmed. In addition to that, the length of the primary breakup region obtained experimentally increased with the pressure, which was also observed within the simulations.

Keywords

Atomization, Numerical Simulation, High-speed Image Analysis, close-coupled atomizer

Acknowledgements

This work was supported by the São Paulo Research Foundation (FAPESP) (grant number 2019/13715-4) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) (grant number 88887.466491/2019-00).

Safe Reinforcement Learning with Lyapunov Critic Training for Process Control

Authors: José R. Torraca Neto^{1*}; Bruno Didier Olivier Capron¹; Argimiro Secchi^{1,2}; Antonio D.R. Chanona³

¹ Chemical and Biochemical Process Engineering, EPQB, Federal University of Rio de Janeiro

² Chemical Engineering Program, COPPE, Federal University of Rio de Janeiro

³ Department of Chemical Engineering, Imperial College London

Corresponding Author: *joseneto@eq.ufrj.br

Abstract

Safe reinforcement learning (RL) strives to integrate operational safety into process control, ensuring learning processes adhere to predefined boundaries and minimize unsafe actions. This work extends RL algorithms, in particular Proximal Policy Optimization (PPO) (Schulman et al., 2017), by incorporating a critic network training strategy aligned with Lyapunov functions (Brunke et al., 2022), treating the value function (V) as a Lyapunov function.

The training was designed to penalize deviations from V's positive definiteness and non-positive temporal derivatives, involving scenarios with and without disturbances. The reward function, aiming to minimize the normalized squared difference of the states from setpoints, included a -1000 penalty for constraint violations. Applied to temperature control in an unstable CSTR reactor, the method was compared with nonlinear model predictive control (NMPC) using CasADi, solved by the multiple shooting method.

Training results highlight safe PPO's reduction in V's loss, from 3.21×10^{-4} (baseline PPO) to 9.75×10^{-6} . In tests without disturbances, safe PPO closely followed the baseline and NMPC, indicating that the proposed method guided the system toward nominal stability, consistent with Lyapunov's stability criterion. When disturbances were introduced, safe PPO outperformed the baseline, obtaining a reward of -8.98×10^{-3} versus -3.24×10^{-3} , due to the baseline's failure to stay within safety constraints. The results indicate that safe RL has potential in optimizing performance within safety parameters, but there is room for improvement through fine-tuning penalty hyperparameters.

Keywords

Proximal policy optimization, Operational safety, State constraints.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

References

- Brunke, L., Greeff, M., Hall, A. W., Yuan, Z., Zhou, S., Panerati, J., & Schoellig, A. P. (2022). Safe learning in robotics: From learning-based control to safe reinforcement learning. *Annual Review of Control, Robotics, and Autonomous Systems*, 5(1), 411-444.
- Schulman, J., Wolski, F., Dhariwal, P., Radford, A., & Klimov, O. (2017). Proximal policy optimization algorithms. *arXiv:1707.06347*.

A Framework for Process Flowsheet Operability Analysis

Authors: Ulysses Guilherme Ferreira¹; Felipe Marques Borges²; Sérgio Mauro da Silva Neiro¹; Heleno Bispo da Silva Junior²; Fernando Vines Lima³; Luís Claudio Oliveira-Lopes¹; Thiago Vaz da Costa^{1*}

¹ *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia*

³ *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande*

² *Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University*

Corresponding Author: *thiagocosta@ufu.br

Abstract

Process Operability is an approach in which the relationship between the available input and achievable output spaces is established based on a mathematical representation of the system. In this work, we develop a process flowsheet operability analysis framework considering two different chemical processes using rigorous models implemented in process simulators. In particular, the operability analyses are performed for the following processes along with their corresponding simulation platforms: (i) an Air Separation Unit (ASU) using the software UniSim[®] Design (Honeywell); and (ii) a biodiesel production plant in AVEVA[™] Process Simulation. The operability analyses are implemented by integrating the process simulators with the *open-source* Python operability tool (Opyrability) developed by the CODES (Control, Optimization, and Design for Energy and Sustainability) group at West Virginia University (Alves et al., 2024). The framework for process operability assessment is developed by incrementally propagating the response spaces of the process units comprising the process flowsheet simulation, thus analyzing how the output space of one unit affects the input-output mapping of the immediately downstream unit. The results of the performed analysis show not only the importance of conducting a plantwide operability analysis, but also how the propagation of information occurs in the inter-unit operability spaces in terms of achievability of process design objectives.

Keywords

flowsheet operability, inter-unit operability space, process simulation

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from UFU-CAPES-PrInt.

References

V. Alves, S. Dinh, J. R. Kitchin, V. Gazzaneo, J. C. Carrasco e F. V. Lima. Operability: A Python package for process operability analysis. *Journal of Open Source Software*, 9(94), 2024.

Technical assessment of methanol production from different types of biomasses

Authors: Geisiane Rodrigues Pereira; Luiz Gustavo Martins Vieira; Sérgio Mauro da Silva Neiro *

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia

Corresponding Author: *srgneiro@ufu.br

Abstract

Methanol is a commodity employed to synthesize a variety of chemicals that result in the production of consumer goods and other important end products. Most of the world methanol production is based on fossil fuels, natural gas or charcoal. China is the main world producer and consumer. South America represents only 3%. It is expected that the demand for methanol in Brazil goes from 1.3 Mt in 2019 to 2.3 Mt in 2034, according to a study conducted by Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a Brazilian governmental agency. Currently, all methanol consumed in Brazil is imported from three South American countries, Trinidad and Tobago, Chile and Venezuela. Much of the methanol consumed in Brazil is used in the biodiesel production, an industry that is expected to expand given the governmental incentives to increase the amount of biodiesel added to petroleum derived diesel. Recently, a few studies have concentrated efforts to develop conceptual designs that rely on biomass as feedstock for the methanol production. This work presents a technical assessment for the methanol production from different biomass, coconut husk, soy residue, sugarcane bagasse, coffee husk briquettes, sweet sorghum bagasse and municipal waste. The proposed conceptual flowsheet was developed using the AVEVA Process Simulation. A custom equilibrium stoichiometric gasifier was built for predicting the quality and amount of the produced syngas, which is then converted into methanol. The results are compared to the traditional methanol production using natural gas. Although improvements are still required results indicate technical potential for some of the studied biomasses.

Keywords

biomass gasification, methanol production, syngas

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from CAPES.

Modelagem e Simulação da Pressão em Vasos de uma Unidade PSA para Purificação de Hidrogênio

Autores: Leonardo Mandler De Marco¹; Matheus Macedo Parisotto¹; Herbert Campos Gonçalves Teixeira²; Máira Andrade Rodrigues²; Luciane Ferreira Trierweiler¹; Marcelo Farenzena¹; Jorge Otávio Trierweiler^{1*}

¹ Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Petrobras

Autor Correspondente: *jorge.trierweiler@ufrgs.br

Resumo

Este trabalho analisa uma unidade específica de adsorção por variação de pressão (PSA do inglês, *Pressure Swing Adsorption*), composta por seis vasos de adsorção operando simultaneamente para a purificação e produção de hidrogênio de alta pureza. O principal objetivo deste estudo é propor uma modelagem dinâmica simples e computacionalmente eficiente das etapas do processo para detecção de falhas e otimização do processo, validando os resultados com dados reais de planta e utilizando equações de escoamento em válvulas de controle e balanço de massa. Os resultados foram validados utilizando dados reais de planta e mostraram boa aderência do modelo à dinâmica esperada. O erro médio relativo foi utilizado para verificar a acurácia do modelo proposto.

Palavras-chave

Pressure Swing Adsorption, Modelagem de Processos, Simulação Dinâmica, Válvulas de Controle, purificação de Hidrogênio

1. Introdução

O hidrogênio desempenha um papel crucial nos processos industriais, sendo uma matéria-prima essencial com ampla aplicação e relevância para a sustentabilidade. Sua importância na indústria, especialmente em refinarias, destaca-se no hidrotreatamento (HDT), onde é fundamental para remover impurezas como enxofre e nitrogênio, melhorando a qualidade dos produtos finais, em atendimento às legislações vigentes para comercialização (Silva, 2021).

Nesse contexto, as Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH) baseadas no processo de reforma a vapor são relevantes, embora não garantam a pureza desejada do hidrogênio, apenas com os reformadores e reatores de *Shift*, permanecendo o produto final com impurezas residuais. Desse modo, surge como alternativa em configurações mais novas de UGH, a inclusão da adsorção por variação de pressão (PSA), que é uma tecnologia essencial para atingir níveis de pureza superiores a 99%, crucial em aplicações industriais rigorosas como o hidrotreatamento em refinarias, de modo a minimizar a desativação dos catalisadores deste processo na presença de contaminantes (Sircar & Golden, 2000; Trindade, 2023).

O processo PSA envolve a operação simultânea de vários vasos de adsorção, coordenados por válvulas de controle para garantir a eficácia da unidade. No entanto, ao longo do tempo, essas válvulas de controle podem apresentar falhas, como vazamento entre linhas. Essas falhas impactam na vazão molar do produto final, no percentual de recuperação de hidrogênio e na eficiência energética do processo PSA.

Com isso, são encontrados alguns trabalhos na literatura. Barg (2000) apresentou um modelo para a simulação de unidades PSA industriais de purificação de hidrogênio, com vários leitos de adsorventes, específicos para os contaminantes presentes na carga e operando em diversas etapas. Barg (2000) também aborda a otimização de alguns parâmetros do processo e a aplicabilidade do modelo na previsão do comportamento dinâmico do sistema. Patrício (2016) estudou o desenvolvimento de uma modelagem matemática de uma coluna de adsorção para purificação de hidrogênio, propondo a sua comunicação com um simulador comercial com o objetivo de estabelecer diferentes situações de operação para treinamento de operadores. Silva (2017) desenvolveu métricas de eficiência operacional para UGH para avaliação da eficiência da unidade como um todo. Mais recentemente, Trindade (2023) abordou técnicas para detecção de falhas em válvulas borboletas em unidades PSA, com o objetivo de evitar perdas de produção e paradas não programadas, ocasionadas por falhas em válvulas.

A modelagem de um processo PSA envolve modelos fenomenológicos complexos que abrangem transferência de calor, transferência de massa por componente e isotermas de adsorção, conforme descrito nos

trabalhos de Oliveira et al. (2020) e Xiao et al. (2021). Esses modelos integram um sistema de equações diferenciais para descrever o comportamento do processo PSA ao longo do tempo

O presente trabalho visa desenvolver modelos matemáticos para cada etapa do processo que descrevam a variação de pressão em uma unidade PSA com 6 vasos conciliando representatividade com simplicidade utilizando o balanço de massa em válvulas de controle. A validação dos resultados é realizada por meio de simulações, utilizando como *input* dos modelos os dados de planta de abertura de válvula, comparando o perfil obtido com dados reais de planta. Com a metodologia proposta neste trabalho é possível abordar a detecção de falhas na unidade e a otimização do processo com modelos dinâmicos simples e eficientes, visando melhorias no desempenho e eficiência operacional.

2. PSA para Purificação de Hidrogênio

A purificação de hidrogênio através do processo PSA resulta em um gás com pureza superior a 99,9% (Barg, 2000; Patrício, 2016). O processo envolve etapas de adsorção, onde o hidrogênio é purificado, e regeneração, para remover impurezas do vaso. Para maximizar a eficiência energética e a viabilidade econômica, muitos sistemas de PSA possuem seis ou mais vasos de adsorção, permitindo etapas de equalização de pressão e repressurização entre vasos, enquanto mantêm dois vasos adsorvendo simultaneamente.

O princípio fundamental do processo PSA é a seletiva adsorção de impurezas, como CO, CO₂, N₂ e hidrocarbonetos, em detrimento do hidrogênio, que é pouco adsorvível nos leitos utilizados. Este processo, à temperatura ambiente, minimiza a necessidade de calor na regeneração, resultando em variações térmicas mínimas e prolongando a vida útil do material adsorvente sem desativação significativa devido a efeitos térmicos.

Além disso, uma unidade PSA é projetada para purificar continuamente o hidrogênio bruto. Apesar da produção de H₂ na UGH ser um processo contínuo, internamente no que se refere aos vasos, é descontínuo periódico, consistindo em uma série de etapas ocorrendo simultaneamente. Cada vaso de adsorção executa um ciclo de PSA específico, composto por duas fases: adsorção e regeneração, sendo esta última uma sequência de fases subsequentes definidas por: expansão, promover purga, descarga (etapas que correspondem a uma transição da pressão do sistema – alta pressão para baixa pressão); purga (ocorre em baixa pressão) e pressurização (etapa responsável pela elevação da pressão do sistema até a pressão de adsorção).

É importante destacar que a etapa de expansão emprega hidrogênio remanescente de um vaso em produção, que ocorre após a conclusão da fase de adsorção em alta pressão, para pressurizar um vaso secundário previamente submetido à etapa de purga. Esse procedimento é comumente referido como a etapa de equalização. A introdução desta etapa de equalização resulta em economia de energia.

O chaveamento entre válvulas é gerenciado por um sistema de controle que garante o sequenciamento do processo. Isso implica que, enquanto um ou mais vasos estão envolvidos na adsorção, outros vasos estão constantemente passando por regeneração, assegurando a substituição do vaso adsorvente antes que sua capacidade de adsorção seja completamente utilizada.

2.1. Descrição da Unidade PSA – Estudo de Caso

A unidade PSA para purificação de hidrogênio a ser estudada neste trabalho pertence a uma UGH responsável pela produção de hidrogênio com elevada pureza destinado à unidade de HDT. A configuração da unidade PSA em análise envolve a operação de seis vasos de adsorção, caracterizados por uma corrente de entrada, uma corrente de produto (H₂) e uma corrente de gases residuais, também referida como “tail gas” ou gás de purga. O fluxograma desta unidade PSA está disponível em Trindade (2023).

O projeto operacional desta unidade de purificação de hidrogênio prevê a operação de seis vasos de adsorção, mas reconhece a possibilidade de falhas nos instrumentos ou nas válvulas de controle. Para manter a continuidade operacional da planta, o sistema de controle retira o vaso afetado do sistema, permitindo a operação com cinco ou quatro vasos, sendo esse último o número mínimo viável. A eficiência da unidade é afetada pela quantidade de vasos em operação, com uma produção reduzida de H₂ quando operando com menos vasos, e uma menor recuperação de H₂ quando operando com apenas quatro vasos, sendo a eficiência energética maior com mais vasos em operação. Modelos que captam a dinâmica da PSA são cruciais para monitorar o desempenho dos vasos e evitar falhas, retiradas de vaso de operação não programadas e na condição mais crítica, paradas da unidade. O estudo descreve a unidade com seis vasos em operação, onde dois vasos estão em adsorção e quatro em regeneração em cada ciclo completo.

Cada vaso apresenta cinco válvulas de comutação e controle, essenciais para estabelecer as conexões necessárias durante o processo da PSA. Cada válvula possui suas especificidades. Parisotto (2024) apresenta as especificidades de cada válvula presente neste processo e detalhes adicionais desta unidade PSA.

3. Modelagem Dinâmica

A aplicação de um modelo dinâmico torna possível analisar a evolução temporal das variáveis de processo. Neste estudo, as pressões nos vasos de adsorção da unidade PSA são as variáveis monitoradas, acompanhando as várias fases de um ciclo completo. Monitorar a pressão em vasos de adsorção é importante, pois ela é a variável crítica para o sistema de controle decidir se deve retirar o vaso de operação. Existe uma faixa de pressão aceitável para cada etapa do ciclo PSA e se a pressão do vaso estiver fora desta faixa, o sistema de controle retira o vaso de operação.

Em uma unidade PSA, os vasos e suas linhas de carga, produto e purga são interconectados por válvulas. Portanto, o modelo proposto neste estudo busca relacionar equações de escoamento em válvulas de controle, adaptadas para gases compressíveis (Paveglio, 2023), com equações derivadas do balanço de massa, deduzidas da equação dos gases ideais, como descrito por Trindade (2023). O objetivo deste modelo é obter um modelo a parâmetros concentrados para cada fase do ciclo, descrevendo as pressões nos seis vasos de adsorção em termos das perturbações nas variáveis de processo.

As hipóteses e simplificações consideradas no desenvolvimento do modelo dinâmico para cada etapa são as seguintes: a fase gasosa exibe um comportamento ideal; os vasos operam em condições isotérmicas; o escoamento nos dutos é turbulento, adiabático e sem atrito; o escoamento ocorre em dutos de área constante e, a pressão em todo o vaso é uniforme. A equação fundamental para vazão mássica de um fluido compressível através de uma válvula de controle é expressa por.

$$\dot{m} = C_v \theta N_8 F_p Y P_1 \sqrt{\frac{xM}{ZT_1}} \quad (1)$$

onde C_v é o coeficiente de vazão da válvula, θ é a característica inerente da válvula de controle, N_8 é o termo de conversão de unidades, F_p é o fator geométrico, Y o fator de expansão, x a razão entre a queda de pressão através da válvula e a sua pressão na entrada, P_1 é a pressão na entrada da válvula, M a massa molar, Z o fator de compressibilidade do gás e T_1 a temperatura na entrada da válvula (Paveglio, 2023).

3.1. Balanço de Massa – Etapa de Equalização

Ao longo de um ciclo da PSA, um único vaso passa por diversas etapas distintas, interligando-se através de válvulas. Portanto, é prudente analisar e realizar a modelagem de cada etapa de forma separada, a fim de descrever adequadamente o ciclo como um todo. A Figura 1 ilustra a representação da etapa de equalização, onde P_A e P_B são as pressões dos vasos A e B respectivamente.

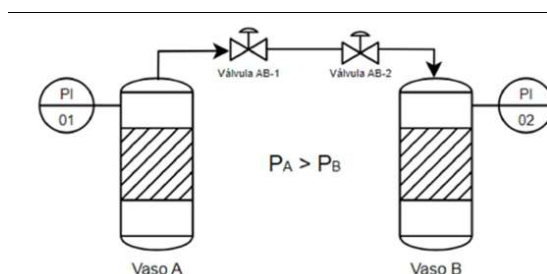


Figura 1: Representação esquemática da etapa de equalização entre dois vasos.

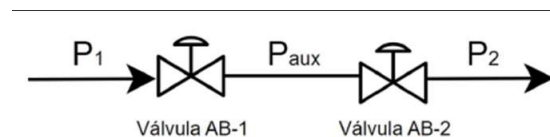


Figura 2: Representação esquemática das pressões entre vasos.

Para uma descrição fiel do processo, é necessário considerar que o fluxo de gás percorre um conjunto composto por duas válvulas, para isso, observa-se a existência de uma pressão intermediária (P_{aux}) entre as válvulas, também exibindo variações ao longo do tempo. A Figura 2 ilustra esta disposição.

A solução para a variável P_{aux} fundamenta-se em uma função polinomial de segundo grau, e desta forma pode-se chegar a uma solução analítica, pois considera que a vazão mássica é constante em todo o percurso ao longo da tubulação entre os vasos A e B. Esta aproximação para P_{aux} é utilizada nas etapas de Equalização, Purga – Promover Purga e Pressurização com Produto. Parisotto (2024) apresenta a dedução completa da solução analítica de P_{aux} , bem como a modelagem de todas as etapas do ciclo PSA. Neste trabalho, apenas será mostrado o equacionamento da etapa de Equalização, conforme Equação 2 para vaso 1 e Equação 3 para vaso 2.

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{RT}{VM} \left(C_v \theta_1 N_8 F_p Y_1 P_1 \sqrt{\frac{x_1 M}{Z T_1}} \right) \quad (2)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{RT}{VM} \left(C_v \theta_2 N_8 F_p Y_2 P_{aux} \sqrt{\frac{x_2 M}{Z T_1}} \right) \quad (3)$$

O estudo utilizou *Python 3.11* com bibliotecas como *Numpy*, *Pandas*, *Matplotlib* e *Scipy* para análise de dados, representação gráfica e resolução de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs) através da função *odeint*.

Devido à falta de informações (curvas características) sobre as válvulas, assumiu-se que as válvulas borboleta têm uma característica inerente parabólica modificada e as válvulas globo têm uma característica inerente de abertura rápida, a fim de ajustar o fluxo durante o ciclo PSA. Parisotto (2024) detalha as características de cada válvula presente no estudo de caso, bem como os parâmetros utilizados para simulação e Campos e Teixeira (2010) apresentam os tipos de características inerentes para válvulas de controle.

As condições iniciais da simulação foram definidas como a pressão final da etapa anterior seja igual à pressão inicial da etapa seguinte, dessa forma garante-se a continuidade da representação do ciclo. A amostragem de simulação foi a mesma amostragem dos dados de planta, ou seja, igual a 15 segundos.

4. Resultados e Discussões

Para avaliar a representatividade da modelagem dinâmica proposta, os dados obtidos foram validados comparando com os dados reais da unidade PSA. Na simulação os dados de abertura de válvula são os *inputs* do modelo e através do chaveamento de válvulas o algoritmo decide em qual etapa do ciclo cada vaso está e define o modelo dinâmico que será utilizado. São considerados 5 períodos de 50 min de operação entre 2020 e 2022, e os dados foram normalizados para fins de sigilo industrial. A Figura 3 apresenta os resultados da simulação (em azul) e os dados de planta (em laranja) para um destes intervalos. A Tabela 1 mostra o erro médio relativo obtido nestes 5 intervalos selecionados.

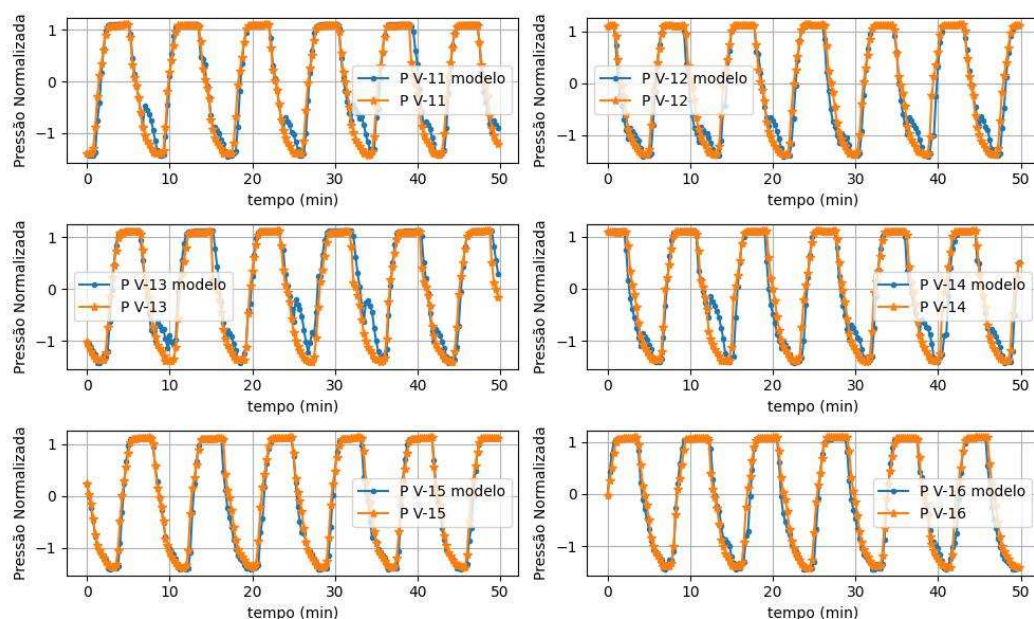


Figura 3: Comparação entre os resultados obtidos via simulação do ciclo PSA (em azul) e dados de planta (em laranja).

Tabela 1: Erro médio relativo obtido para os 5 intervalos de operação selecionados.

Vaso	Erro médio relativo
V-11	2,4
V-12	0,3
V-13	1,5
V-14	0,7
V-15	0,5
V-16	0,4

Com a Figura 3 e a Tabela 1 se conclui que a modelagem simplificada dinâmica proposta para cada etapa do ciclo PSA consegue captar a dinâmica do ciclo. Para alguns vasos, como vaso 15 e o vaso 16, a simulação obteve melhores resultados porque o algoritmo que utiliza o chaveamento das válvulas conseguiu identificar corretamente cada etapa do ciclo PSA. As etapas do ciclo PSA são de curta duração e o tempo de amostragem de 15 segundos dificulta a identificação correta do algoritmo e a definição de qual modelo dinâmico utilizar. Outro fator que contribui para o erro de simulação obtido é a utilização de uma aproximação para a pressão intermediária P_{aux} . O modelo dinâmico proposto não considera o balanço de massa por componente, que inclui conceitos como isothermas de adsorção. Desta forma, seria possível identificar a quantidade adsorvida de cada espécie. Por último, a massa molar foi aproximada para um valor constante na corrente de alimentação e na corrente de purga, no entanto a composição por elemento pode variar nestas correntes.

5. Conclusão

Este trabalho apresentou modelos dinâmicos capazes de capturar a dinâmica da pressão nas etapas em que um vaso passa no ciclo PSA. Mesmo com todas as simplificações e considerações feitas, o modelo proposto se mostra uma ferramenta útil para simular o comportamento do processo de purificação de hidrogênio em tempo real. Utilizando os dados de abertura de válvula em tempo real, é possível analisar continuamente o comportamento do processo, sendo possível a identificação de falhas durante a operação a partir do desvio em relação ao esperado.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio da CAPES, ANP e Petrobras.

Referências

- Barg, C. (2000). *Simulação e Otimização de Unidades Industriais PSA para Purificação de Hidrogênio*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Campos, M. C. M. M. de, & Teixeira, H. C. G. (2010). *Controles Típicos de Equipamentos e Processos Industriais* (2nd ed.). Blucher.
- Oliveira, L. M. C., Koivisto, H., Iwakiri, I. G. I., Loureiro, J. M., Ribeiro, A. M., & Nogueira, I. B. R. (2020). Modelling of a pressure swing adsorption unit by deep learning and artificial Intelligence tools. *Chemical Engineering Science*, 224, 115801. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115801>
- Parisotto, M. M. (2024). *Modelagem e Simulação das Etapas de uma Unidade de PSA: Estudo de Caso*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Patrício, P. C. P. (2016). *Proposta de Simulação Dinâmica de Colunas PSA (Pressure Swing Adsorption) para Treinamento de Operadores*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Paveglio, R. R. (2023). *Estudo de escoamento multifásico em válvulas choke através de fluidodinâmica computacional*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, P. R. da. (2017). *Modelagem e Simulação de uma Unidade de Geração de Hidrogênio para Desenvolvimento de Métricas de Eficiência Operacional*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, P. R. da. (2021). *Síntese e Reprojetado de Redes de Hidrogênio Flexíveis e Economicamente Eficientes Integradas ao Planejamento de Produção*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sircar, S., & Golden, T. C. (2000). Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*, 35(5), 667–687. <https://doi.org/10.1081/SS-100100183>
- Trindade, D. S. (2023). *Detecção de falhas em válvulas borboleta em unidades de PSA*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Xiao, J., Mei, A., Tao, W., Ma, S., Bénard, P., & Chahine, R. (2021). Hydrogen Purification Performance Optimization of Vacuum Pressure Swing Adsorption on Different Activated Carbons. *Energies*, 14(9). <https://doi.org/10.3390/en14092450>

Estimativa de parâmetros em modelo LDF de adsorção de CO₂ em carbono ativado.

Autores: Miguel Fernando Saraiva Maia¹; João Felipe Calandrine Souza Maués de Azevedo¹; Gabriel Ângelo Benasuly Alho¹; Laiza Adriane Canto Tavares¹; Emerson Cardoso Rodrigues¹; Deibson Silva da Costa²; Diego Cardoso Estumano^{3*}

¹ Faculdade de Engenharia Química, ITEC, Universidade Federal do Pará

² Faculdade de Engenharia de Materiais, ITEC, Universidade Federal do Pará

³ Faculdade de Biotecnologia, ICB, Universidade Federal do Pará

Autor Correspondente: *dcestumano@ufpa.br

Este estudo propõe uma abordagem para a estimativa de parâmetros na adsorção de CO₂ em carvão granular ativado, empregando o modelo Linear Drive Force (LDF). A metodologia adotada baseia-se na utilização de uma função objetivo, otimizada por meio da função *fminsearch* do MATLAB, com o intuito de estimar os parâmetros do modelo minimizando a diferença entre as medidas experimentais e simuladas. Os resultados obtidos evidenciam uma consistente concordância entre os valores estimados e os dados experimentais de curva de ruptura, validando, assim, a eficácia da abordagem proposta para a obtenção de estimativas precisas dos parâmetros do modelo LDF na adsorção de CO₂ por carvão ativado.

Palavras-chave

Curva de Ruptura, LDF, Estimativa de Parâmetros

1. Introdução

A emissão de gases de efeito estufa (GHG) é considerada um dos principais causadores do aquecimento global, sendo o CO₂ o principal gás emitido. Segundo Ritchie *et al.* (2023) os setores de transporte, termoeletrônico e industrial correspondem a 67% das emissões de CO₂, principal componente dos CHG's. A captura de carbono é realizada por meio dos processos de pré-combustão, pós combustão ou oxico-combustíveis. As técnicas mais utilizadas para captura de CO₂ são adsorção física ou química, separação por membrana e separação criogênica (Al Mesfer, 2018). A adsorção é considerada uma técnica efetiva para capturar CO₂ de gases de combustão (Al Mesfer, 2020).

A adsorção de CO₂ pode ser realizada utilizando adsorventes como zeólitas, carvão ativado e peneiras moleculares (Al Mesfer, 2020). A escolha do adsorvente é feita ao analisar características como porosidade, capacidade de regeneração, estabilidade, capacidade de adsorção e seletividade (Oliveira *et al.*, 2014). Ademais, o uso de carvão ativado pode tornar o processo economicamente e ambientalmente vantajosos, considerando a sua produção a partir de resíduos vegetais (Dali, 2006).

A modelagem do processo de adsorção é parte essencial da otimização do sistema em análise. A partir de um modelo descritivo do processo, é possível simular condições de operação sem os gastos que o experimento acarreta, permitindo desta forma simular a dinâmica do processo, em resposta às mudanças das variáveis de entrada. Neste contexto, utiliza-se neste trabalho um modelo LDF para descrever a cinética da transferência de massa entre as fases sólida e fluida. Este modelo considera a força motriz para a transferência de massa sendo proporcional ao gradiente de concentração, existente entre a superfície do adsorvente e a fase fluida.

2. Adsorção em Leito Fixo

A designação como fixo se deve à operação com uma vazão baixa o suficiente para evitar o movimento das partículas sólidas dentro da coluna, onde a força gravitacional prevalece sobre o arrasto do fluido, impedindo a fluidização. Normalmente, o fluido entra pela parte inferior e flui para cima, saindo pela parte superior do sistema. Em algumas situações, especialmente quando o adsorvente é frágil, adota-se o fluxo descendente para evitar a fluidização das partículas e o desgaste do adsorvente (Kleinübing, 2006).

No planejamento de uma coluna de adsorção de leito fixo, é essencial antecipar o momento de saturação. A compreensão da transferência de massa para o adsorvente é obtida pela análise das curvas de ruptura. Estas curvas, geradas ao passar o fluido com o composto a ser adsorvido pela coluna preenchida com o

material adsorvente, mostram a relação entre a concentração do composto no efluente e a concentração inicial no líquido de entrada (Luz, 2012).

3. Modelagem matemática

A modelagem matemática empregada neste estudo utiliza a combinação da isoterma de Langmuir e cinética Linear Driving Force (LDF) para representar a curva de ruptura de adsorção de CO₂ por carvão ativado granular (GAC). Para embasar nossa abordagem, utilizamos os dados experimentais da curva de ruptura de adsorção de CO₂ por GAC fornecidos por (Al Mesfer, 2018).

Os modelos adotados neste estudo seguem premissas estabelecidas na literatura, conforme destacado por Amador et al. (2019). Essas premissas incluem o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido, um processo isotérmico e isobárico, porosidades do leito constantes, ausência de mudanças nas propriedades físicas do fluido e na geometria da coluna e do empacotamento, velocidade intersticial constante e fluxo unidirecional em z

3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, pressupõe que existam sítios fixos de adsorção, com energia equivalente e sem interação entre as moléculas adsorvidas. Ele também sugere que a adsorção ocorre em uma única camada, onde cada sítio pode acomodar apenas uma molécula adsorvida, e que a superfície de adsorção é uniforme, minimizando a heterogeneidade (Toffoli, 2022). A equação de Langmuir é expressa pela equação 1:

$$q = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde q representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, C_e é a concentração do soluto na fase líquida e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir.

Essa isoterma é baseada em várias suposições, incluindo a homogeneidade dos sítios de adsorção, a monocamada de adsorção e a ausência de interações entre as moléculas adsorvidas. Embora simplificada, a equação de Langmuir proporciona uma descrição útil e muitas vezes precisa do processo de adsorção em uma ampla gama de sistemas (Langmuir, 1916).

3.2. Curva de ruptura - Modelo Direto

O modelo Linear Driving Force (LDF), também conhecido como Força Motriz Linear, é amplamente empregado na análise da curva de ruptura em sistemas de adsorção (Amador et al., 2019). Para representar o fluxo do fluido através da coluna empacotada, usualmente adota-se o modelo de dispersão axial, cuja expressão matemática é apresentada na Equação 2 (Amador et al, 2019).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + u_o \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2)$$

Nesta equação, C representa a concentração de adsorbato na fase líquida (mg L⁻¹), u_o é a velocidade intersticial da solução no leito (cm s⁻¹), D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial (cm² s⁻¹), z é a coordenada axial, e t é a coordenada de tempo.

As condições iniciais, baseadas no estudo de Amador et al. (2019), são definidas como

$$C(z, 0) = 0 \quad (3)$$

$$q(z, 0) = 0 \quad (4)$$

As condições de contorno, estabelecidas a partir das equações 5 e 6, indicam a relação entre a concentração na entrada da coluna e no seu final.

$$u_o(C(o, t) - C_o) = D_{ax} \frac{\partial C(o, t)}{\partial z} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C(L, t)}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

Além disso, o modelo considera, para a fase sólida, a taxa de adsorção como resultado da difusão nos poros do sólido adsorvente, conforme descrito pela Equação 7:

$$\frac{dq}{dt} = K_s(q^* - q) \quad (7)$$

Nesta equação, K_s representa a taxa de transferência de massa do líquido para a fase sólida ($\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$), q^* é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), e q é a concentração de adsorbato na fase sólida (mg g^{-1}).

4. Metodologia

A função objetivo utilizada neste estudo foi construída com o objetivo de minimizar a diferença entre os valores simulados pelo modelo LDF e os dados experimentais medidos, retirados de um artigo de referência. A função objetivo foi definida como a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os valores simulados de concentração de adsorbato (CO_2) na fase líquida no final do processo de adsorção. A expressão matemática da função objetivo é fornecida na equação 8:

$$f_{obj} = \sum_i^{Nt} (C_{exp} - C_i)^2 \quad (8)$$

Onde é Nt o número de pontos de dados, C_{exp} é a concentração de CO_2 na fase líquida medida experimentalmente no ponto de dados i , e C_i é a concentração de CO_2 na fase líquida simulada pelo modelo no ponto de dados i .

A função objetivo busca minimizar essa diferença, o que é alcançado ajustando os parâmetros do modelo LDF. O método utilizado para minimizar a função objetivo foi o *fminsearch* do software MATLAB, que realiza uma busca direta para encontrar os valores dos parâmetros que resultam no menor valor da função objetivo. Sendo assim, por meio desse processo iterativo de otimização, os parâmetros do modelo foram ajustados até que a concordância entre o modelo e os dados experimentais fosse maximizada, garantindo assim uma representação precisa da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo.

5. Resultados

Os parâmetros estimados podem ser observados na Tabela 1

Tabela 1: Parâmetros estimados.

Parâmetro	Valor estimado	Unidade
Pe	1,1701	Adimensional
Q_{max}	4,8163	mg g^{-1}
K_L	4,6640	L mg^{-1}
K_s	0,9979	min^{-1}
e	0,4441	Adimensional

O gráfico apresenta a comparação entre os dados experimentais de curva de ruptura medida, obtidos a partir da isoterma de 55 graus Celsius, conforme relatado por Al Mesfer (2018).e a curva estimada

pelo método proposto neste estudo. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa a curva estimada após a otimização dos parâmetros do modelo.

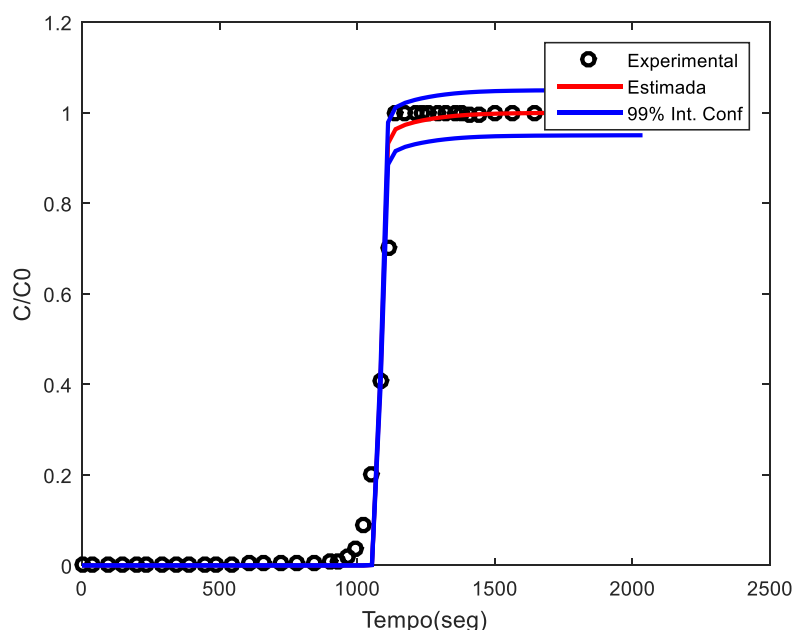


Figura 1: Comparação entre as curvas de ruptura experimental e estimada.

Os resultados obtidos tiveram um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9900, representando uma excelente capacidade do modelo LDF em representar a variabilidade dos dados experimentais.

6. Conclusão

Neste trabalho, exploramos a estimativa de parâmetros no modelo de adsorção de CO_2 em carvão granular ativado utilizando o modelo LDF, empregando uma função objetivo e o método de otimização implementado no MATLAB. Portanto, os resultados obtidos revelaram uma concordância significativa entre os valores simulados e os dados experimentais, evidenciando a eficácia da abordagem proposta para a estimação precisa dos parâmetros do modelo. Essa metodologia oferece uma valiosa ferramenta para entender e otimizar processos de adsorção em sistemas de leito fixo. Com aplicações potenciais em diversas áreas, incluindo tratamento de águas residuais, captura de CO_2 e purificação de gases. Futuros trabalhos poderiam se concentrar em uma análise mais aprofundada das incertezas associadas à estimativa de parâmetros. Além disso, a extensão desta técnica a outros modelos matemáticos poderia proporcionar uma compreensão mais abrangente dos processos de adsorção.

Agradecimentos

Agradecimento à FAPESPA pelo apoio e financiamento do projeto "Adsorção De Gases Em Leito Fixo: Uso De adsorventes Produzidos A Partir De Resíduos De Mineração Em Sistema Com escala Semi Piloto" convênio Nº13/2022.

Referências

- AL MESFER, M. K. et al. Continuous Fixed Bed CO_2 Adsorption: Breakthrough, Column Efficiency, Mass Transfer Zone. *Processes*, [S.l.], v. 8, n. 10, p. 1233, out. 2020.
- AL MESFER, M. K.; DANISH, M. Breakthrough adsorption study of activated carbons for CO_2 separation from flue gas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [S.l.], v. 6, n. 4, p. 4514-4524, ago. 2018.
- AMADOR, I. C. B. et al. Aplicação de filtros de partículas para estimativa de curva de ruptura do processo de adsorção. In: *Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, 39., 2019, Belém. Anais... Belém: Universidade Federal do Pará, 2019.
- DALI, A. M.; IBRAHEM, A. S. General study about activated carbon for adsorption carbon dioxide1. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON NATURAL RESOURCES ENGINEERING & TECHNOLOGY*, 1., 2006,

Putrajaya. Proceedings... Putrajaya: Design for Scientific Renaissance, 2006. p. 206-221.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

Langmuir, I. (1916). The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. The Journal of the American Chemical Society, 38(6), 1145–1156. <https://doi.org/10.5840/newscholas19326349>

Luz, A. D. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2012.

OLIVEIRA, Júlia Toffoli de. **Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas Bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura.** 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, RS, 2022.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas¹. Quim. Nova, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014

RITCHIE, Hannah; ROSADO, Pablo; ROSER, Max. Emissions by sector: where do greenhouse gases come from? Disponível em: <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>.

Aplicação do método de colocação ortogonal na otimização dinâmica de reatores em batelada

Autores: Laiza Adriane Canto Tavares^{*}; João Felipe Calandrine Souza Maués de Azevedo; Miguel Fernando Saraiva Maia; Gabriel Ângelo Benassuly Alho; Helder Kiyoshi Miyagawa

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará

Autor Correspondente: *laizacantotavares@gmail.com

Resumo

Neste trabalho foi testada a otimização da trajetória da temperatura em um reator batelada com o objetivo de maximizar um componente desejado para uma reação consecutiva de primeira ordem. Para este fim, foi utilizado o método de colocação ortogonal para discretizar as equações e o sistema algébrico resultante otimizado considerando um problema de maximização da composição final. Os resultados foram verificados com os resultados da literatura mostrando ótima concordância. O perfil de temperatura calculado mostrou comportamento oscilatório com valor próximo ao caso isotérmico. Além disso, os resultados demonstraram que é possível elevar a concentração em relação ao caso isotérmico ao se controlar a temperatura de maneira ótima com um aumento de 1,08% de rendimento final.

Palavras-chave

Controle ótimo; Trajetória de temperatura; Engenharia de Processos.

1. Introdução

A modelagem e simulação de processos é um campo da engenharia que busca prever condições operacionais e simular equipamentos através de equações matemáticas, sem interferir no sistema em operação. Com os avanços tecnológicos recentes, começou-se a utilizar essas ferramentas para otimização de processos industriais (Schultz *et al.*, 2014). Uma das técnicas de otimização usadas para resolver problemas industriais é a otimização dinâmica.

A otimização dinâmica é realizada através de formulações matemáticas e consiste em lidar com a otimização de sequências de dados, levando em conta tanto as condições atuais quanto as decisões futuras (Peng, 2024). Nesse procedimento a posição e o valor ótimo variam com o tempo, sendo então seu objetivo principal é rastrear a variação do ponto ótimo (Jordehi, 2014). Essa etapa está relacionada com o controle preditivo baseado em modelo (MPC), que busca prever o comportamento do sistema e tomar decisões com base nessas previsões (De Omena *et al.*, 2022). A vantagem de se utilizar o MPC é que ele pode ser empregado em diversos processos, além de ser simples de aplicar em sistemas com múltiplas variáveis e apresenta uma rápida resposta dinâmica. Somado a isso, ele permite que as não linearidades e as restrições sejam incorporadas ao modelo (Santos, 2022).

Uma grande parte dos recentes avanços realizados na área de otimização tem o objetivo de obter o perfil de temperatura ótima, sendo essa uma informação útil pois estabelece o limite superior para obter o rendimento esperado (Luus, 1999). Contudo, para reatores em batelada a baixa sensibilidade da política de controles sobre o rendimento geram uma dificuldade para a obtenção desse perfil (Luus, 1995). Desse modo, a otimização de reatores em batelada desempenha um papel fundamental nos processos industriais, sendo esse aumentar a eficiência operacional e, conseqüentemente, reduzir impactos ambientais e custos do processo.

Uma alternativa para a resolução desses problemas de otimização é o método da colocação ortogonal, que consiste em uma ferramenta para resolver problemas de equações diferenciais parciais (EDPs). Na engenharia química, a aplicação do método de colocação ortogonal é ampla, sendo utilizada tanto em simulações de processos industriais, assim como no trabalho realizado por Lobato (2020), modelagem de reatores químicos, como na modelagem de um reator de leito fixo (de Jesus, 2013), análise de transferência de massa e calor, tal qual o trabalho de Brogna (2002), entre outras áreas. A aplicação deste método tem demonstrado resultados promissores em diversos modelos de processos da engenharia química.

O objetivo do presente trabalho é realizar a otimização dinâmica de um reator em batelada utilizando o método de colocação ortogonal, com o intuito de analisar o perfil de temperatura ótima da reação e comparar com o resultado obtido para uma reação isotérmica.

2. Metodologia

2.1. Problema Proposto

Considerou-se um reator em batelada com a reação consecutiva $A \rightarrow B \rightarrow C$, com o objetivo principal de maximizar o produto do componente B . Tendo como base o trabalho de Luus (1999), cada reação pode ser descrita como uma equação de primeira ordem, por isso, o sistema foi descrito através das Equações 1 e 2, onde x_1 é a concentração de reagente de A , em mol/l, x_2 é a concentração do produto desejado de B , em mol/L, e k_1 e k_2 são constantes.

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_1 \quad (1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1 x_1 - k_2 x_2 \quad (2)$$

Os valores das constantes k_1 e k_2 são fornecidos pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$k_1 = 5,35 * 10^{10} * e^{\frac{-9000}{T}} \quad (3)$$

$$k_2 = 4,61 * 10^{17} * e^{\frac{-15000}{T}} \quad (4)$$

O tempo de batelada (t_f) = 30 min e o estado inicial é dado pela Equação 5.

$$x(0)^T = [0,95 \quad 0,05] \quad (5)$$

Por fim, deseja-se maximizar a Equação 6, que representa a concentração do componente B no tempo final, além de encontrar o perfil de temperatura ótimo para essa reação.

$$I = x_2(t_f) \quad (6)$$

2.2. Método da Colocação Ortogonal (MCO)

A otimização dinâmica do reator em batelada foi feita pelo software Wolfram Mathematica (versão 11.3), utilizando-se a rotina NMaximize como método de otimização e o método de colocação ortogonal para a discretizar as equações. Esse método numérico foi proposto inicialmente por Villadsen & Stewart em 1967 e tem como objetivo resolver sistemas de equações diferenciais, transformando-as em equações algébricas. Essa metodologia consiste em aproximar a variável dependente da equação diferencial por um polinômio, para que ela satisfaça os pontos de interesse no domínio (Lobato, 2020).

A formulação geral do problema de otimização pode ser expressa através da Equação 7.

$$\begin{aligned}
& \text{máx } x_2(x_1, x_2, t) \\
& \text{s.a.} \\
& \frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_1 \\
& \frac{dx_2}{dt} = k_1 x_1 - k_2 x_2 \\
& k_1 = 5,35 * 10^{10} * e^{\frac{-9000}{T}} \\
& k_2 = 4,61 * 10^{27} * e^{\frac{-15000}{T}} \\
& x_{10} = 0,95 \\
& x_{20} = 0,05 \\
& 320 \leq T \leq 350 \\
& t_{final} = 30 \\
& x_1, x_2 \geq
\end{aligned} \tag{7}$$

Primeiramente, é preciso determinar uma matriz M que relaciona as derivadas com os valores não derivativos ao longo dos pontos determinados. Nesse problema, utilizou-se 4 pontos para realizar a otimização do reator em batelada e o sistema de equações está representado pela Equação 8, tendo o valor inicial y_0 fixado como a condição inicial.

$$\frac{dy}{dt} = \begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \\ \dot{y}_3 \end{bmatrix} = M \left(\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} y_0 \\ y_0 \\ y_0 \end{bmatrix} \right) \tag{8}$$

A solução das equações diferenciais em momentos diferentes pode ser aproximada pelo polinômio de Lagrange, como o mostrado na Equação 9.

$$y(t) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 \tag{9}$$

Os pontos de cada intervalo são escolhidos através da quadratura de Lobatto (Hedengren, 2014). Como utilizou-se 4 nós, os pontos escolhidos para resolver esse problema em cada intervalo serão $t_1 = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{10}$ e $t_2 = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{5}}{10}$. Para melhorar a precisão da resposta, dividiu-se o problema em 18 intervalos de 4 nós.

Quando se tem um problema de valor inicial, o coeficiente A é igual ao x_0 . Para descobrir os valores de B, C e D, substitui-se a Equação 9 na Equação 8, e esse passo está exemplificado na Equação 10.

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} B + 2Ct_1 + 3Dt_1^2 \\ B + 2Ct_2 + 3Dt_2^2 \\ B + 2Ct_3 + 3Dt_3^2 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} Bt_1 + Ct_1^2 + Dt_1^3 \\ Bt_2 + Ct_2^2 + Dt_2^3 \\ Bt_3 + Ct_3^2 + Dt_3^3 \end{bmatrix} \\
& \begin{bmatrix} 1 & 2t_1 & 3t_1^2 \\ 1 & 2t_2 & 3t_2^2 \\ 1 & 2t_3 & 3t_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \\ C \\ D \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} t_1 & t_1^2 & t_1^3 \\ t_2 & t_2^2 & t_2^3 \\ t_3 & t_3^2 & t_3^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \\ C \\ D \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{10}$$

Por fim, a matriz M será representada pela Equação 11.

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 2t_1 & 3t_1^2 \\ 1 & 2t_2 & 3t_2^2 \\ 1 & 2t_3 & 3t_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 & t_1^2 & t_1^3 \\ t_2 & t_2^2 & t_2^3 \\ t_3 & t_3^2 & t_3^3 \end{bmatrix}^{-1} \quad (11)$$

A forma final do problema está descrita na Equação 12.

$$t_n N \begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \\ \dot{y}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} y_o \\ y_o \\ y_o \end{bmatrix} \quad (12)$$

De acordo com Hedengren (2014), a matriz de colocação ortogonal N para esse problema é mostrada na Equação 13.

$$N = \begin{bmatrix} 0,436 & -0,281 & 0,121 \\ 0,614 & 0,064 & 0,046 \\ 0,603 & 0,230 & 0,167 \end{bmatrix} \quad (13)$$

Além disso, o sistema discretizado do problema pode ser descrito por meio da Equação 14, o qual é aplicado repetidamente para cada intervalo de tempo utilizado. Foram utilizados 18 intervalos de 4 nós, totalizando 57 pontos estudados.

$$\left. \begin{aligned} t_n N \begin{bmatrix} \dot{x}_{1i} \\ \dot{x}_{2i} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x_{1i} \\ x_{2i} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} x_{10} \\ x_{20} \end{bmatrix} \\ \dot{x}_{1i} &= -k_{1i} x_{1i} \\ \dot{x}_{2i} &= k_{1i} x_{1i} - k_{2i} x_{2i} \\ k_{1i} &= 5,35 * 10^{10} * e^{\frac{-9000}{T_i}} \\ k_{2i} &= 4,61 * 10^{17} * e^{\frac{-15000}{T_i}} \end{aligned} \right\} i = 1, \dots, 3 \quad (14)$$

Por fim, gerou-se um perfil de temperatura e comparou-se os resultados obtidos com o caso de um reator em batelada isotérmico.

3. Resultados e Discussão

Através do método da colocação ortogonal, obteve-se o perfil ótimo de temperatura para o problema proposto representado através da Figura 1. A partir dele é possível observar um comportamento oscilatório da temperatura em todo o perfil analisado. Ao verificar os picos representados, pode-se inferir que é necessária uma maior variação da temperatura nos tempos iniciais, porém essa amplitude tende a diminuir no decorrer do processo. Após 15 minutos de reação, as oscilações se mantêm constantes em torno de 325 e 327 K.

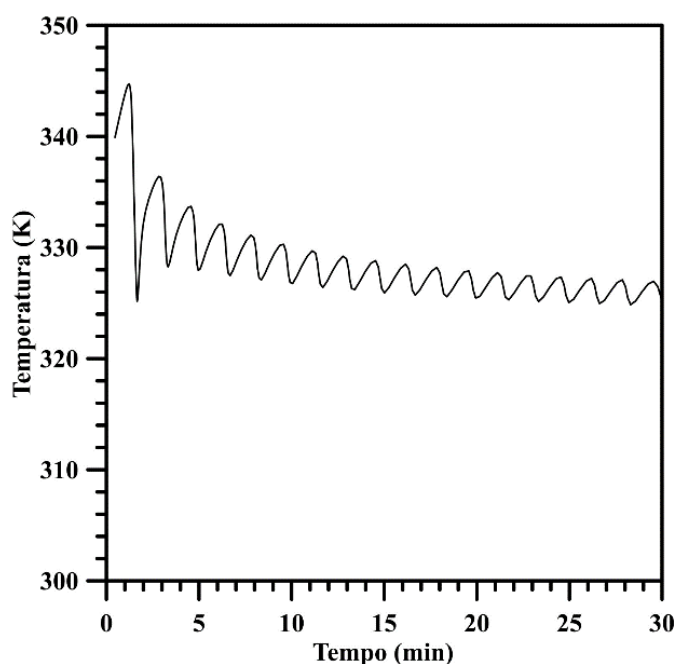


Figura 1: Perfil ótimo de temperatura

A Figura 2 representa o perfil de concentração da reação química a partir da utilização do perfil ótimo de temperatura. Esse gráfico mostra que o valor obtido da concentração do componente B no tempo final é de $x_2(t_f) = 0,769590$.

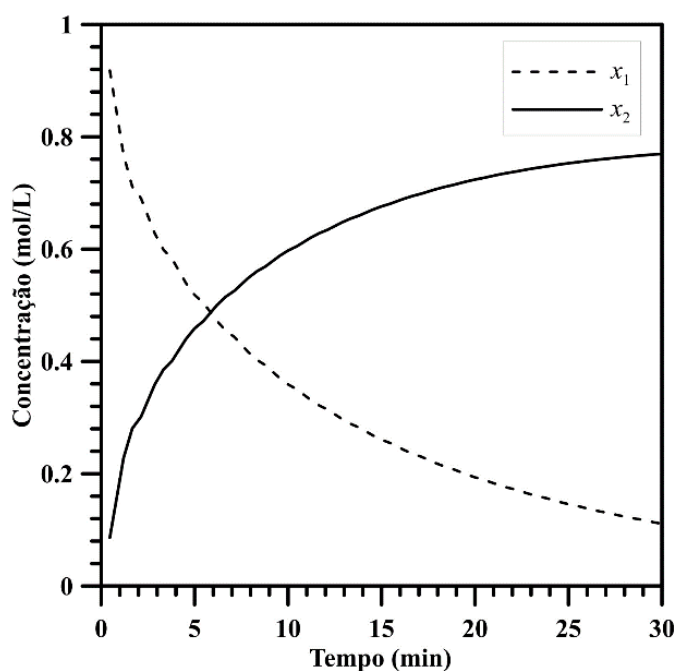


Figura 2: Perfil de concentração a partir do uso de um perfil ótimo de temperatura

É possível observar no gráfico uma oscilação inicial da concentração até 10 minutos devido as mesmas oscilações observadas na figura 1. Após os primeiros 5 minutos, essas oscilações não são tão perceptíveis, uma vez que as amplitudes da temperatura são de aproximadamente 2 Kelvin, não mudando de maneira apreciável o valor de k .

Para fins comparativos, os valores calculados considerando as mesmas condições e metodologia de solução, porém considerando um problema isotérmico são de $T = 328,97\text{ K}$ e concentração final $x_2(t_f) = 0,761362$. Dessa forma, podemos afirmar que o uso da otimização dinâmica ocasionou um aumento de

1,08% na eficiência do reator em batelada estudado. Resultado semelhante foi obtido por Luss (1999) utilizando programação dinâmica iterativa.

No Mathematica, a resolução do problema de colocação ortogonal demandou aproximadamente 112 segundos, contrastando com os 15 segundos realizados por Luss (1999). Essa diferença de tempo sugere que o método linear de resolução empregado no primeiro caso resultou em um sistema de equações mais complexo, o que naturalmente exigiu mais tempo computacional para sua solução.

Ao comparar os resultados obtidos com a colocação ortogonal e com o método aplicado por Luus (1999), $x_2(t_f) = 0,768367$, pode-se verificar a aplicabilidade da metodologia utilizada em problemas de otimização dinâmica na área de engenharia de processos.

4. Conclusão

No presente trabalho explorou-se a aplicação do método de colocação ortogonal em problemas de otimização dinâmica de reatores em batelada, utilizando-se o software Wolfram Mathematica. A partir dos resultados obtidos é possível inferir a viabilidade do emprego dessa técnica em problemas de otimização dinâmica, uma vez que os resultados estão condizentes com outras metodologia descritas na literatura. É possível afirmar que esse método oferece uma valiosa ferramenta para otimização de processos industriais.

A utilização da otimização dinâmica para melhorar um processo de um reator em batelada mostrou-se pertinente, visto que se observa uma maior concentração final nos resultados obtidos quando comparados com o caso de operação isotérmica, evidenciando a sua eficácia na solução do problema proposto.

Trabalhos futuros podem ser realizados ao considerar problemas mais complexos de controle ótimo como a existência de uma camisa de trocador de calor em volta do reator. Como controle, em vez do perfil de temperatura, utilizar os fluxos de água quente para aquecer e de água fria para arrefecer a camisa que envolve o reator.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Universidade Federal do Pará (UFPA) pelo apoio e bolsa de estudos (EDITAL 11/2023 – PROPESP).

Referências

- A. Jordehi: Particle swarm optimisation for dynamic optimisation problems: a review. *Neural Comput & Applic* 25, 1507–1516, 2014.
- F. Brogna e S. Ravagnani: Modelagem e simulação da polimerização termo e foto- iniciada de resinas di-carbonato di-alila do etileno glicol para a produção de lentes oftálmicas. *Polímeros*, v. 12, p. 265-272, 2002.
- F. Lobato: Resolução de um Problema Inverso Diferencial Fracionário no Processo de Fermentação Batelada Usando o Método da Colocação Ortogonal e o Algoritmo de Busca Fractal Estocástica. *TEMA (São Carlos)*, v. 21, p. 537-557, 2020.
- F. Lobato: Resolução de um Problema Inverso Diferencial Fracionário no Processo de Fermentação Batelada Usando o Método da Colocação Ortogonal e o Algoritmo de Busca Fractal Estocástica. *TEMA (São Carlos)*, v. 21, p. 537-557, 2020.
- G. Schultz, J. Lauer, J. Lopes, R. Rangel e G. Simonelli: Modelagem e simulação dos reatores químicos BR e PFR no EMSO e GNU Octave, *Enciclopédia Biosfera*, v. 10, n. 18, 2014.
- H. Peng e M. Zhang: Continuous methods for dynamic optimization of multibody systems with discrete and mixed variables. *Multibody Syst Dyn* 60, 475–496, 2024.
- J. de Jesus: Modelagem matemática de um reator de leito fixo para a síntese de anidrido ftálico e controle utilizando estratégias convencionais e lógica fuzzy. Tese de Doutorado, 2013.
- J. Hedengren, R. Shishavan, K. Powell e T. Edgar: Nonlinear modeling, estimation and predictive control in APMonitor. *Computers & Chemical Engineering*, v. 70, p. 133-148, 2014.

R. de Omena, D. Santos e A. Perkusich: Arquitetura com Computação na Borda e Controle Preditivo Baseado em Modelo para Controle de Veículos Autoguiados. In: Congresso Brasileiro de Automática-CBA, 2022.

R. dos Santos: Controle preditivo baseado em modelo com otimização de estados de chaveamento aplicado em inversores de três níveis com neutro grampeado. 2022. Disponível em: <https://ele.ufes.br/pt-br/projetos-de-graduacao-202101-e-202102>.

R. Luus e O. Okongwu: Towards practical optimal control of batch reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 75, n. 1, p. 1-9, 1999.

R. Luus: Sensitivity of control policy on yield of a fed-batch reactor, Proc. IASTED Int. Conf. Modelling and Simulation, Pittsburgh, PA, p. 224-226, 1995.

Redes Neurais Siamesas para Detecção de Falhas no Processo de Polimerização de Estireno

Autores: João Gonçalves Neto¹; Francisco José Burok Teixeira Leite Strunck¹; Karla Tereza Figueiredo Leite²; Amanda Lemette Teixeira Brandão^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

² Instituto de Matemática e Estatística, Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Autor Correspondente: *amanda.lemette@puc-rio.br

Resumo

O avanço da Indústria 4.0 traz consigo novos desafios, incluindo a necessidade crescente por melhorias na detecção de falhas. Métodos usuais apresentam limitações significativas, especialmente ao lidar com dados ruidosos, sistemas dinâmicos e não lineares (Melo et al., 2022). Neste contexto, investigou-se neste trabalho uma abordagem inovadora para a detecção de falhas utilizando técnicas de aprendizado de máquina. Primeiramente, foi realizada a simulação do processo de polimerização de estireno em um reator CSTR, utilizando o método dos momentos e incluindo controle PID. Em seguida, os dados gerados foram utilizados para treinar modelos com arquiteturas compostas por Redes Neurais Siamesas (SNNs) (Fernández-Llaneza et al, 2021) seguidas de camadas do tipo *Long Short Term Memory* (LSTM) (Hochreiter e Schmidhuber, 1997) para a detecção de sistemas em falha. Foi possível gerar um conjunto de dados tanto em condições normais de funcionamento quanto em 8 possíveis condições de falha. A abordagem se mostrou eficaz para a detecção precoce de falhas, com o modelo de maior desempenho tendo atingido um F1-score de 98,2 % para a base de teste. Apesar deste estudo ter se concentrado na polimerização do estireno, a metodologia pode ser adaptada a outros processos devido à sua natureza de modelagem. Dessa forma, este trabalho possui um alto potencial para gerar diversas linhas de estudo a serem exploradas visando avanços significativos no campo de detecção de falhas na indústria química.

Palavras-chave

Redes Neurais Siamesas (SNNs), *Long Short Term Memory* (LSTM), Detecção de falhas, Polimerização do Estireno, Aprendizado de máquina.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através do programa PRH-ANP/MCTI.

Referências

- A. Melo, M. M. Câmara, N. Clavijo e J. C. Pinto: Open benchmarks for assessment of process monitoring and fault diagnosis techniques: A review and critical analysis, *Comp. & Chem. Eng.* (165) 107964, 2022.
- D. Fernández-Llaneza, S. Ulander, D. Gogishvili, E. Nittinger, H. Zhao e C. Tyrchan: Siamese Recurrent Neural Network with a Self-Attention Mechanism for Bioactivity Prediction, *ACS Omega* 6(16): 11086–11094, 2021.
- S. Hochreiter e J. Schmidhuber: Long Short-Term Memory, *Neural Computation* 9(8) 1735–1780, 1997.

Simulação transiente da composição do gás natural em sistemas de compressão de gasodutos.

Autores: Rodrigo Lima Meira^{1,2*}; Márcio André Fernandes Martins^{1,2}; Ricardo de Araújo Kalid²; Gloria Meyberg Nunes Costa²

¹ Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

Autor Correspondente: *rodrigolm18@gmail.com

Resumo

Devido ao papel essencial do gás natural para o desenvolvimento industrial e econômico mundial, os investimentos em redes de gasodutos têm crescido anualmente. Entretanto, a operação desses gasodutos conta com diversos desafios, a citar alguns dos mais comuns como: o consumo de energia dos compressores, bem como seus limites operacionais, e a garantia da pressão no ponto de distribuição aos consumidores. Além disso, Chaczykowski et al. (2018) ainda citam que a mudança da composição, por fatores contratuais, ou pela injeção de hidrogênio e biogás, pode impactar na operação e nos perfis de temperatura e pressão. Estes mesmos autores ainda avaliaram o impacto da variação da composição da rede de gás natural em regime transiente. No entanto, ainda falta na literatura avaliar o efeito dessas variações nos sistemas de compressão do gás, bem como nos limites operacionais, tais como a linha de surge do compressor. Assim, com base no que fora exposto, este trabalho se propõe a avaliar o efeito da variação da composição do gás em um gasoduto em regime transiente sob tanto o sistema de compressão, como nos perfis de pressão e temperatura dos dutos. Para isso, fez uso do modelo de sistemas de compressão composicional e para gases reais apresentado por Meira et al. (2021), para avaliar os efeitos da dinâmica nos mapas dos compressores. Os resultados apresentados mostram que, embora singela, há uma influência significativa na operação do gasoduto, frente as perturbações da composição do gás, e uma influencia ainda mais relevante quando observado os mapas compressores. Além disso, a escolha da equação de estado para modelar o sistema também se mostrou relevante tanto nas restrições do compressor quanto no desempenho computacional.

Palavras-chave

gasodutos, compressores centrífugos, simulação transiente, gás natural.

Agradecimentos

FAPESB, PRH-35.1/ANP.

Referências

M. Chaczykowski, F. Sund, P. Zarodkiewicz, & S.M. Hope. Gas composition tracking in transient pipeline flow. Em Journal of Natural Gas Science and Engineering (Vol. 55, p. 321–330), 2018.

R.L. Meira, , G.M.N. Costa, R.A. Kalid. & M.A.F. Martins. Improving the centrifugal compressor map through rigorous thermodynamic modeling: An analysis on a natural gas compression station pipeline. Em Journal of Natural Gas Science and Engineering (Vol. 92, 104006. p.), 2021.

Técnicas de Machine Learning para Avaliação das Condições Reacionais da Produção do E-Metanol

Autores: Marcílio Máximo da Silva^{1*}; José F. de Souza²; Fernando V. Lima³; Marcio A. F. Martins⁴; Heleno Bispo⁵

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

² Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico

³ West Virginia University

⁴ Universidade Federal da Bahia

⁵ Universidade Federal de Campina Grande

Autor Correspondente: *marcilio.maximo@ifce.edu.br

Resumo

Recentemente a busca por combustíveis com baixo teor de carbono têm ganhado destaque devido a crescente necessidade de redução das emissões de dióxido de carbono. Nesse cenário, o hidrogênio verde é reconhecido como uma alternativa viável de baixo teor de carbono para a substituição de combustíveis fósseis. Dentre os possíveis combustíveis sintéticos que podem ser produzidos a partir do hidrogênio verde, o e-metanol se destaca por ser obtido através de reações de hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂). Esse processo reacional pode ser modelado através de simuladores de processo para análises de otimização e validação de condições operacionais. Nesse contexto, as técnicas de *machine learning* (ML) podem ser aplicadas para auxílio na tarefa de análise e otimização de processos químicos a partir de dados de simuladores. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo desenvolver a simulação de produção de e-metanol no estado estacionário utilizando o *software AVEVA Process Simulation* (APS), o qual será utilizado para geração de dados. Os dados cinéticos serão obtidos na literatura (Vanden Bussche e Froment, 1996; Leonzio, 2020). Esses dados foram utilizados para avaliar a influência das variáveis de entrada, pressão, temperatura, razão CO₂/H₂ em relação às variáveis de saída, conversão de CO₂ e rendimento de e-metanol. Assim, o modelo de aprendizado de máquina implementado na previsão das variáveis de saída corresponde à técnica *random forest* (RF). O modelo RF é um exemplo de ensemble, que combina múltiplos modelos de aprendizado de máquina em sequência para garantir alta acurácia e estabilidade durante a modelagem (Vanjari *et al.*, 2023). Portanto, os resultados obtidos mostram que as técnicas de ML representam bem os dados do simulador, indicando as variáveis críticas para o aumento do rendimento de metanol no processo reacional. Ademais, a combinação das técnicas de ML pode ser de grande importância nos estudos preliminares aos projetos conceituais de processos industriais, impactando diretamente a busca por alternativas eficientes para a descarbonização da matriz energética.

Palavras-chave

descarbonização, e-metanol, *machine learning*

Agradecimentos

Os autores agradecem a parceria acadêmica com a empresa AVEVA.

Referências

- Leonzio, G. (2020). Mathematical modeling of a methanol reactor by using different kinetic models. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 130-140.
- Bussche, K. V., & Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst. *Journal of catalysis*, 161(1), 1-10.
- Vanjari, P., Kamesh, R., & Rani, K. Y. (2023). Machine learning models representing catalytic activity for direct catalytic CO₂ hydrogenation to methanol. *Materials Today: Proceedings*, 72, 524-532.

A Multi-Scale Computational Model for Analyzing CO₂ Adsorption: material screening and operation

Authors: Luis Henrique Zimmermann Feistel¹; Sávio Leandro Bertoli²; Natan Padoin¹; Cíntia Soares^{1*}

¹ *Laboratory of Materials and Scientific Computing, Chemical and Food Engineering Department, Federal University of Santa Catarina*

² *Chemical Engineering Department, Regional University of Blumenau*

Corresponding Author: *cintia.soares@ufsc.br

Abstract

Climate change threats require urgency for the development of new technologies and the intensification of existing alternatives. Among carbon capture, usage and storage methods, adsorption is an interesting and scalable technique widely investigated over the last decades, but still requiring optimization in terms of material selection and operation.

The integration of molecular simulation, machine learning and deterministic modeling is a promising multi-scale approach for materials screening and assessing operational conditions toward optimal processing. In this work, a cutting-edge methodology to investigate CO₂ adsorption in fixed-bed columns was applied.

The application relies on the modeling of nanoscale interactions for CO₂ adsorption by GCMC methods, where nano-scale properties are evaluated. These properties are used as inputs within Machine Learning Models to predict the performance indicators that describe the breakthrough curve of a fixed-bed adsorption system (macro scale) for three different materials.

The results obtained using the proposed methodology demonstrate satisfactory agreement, with values of Mean Squared Error (MSE) and Root Mean Squared Error (RMSE) in the validation of the nano-scale adsorption isotherm being 1.0955 and 0.8588, respectively.

On the macro scale, the RMSE was 0.0565, and the MSE was below 0.0032 for the adsorbate load. The application of machine learning algorithms highlights the superiority of Artificial Neural Networks (0.0565, 0.0032, 1.260, 0.9864), as evidenced by indicators such as MSE, RMSE, and R², contributing to advancements in the understanding of CO₂ adsorption and its impact on global climate change.

The overall methodology undertaken is promising and can be expanded towards the integration of different models and operations, taking advantage of its multi-scale properties.

Keywords

molecular simulation, machine learning, deterministic modeling, multi-scale modeling, CO₂ adsorption

Acknowledgements

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), and the National Agency for Petroleum (ANP, PRH 11.1) for the financial support.

Global optimization of the retrofit of heat exchanger networks with detailed equipment design

Authors: André Luiz Moreira Nahes¹; André Luiz Hemerly Costa¹; Miguel Bagajewicz^{2,3*}

¹ *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

² *School of Sustainable Chemical Biological and Materials Engineering, University of Oklahoma*

³ *Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *bagajewicz@ou.edu

Abstract

The retrofit of heat exchanger networks (HENs) has been an object of study in Process Systems Engineering (PSE) for many years, however, several aspects of the problem remain unsolved.

Without loss of generality, this work addresses the retrofit problem of HENs considering the addition of new shells in series with the existing heat exchangers and/or the reduction of the heat load of existing heat exchangers. The proposed solution approach departs from the traditional techniques and explores the utilization of a global optimizer for the identification of the optimal energy recovery associated with the basic design of the new shells, which is addressed using a new global basic design optimization of heat exchangers (this includes the new geometries).

To avoid the traditional Mixed Integer Nonconvex models, which are at times difficult to solve when the complexity of the models is enhanced, the identification of the minimum energy consumption is obtained using the gradient-free global optimization method DIRECT, with the independent variables being the difference between the current energy consumption of the HEN and the new lower energy usage. When Minimal HEN is assumed, the temperatures and heat load of all units are unique. When non-Minimal HEN is considered, then there are loops, which introduce one additional degree of freedom per loop. The identification of the optimal energy recovery involves the evaluation of capital and new operating costs (new utility consumption). The capital costs involve the basic design of each new shell to be added to the system. Instead of using simplified approaches based on fixed heat transfer coefficients, the proposed approach employs a recent method developed method called Complete Set Trimming. This method can identify the global optimal solution of the design problem, considering all the main geometrical variables (tube length and diameter, number of tubes, shell diameter, tube bundle layout, pitch, baffle spacing, and baffle cut) and the evaluation of the heat transfer coefficients using correlations from literature (e.g. Bell-Delaware method).

A comparison with results obtained with a conventional approach using fixed heat transfer coefficients indicates that the proposed approach can attain considerable cost reductions.

Keywords

Heat exchanger network, Retrofit, Global optimization

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES, CNPq, UERJ, and UFRJ for their financial support

Synthesis of Boiler Feedwater Treatment System using Reverse Osmosis Membranes

Authors: Ricardo De Freitas Fernandes Pontes* Kátia Ribeiro; Caroline Neri dos Santos Silva; Ricardo Marques Mahmoud Junior

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo

Corresponding Author: *rffpontes@unifesp.br

Abstract

As water becomes a scarce resource in the 21st century, industries throughout the world are compelled to minimize water usage. Many industries have high water quality standards, specifically for the feedwater used in boilers. Demineralization plants are required to remove dissolved salts present in boiler feedwater, and reverse osmosis is a common unit operation used for this purpose. A challenge for industries is how to design reverse osmosis demineralization plants. The current works shows how different reverse osmosis system configurations affect the demineralization plant capacity and efficiency. In the future, a methodology shall be developed aiming to optimize the reverse osmosis system design minimizing energy consumption, wastewater disposal, and system slack.

Keywords

water treatment, reverse osmosis, process synthesis

1. Introduction

In the last two centuries, the world experienced a sharp and rapid industrial growth, and population rise. As a result, water became a scarce and costly resource even in places where it is abundant (Zulfiqar et al., 2021). Moreover, many industrial applications require high-quality water such as boilers. Boilers are present in almost all chemical plants to generate steam (Turton et al., 2003), hence the chemical plant design must address the synthesis of boiler feedwater treatment system. The ideal boiler feedwater must not contain suspended and dissolved contaminants that can damage boilers due to fouling, corrosion, and erosion (Banweg, 2010). Therefore, industries face increasing challenges to minimize water treatment operating costs, and environmental constraints that minimize the water intake from natural sources.

Demineralization is defined as the unit operation that removes dissolved inorganic salts in water, and this can be attained by processes such as ultrafiltration, evaporation, ion-exchange, and reverse osmosis, among others (Shokri and Fard, 2023). In the reverse osmosis process, raw or pre-treated water goes through a semipermeable membrane that retains dissolved salts, (Figure 1).

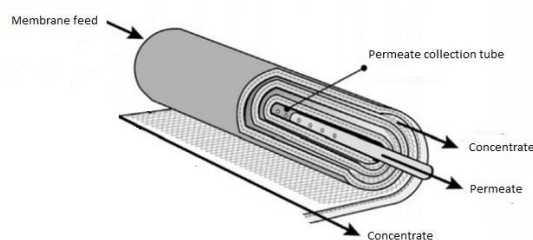


Figure 1: Reverse osmosis membrane.

The demineralized water that goes through the membrane is called the permeate, while the concentrated salt solution is called the concentrate (Suzaimi et al., 2021). The production of a concentrate effluent stream creates a challenge when designing a demineralization plant. As the name suggests, concentrate streams have high inorganic salt content, and many times do not meet environmental constraints, and must be treated in an effluent treatment plant. Therefore, the concentrate stream must undergo further demineralization unit operations to minimize water disposal.

Demineralization plants' design and synthesis have been the target of several works throughout the last decades. The majority of these works aim to attain the minimum required quality demineralized

water minimizing the costs. Reverse osmosis units have become a viable alternative to ion exchange units as the latter are notorious for a high consumption of chemicals (Kukic et al., 2012). The two major factors that contribute to reverse osmosis operating costs are pump energy consumption (Pirsing et al., 2017), and wastewater discharge flow rate (Stoughton et al., 2013). In the last decade, these studies have focused in desalination plants (Zubair et al., 2023) including their optimization (Ahmed et al., 2019). Al-hotmani et al. (2022) and Gabriel et al. (2016) developed multi-objective optimization models for hybrid plants using multi-effect distillation and reverse osmosis units. Di Martino et al. (2021) created a desalination plant superstructure model containing a single reverse osmosis unit, and that model was optimized for several operating scenarios and different demineralized water requirements.

The current work shows the simulation results for a boiler feedwater demineralization plant in southeastern Brazil using reverse osmosis units in different serial arrangements. The future work development aims to propose a methodology for the optimal synthesis of reverse osmosis demineralization plants. The optimized model shall define the superstructure configuration of reverse osmosis system. This means the number of reverse osmosis membrane present in the system, the membrane's capacity, and whether the various membranes are associated in series or in parallel.

2. Methodology

The proposed superstructure for the reverse osmosis system is composed of two membranes that can be arranged either in series or in parallel (Figure 2).

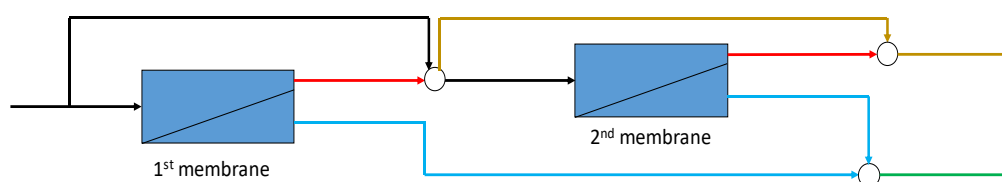


Figure 2: Reverse osmosis system superstructure. Black lines are the pre-treated water stream, blue lines are the permeate streams, red lines are the concentrate streams, brown lines are the effluent streams, and green lines is the boiler feedwater stream

In the case of the two membranes arranged in series, the concentrate stream from the first membrane is treated in the second membrane. The permeate streams from the two membranes are mixed to create the boiler feedwater stream, while the concentrate stream from the second membrane is the system effluent stream (Figure 3). A restriction orifice can be installed in the permeate stream from the first membrane to limit this stream flow rate. This solution is used to yield a design where the two membranes have similar capacities, as this benefits plant operation and maintenance. A reverse osmosis system where the first membrane retains a greater salt quantity can result in the shortening of the membrane life-cycle.

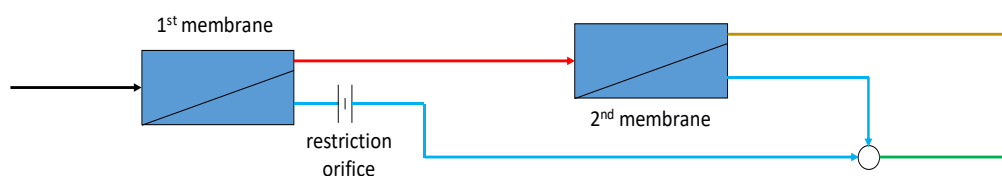


Figure 3: Reverse osmosis system superstructure with two membranes in series and a restriction orifice in the first membrane permeate stream

The reverse osmosis unit operation is simulated using the WAVE (Water Application Value Engine) v1.82.824 from DuPont®. Three membrane types are evaluated: BW 30-400, BW 30PRO-400/34, and BW30 XRFLE-400/34. Table 1 lists each membrane's characteristics.

Table 1: Membrane type characteristics.

Membrane type	Active area (m ²)	Inner diameter (mm)	Permeate flow rate (m ³ /d)	Expected salt rejection (%)	Minimum salt rejection (%)
BW30-400	37	201	40.0	99.5	99.0
BW30 PRO-400/34	37	201	42.0	99.6	99.4
BW30 XRFLE-400/34	37	201	43.5	99.3	99.1

As the superstructure contemplates only two membranes and three possible membrane types, exhaustive enumeration is used to evaluate the optimal solution.

As case study, the pre-treated water that must undergo the reverse osmosis system has the following characteristics (Table 2):

Table 2: Pre-treated water parameters.

Parameter	Value	
[Na ⁺]	17.50	mg/l
[Mg ²⁺]	19.50	mg/l
[Ca ²⁺]	71.99	mg/l
[Cl ⁻]	137.07	mg/l
[SO ₄ ²⁻]	99.53	mg/l
[PO ₄ ²⁻]	0.80	mg/l
[SiO ₂]	13.91	mg/l
STD	360.40	mg/l
Conductivity	723	μS/cm
pH	7.9	

Table 3 lists the characteristics that the boiler feedwater must have according to the American Society of Mechanical Engineers (ASME, 2021):

Table 3: Required values for boiler feedwater.

Parameter	Value
P (bar g)	20.75 – 31.03
Total hardness (ppm)	≤ 0.03
pH at 25 °C	8.3 – 10
[SiO ₂] (mg/L)	≤ 90
STD (mg/L)	1.0 – 2.0
Conductivity (μS/cm at 25 °C)	900 – 4600

3. Results

First, a two-membranes in series superstructures with and without a restriction orifice are simulated. The membrane type is the BW30-400, and the restriction orifice yields a 1.0-bar pressure drop. The results are given in Table 4.

Table 4: Simulated results for a two-membrane superstructure with and without a restriction orifice (RO).

Parameter	1 st membrane permeate		2 nd membrane permeate		Boiler feedwater		Units
	without RO	with RO	without RO	with RO	without RO	with RO	
[Na ⁺]	0.25	0.25	0.56	0.52	0.34	0.33	mg/l
[Mg ²⁺]	0.04	0.04	0.08	0.07	0.05	0.05	mg/l
[Ca ²⁺]	0.18	0.18	0.4	0.37	0.24	0.24	mg/l
[Cl ⁻]	0.64	0.64	1.45	1.35	0.87	0.86	mg/l
[SO ₄ ²⁻]	0.2	0.2	0.44	0.42	0.27	0.27	mg/l
[PO ₄ ²⁻]	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	mg/l
[SiO ₂]	0.2	0.2	0.49	0.45	0.28	0.28	mg/l
STD	1.51	1.51	3.46	3.22	2.06	2.05	mg/l
Conductivity (at 25 °C)	3	3	7	6	4	4	µS/cm
pH (at 25 °C)	7.2	7.2	7.3	7.3	7.2	7.2	

Table 4 shows that the restriction orifice yields no significant results in the boiler feedwater quality but the device is recommended due to increased membrane life-cycle.

The next simulations compared the three different membrane types contemplated by this work. A restriction orifice is present in the first permeate stream, and the orifice is designed to make the flow rate difference between the first and second permeate streams lower than 10%. Table 5 lists the results for these simulations.

Table 5: Simulated results comparing performances of the three membrane types.

Parameter	1 st membrane permeate			2 nd membrane permeate			Boiler feedwater			Units
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	
[Na ⁺]	0.25	0.24	0.73	0.52	0.44	1.11	0.33	0.30	0.85	mg/l
[Mg ²⁺]	0.04	0.04	0.05	0.07	0.08	0.08	0.05	0.05	0.06	mg/l
[Ca ²⁺]	0.18	0.2	0.22	0.37	0.36	0.34	0.24	0.25	0.26	mg/l
[Cl ⁻]	0.64	0.69	1.51	1.35	1.25	2.32	0.86	0.86	1.76	mg/l
[SO ₄ ²⁻]	0.2	0.2	0.2	0.42	0.37	0.3	0.27	0.26	0.23	mg/l
[PO ₄ ²⁻]	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	mg/l
[SiO ₂]	0.2	0.17	0.17	0.45	0.37	0.38	0.28	0.23	0.24	mg/l

(a) BW30-40; (b) BW30 PRO-400/34; (c) BW30 XRFLE-400/34

Parameter	1 st membrane permeate			2 nd membrane permeate			Boiler feedwater			Units
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	
STD	1.51	1.56	2.9	3.22	2.88	4.55	2.05	1.97	3.41	mg/l
Conductivity (at 25 °C)	3	3	6	6	6	9	4	4	7	μS/cm
pH (at 25 °C)	7.2	7.2	7.3	7.3	7.2	7.3	7.2	7.2	7.3	

(a) BW30-40; (b) BW30 PRO-400/34; (c) BW30 XRFLE-400/34

Regarding solid removal, the most efficient membrane types are BW30-400 and BW30 PRO-400/34. The latter presented superior performance compared to the other two types except for calcium and sulfate removal.

Finally, the last simulation considers a superstructure where the first membrane is the BW30-400 type, and the second membrane is the BW30 PRO-400/34 type. Table 6 lists the results for this simulation.

Table 6: Simulated results for a superstructure with one BW30-400 membrane (first permeate) and one BW30 PRO-400/34 membrane.

Parameter	1 st membrane permeate	2 nd membrane permeate	Boiler feedwater	Units
[Na ⁺]	0.30	0.27	0.29	mg/l
[Mg ²⁺]	0.04	0.05	0.05	mg/l
[Ca ²⁺]	0.21	0.23	0.22	mg/l
[Cl ⁻]	0.77	0.78	0.78	mg/l
[SO ₄ ²⁻]	0.23	0.24	0.23	mg/l
[PO ₄ ²⁻]	0.01	0.01	0.01	mg/l
[SiO ₂]	0.24	0.22	0.23	mg/l
STD	1.81	1.8	1.81	mg/l
Conductivity (at 25 °C)	4	4	4	μS/cm
pH (at 25 °C)	7.2	7.2	7.2	

The results presented in Table 6 show that a superstructure with a combination of different membrane types offered the best results concerning solid removal. The data presented in Table 6 show that a superstructure with a combination of different membrane types offered the best results concerning solid removal. This is an important result as it shows that a combination of different pieces of equipment yields superior results compared to a standardized same-model membrane system.

4. Conclusion

The current work must be developed into a methodology to synthesize the optimal solution for a reverse osmosis membrane system superstructure. The methodology shall be based on optimizing a MINLP (Mixed-Integer Non-Linear Programming) model. The non-linear equations derive from the reverse osmosis unit operation, and the integer variables represent the different membrane models.

The model will use reverse osmosis membranes that are commercially available, and this means that the membranes' capacity and efficiency are integer variables. Therefore, the reverse osmosis system

operates with slack, as selected membranes are designed according to a maximum demand that is higher than the operating demand.

The continuation of this work aims to investigate different branch and bound algorithms to optimize the MINLP model. In parallel, heuristics should be also defined to reduce the required computational effort for the optimization.

The model objective function must minimize energy consumption, wastewater production, and the system slack. The optimization results shall define the number of membranes in the system, the membrane commercial model, the configuration of the membranes, and the system operating conditions for different scenarios.

References

- F.E. Ahmed, R. Hashaiekh, A. Diabat, N. Hilal: "Mathematical and optimization modelling in desalination: State-of-the-art and future direction". *Desalination* (469), 114092, Elsevier, 2019.
- O.M.A. Al-hotmani, M.A. Al-Obaidi, Y.M. John, R. Patel, I.M. Mujtaba: "Optimisation of hybrid MED-TVC and double reverse osmosis processes for producing different grades of water in a smart city". *Desalination* (534), 115776, Elsevier, 2022.
- ASME – American Society of Mechanical Engineers: "Consensus on Operating Practices for the Control of Feedwater and Boiler Water Chemistry in Industrial & Institutional Boilers". 8op., ASME, 2021.
- A. Banweg: "Boiler and Feedwater Treatment". *Environmental Modification*, 2971-2989, Elsevier, 2010.
- M. Di Martino, S. Avraamidou, J. Cook, E.N. Pistikopoulos: "An optimization framework for the design of reverse osmosis desalination plants under food-energy-water nexus considerations". *Desalination* (503), 114937, Elsevier, 2021.
- K.J. Gabriel, M.M. El-Halwagi, P. Linke: "Optimization across the Water–Energy Nexus for Integrating Heat, Power, and Water for Industrial Processes, Coupled with Hybrid Thermal-Membrane Desalination". *Industrial & Engineering Chemistry Research* (55), 3442-3466, ACS Publications, 2016.
- D.V. Kukic, M.B. Sciban, B.B. Mitrovic, J.M. Prodanovic, V.M. Vasic, D.Z. Ivetic, M.G., Antov: "Possibility of improvement of boiler water treatment process—ion exchange vs. reverse osmosis". *Desalination and Water Treatment*, 7p. Taylor & Francis.
- K.L.M. Stoughton, X. Duan, E.M. Wendel: "Reverse Osmosis Optimization". 19p. Pacific Northwest National Laboratory, 2013.
- A. Pirsing, D. Labisch, B.M. Pfeiffer: "Optimization of Reverse Osmosis Seawater Desalination Plant by Model Predictive Control". *Water Today – The Magazine* (Feb.2017), 26-32, Fulltide, 2017.
- N.D. Suzaimi, P.S. Goh, A.F. Ismail: "The applications of integrated osmosis processes for desalination and wastewater treatment". *Osmosis Engineering*, 313-332, Elsevier, 2021.
- A. Shokri, M.S. Fard: "Principles, Operational Challenges, and Perspectives in Boiler Feedwater Treatment Process". *Environmental Advances* (13), 100389, Elsevier, 2023.
- M.M. Zubair, H. Saleem, S.J. Zaidi: "Recent progress in reverse osmosis modeling: An overview". *Desalination* (564), 116705, Elsevier, 2023.
- F. Zulfiqar, M. Zubair, R. Ullah: "Climate-induced water scarcity and the effectiveness of community-based water resource management". *Natural Resource Governance in Asia*, 343-351, Elsevier, 2021.

Desenvolvendo o pensamento PSE na graduação através de uma trilha de disciplinas integradoras

Autores: Bruno Ramos; Carlos Adriano Moreira da Silva; Gustavo Vieira Olivieri; Bruna Pratto; Luis Novazzi*

Departamento de Engenharia Química, Centro Universitario FEI

Autor Correspondente: *lnovazzi@fei.edu.br

Resumo

A Engenharia de Sistemas em Processos (PSE) envolve tópicos como o projeto, a operação e a otimização de processos. Além disso, as atuais Diretrizes Curriculares Nacionais de Engenharia estabelecem que a formação dos egressos deve ser baseada em competências, numa abordagem multidisciplinar. Nesse cenário, o objetivo do presente trabalho foi o de apresentar disciplinas de integração num curso de graduação em Engenharia Química e destacar sua relação no contexto de PSE. Foi apresentada a trilha de disciplinas de integração e também os tópicos de PSE associados. A percepção dos alunos em relação a essa trilha foi avaliada por meio de questionário, chegando-se a resultados positivos. De forma geral, os estudantes consideraram que as disciplinas de integração contribuíram positivamente para sua formação profissional.

Palavras-chave

Ensino de Engenharia Química; PSE; Disciplinas de Integração.

1. Introdução

A Engenharia de Sistemas em Processos (PSE) surgiu na década de 1960 com a necessidade de estruturar os procedimentos de projeto, operação e otimização de processos, dada a crescente complexidade desses sistemas. O foco inicial em modelagem e controle se expandiu graças aos avanços computacionais e em tecnologia da informação, incorporando agora conceitos mais amplos como o de *Chemical supply chain*, que abrange desde a descoberta de novos compostos até sua distribuição, considerando todos os objetivos conflitantes desse processo (Grossmann e Westerberg, 2000), além de seus contextos sociais, econômicos, tecnológicos e – cada vez mais – ambientais (Gani *et al.*, 2022).

Um dos desafios mais importantes da PSE indicados na literatura está em diminuir a distância entre as competências desenvolvidas academicamente e as necessidades de fato da indústria (Stephanopoulos e Reklaitis, 2011). A PSE está, por natureza, em constante atualização e os desafios de propagar essas mudanças para os jovens engenheiros demandam uma abordagem bastante dinâmica do processo de ensino-aprendizagem. Em termos educacionais, a dimensão dos desafios de engenharia contemporâneos, como os levantados pela Academia Nacional de Engenharia dos Estados Unidos (NAE, 2024) vem evidenciando a necessidade de desenvolver e cultivar uma visão holística dos processos, ou um modo de pensar na forma de sistemas (*systems thinking*). Nesse sentido, o arcabouço metodológico da PSE se mostra particularmente atraente para desenvolver as competências necessárias nos futuros engenheiros, por promover uma relação estreita entre o pensamento sistêmico e as ferramentas de engenharia, como ilustrado na Figura 1. O pensamento sistêmico corresponde aos arcabouços conceituais que possibilitam transitar entre as diferentes dimensões dos problemas, tanto em sua integralidade quanto em sua segmentação. Por outro lado, conduzir esse processo depende de ferramentas e técnicas que envolvem competências de análise, projeto e modelagem.

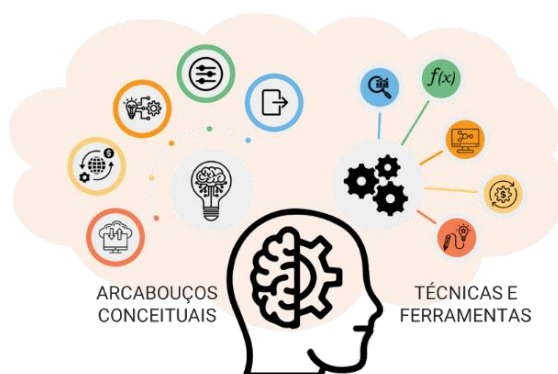


Figura 1: Relação entre o pensamento em sistemas e o conjunto de técnicas e ferramentas de engenharia intrínsecas à PSE (adaptado de Cameron *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o principal desafio encontrado no ensino dessas ferramentas está na construção dos arcabouços conceituais, que deve acontecer paralelamente ao aprendizado das ferramentas técnicas. Trabalhos recentes têm indicado que a melhor abordagem para atingir os objetivos de aprendizagem dos tópicos ligados à PSE envolve metodologias ativas – em particular aquelas que se baseiam em discussões e soluções cooperativas de problemas abertos – o que é evidenciado pelo sucesso alcançado por essas técnicas de aprendizagem (Lewin e Barzilai, 2022).

Pensando-se no cenário brasileiro, o emprego de metodologias ativas associadas a problemas abertos também pode contribuir para a formação de competências nos egressos dos cursos de Engenharia. Na Resolução CNE/CES número 2, de 2019, define-se no Artigo 3º que o perfil do egresso deve compreender, como características, uma visão holística, com forte formação técnica, resolvendo de forma criativa os problemas de Engenharia.

Nessa Resolução também se menciona que o perfil do egresso deve envolver a adoção de perspectivas multidisciplinares e transdisciplinares em sua prática. Esse ponto é bastante interessante, pois as grades curriculares mais antigas eram normalmente mais focadas em conteúdo. A ideia era que a partir do momento em que os estudantes tivessem contato com todo esse conteúdo, eles reconheceriam as conexões e interligações entre as várias disciplinas. Entretanto, sabe-se que isso dificilmente acontece sem uma indução adequada dos docentes: os estudantes costumam considerar as disciplinas de forma estanque e não veem as ligações que existem entre elas.

Portanto, nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é apresentar como o uso de ferramentas e tópicos de PSE foi estruturado e desenvolvido dentro da grade curricular do curso de Engenharia Química do Centro Universitário FEI, num eixo de disciplinas de integração. Além disso, nesse artigo também se apresenta como tem sido a percepção dos estudantes em relação a essa abordagem e ao uso de ferramentas de PSE dentro dessas disciplinas.

2. Metodologia

2.1. Desenho da trilha de disciplinas integradoras

Dentro do plano pedagógico atual do curso de graduação em Engenharia Química da FEI, foram estabelecidas quatro disciplinas que formam uma trilha integradora com as demais disciplinas do curso. Essa trilha se inicia no quinto semestre, com a Engenharia Química Integrada I (EQI I), e se estende até o oitavo período, com a Engenharia Química Integrada IV (EQI IV). A organização dessas disciplinas, juntamente com as demais que as complementam e apoiam, é ilustrada na Figura 2. Durante os quatro semestres do curso, os alunos desenvolvem o projeto de uma planta química, com foco na produção de um composto químico industrialmente relevante.



Figura 2: Integração da trilha de integração com outras disciplinas do curso.

2.2. Avaliação do desempenho dos alunos nas disciplinas EQI

A avaliação dos alunos foi conduzida através de três diferentes notas em grupo: (i) atividades técnicas ao longo do semestre; (ii) relatório final e (iii) apresentações parcial e final do projeto em desenvolvimento. Adicionalmente, os alunos também realizaram uma autoavaliação e avaliação por parte de seus colegas de grupo. Este processo avaliativo considerou aspectos como participação nas atividades propostas, habilidade de comunicação e escuta dos membros do grupo, além da contribuição positiva para o progresso e desempenho do grupo como um todo. Essa avaliação foi integrada à média final através de um fator multiplicador, variando de 0,5 a 1,0, que é aplicado à média ponderada das três notas mencionadas anteriormente. Na ponderação, as atividades técnicas tiveram peso de 65%, o relatório final de 10% e 25%.

2.3. Percepção dos estudantes sobre as disciplinas

Após a conclusão dos projetos, foi disponibilizado um questionário na plataforma Google Forms para um total de 48 alunos que finalizaram a disciplina EQI IV no ano de 2023. Como o regime é semestral e foram duas turmas diferentes, uma delas tratou da produção de acetona e a outra da produção de solução de formaldeído (Turton *et al.*, 2012). A pesquisa envolvia cinco questões obrigatórias de múltipla escolha, abordando o impacto do uso dos simuladores de processos na vida acadêmica e profissional, além de uma pergunta aberta em que os alunos poderiam fazer comentários e sugestões sobre as disciplinas de EQI. As respostas para as questões de múltipla escolha foram categorizadas em escalas qualitativas, indo desde "Concordo totalmente" até "Discordo totalmente".

3. Resultados

3.1. Trilha das disciplinas de integração e sua implementação

Os estudantes trabalharam em conjuntos de 4 a 6 membros, com a formação dos grupos sendo uma decisão autônoma dos próprios estudantes. As turmas são limitadas a um máximo de 24 alunos para permitir um acompanhamento mais individualizado. Depois da formação dos grupos, é definido o produto de interesse, com o qual os alunos lidarão por quatro semestres. Antes de se começar com os cálculos, os estudantes analisam as potenciais rotas de produção e também fazem uma avaliação do mercado brasileiro para tal produto. Tal avaliação prévia é feita na EQ I, sendo suportada por disciplinas como Química Orgânica e Fundamentos de Processo (Figura 2).

Estipulada a rota de produção, os alunos utilizam planilhas eletrônicas para cálculos envolvendo o balanço material e o balanço de energia (EQI I). As planilhas também são empregadas para o dimensionamento das bombas (EQI II), trocadores de calor (EQI II), reatores químicos (EQI III) e do sistema de separação (EQI III). Apesar de sua simplicidade, pode-se considerar que as planilhas sejam importantes ferramentas para a aplicação de tópicos ligados à PSE. Na Tabela 1 se faz um sumário dos tópicos tratados nas EQIs e as ferramentas de PSE associadas.

Tabela 1: Tópicos das disciplinas de integração e as ferramentas de PSE.

Disciplina	Tópicos	Ferramenta de PSE
EQI I	• Avaliação de aspectos de mercado	Projeto de processos
	• Identificação de rotas produtivas	
	• Balanço material e de energia	
	• Estimativa dos custos de operação	
EQI II	• Definição da localização da planta e layout	Projeto de equipamentos
	• Dimensionamento de tanques	
	• Dimensionamento de bombas e tubulações	
	• Projeto de trocadores de calor	
EQI III	• Dimensionamento do reator	Projeto de equipamentos
	• Projeto do sistema de separação	
EQI IV	• Estimativa de custos de capital	Otimização e operação de processos
	• Otimização	
	• Dinâmica do processo	
	• Instrumentação e controle	

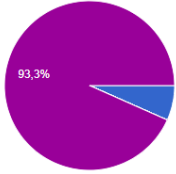
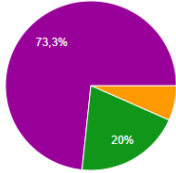
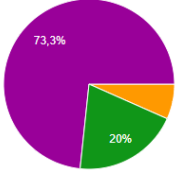
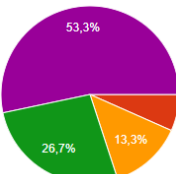
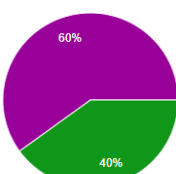
Depois de dimensionarem os equipamentos mencionados no parágrafo anterior, os estudantes checam seus cálculos por meio de softwares de simulação. No projeto e avaliação do desempenho de trocadores de calor, é empregado o Aspen EDR. Na análise dos reatores químicos e no sistema de separação, é utilizado o Aspen Plus. O pacote de softwares da AspenTech foi escolhido em razão da disponibilidade na instituição e também porque é disseminado e utilizado em empresas da região. A comparação dos resultados previstos pelos simuladores de processo com aqueles que os estudantes previamente calcularam tem valor didático relevante. Além da valorização de ferramentas de PSE, os alunos têm a oportunidade de corrigirem erros eventualmente cometidos nos cálculos.

Na última disciplina de integração, a EQ IV, os estudantes têm os principais equipamentos de processo dimensionados e o processo simulado em estado estacionário. Com esses elementos, é feita uma estimativa dos custos de capital desses equipamentos. Associando-se esses custos de capital aos de operação, pode-se chegar numa estimativa para a margem de lucro em jogo. Na EQ IV também são abordados tópicos de PSE ligados à otimização de um determinado equipamento de processo, utilizando o Aspen Plus. A questão de dinâmica e controle de um equipamento também é tratada, por meio do Aspen Dynamics e do Matlab / Simulink.

3.2. Percepção dos estudantes

Os resultados do questionário de percepção dos estudantes são exibidos na Tabela 2, tendo havido a participação de 15 respondentes.

Tabela 2: Respostas das questões objetivas.

Item	Questão	Resposta	Legenda
(a)	Acredito que a realização do projeto permitiu maior aprendizagem do que através de uma aula expositiva		- Discordo totalmente - Discordo parcialmente - Neutro - Concordo parcialmente - Concordo totalmente
(b)	O uso de simuladores de processos foi importante para minha formação profissional.		
(c)	As disciplinas de Engenharia Integrada permitiram que eu enxergasse melhor a interligação entre as demais disciplinas da grade curricular		
(d)	Utilizei a formação adquirida nas disciplinas de Engenharia Integrada nos processos seletivos para estágio e/ou a própria realização das atividades de estágio		
(e)	O desenvolvimento do projeto contribuiu com minha capacidade de resolver problemas		

A resposta do item (a) sugere que a grande maioria dos estudantes achou metodologias de ensino ativas melhores do que aulas expositivas. Dentre as técnicas empregadas, aquela usada com mais frequência nas disciplinas de integração foi a Aprendizagem Baseada em Problemas (PBL ou *Problem Based Learning*). Neste método, os estudantes se tornam os atores principais do processo de aprendizagem, sendo responsáveis por entender e analisar o problema em jogo, buscar ferramentas e técnicas para resolvê-lo e apresentar as soluções propostas, o que acaba estimulando o trabalho cooperativo.

O item (b), também com respostas positivas, mostra que os estudantes consideraram importante o emprego de softwares de simulação em sua formação. Além disso, a trilha de disciplinas de integração aparentemente promoveu uma melhor compreensão do curso de Engenharia Química para os alunos (Tabela 2, item c). Cabe também destacar o item (d) da Tabela 2, no qual os estudantes reconhecem a relevância das disciplinas de integração e do pensamento PSE tanto nos processos seletivos de estágio como na realização do estágio em si. A capacidade de resolver problemas também foi um destaque positivo nas respostas. Em resumo, nota-se uma contribuição positiva das disciplinas de integração

na consolidação de conceitos de Engenharia de Sistemas em Processos no curso de graduação em Engenharia Química.

4. Conclusões e perspectivas

O presente trabalho visou apresentar as disciplinas de Engenharia Química Integrada do Centro Universitário FEI e como elas se contextualizam no âmbito de Engenharia de Sistemas em Processos, que envolve o projeto de processos e de equipamentos, juntamente com otimização e controle. Além da descrição de implementação das disciplinas, apresentou-se o resultado de uma pesquisa realizada com os alunos que concluíram seus projetos no ano de 2023. De forma geral, os resultados foram positivos e, segundo a opinião dos estudantes, as disciplinas de integração têm contribuído em sua formação. Para melhor aproveitamento das disciplinas futuramente, visa-se o oferecimento de visitas técnicas a plantas químicas associadas aos projetos desenvolvidos pelos alunos, bem como a realização de experimentos (levantamento de cinética de reação, estudo de equilíbrio de fases etc.), cujos resultados poderão ser implementados pelos alunos no projeto de equipamentos.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI, pelo apoio institucional, e aos estudantes do curso de Engenharia Química pela valiosa contribuição a este estudo.

Referências

- I.T. Cameron *et al.*: Education in Process Systems Engineering: Why it matters more than ever and how it can be structured, *Computers and Chemical Engineering* (126), 102-112, 2019.
- R. Gani *et al.*: Challenges and opportunities for Process Systems Engineering in a changed world, *Proceedings of the 14th International Symposium on Process Systems Engineering*: 2022.
- I.E. Grossmann, A.W. Westerberg: *Research challenges in Process System Engineering*, Carnegie Mellon University: 2000.
- D.R. Lewin, A. Barzilai: The flip side of teaching process design and process control to chemical engineering undergraduates – and completely online to boot, *Education for Chemical Engineers* (39), 44-57, 2022.
- National Academy of Engineering: *14 Grand Challenges for Engineering in the 21st Century*: 2024. Disponível em <https://www.engineeringchallenges.org/challenges.aspx>
- Resolução CNE/CES 02/2019: *Diário Oficial da União* (1), 43-44, 2019.
- G. Stephanopoulos; G.V. Reklaitis: *Process Systems Engineering: from Solvay to modern bio- and nanotechnology*, *Chemical Engineering Science* (66), 4272-4306, 2011.
- R. Turton *et al.*: *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* (4 ed), Editora Prentice-Hall, 2012.

Avaliação de modelos de machine learning na previsão da extensão de áreas de risco em vazamento de gases

Autores: José Francisco de Souza Neto^{1*}; Hiuquem Monteiro Lopes^{1,2}; Lenicker Eduardo Bezerra de Lima¹; Heleno Bispo²

¹ Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

Autor Correspondente: *francisconetocss400@gmail.com

Resumo

O presente estudo tem como objetivo a aplicação de quatro modelos de ML para prever a extensão da área de risco em cenários de vazamento de gases a partir de simulações de CFD. Inicialmente são discutidos os modelos de ML, bem como as suas formas de funcionamento. A aplicação das técnicas de aprendizado considerou oito variáveis principais que definem o problema de estudo, levando em conta as métricas R^2 , MSE, RMSE e MAE para avaliação do desempenho de regressão dessas técnicas. Foi feita a comparação entre os modelos a partir dessas métricas visando determinar a confiabilidade na previsão da extensão de áreas perigosas. Dessa forma, o modelo que obteve melhores índices de acordo com as métricas foi GBR, com R^2 84,54%, MSE 0,081, RMSE 0,285 e MAE 0,169. Demonstrando, dessa forma, a capacidade desse modelo de auxiliar na classificação de áreas de risco.

Palavras-chave

Machine Learning, Engenharia Química, Simulação, CFD

1. Motivação

A implementação de medidas protetivas contra gases inflamáveis é presente em diversas indústrias em que há substâncias que são utilizadas ou armazenadas e apresentem tal característica de inflamabilidade. Dessa forma, a presença de vapores, líquidos gases inflamáveis ou poeiras combustíveis exige a implementação de parâmetros que impeça a emissão dessas substâncias inflamáveis e limite o tamanho dessas áreas de risco.

Uma área de risco é aquela em que há ou pode haver uma atmosfera explosiva, exigindo a consideração de diversos fatores para análises de risco. As propriedades da substância, como temperatura, indicam seu nível de inflamabilidade, enquanto propriedades do processo, como o diâmetro do orifício, influenciam a taxa de vazamento. Além disso, as características do local e da emissão também afetam a dispersão, podendo resultar em dispersões monofásicas ou bifásicas (Barros et al., 2020).

As análises de dispersão de gases têm sido amplamente abordadas por meio de ferramentas numéricas como a dinâmica dos fluidos computacional (CFD), permitindo avaliações em vários cenários, incluindo a influência do vento e situações acidentais reais. (Nascimento et al., 2021; Lyu et al., 2023). No entanto, o CFD demanda recursos computacionais significativos, podendo se beneficiar da integração com modelos de aprendizado de máquina (ML), o que reduziria os custos computacionais e aceleraria os resultados (Alaoui et al., 2023). Assim, os modelos de ML têm potencial para serem aplicados na previsão e classificação de áreas de risco de dispersão de gases (Wang et al., 2018).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a análise comparativa de métodos de aprendizado de máquinas para predição de dados obtidos via simulação CFD para classificação de áreas de risco.

2. Métodos

O fluxograma da Figura 1 compreende as principais etapas utilizadas neste trabalho, são elas: 1) Obtenção dos dados e definição do escopo estudado; 2) Processamento de dados; 3) Normalização dos dados; 4) Separação em dados de treino e teste; 5) Treinamento dos modelos; 6) Teste dos modelos; 7) Avaliação dos modelos desenvolvidos a partir das métricas estabelecidas. A configuração do *hardware* utilizada é *Ideapad Gaming 3i* de 6 núcleos com 16 GB de RAM, um processador Intel 10th Generation i5 e uma placa de vídeo GTX 1650 4GB, em relação aos *softwares* utilizados foram *Anaconda Navigator* versão 2.5.0, *Project Jupyter* e as bibliotecas do *Python* 3.12.1 com finalidade em *datascience* (*Pandas* 2.1, *Matplotlib* 3.8.2, *Numpy* 1.26.2 e *Scikit-Learn* 1.3.2).

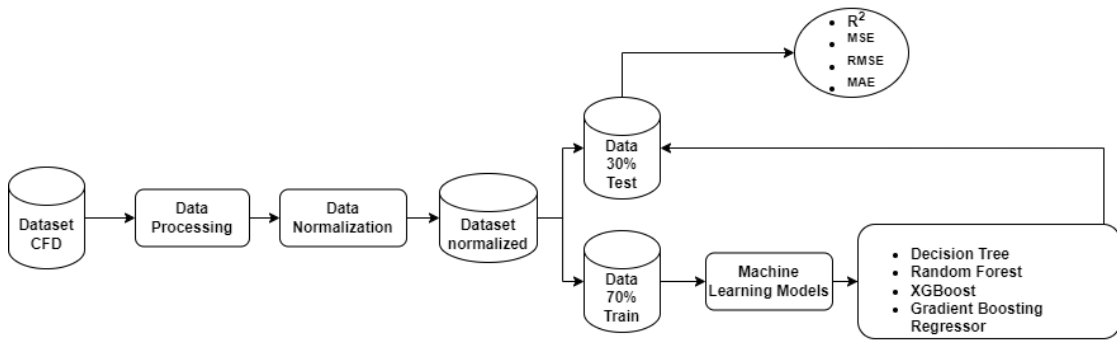


Figura 1: Fluxograma proposto para desenvolvimento dos modelos de *machine learning*.

O conjunto de dados utilizados para a aplicação dos métodos de ML foram obtidos a partir de 200 simulações realizadas via CFD para o vazamento de gases inflamáveis durante operações normais que podem ocasionar atmosferas explosivas. As seguintes variáveis foram assumidas como variáveis de entrada para cada modelo desenvolvido: Diâmetro do orifício (d_e - mm); Temperatura (T - K); Pressão (P - Pa); Massa Molar (W - kg/kmol); Viscosidade (μ - Pa.s); Condutividade Térmica (k - W/m K); Calor específico (C_p - W/m K) e limite inferior de explosividade - LIE (E-kg/kg). Por fim, tomou-se como variável alvo a extensão da área de risco (X_E - m) para desenvolvimento dos modelos.

Além disso, é importante ressaltar que toda avaliação do experimento, dados disponíveis e detalhes sobre a simulação via CFD pode ser consultada nas fontes publicadas (Souza et al., 2019a, 2019b), que são a base para desenvolvimento deste estudo.

Os modelos de ML escolhidos para desenvolvimento do trabalho correspondem a algoritmos de regressão. A utilização de métodos de regressão determina a relação entre as variáveis de entrada e saída observadas, visando principalmente prever novos resultados possíveis (Moein et al., 2023). Com isso, os métodos de ML que tem como principal objetivo prever valores contínuos a partir das relações entre as variáveis, no qual é o modelo de regressão. Por fim, as métricas empregadas na validação do modelo incluem R-quadrado (R^2), Erro quadrático médio (MSE), Raiz do erro quadrático médio (RMSE) e Erro médio absoluto (MAE) (Wudil et al., 2023). Na qual, podem ser obtidas a partir das seguintes Equações 1-4.

$$R^2 = (y, \hat{y}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y, \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y, \hat{y})^2} \quad (1)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_{\text{actual}} - P_{\text{predicted}})^2 \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_{\text{actual}} - P_{\text{predicted}})^2} \quad (3)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |P_{\text{actual}} - P_{\text{predicted}}| \quad (4)$$

2.1. Modelos de Machine Learning

Para determinação dos modelos de aprendizagem de máquina utilizados foram avaliados quatro modelos: *Decision Tree* (DT), *Random Forest* (RF), *XGBoost* (XGB) e *Gradient Boosting Regressor* (GBR).

2.1.1. Decision Tree

O modelo DT é um modelo de aprendizado de máquina usado para resolver problemas de regressão ou classificação (Colledani et al., 2023). Sua estrutura em forma de árvore permite a análise de probabilidades e a tomada de decisões de forma eficiente. Nesse processo, o algoritmo é organizado em torno de uma estrutura em forma de árvore, que inclui etapas como divisão de decisão, critérios de divisão, decisões nos nós e definição das folhas da árvore, para determinação dos melhores passos tomados

pelo algoritmo na construção da árvore, o mesmo vai avaliar a partir do cálculo da entropia e ganho de informação.

2.1.2. Random Forest

O modelo RF representa um tipo de aprendizado de máquina que pode resolver problemas de classificação ou regressão através de repetidas subdivisões dos dados, exigindo menos esforço computacional (Guo *et al.*, 2023).

A sequência lógica no desenvolvimento de uma RF corresponde à seguinte forma: 1) Seleção aleatória dos atributos; 2) Seleção do melhor atributo para posição do nó; 3) Geração dos nós descendentes; 4) Repetição dos passos anteriores para atingir a quantidade de árvores suficientes. Ou seja, cada árvore gerada possui um valor (resposta), que após ser contado, seu valor mais presente corresponde a resposta do algoritmo final. Dessa forma, assim como o modelo de DT, o RF possui para determinação da sua ramificação a utilização dos cálculos da entropia e ganho se tornam presente na seleção das *features* (atributos/variáveis) estudadas.

2.1.3 XGBoost

O modelo XGB herda e aprimora o modelo de DT por um aumento de gradiente (Zhang e Jánošík, 2024). Ou seja, o modelo leva em consideração todo conhecimento obtido anteriormente pelos algoritmos fracos já processados e introduz novas relações também fracas para calcular e corrigir erros residuais. O conjunto de aprendizagem determina em um modelo que compreende que o aprendizado isolado por si só diminui a precisão nas previsões.

2.1.4. Gradient Boosting Regressor

O modelo GBR é um dos modelos de árvore de decisão mais utilizados no desenvolvimento de ML, no modelo GBR a utilização de DT é muito utilizada como regressores (Nasiboglu e Nasibov, 2023). De fato, é importante ressaltar que o poder do modelo aumenta ao passo que o número de iterações também aumenta, porém, ainda quando o número de iterações é muito grande, o modelo pode ocasionar *overfitting* (memoriza os dados e não compreende suas relações) (Nasiboglu e Nasibov, 2023).

3. Principais resultados

Os principais resultados obtidos durante a pesquisa retratam diretamente a avaliação dos modelos de ML na previsão da X_E . Esta avaliação de previsão tornou-se existente a partir da aplicação de quatro modelos de ML: DT, RF, XGB e GBR. A variável alvo foi avaliada utilizando quatro modelos, classificando aqueles com melhor desempenho com base nas métricas de avaliação a seguir: R^2 , MSE, RMSE e MAE. Dessa forma, a avaliação dos modelos na previsão da X_E demonstrou os seguintes desempenhos segundo a Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Avaliação dos modelos para a classificação das áreas de risco.

Modelos	MSE	RMSE	MAE
DT	0,302605	0,550095	0,319270
RF	0,088898	0,298157	0,191225
XGB	0,106366	0,326137	0,192928
GBR	0,081752	0,285922	0,169764

Da mesma forma, sob uma perspectiva diferente, é viável constatar, conforme a Figura 2 a seguir, o modelo que alcançou o maior R^2 .

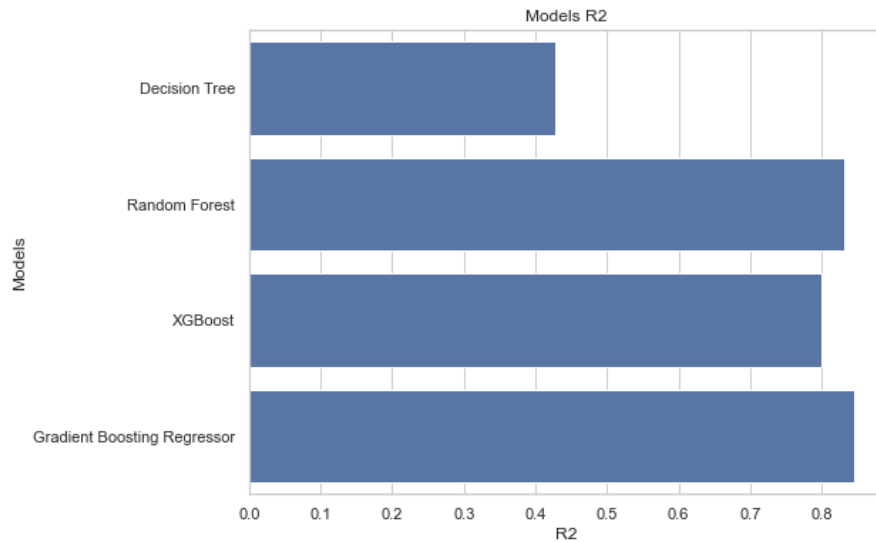


Figura 2: Avaliação do R^2 dos modelos.

Com base nos resultados obtidos durante avaliação dos modelos percebe-se que o GBR obteve o melhor desempenho, garantindo um R^2 de aproximadamente 84,54%, logo, isso retorna que o modelo criado respeita, compreende e explica a variância dos dados, no qual está se ajustando bem e capturando uma parte significativa da relação entre as variáveis de entrada e de saída. Em outras palavras, o modelo GBR indica sua eficácia na previsão do fenômeno em questão.

No entanto, avaliação de um método de ML advém a partir da avaliação completa das métricas (Xiong *et al.*, 2020). Dessa forma, nota-se que o MSE atingiu a um valor próximo a 0,081, RMSE de 0,285 e MAE de 0,169. Essas métricas dizem respeito como o modelo performou, um MSE mais próximo a 0 indica menor dispersão das previsões em relação aos valores reais, o RMSE também indica a dispersão das previsões em relação aos valores reais, mas é expresso na mesma unidade dos dados originais e por fim um MAE próximo a 0 representa a média das diferenças absolutas entre as previsões e os valores reais. Um MAE baixo indica que as previsões do modelo têm um desvio médio menor em relação aos valores reais, dessa forma, garante uma melhor eficácia do modelo.

Por último, podemos entender o desempenho do modelo selecionado ao analisar a Figura 3 a seguir, que compara os pontos reais obtidos durante a simulação em CFD com os valores previstos durante o processo de teste na modelagem do ML. Nesse sentido, é perceptível que os dados projetados pelo modelo GBR que mais se aproximam da reta indicam o quão precisa foi a adaptação do modelo, assegurando que sua eficácia possa ser aplicada de maneira consistente em futuras previsões.

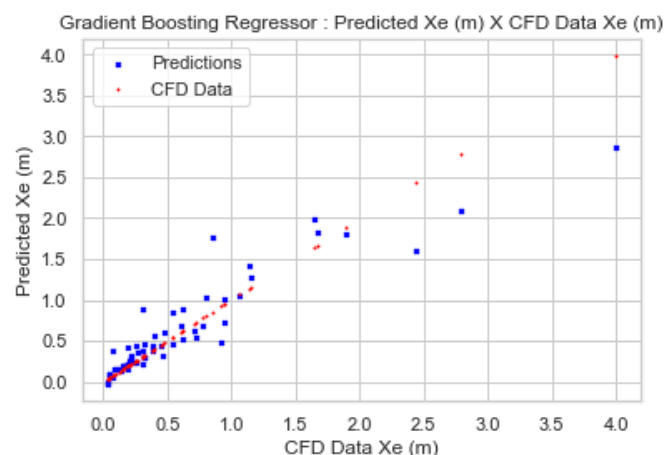


Figura 3: Avaliação de desempenho do modelo GBR.

4. Conclusão

O presente trabalho apresentou uma aplicação de técnicas de ML para predição da XE. Pode-se avaliar que o modelo que mais obteve sucesso foi GBR, com um R^2 de 84,54%, MSE de 0,081, RMSE de 0,285 e MAE de 0,169.

Dessa forma, é importante ressaltar que os dados previstos, conforme demonstrado na Tabela 2 e Figura 3, indicam que o modelo alcançou uma boa performance de acordo com a avaliação de suas métricas.

No entanto, é importante ressaltar que o modelo ainda pode alcançar melhores resultados na previsão da variável estudada. Dessa maneira, torna-se necessário realizar novas simulações em CFD para garantir uma base de dados mais robusta. O objetivo é melhorar o desempenho no desenvolvimento de modelos capazes de prever o comportamento das novas simulações, nesse caso reduzindo o esforço computacional envolvido no processo de simulação via CFD.

Referências

- AGuo, W., Gao, Z., Guo, H., & Cao, W. (2023). Hydrogeochemical and sediment parameters improve predication accuracy of arsenic-prone groundwater in random forest machine-learning models. *Science of The Total Environment*, 165511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165511>.
- Barros, P. L., Luiz, A. M., Nascimento, C. A., Neto, A. T. P., & Alves, J. J. N. (2020). On the non-monotonic wind influence on flammable gas cloud from CFD simulations for hazardous area classification. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 68, 104278. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104278>.
- Daiana Colledani, Anselmi, P., & Robusto, E. (2023). Machine learning-decision tree classifiers in psychiatric assessment: An application to the diagnosis of major depressive disorder. *Psychiatry Research-Neuroimaging*, 322, 115127–115127. <https://doi.org/10.1016/j.psychres.2023.115127>.
- Lyu, S., Zhang, S., Huang, X., Peng, S., Yang, D., Sun, M., & Qi, Q. (2023). CFD simulations of instantaneously released liquefied gas in urban areas: A case study of LPG tank truck accident in Wenling, China. *Sustainable Cities and Society*, 94, 104550. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2023.104550>.
- Mohtasham Moein, M., Saradar, A., Rahmati, K., Ghasemzadeh Mousavinejad, S. H., Bristow, J., Aramali, V., & Karakouzian, M. (2022). Predictive models for concrete properties using machine learning and deep learning approaches: A review. *Journal of Building Engineering*, 105444. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105444>.
- Nascimento, C. A., Luiz, A. M., Barros, P. L., Pereira, T., & Alves, N. (2021). A CFD-based empirical model for hazardous area extent prediction including wind effects. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 71, 104497–104497. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104497>.
- Nasiboglu, R., & Nasibov, E. (2023). WABL method as a universal defuzzifier in the fuzzy gradient boosting regression model. *Expert Systems with Applications*, 212, 118771. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118771>.
- Souza, A.O., Luiz, A.M., Neto, A.T.P., de Araujo, A.C.B., da Silva, H.B., da Silva, S.K., Alves, J.J.N., 2019. CFD predictions for hazardous area classification. *Chin J Chem Eng* 27, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.06.002>.
- Souza, A.O., Luiz, A.M., Neto, A.T.P., Araujo, A.C.B., Silva, H.B., Silva, S.K., Alves, J.J.N., 2019. A new correlation for hazardous area classification based on experiments and CFD predictions. *Process Safety Progress* 38, 21–26. <https://doi.org/10.1002/prs.11974>.
- Wang, R., Chen, B., Qiu, S., Zhu, Z., Wang, Y., Wang, Y., & Qiu, X. (2018). Comparison of Machine Learning Models for Hazardous Gas Dispersion Prediction in Field Cases. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(7), 1450. <https://doi.org/10.3390/ijerph15071450>.
- Wudil, Y. S., Imam, A., Gondal, M. A., Ahmad, U. F., & Al-Osta, M. A. (2023). Application of machine learning regressors in estimating the thermoelectric performance of Bi₂Te₃-based materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, 351, 114193. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114193>.
- Xiong, Z., Cui, Y., Liu, Z., Zhao, Y., Hu, M., & Hu, J. (2020). Evaluating explorative prediction power of machine learning algorithms for materials discovery using k-fold forward cross-validation. *Computational*

Materials Science, 171, 109203. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109203>.

Zhang, L., & Jánošík, D. (2024). Enhanced short-term load forecasting with hybrid machine learning models: CatBoost and XGBoost approaches. *Expert Systems with Applications*, 241, 122686. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.122686>.

Detecção de falhas em processos químicos contínuos usando deep reinforcement learning

Autores: Rodrigo Fontes Mantovani^{1*}; Roberto da Costa Quinino²; Éder Domingos de Oliveira¹; Antônio de Pádua Braga³; Gustavo Matheus de Almeida⁴

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais

² Departamento de Estatística, Universidade Federal de Minas Gerais

³ Departamento de Engenharia Eletrônica, Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ Departamento de Energy Technology, LUT, Lappeenranta, Finlândia

Autor Correspondente: *rodformantovani@gmail.com

Resumo

Motivação O trabalho consiste no uso de *Deep Reinforcement Learning* (DRL) para desenvolvimento de um *framework* de detecção de falhas em processos químicos contínuos. Uma detecção precoce de falhas é cada vez mais essencial para a garantia das condições normais das operações industriais, considerando-se as crescentes demandas por qualidade, segurança, produtividade, economia e aspectos ambientais. As aplicações usuais de DRL em processos químicos são na área de controle de processos.

Metodologia O trabalho baseia-se nos fundamentos de DRL (Sutton e Barto, 2018) para desenvolver um agente inteligente que interage com o processo químico. Neste estudo, o benchmark Tennessee Eastman Process (TEP) (Downs e Vogel, 1993) representa o processo químico. Utilizou-se o algoritmo *Deep Q-Learning* para treinar o agente e como métricas de performance, as estatísticas: taxa de falsos alarmes (FAR), taxa de detecções perdidas (MDR) e tempo até a detecção (TTD).

Resultados Baseou-se a análise de resultados em quatro grupos de falhas conforme o nível de dificuldade de detecção: fácil, intermediária, difícil e muito difícil. Os resultados obtidos demonstraram a eficácia da abordagem de DRL em geral. Como exemplo, os valores médios para MDR obtidos com a abordagem de DRL foram de 1,73% (grupo de falhas de fácil detecção), 7,36%, 12,49% e 42,07% (falhas de detecção muito difícil), em comparação com 12,01%, 34,75%, 82,64% e 98,71% para a estatística T^2 e 2,43%, 13,31%, 79,59% e 98,87% para a estatística Q (abordagem PCA, usual em aplicações de monitoramento de processos químicos contínuos).

Conclusão O trabalho demonstrou o potencial da abordagem de DRL para a construção de sistemas de detecção de falhas em processos químicos contínuos. Trabalhos futuros podem explorar o ajuste de hiperparâmetros e outras arquiteturas de redes neurais e algoritmos. Espera-se, com este trabalho, contribuir com a comunidade de Engenharia de Sistemas em Processos na utilização de DRL para a tarefa de detecção de falhas.

Palavras-chave

Processos químicos contínuos, Detecção de falhas, *Reinforcement Learning*, *Deep Q-Learning*, TEP benchmark, Análise por Componentes Principais

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

J. J. Downs e E.F. Vogel: A plant-wide industrial process control problem, *Computers & Chemical Engineering* (17), 245-255, 1993.

R.S. Sutton e A.G. Barto. *Reinforcement Learning: An Introduction* (2nd Ed.), MIT Press: 2018.

Effluent Quality Prediction Using Machine Learning Techniques

Authors: Nicolas Spogis^{1*}; João Vitor Rios Fuck^{2,3}; Maria Alice Prado Cechinel^{2,3}; Juliana Neves^{2,3}; Rodrigo Campos de Andrade²; Ricardo Tristão⁴; Humberto Gracher Riella³; Natan Padoin³; Cíntia Soares³

¹ *Faculty of Chemical Engineering, State University of Campinas*

² *Hydroinfo – Hydroinformatics Solutions Ltda, Florianópolis, SC, Brazil*

³ *Laboratory of Materials and Scientific Computing, Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina*

⁴ *Santa Catarina Brewery AMBEV, Lages, SC, Brazil*

Corresponding Author: *nicolas.spogis@gmail.com

Abstract

With tightening environmental regulations and the quest for sustainability in chemical processes, the engineering community is compelled to explore advanced methodologies that ensure both environmental protection and operational efficiency. In this direction, this study addresses the critical challenge of optimizing effluent quality in Wastewater Treatment Plants (WWTPs) through the application of machine learning algorithms. A comprehensive analysis of datasets from two distinct sources was performed: a simulated WWTP developed using the DHI WEST software, and real-world operational data from the Santa Catarina Brewery AMBEV WWTP in Brazil (Rios Fuck et al., 2024). The effluent quality indicators include Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOD), Total Nitrogen (TN), Sludge Volumetric Index (SVI), Total Suspended Solids (TSS), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Total Phosphorus (TP), and Inorganic Suspended Solids (ISS). These parameters are used to evaluate the effluent quality in various wastewater treatment scenarios and models through three machine learning algorithms — Random Forest, Support Vector Machine, and Multilayer Perceptron. The models were evaluated based on their predictive accuracy under various operational scenarios. The findings demonstrate that machine learning models can significantly enhance the prediction of effluent quality parameters, thereby offering a valuable tool for WWTP operators. The study utilized Support Vector Machines (SVM), Multi-Layer Perceptrons (MLP), and Random Forests (RF). SVMs are noted for their robustness but are difficult to interpret. MLPs offer flexibility, though they are susceptible to overfitting and require careful configuration. RFs perform well and effectively assess feature importance but demand significant computational resources and intricate tuning. In conclusion, this research underscores the potential of machine learning in advancing wastewater treatment processes, while also pointing to the necessity for improved data management practices.

Keywords

Wastewater Treatment Plants; Machine Learning; Effluent Quality; Optimization; Sustainability.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq and the MCTI for their financial support, Hydroinfo, DHI, and LabMAC/UFSC for their technical contributions, and AMBEV Lages for providing the WWTP monitoring and operating data.

References

J.V. Rios Fuck, M.A.P. Cechinel, J. Neves, R.C. de Andrade, R. Tristão, N. Spogis, H.G. Riella, C. Soares, and N. Padoin: Predicting effluent quality parameters for wastewater treatment plant: A machine learning-based methodology, *Chemosphere* (352), 141472, 2024.

Sistema Integrado de Detecção de Falhas no Uso de EPIs através de Inteligência Artificial

Autores: Raymundo Máximo del Carmen Carranza Noriega^{1*}; Sergio Sebastian Misad Arroyo²; Marcelo Alonso Ronceros Córdova²; Angelo Fabrizio Mandros Ramos²; Vladimir Ángel Romero Chavez²

¹ CEO, Consultoría Carranza, Lima, Peru

² Área de Inovação Tecnológica, Consultoria Carranza, Lima, Peru

Autor Correspondente: *rcarranza@consultoriacarranza.com.pe

Resumo

A pesquisa surge da necessidade de abordar os acidentes de trabalho decorrentes da falta de uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), com estudos indicando que 85% dos incidentes fatais¹ por queda entre trabalhadores hispânicos nos Estados Unidos estão associados a essa questão.

Diante desse cenário, é proposto a implementação de um sistema automatizado de detecção de falhas no uso de EPIs em ambientes industriais, usando *inteligência artificial*², que emite alertas em tempo real aos trabalhadores para correção imediata e gera relatórios detalhados em uma *plataforma web*³ e um *aplicativo móvel*⁴ desenvolvidos para os supervisores em caso de falha. O sistema, composto por câmeras equipadas com algoritmos de inteligência artificial, alcançou uma taxa de detecção superior a 90%, identificando com precisão itens como capacetes, coletes, aventais e luvas.

A ampla base de dados utilizada no treinamento da inteligência artificial contribui para a eficiência e precisão do sistema, enquanto seu impacto na comunidade de Engenharia de Sistemas em Processos destaca-se como uma solução inovadora e eficaz para melhorar os padrões de segurança no ambiente industrial.

Palavras-chave

Segurança Industrial, Inteligência Artificial, Equipamentos de Proteção Individual

Referências

¹Al-Bayati, A. J., Renner, A. T., Listello, M. P., & Mohamed, M. (2023). PPE non-compliance among construction workers: An assessment of contributing factors utilizing fuzzy theory. *Journal Of Safety Research*, 85, 242-253. <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2023.02.008>

²Ultralytics. (2024, January 12). Home. Ultralytics YOLOv8 Docs. <https://docs.ultralytics.com/>

³Installation - Tailwind CSS. (s/f). Tailwindcss.com. Retrieved January 12, 2024, from <https://tailwindcss.com/docs/installation>

⁴React-Native-Voice (no date) React-native-voice/voice: :microphone: React native voice recognition library for IOS and Android (online and offline support), GitHub. Available at: <https://github.com/react-native-voice/voice?tab=readme-ov-file> (Accessed: January 12, 2024).

Aplicação de Algoritmos de Machine Learning para Otimização de Processos de Captura de CO₂

Autores: Gustavo Anthunes Albuquerque da Silva^{1*}; José Francisco de Souza²; Hiuquem Lopes^{1,2}; Márcio A. F. Martins³; Heleno Bispo¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

² Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico

³ Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

Autor Correspondente: *gustavo.silva@eq.ufcg.edu.br

Resumo

A crescente concentração média de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera evidencia a urgência de avanços tecnológicos para sua captura durante processos industriais. O processo de captura de CO₂ é uma das alternativas para mitigar as emissões de gases de efeito estufa e combater as mudanças climáticas. Nesse cenário, destaca-se a importância de desenvolver soluções eficientes e econômicas. Desse modo, os métodos de *Machine Learning* (ML) surgem como ferramentas valiosas, permitindo análises profundas de grandes volumes de dados operacionais. Essa abordagem inteligente facilita a identificação de padrões e/ou gargalos, podendo aprimorar a captura de CO₂, reduzindo custos e aumentando a viabilidade econômica dos sistemas (Shalaby et al., 2021). O presente estudo propõe explorar as aplicações de algoritmos de ML para otimizar a captura de CO₂, com um foco especial nas condições operacionais indesejáveis em processos industriais e na identificação de valores ótimos para as variáveis críticas do sistema. Para isso, o *AVEVA Process Simulation* (APS) foi utilizado como ambiente de planta virtual, projetado para calcular a absorção de CO₂ em soluções de amina, gerando dados a partir das simulações para diferentes condições operacionais. O emprego de técnicas de ML, *Decision Tree* e o modelo de regressão *Gaussian Naive Bayes* tem se apresentado eficaz na modelagem de problemas complexos, permitindo o desenvolvimento de modelos preditivos, identificando falhas e otimizando as condições operacionais. A avaliação dos modelos foi realizada através das análises das métricas estatísticas (r-quadrado, erro quadrático médio, matriz de confusão, F1 score, ROC AUC e log loss) (Zafari e Ghaemi, 2023). Essas métricas refletem o desempenho dos algoritmos, destacando-se o potencial dos modelos desenvolvidos para prever falhas e otimizar o desempenho do sistema com eficiência. A partir disso, a precisão e a aplicabilidade dos modelos em contextos industriais reais baseados no APS foi evidenciada, destacando a contribuição significativa do ML na otimização de processos de captura de CO₂. A análise confirmou que as técnicas de ML empregadas possuem grande versatilidade na automatização e melhoria de processos industriais, garantindo a otimização e a eficiência desejadas.

Palavras-chave

Simulação; Machine Learning; Otimização; Dióxido de carbono;

Referências

- Shalaby, A., Elkamel, A., Douglas, P. L., Zhu, Q., & Zheng, Q. P. (2021). A machine learning approach for modeling and optimization of a CO₂ post-combustion capture unit. *Energy*, 215, 119113. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119113>
- Zafari, P., & Ghaemi, A. (2023). Modeling and optimization of CO₂ capture into mixed MEA-PZ amine solutions using machine learning based on ANN and RSM models. *Results in Engineering*, 19, 101279. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101279>

Aprendizado de Máquina na Produção de Hidrogênio por Gaseificação de Biomassa

Autores: Luan Gorgino Jek; Bruno Roberto Pasa; Ana Carolina Ferreira Piazzzi Fuhr; Rodolfo Rodrigues; Nina Paula Gonçalves Salau*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

Autor Correspondente: *ninasalau@ufsm.br

Resumo

O Hidrogênio surge como uma alternativa vital para a descarbonização da economia, dada sua abundância e versatilidade energética. Entretanto, é necessário o desenvolvimento de modelos para compreender a relação entre as variáveis do processo e viabilizar a produção industrial. Dessa forma, este trabalho avalia sete algoritmos de aprendizado de máquina para a predição da produção de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa aplicados sobre dados experimentais coletados da literatura. Os algoritmos foram treinados e testados com 70% e 30% dos dados, respectivamente, e aquele que alcançou o melhor desempenho no modo “*default*” teve seus hiperparâmetros otimizados. Os resultados foram comparados com a ANN desenvolvida na literatura e testada com apenas 12,5% dos dados experimentais. O *Extreme Gradient Boosting (XGBoost)* apresentou resultados semelhantes aos da literatura, especialmente para prever a saída de hidrogênio, evidenciando uma ótima capacidade de predição de variáveis importantes.

Palavras-chave

Aprendizado de Máquina, Hidrogênio, Gaseificação.

1. Introdução

Diante da crescente necessidade global de atender à demanda energética enquanto se busca mitigar os impactos ambientais adversos, torna-se crucial a exploração de alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis tradicionais (Cao et al., 2020). Nesse contexto, alternativas como a utilização do gás hidrogênio como combustível tem se tornado cada vez mais promissora, considerando as propriedades físico-químicas dessa molécula (Gupta, 2009), sobretudo a não produção de gases do efeito estufa ou heteroátomos de modo a produzir apenas água como subproduto da combustão (Ahmadi; Khoshnevisan, 2022).

Entretanto, atualmente a maior parte do hidrogênio produzido advém de fontes fósseis, ou seja, que apresentam grave impacto ambiental mesmo quando transformadas em um combustível mais limpo (Ji; Wang, 2021). Dessa forma, torna-se imprescindível o enfoque em rotas de produção de hidrogênio de forma sustentável e que sejam capazes de suprir a demanda nacional.

Dentre as diversas rotas de produção de hidrogênio, a gaseificação de biomassa mostra-se cada vez mais promissora, especialmente no contexto brasileiro onde há grande disponibilidade de matéria-prima oriunda do setor agroindustrial. A gaseificação de biomassa é um processo termoquímico onde a biomassa sólida é tratada com um meio de gaseificação, promovendo a conversão do substrato em gases como o metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio que formam o produto da gaseificação, conhecido como gás de síntese (Mishra; Upadhyay, 2021). O gás de síntese pode então ser direcionado à produção de energia, de combustíveis líquidos ou a outros processos industriais.

Contudo, para compreender o relacionamento entre os parâmetros operacionais do sistema, é necessário a modelagem do processo industrial da produção de hidrogênio. Além das modelagens já estabelecidas a respeito da gaseificação de biomassa, como a modelagem termodinâmica, onde se objetiva a minimização da energia livre de Gibbs (Costa et al, 2019) e a modelagem cinética, onde se avalia a cinética das reações envolvidas e determinam-se os parâmetros fundamentais do processo (Hajinajaf; Mehrabadi; Tavakoli, 2021), também há a modelagem orientada a dados, em que é possível determinar correlações entre os parâmetros do sistema sem necessariamente conhecer o seu comportamento real a partir do uso de algoritmos de aprendizado de máquina, por exemplo (Ku- shwah; Reina; Short, 2022).

Desse modo, este trabalho desenvolve-se a partir da aplicação de algoritmos de aprendizado de máquina sobre o conjunto de dados experimentais do estudo de Ascher et al. sobre a produção de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa. Para tal, aplicou-se métodos de tratamento de dados e utilizou-se os algoritmos Árvore de Decisão, *AdaBoost*, *Extreme Gradient Boosting (XGBoost)*, *Floresta Randômica (RF)*

Ridge, *MultiLayer Perceptron (MLP)* e *K-nearest neighbors (KNN)* para prever as saídas do conjunto de dados dos autores. O algoritmo que melhor performou no treinamento e teste do modelo foi otimizado através da otimização randômica e seus resultados foram comparados com a Rede Neuronal Artificial (ANN) desenvolvida por Ascher et al. aplicada sobre o mesmo conjunto de dados.

2. Metodologia

2.1. Conjunto de dados

O conjunto de dados utilizados neste trabalho foi retirado do estudo de Ascher et al, em que há a coleta de 312 pontos experimentais sobre o processo de produção de hidrogênio a partir da gaseificação de cinco diferentes tipos de biomassas, sendo classificadas em biomassa lenhosa, biomassa herbácea, lodo de esgoto, resíduos sólidos municipais, plásticos e outros. As variáveis de entrada são de 3 tipos: características da biomassa, do agente gaseificante e do sistema de gaseificação. São características da biomassa: os teores de C, H, S e cinzas, e o tamanho da partícula. São características do agente gaseificante: o tipo de agente gaseificante, a razão de vapor/biomassa e a razão de equivalência. São características do sistema de gaseificação: a temperatura, o tipo de reator e o tipo de material do leito. As variáveis de saída são porcentagem de volume em base seca de N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , quantidade de alcatrão, poder calorífico inferior do gás de síntese, rendimento do gás de síntese, definido como quantidade normal de metro cúbico por quilograma de biomassa em base úmida, e quantidade de carbono sólido não convertido em gás (conhecido como "char").

Os algoritmos utilizados para modelar o processo (*Árvore de Decisão*, *AdaBoost*, *XGBoost*, *RF*, *Ridge*, *MLP* e *KNN*) foram escolhidos em decorrência da pouca quantidade de dados disponíveis e da dificuldade conhecida de se aplicar uma Rede Neuronal, como é o caso do estudo de Ascher et al, nesta quantidade de dados. Além disso, os autores utilizaram apenas 12,5% dos dados experimentais para o teste da ANN, enquanto neste trabalho, separou-se 70% dos dados do conjunto de dados para treinamento e os restantes 30% para o teste dos modelos. Os dados foram previamente tratados a partir da substituição de valores nulos pela média e moda das colunas das variáveis numéricas e categóricas, respectivamente, e normalizados com o *RobustScaler*. Esse normalizador utiliza a mediana e a amplitude interquartil para centralizar e dimensionar os dados, tornando-se eficaz quando há presença de valores extremos no conjunto de dados, além de reduzir o impacto de *outliers*.

2.2. Aplicação de algoritmos de aprendizado de máquina

Inicialmente, aplicou-se os sete algoritmos de aprendizado de máquina em seus modos "default", isto é, sem alteração dos parâmetros pré-definidos do modelo. Assim, utilizou-se a linguagem *Python* para aplicar as respectivas funções dos algoritmos de acordo com a biblioteca *scikit-learn* e de outras já estabelecidas pela linguagem.

2.3. Otimização

O algoritmo que melhor performou sobre o conjunto de dados teve seus hiperparâmetros otimizados através da otimização randômica. Esse método realiza uma busca aleatória de hiperparâmetros em um espaço de busca estabelecido e foi adotado em virtude da pequena quantidade de dados disponíveis. Além disso, para evitar *overfitting* do modelo, isto é, o seu sobreajuste, utilizou-se a técnica da validação cruzada *K-fold*, em que o conjunto de dados é dividido em K grupos para ser treinado e testado iterativamente sobre eles, possibilitando, também, melhor generalização do modelo.

2.4. Avaliação Estatística

Para avaliar a eficácia dos modelos, três métricas foram adotadas: o Erro Quadrático Médio Residual (RMSE), o Coeficiente de Determinação (R^2) e o Coeficiente de Determinação Ajustado (R^2_{adj}). O uso do R^2_{adj} permite uma comparação mais justa entre os modelos treinados com diferentes características de entrada, uma vez que esta métrica não segue a tendência do R^2 de aumentar se forem adicionados preditores desnecessários ao modelo (Ascher et al, 2022).

3. Resultados

3.1. Modo default

Os resultados referentes ao desempenho dos algoritmos em seus modos *default* encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Performance dos modelos no modo “default” em treinamento e teste.

Algoritmo	Treino			Teste		
	RMSE	R ²	R ² _{adj}	RMSE	R ²	R ² _{adj}
<i>Ada Boost</i>	7,410	0,854	0,832	11,324	0,734	0,619
Árvore de Decisão	0,801	0,996	0,995	11,210	0,697	0,566
<i>XGBoost</i>	0,803	0,996	0,995	8,828	0,823	0,746
<i>RF</i>	4,105	0,967	0,962	9,681	0,802	0,717
<i>Ridge</i>	12,567	0,721	0,679	13,905	0,654	0,505
<i>MLP</i>	19,461	-0,278	-0,467	20,075	-0,250	-0,788
<i>KNN</i>	13,824	0,617	0,560	17,109	0,405	0,148

A partir dos resultados, observa-se que os modelos de *Árvore de Decisão*, *XGBoost* e *RF* possuem os menores valores de RMSE nos testes, indicando maior precisão das previsões. Tanto *XGBoost* quanto *Random Forest* se destacam com altos valores de R² e R²_{adj}, refletindo uma excelente capacidade de explicar a variabilidade dos dados e uma consistência notável entre os resultados dos conjuntos de treinamento e teste, indicando uma boa generalização.

Além disso, a Figura 1 apresenta os gráficos de dispersão da etapa de teste dos modelos, como forma de verificação qualitativa da correlacionabilidade dos dados previstos e reais.

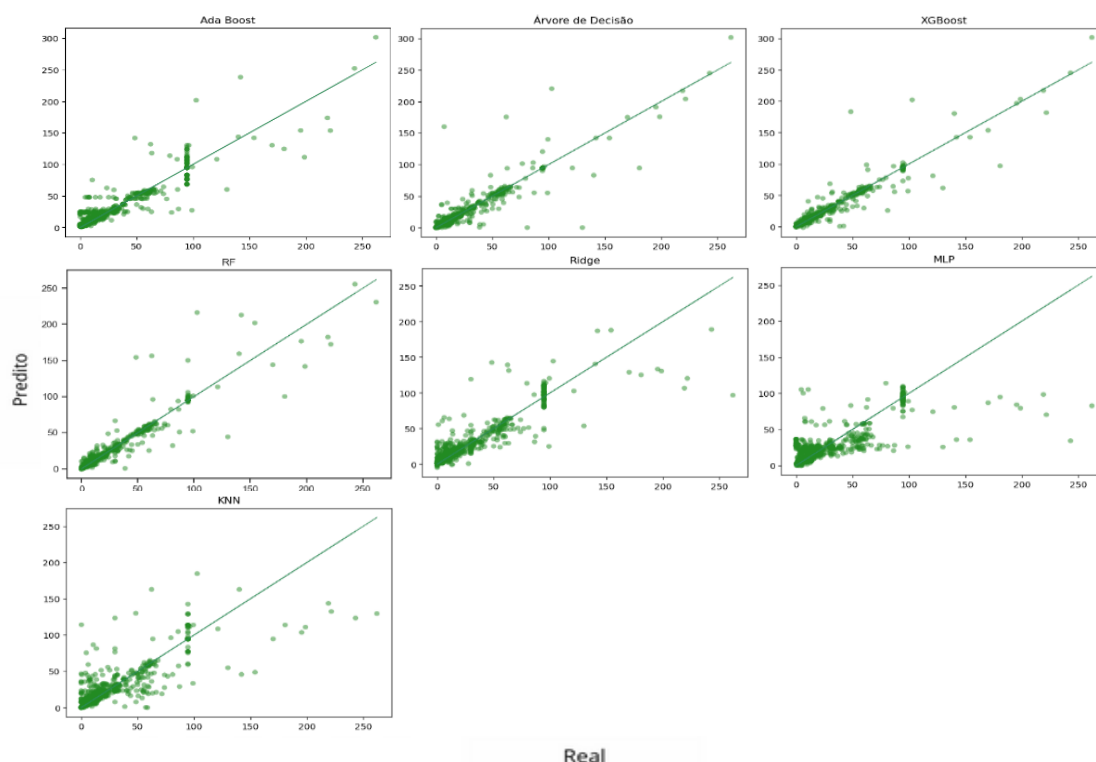


Figura 1: Gráficos de dispersão dos dados de teste para os sete modelos estudados.

Assim, observa-se que os dados previstos pelo *XGBoost* tendem a se distribuir de forma mais uniforme, o que está alinhado com seus resultados superiores em termos de R² e R²_{adj} em comparação com os outros modelos. Portanto, é conveniente otimizar os hiperparâmetros do modelo para melhorar sua capacidade de generalização.

3.2. Extreme Gradient Boosting (XGBoost)

Para a otimização do *XGBoost*, foi estabelecido que o número de estimadores variasse entre 100 e 2000, a taxa de aprendizado entre 0,01 e 0,3, o número mínimo de amostras por folha entre 1 e 10, o parâmetro gamma entre 0,01 e 1, a subamostragem entre 0,6 e 0,9, a profundidade máxima entre 3 e 30 e o número de iterações da busca aleatória foi limitado em 200. Os valores dos hiperparâmetros que melhor otimizaram o desempenho do *XGBoost* foram número de estimadores igual a 1885, taxa de aprendizado de 0,01, número mínimo de amostras por folha igual a 5, parâmetro gamma igual a 0,01, subamostragem igual a 0,6 e profundidade máxima de 5.

3.3. Comparação com a literatura

Na Tabela 2 encontram-se os desempenhos do *XGBoost* otimizado desenvolvido nesse trabalho e da ANN de Ascher et al. aplicados sobre o mesmo conjunto de dados referentes a produção de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa.

Tabela 2: Performance geral dos modelos gerados pelo *Extreme Gradient Boost* e pela Rede Neuronal Artificial de Ascher et al.

Etapa	XGBoost (Autor)		ANN (Ascher et al.)	
	R ²	RMSE	R ²	RMSE
Treino	0,9782	3,3148	-	-
Teste	0,8111	10,9703	0,9310	0,1307

Observa-se que, embora a otimização dos hiperparâmetros do *XGBoost* tenha potencializado o desempenho do algoritmo, o modelo não apresenta resultados nas etapas de treino e teste superiores ou iguais a ANN de Ascher et al. Ressalta-se, ainda, que os autores não divulgaram os resultados obtidos no treinamento da Rede Neuronal e que foram utilizados apenas 12,5% dos dados para o teste da ANN, o que pode levar a uma generalização equivocada do modelo.

Comparou-se, também, o desempenho dos modelos para cada saída do conjunto de dados. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Performance individual para as saídas dos modelos gerados pelo *XGBoost* e pela ANN no teste

	XGBoost (Autor)			ANN (Ascher et al.)		
	RMSE	R ²	R ² _{adj}	RMSE	R ²	R ² _{adj}
N ₂	3,6473	0,9819	0,9740	0,1047	0,9791	0,9770
H ₂	4,0347	0,9483	0,9260	0,1094	0,9515	0,9471
CO	3,1663	0,8928	0,8467	0,1084	0,9261	0,9193
CO ₂	2,4789	0,8480	0,7825	0,1078	0,8954	0,8858
CH ₄	1,4221	0,7975	0,7103	0,1796	0,7990	0,7805
C ₂ H _n	1,0503	0,4440	0,2043	0,1883	0,5202	0,4584
LHV Gás	0,6676	0,9653	0,9504	0,0989	0,9571	0,9532
Alcatrão	17,9550	0,7573	0,6527	0,0821	0,7106	0,5852
Rendimento	0,2573	0,9217	0,8880	0,3020	0,7106	0,5852
Gás Carbono Residual	28,7191	0,5687	0,3829	0,0731	0,9190	0,9063

Verifica-se que o modelo gerado pelo *XGBoost* apresentou resultados satisfatórios para saídas importantes, como o CO, o LHV do Gás de síntese, o Rendimento do gás de síntese e, especialmente, para o H₂.

Além disso, plotou-se os gráficos de dispersão gerados pelo *XGBoost* para cada saída do conjunto de dados e comparou-se com os gerados pela ANN como forma de verificar, visualmente, a satisfatoriedade das previsões do modelo correspondente aos dados experimentais. Os gráficos encontram-se na Figura 2.

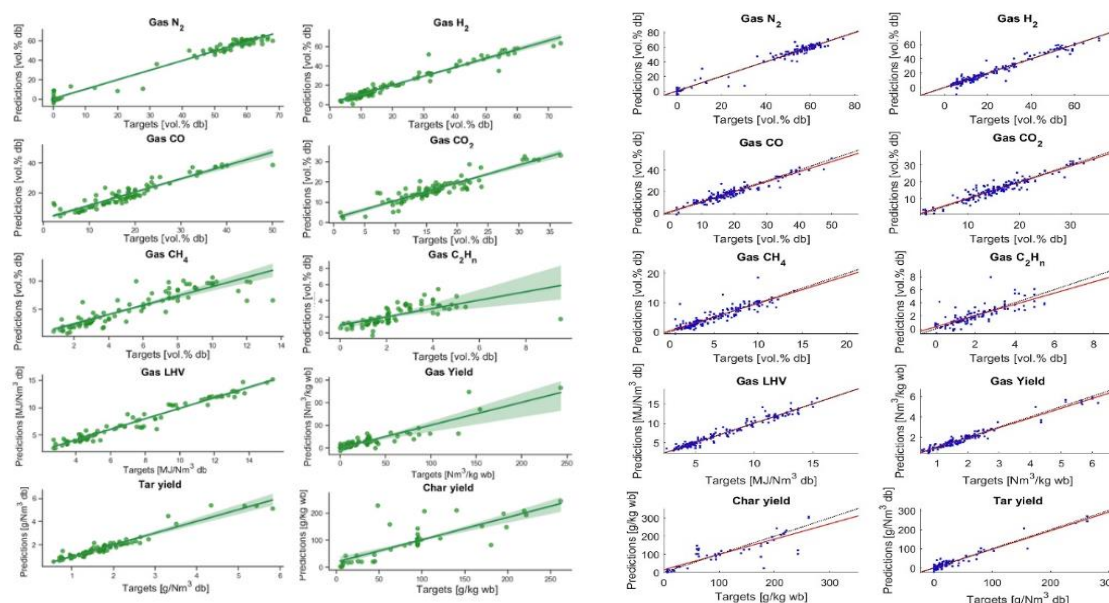


Figura 2: Gráficos de dispersão para as saídas individuais gerados pelo *XGBoost* (à esquerda) e pela ANN de Ascher et al. (à direita).

4. Conclusão

O trabalho desenvolvido apresentou resultados referentes a aplicação de sete algoritmos de aprendizado de máquina para a predição da produção de hidrogênio a partir da gaseificação de biomassa. A Floresta Randômica (RF) e o *Extreme Gradient Boosting* (*XGBoost*) apresentaram melhores desempenhos em seus modos *default*, com ligeira superioridade de performance do *XGBoost*. A otimização dos hiperparâmetros do *XGBoost* incrementou o desempenho do modelo nas etapas de treinamento e teste, e a comparação com a ANN desenvolvida por Ascher et al., aplicada e testada com apenas 12,5% dos dados sobre o mesmo conjunto de dados experimentais, mostrou-se pertinente uma vez que explicitou a capacidade do *XGBoost* de prever saídas importantes, como o H_2 .

Destaca-se, por fim, a eficácia do uso de algoritmos de aprendizado de máquina como método de modelagem de sistemas de engenharia de processos, evidenciando possibilidades alternativas aos modelos tradicionais. Além disso, ressalta-se a importância de novos estudos envolverem a aplicação de outros algoritmos de aprendizado de máquina e a inserção de novos dados experimentais visando uma capacidade de generalização superior dos modelos desenvolvidos.

Agradecimentos

O primeiro autor agradeço ao programa PIBIC-CNPq pela bolsa de iniciação científica

Referências

- Ascher, S. et al. A comprehensive artificial neural network model for gasification process prediction. *Applied Energy*, v. 320, p. 119289, ago. 2022.
- Cao, L. et al. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental Research*, v. 186, p. 109547, jul. 2020.
- Gupta, R. B. (ED.). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- COSTA, M. et al. Model based optimization of the control strategy of a gasifier coupled with a spark ignition engine in a biomass powered cogeneration system. *Applied Thermal Engineering*, v. 160, p. 114083, 1 set. 2019.

Ahmadi, P.; Khoshnevisan, A. Dynamic simulation and lifecycle assessment of hydrogen fuel cell electric vehicles considering various hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, SI: Progress in Hydrogen Production, Storage and Distribution (Ahmadi). v. 47, n. 62, p. 26758–26769, 22 jul. 2022.

Ji, M.; Wang, J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 78, p. 38612–38635, 11 nov. 2021.

Mishra, S.; Upadhyay, R. K. Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 4, p. 329–340, 2021.

Hajinajaf, N.; Mehrabadi, A.; Tavakoli, O. Practical strategies to improve harvestable biomass energy yield in microalgal culture: A review. *Biomass and Bioenergy*, v. 145, p. 105941, fev. 2021.

Kushwah, A.; Reina, T. R.; Short, M. Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview. *Science of The Total Environment*, v. 834, p. 155243, 15 ago. 2022.

Modelagem, simulação e emissões de CO₂ da produção de xilooligosacarídeos de bagaço de cana

Autores: Andreza Aparecida Longati^{1*}; Tainá Manicardi²; Gabriel Baioni e Silva³; Felipe Fernando Furlan³; Roberto Giordano³; Thais Milessi^{2,3}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos

Autor Correspondente: *andrezalongati@gmail.com

Resumo

A inclusão de bioprodutos de alto valor comercial no portfólio de uma biorrefinaria é uma estratégia crucial para a sustentabilidade de usinas de bioetanol de segunda geração. Neste contexto, a produção de xilooligosacarídeos (XOS) é uma opção interessante, visto que ela é obtida da hemicelulose, fração lignocelulósica subutilizada. Neste trabalho a modelagem, simulação e estimativa das emissões de CO_{2eq} foram realizadas da produção de XOS anexa a uma usina de cana-de-açúcar. A planta produz 4,7 kg/h de XOS 90,3% (m/m) a partir de 0,7 t/h de bagaço. O potencial de aquecimento global foi estimado em 6,31 kgCO_{2eq}/kg. As etapas de hidrólise e pré-tratamento foram responsáveis pela maior parte do impacto ambiental devido a insumos industriais e energia, a qual foi responsável por uma proporção significativa das emissões de CO_{2eq}, indicando o seu papel chave na sustentabilidade do processo.

Palavras-chave

xilooligosacarídeos, Análise do Ciclo de Vida, biorrefinaria, modelagem e simulação

1. Background

O consenso mundial de crise climática impõe uma expansão urgente da participação da bioeconomia no sistema produtivo global (IPCC, 2022). Neste contexto, a biorrefinaria baseada na utilização de biomassa surge como uma alternativa atrativa para enfrentar os desafios climáticos. Essas instalações podem produzir tanto energia (na forma de bioeletricidade e biocombustíveis), como também bioprodutos de alto valor e baixo volume a partir da biomassa (Longati et al. 2022). De acordo com Bender et al. (2018) é amplo o portfólio de possíveis produtos de biomassa em biorrefinarias, indo desde combustíveis para monômeros e materiais para aplicações de química fina, farmacêutica e agroquímica.

A cana-de-açúcar, cultura mais eficiente para a produção de bioetanol de primeira geração (1G), é cultivada em mais de 100 países e desempenha um papel importante no contexto global de sustentabilidade e desenvolvimento socioeconômico como matéria-prima para biorrefinarias (Freitas et al., 2021). Essas instalações geralmente produzem bioetanol 1G, açúcar e bioeletricidade (Longati et al., 2018). Segundo Freitas et al. (2021) a utilização do bagaço de cana para a produção de bioetanol de segunda geração (2G) está se tornando uma realidade industrial. No entanto, a implantação de plantas industriais de bioetanol 2G a partir do bagaço de cana-de-açúcar no âmbito de uma biorrefinaria, ainda não é generalizada, apesar do seu potencial para substituir as refinarias de petróleo fóssil. Embora os desafios técnicos e ambientais para biorrefinarias de bagaço de cana-de-açúcar com custo competitivo tenham sido bem documentados, o teor de hemicelulose (fração C5) deste material lignocelulósico ainda é subutilizado em processos industriais (Milessi et al., 2021).

A fração hemicelulose é composta principalmente por xilana, que tem grande potencial como matéria-prima para os xilooligosacarídeos (XOS), molécula de alto valor comercial. Os XOS são oligômeros formados por 2 a 7 unidades de xilose, com propriedades interessantes como antiinflamatória, antioxidante, antitumoral e antimicrobiana. Eles estão naturalmente presentes em frutas, vegetais e mel (Carvalho et al., 2018). No entanto, a produção de XOS a partir destas fontes naturais compreende processos complexos e caros. Os XOS também pode ser produzido pela hidrólise da xilana, o que o torna um bom candidato para ser integrado em portfólios de biorrefinarias.

Milessi et al. (2021) estudaram toda a cadeia produtiva de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar, iniciando com o pré-tratamento hidrotérmico para extração de hemicelulose, seguido pela hidrólise enzimática da xilana solubilizada em XOS e pela purificação e avaliação das propriedades nutricionais do

produto final. Foi alcançada uma alta conversão do processo (90%) e obtido um perfil XOS com altas atividades prebióticas e antimicrobianas. Porém, além desses resultados promissores, a sustentabilidade e o potencial escalável do processo não foram avaliados. Os impactos ambientais da produção de XOS a partir de biomassa lignocelulósica são pouco explorados (González- García et al., 2018; van Heerden et al., 2023) e estudos realizando análises ambientais de XOS do bagaço de cana-de-açúcar usando Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) são escassos (Barbosa et al., 2021). Neste contexto, este trabalho tem como objetivo realizar a modelagem, simulação e estimar as emissões de CO_2 da produção de XOS integrada a uma planta de cana-de-açúcar, buscando identificar possíveis gargalos do processo. Para tal, implementou-se a planta no *software* EMSO e realizou-se a ACV considerando a categoria de impacto das mudanças climáticas utilizando o Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential* em inglês, GWP).

2. Metodologia

2.1. Descrição do processo e software utilizado

A integração da produção de XOS à uma biorrefinaria de cana-de-açúcar foi realizada. Detalhes sobre o processo e parâmetros adotados nesse processo 1G são descritos em Longati et al. (2018). A cana-de-açúcar ao chegar à unidade industrial passa pelas etapas de limpeza, preparo e extração do caldo. O caldo extraído é enviado para a produção de bioetanol 1G, passando pelas etapas de tratamento, concentração, fermentação e destilação. O bagaço gerado é enviado para o sistema de cogeração para a produção de vapor de processo e energia elétrica, em que toda a demanda térmica da planta é suprida pela queima desse bagaço. Sendo a produção de XOS baseada em Milessi et al. (2021) e a purificação baseada em Barbosa et al. (2021). O bagaço é submetido à secagem, moagem, classificação, pré-tratamento hidrotérmico, hidrólise enzimática (Milessi et al., 2021), destilação, cromatografia em gel e liofilização (Barbosa et al., 2021). O EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*, Soares e Secchi (2003)), simulador orientado a equações, gratuito, foi utilizado para a modelagem e simulação do processo.

2.2. Estimativa das emissões de CO_2

As emissões de CO_2 foram quantificadas através da ACV considerando a categoria de impacto das mudanças climáticas utilizando o GWP num horizonte de 100 anos – GWP100. Esta análise ambiental foi implementada no EMSO juntamente com a modelagem do processo. O inventário de entradas, saídas e emissões foi realizado com base na simulação de processo (item 2.1) sob um escopo do berço ao portão. A unidade funcional foi definida como 1 kg de XOS. O *software* SimaPro 8.4 e o banco de dados Ecoinvent 3.0 (Wernet et al. 2016) foram usados para se obter os dados ambientais dos insumos industriais.

3. Resultados

3.1. Modelagem e simulação do processo

A planta é capaz de produzir 4,7 kg/h de XOS com 90,3% (m/m) (produção anual de 23,7 t de XOS) a partir de aproximadamente 0,7 t/h de bagaço de cana (incluindo tanto a fração destinada à produção de XOS como matéria-prima quanto a fração enviada à caldeira para atender a demanda energética do processo de XOS), o que se traduz em 3,11 kg de XOS/t de bagaço de cana. Com base no mercado global de XOS de 2022 (71,2 milhões de dólares) e considerando o preço de 25 USD/kg de XOS (Manicardi et al. 2023), a produção desta planta corresponderia a cerca de 1,0% do mercado global. Isso significa que menos de 0,5% do bagaço desviado da cogeração é suficiente para suprir cerca de 1% da demanda do mercado global de XOS (de acordo com Longati et al., 2018 cerca de 240 t/h de bagaço de cana são gerados após a etapa de extração e enviada para a etapa de cogeração).

As utilidades quentes e frias necessárias para implementar o processo XOS são estimadas em cerca de 321,6 kW e 208,2 kW (Tabela 1), respectivamente. A etapa de pré-tratamento é responsável por 73% da demanda térmica do processo (devido às condições de alta temperatura e pressão do pré-tratamento), seguida pela etapa de purificação (devido ao evaporador e coluna de destilação). No caso da utilidade fria, a hidrólise é a etapa com maior demanda. Isto se deve à energia necessária para resfriar a corrente pré-tratada (70 °C) enviada ao reator de hidrólise (50 °C) e ao resfriamento necessário para manter constante a temperatura deste reator.

Tabela 1: Distribuição de energia por setor: (a) utilidade quente e (b) utilidade fria

Setor	Utilidade quente (kW)	Utilidade fria (kW)
Total	321,6	208,2
Preparação	11,81	0,01
Pré-tratamento	235,3	5,31
Hidrólise	0,004	195,7
Purificação	74,5	7,2

3.2. Estimativa das emissões de CO₂

Considerando uma abordagem do berço ao portão, em que são avaliadas as emissões de CO₂ das etapas agrícola e industrial, estimou-se que a planta integrada emite 6,31 kg CO₂ eq./kg de XOS, valor inferior aos relatados por van Heerden et al. (2023) estimadas como 9,21 kg CO₂ eq./kg de XOS e 11,39 kg CO₂ eq./kg de XOS. Enquanto van Heerden et al. (2023) estimou as emissões de CO₂ para uma biorrefinaria de cana-de-açúcar na África, este trabalho considerou uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no contexto brasileiro. Além disso, os parâmetros de desempenho do processo variam consideravelmente devido às incertezas do processo, diferenças entre as biomassas (embora ambos os casos avaliem a produção de XOS a partir do bagaço de cana, o clima de cada país afeta a caracterização de cada biomassa) e diferenças no processo principalmente devido ao tecnologias consideradas em ambos os trabalhos.

No que diz respeito às emissões de CO₂ de cada etapa do processo de produção de XOS (Figura 1a), as etapas de hidrólise e pré-tratamento foram responsáveis pela maior parte da pegada ambiental, devido ao uso de produtos químicos (tipos e quantidade) e utilidades (quente e fria). A baixa contribuição da matéria-prima nas emissões se deveu ao fato de que o bagaço, principal matéria-prima para a produção de XOS, é um subproduto gerado na própria planta.

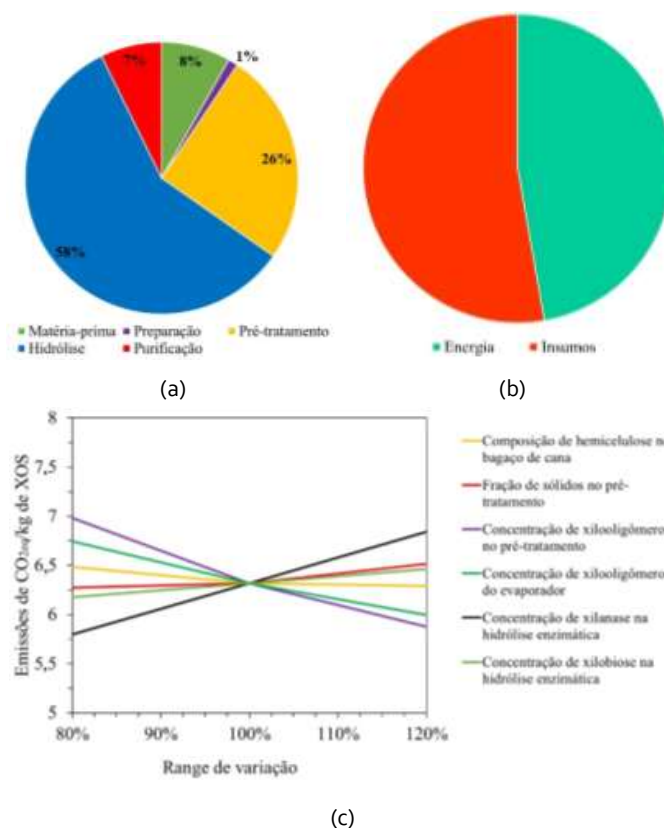


Figura 1: (a) Emissões de CO₂ por etapa do processo de produção de XOS, (b) contribuição da energia nas emissões de CO₂ do processo de produção de XOS e (c) análise de sensibilidade

Considerando a etapa de pré-tratamento, as utilidades foram as principais responsáveis pelos impactos ambientais, uma vez que o pré-tratamento hidrotérmico foi realizado em alta temperatura e pressão. A contribuição da hidrólise para a categoria de impacto ambiental deve-se principalmente ao uso da enzima e do hidróxido de sódio para controle de pH.

Vale ressaltar que as duas etapas de maiores impactos estão relacionadas ao pré-tratamento e à hidrólise, indicando a importância do desenvolvimento de melhores biocatalisadores (através da imobilização da enzima utilizada na hidrólise, por exemplo) e modo de operação. Estas também foram as etapas com maior contribuição no consumo das utilidades (utilidade quente para pré-tratamento e utilidade fria para hidrólise, Tabela 1). A Figura 2b apresenta a contribuição energética para os indicadores de impacto ambiental. A energia foi responsável por 47% das emissões de CO₂, uma parcela significativa do impacto ambiental. Isto é esperado uma vez que o processo de produção do XOS estudado neste trabalho não exigiu grandes quantidades de produtos químicos e utilizam operações unitárias consideradas opções ecologicamente corretas.

A análise de sensibilidade (Figura 2c) indica que a concentração de xilanase na hidrólise e a fração de sólidos no pré-tratamento são as variáveis que impactam negativamente de forma mais significativa nas emissões de CO₂ do processo de produção de XOS. Quando essas duas variáveis possuem valores superiores em 20%, as emissões de CO₂ aumentam também, piorando o desempenho ambiental. Esse é um comportamento esperado, uma vez que quando essas variáveis aumentam, o consumo de insumos cresce. As variáveis concentração de xilooligômeros no pré-tratamento e concentração de xilooligômeros no evaporador são as variáveis que impactam positivamente de forma mais significativa nas emissões de CO₂ do processo de produção de XOS, pois à medida que essas variáveis aumentam, as emissões diminuem, melhorando o desempenho ambiental do processo. Ao aumentar a concentração de xilooligômeros no pré-tratamento, maior quantidade de XOS é obtida no processo. A maior concentração de xilooligômeros saindo do evaporador é benéfica, uma vez que a remoção de água do licor e a maior concentração de xilooligômeros resultam em uma maior concentração de XOS, o que facilita as etapas de purificação, reduzindo o consumo de insumos químicos e a energia necessária nas etapas de destilação, cromatografia e liofilização. Além disso, a etapa de concentração pode contribuir para a evaporação de compostos voláteis presentes no licor que poderiam prejudicar a purificação, reduzindo também o volume de efluentes gerados durante a purificação uma vez que parte da água foi removida.

4. Conclusões

A planta produz 4,7 kg/h de XOS 90,3% (m/m) a partir de 0,7 t/h de bagaço. O potencial de aquecimento global foi estimado em 6,31 kgCO_{2eq}/kg. As etapas de hidrólise e pré-tratamento foram responsáveis pela maior parte do impacto ambiental devido a insumos industriais e energia, a qual foi responsável por uma proporção significativa das emissões de CO_{2eq}, indicando o seu papel chave na sustentabilidade do processo.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [processos #152289/2022-4 e #407716/2021-1] à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES, Código de financiamento 001) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) [processos #2019/15851-2 e #2016/10636-8].

Referências

- F.C. Barbosa, G.P. Nogueira, E. Kendrick, et al, Production of cello-oligosaccharides through the biorefinery concept: A technical-economic and life-cycle assessment. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 15:1763–1774. <https://doi.org/10.1002/bbb.2276>. (2021)
- T. A. Bender, J. A. Dabrowski, & M. R. Gagné. Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass. *Nature Reviews Chemistry*, 2, 35–46, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0005-y>
- P. Carvalho, C. E. Costa, S. L. Baptista, & L. Domingues. Yeast cell factories for sustainable whey-to-ethanol valorisation towards a circular economy. *Biofuel Research Journal*, 8(4), 1529–1549, 2021. <https://doi.org/10.18331/BRJ2021.8.4.4>
- J. V. Freitas, S. Bilatto, P. Squinca, A. S. S. Pinto, M. G. Brondi, T. J. Bondancia, G. Batista, R. Klaic, & C. S. Farinas. Sugarcane biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products.

Industrial Crops and Products, 172, 114057, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114057>

S. González-García, P. C. Morales, & B. Gullón. Estimating the environmental impacts of a brewery waste-based biorefinery: Bio-ethanol and xylooligosaccharides joint production case study. Industrial Crops and Products, 123, 331–340, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.003>

P. Gullón, B. Gullón, I. Dávila, J. Labidi, & S. Gonzalez-Garcia. Comparative environmental Life Cycle Assessment of integral revalorization of vine shoots from a biorefinery perspective. Science of The Total Environment, 624, 225–240, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.036>

IPCC, *Summary for Policymakers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2022. A. Longati, G. Campani, F. Furlan, et al. Microbial oil and biodiesel production in an integrated sugarcane biorefinery: Techno-economic and life cycle assessment. Journal of Cleaner Production, 379, 2022.

A. A. Longati, A. R. A. Lino, R. C. Giordano, & F. F. Furlan. Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. Bioresource Technology, 263, 1–9, 2018.

T. S. Milessi, F. A. S. Corradini, J. V. M. Marçal, T. O. Baldez, W. Kopp, R. C. Giordano, & R. L. C. Giordano. Xylooligosaccharides production chain in sugarcane biorefineries: From the selection of pretreatment conditions to the evaluation of nutritional properties. Industrial Crops and Products, 172, 114056–114056, 2021.

R. P. Soares & A. R. Secchi. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. Computers & Chemical Engineering, 14, 947–952, 2003.

C. van Heerden, S. Farzad, & J. F. Görgens. Techno-Economic and Environmental Assessments of 1,3-Propanediol and Xylooligosaccharide Production Annexed to a Typical Sugar Mill. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 11(46), 16453–16468, 2023. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03338>

G. Wernet, C. Bauer, B. Steubing, J. Reinhard, E. Moreno-Ruiz, & B. Weidema. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. International Journal of Life Cycle Assessment, 21, 1218–1230, 2016.

Modelagem e simulação da produção de hidrogênio por rotas alternativas – Biogás

Autores: Yara Cristina de Araújo Oliveira^{1*}; Luellen Pereira Rocha¹; Marcio A. F. Martins²; Heleno Bispo¹

¹ *Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande*

² *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia*

Autor Correspondente: *yara.araujo@eq.ufcg.edu.br

Resumo

As preocupações crescentes com as alterações climáticas estão impulsionando a procura de fontes de energia sustentáveis. Neste contexto, o hidrogênio constitui uma alternativa promissora na transição energética devido à sua elevada eficiência energética e baixas emissões de CO₂ (Yang, 2024). O Brasil é um país que apresenta uma elevada produção de biomassa com grande potencial de aproveitamento energético (Santos et al., 2017), tornando o hidrogênio sustentável como uma oportunidade para promover uma economia de baixo carbono no país. O objetivo principal deste estudo foi realizar uma modelagem e simulação em estado estacionário do processo de produção de hidrogênio por meio da rota biogás, como fontes primárias, empregando o software AVEVA Process Simulation. Esta pesquisa incluiu uma análise de todas as etapas envolvidas na geração do biogás à produção de hidrogênio. As simulações realizadas permitiram um estudo amplo do desempenho geral do processo, indicando resultados positivos. Os resultados obtidos nas simulações mostraram uma redução significativa nas emissões de CO₂ em comparação com outros métodos convencionais de produção de hidrogênio, comprovando o potencial do hidrogênio através do biogás como uma fonte de energia sustentável para a matriz energética. Com base nos estudos realizados, conclui-se que a produção de hidrogênio através do biogás emerge como uma solução viável e eficaz na transição energética do país para uma economia mais limpa e sustentável, com impactos positivos para a redução das emissões de gases de efeito estufa e no desenvolvimento econômico regional.

Palavras-chave

Hidrogênio verde; Biogás; Transição energética.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão a UFCG e aos Laboratórios IRIDIUM e LENP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG

Referências

Santos, G. H. F.; Do Nascimento, R. S.; Alves, G. M.; *Biomassa como energia renovável no Brasil*. Uningá Review, vol. 29, p. 06-13. 2017.

Yang, Jiajia et al. *Green hydrogen credit subsidized renewable energy-hydrogen business models for achieving the carbon neutral future*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 60, p. 189-193, 2024.

Integração Matlab – Simulador de Processos para Otimização de Sistema de Reatores

Autores: Lucas Pereira Ladeira^{1*}; André Ferreira Young²; Raquel Massad Cavalcante¹

¹ *Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

² *Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense*

Autor Correspondente: *lpladeira1998@eq.ufrj.br

Resumo

Nos últimos anos, tem-se estudado técnicas computacionais para auxiliar na otimização de processos, impulsionadas pelo aumento da capacidade computacional e pelo desenvolvimento contínuo de simuladores de processo cada vez mais sofisticados. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo otimizar um sistema de reatores de produção de biodiesel, com a finalidade de obter as melhores condições operacionais fazendo o uso de uma metodologia interativa entre Matlab e Aspen Plus. A introdução do simulador de processos permite que seja considerada na rotina de otimização o efeito da conversão no sistema de reatores sobre o sistema de separação. Os resultados relacionados ao tempo de processamento e número de iterações comprovaram a eficácia da integração entre os *softwares* e os resultados da otimização serviram para validar a metodologia utilizada.

Palavras-chave

Matlab, Aspen Plus, Biodiesel.

1. Introdução

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras animais continua sendo uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis. O biodiesel é um combustível que pode substituir parcial ou totalmente o diesel convencional. Entretanto, ainda existem alguns desafios que devem ser superados, como o custo de produção associado a limitações de conversão e rendimento. Há diversas tecnologias disponíveis para produção de biodiesel, sendo a transesterificação via catálise alcalina a mais comum. Esse processo é caracterizado por ser relativamente simples e de baixo custo em relação aos demais, além de apresentar conversão superior a 90% (Zhang et al., 2003a).

O sistema reacional de um processo químico é o cerne de um projeto, influenciando diretamente o fluxograma final do processo. A escolha correta do tipo e do número de reatores influencia a conversão, rendimento e, consequentemente, o lucro final (Schweiger et al., 1999). Por essa razão, a síntese do sistema de reatores é uma importante etapa no desenvolvimento de processos químicos. Entretanto, esta etapa costuma ser considerada de forma independente, e o seu efeito sobre a síntese das demais camadas do processo (sistema de separação, condicionamento de correntes, controle) acaba sendo negligenciado, afastando a solução final de um possível ponto ótimo (El-Assad et al., 2011; Szuster et al., 2019).

Na área do biodiesel, diversos trabalhos de simulação já foram desenvolvidos no Brasil, como os trabalhos de Young (2015) e Mello et al. (2017). Especificamente para o sistema de reatores, destaca-se o trabalho de Szuster et al. (2019), que apresentou uma aplicação baseada em superestruturas para otimização da produção de biodiesel, utilizando como variáveis de otimização a vazão de metanol e os volumes dos reatores.

Portanto, o objetivo deste trabalho é dar continuidade à otimização da superestrutura de reatores, integrando-a a um simulador de processos comercial (Aspen Plus) para que se possa representar matematicamente as etapas de separação e purificação dos produtos, atendendo aos requisitos de comercialização estipulados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), de modo a se obter – em trabalhos futuros – um resultado mais verossímil para a configuração ótima deste processo.

2. Motivação

A integração entre o Matlab e o Aspen Plus possibilita que a implementação de métodos numéricos de otimização rigorosos em Matlab seja associada à modelagem de operações de separação no Aspen Plus. Essa conexão facilita uma análise mais abrangente, permitindo a exploração de diversos cenários

operacionais e condições de processos, além de análises econômicas, levando em conta a influência de diversas variáveis que dificilmente poderiam ser exploradas apenas em Matlab. O presente demonstra como a integração dessas duas ferramentas pode ser utilizada em otimização de processos, tomando o processo de produção de biodiesel a título de exemplo.

3. Metodologia

3.1. Simulação da Produção de Biodiesel

A metodologia desenvolvida neste trabalho para a simulação da produção de biodiesel via catálise homogênea alcalina foi baseada nos estudos de Zhang et al. (2003) e Young (2015), e foi assumido como álcool primário o metanol. O simulador de processos utilizado foi o Aspen Plus® v14. Os pacotes termodinâmicos utilizados na simulação foram o NRTL (*Non-Random Two Liquid*) para a fase líquida e o Peng- Robinson para a fase gasosa, de acordo com Zhang e al. (2003) e West et al. (2008). O *software* Matlab foi adotado para o desenvolvimento da rotina de otimização do sistema reacional.

A capacidade da planta de biodiesel foi definida com base na Resolução ANP Nº 18, de 22.6.2007, que determina uma produção mínima de 10.000 L/mês para comercialização do biodiesel, o que equivaleria a 79,36 L/h, ou 1,323 L/min, assumindo um fator de operação de 7.560 horas/ano. Assim, calculou-se a vazão molar inicial do regente utilizando propriedades físicas como densidades e massas molares do biodiesel e do óleo de soja, e considerando um rendimento de 90%, que é o mínimo observado para uma planta de biodiesel segundo El-Assad et al. (2011). Portanto, a vazão de entrada de óleo na planta foi de 1,479 mol/min.

A Figura 1 apresenta a superestrutura proposta para otimização do sistema reacional do processo. Foi assumida a possibilidade de aplicação de dois tipos de reatores, CSTR (do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*) e PFR (do inglês *Plate Frame Reactor*), que foram combinados de diferentes formas para maximização da conversão.

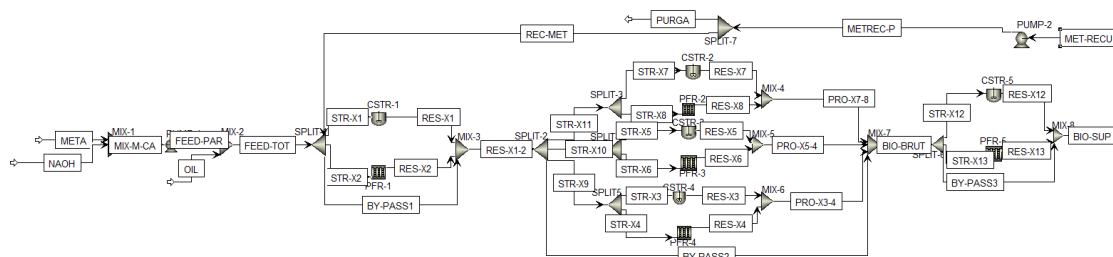


Figura 1: Sistema Reacional (Superestrutura) para produção de Biodiesel; SLPIT= Divisor de correntes; MIX=Misturador de correntes; PUMP= Bomba; CSTR= Reator CSTR; PFR= Reator PFR;

A Figura 2 apresenta o sistema de purificação, composto por colunas de destilação, coluna de extração, reator de neutralização e filtro.

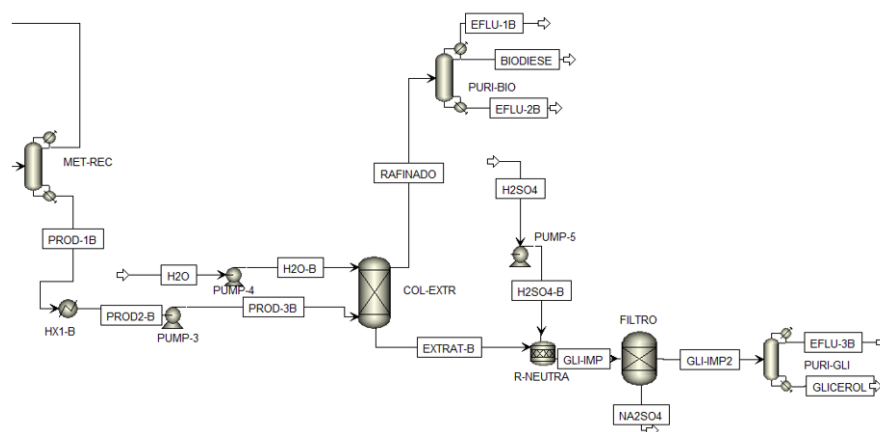


Figura 2: Sistema de Lavagem e Purificação do Biodiesel e Glicerina MET-REC= Torre de destilação e recuperação de metanol; HX1-B= Trocador de Calor; COL-EXTR=Coluna de extração (Lavagem do Biodiesel); PURI-BIO= Torre de Destilação (Purificação de Biodiesel); R-NEUTRA= Reator de Neutralização; PURI-GLI= Torre de Destilação (Purificação de Glicerina); PUMP= Bomba;

3.2. Otimização do Processo

A metodologia deste trabalho seguiu as premissas do trabalho de Szuster et al. (2019), no qual foram simuladas 25 configurações do mesmo sistema reacional. Para o processo de otimização foram definidas somente três variáveis: a vazão de alimentação de metanol no sistema, o volume dos reatores envolvidos e seus tipos (CSTR e PFR). A Equação 1 foi utilizada como função objetivo a ser maximizada, tendo como restrições de igualdade as equações que descrevem o modelo, sendo representadas como $g(x) = 0$, e como restrições de desigualdade o volume máximo dos reatores e a vazão máxima de metanol, conforme demonstrado a partir da Equação 2.

$$\text{Conversão} = 1 - \left(\frac{TG}{TG_{\text{inicial}}} \right) \quad (1)$$

$$\max(F_{\text{Obj}}) = \max \left(1 - \left[\frac{TG}{TG_{\text{inicial}}} \right] \right) \quad (2)$$

$$\text{s.a: } g(x) = 0 \quad (3)$$

$$V_{\text{máx CSTR}} \leq 105,38 \quad (4)$$

$$V_{\text{máx PFR}} = \frac{V_{\text{máx CSTR}}}{4} \leq 26,34 \quad (5)$$

$$Q_{\text{máx metanol}} \leq 102,55 \quad (6)$$

Sendo:

$Q_{\text{máx metanol}}$: vazão máxima de metanol;

$V_{\text{máx CSTR}}$: volume máximo do CSTR;

$V_{\text{máx PFR}}$: volume máximo do PFR;

Problemas de otimização que incluem superestruturas são normalmente do tipo MINLP (do inglês *Mixed-Integer Nonlinear Programming*) e podem ser resolvidos utilizando o Matlab.

3.3. Integração Matlab x Aspen Plus

A integração entre os softwares Matlab e Aspen Plus foi realizada a partir dos comandos "actxserver" e "Aspen.invoke", como mostrado nas Equações 7 e 8, que foram adicionados à rotina chamada "Biodiesel", realizando a chamada do simulador no Matlab. A partir dela é possível transferir informações entre os softwares. Neste trabalho, as informações enviadas para o simulador foram a vazão de entrada de metanol na planta, o volume dos reatores CSTR, diâmetro e comprimento dos reatores PFR, e os valores binários de cada *Splitter* da superestrutura.

```
Aspen=actxserver('Apwn.Document.40.0'); (7)
```

```
Aspen.invoke('InitFromArchive2','C:\Users\lucas\OneDrive\Área de Trabalho\Simulações-Lucas\Biodiesel-PSE.apw'); (8)
```

Foram utilizados também os comandos "tic", "toc" e a função *output* do método de otimização, para que o tempo de processamento e o número de iterações fossem calculados. Esses dados foram coletados para viabilizar uma comparação entre os resultados obtidos com a integração do simulador de processos a otimização e sem a interação entre os *softwares*.

A fim de comparar de forma mais precisa os tempos de otimização das diferentes configurações, é imprescindível realizar a normalização de todos os tempos em relação ao maior valor obtido nos tempos de processamento absolutos com e sem integração. Essa abordagem possibilitará uma análise mais imparcial do desempenho das diferentes otimizações realizadas.

O processo de resolução do problema de otimização foi executado em triplicata, pelo fato do tempo de processamento não ser um constante, realizando assim uma média de todos os resultados. O processo é apresentado de forma esquemática na Figura 3, que representa uma estrutura hierárquica das rotinas de otimização que foram criadas para a resolução do problema.

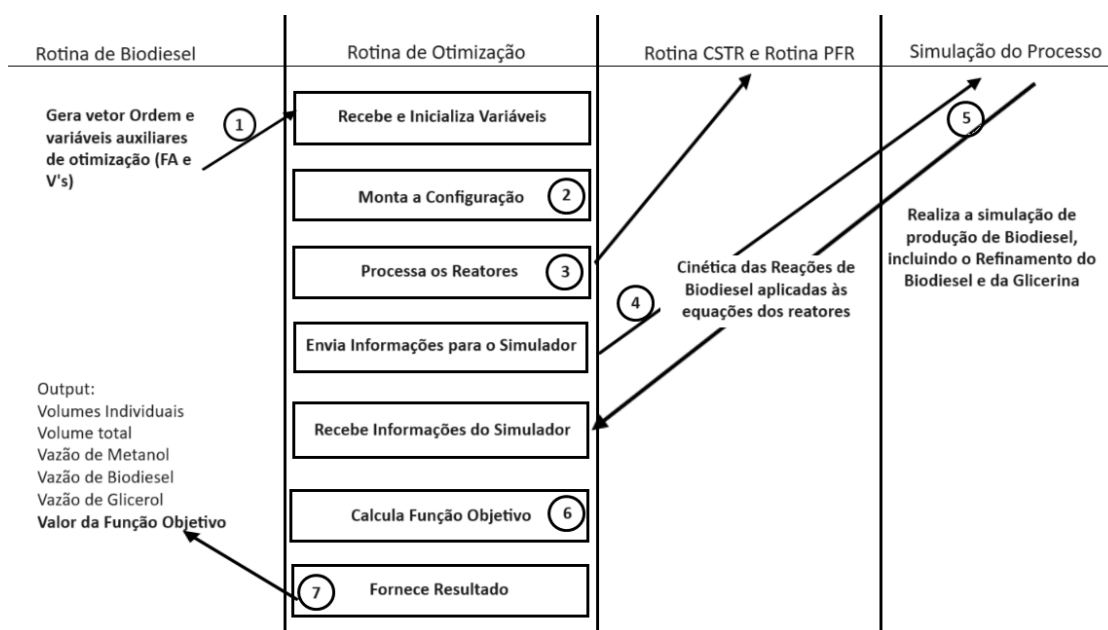


Figura 3: Estrutura Hierárquica das Rotinas

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos após a otimização de cada configuração reacional são apresentados na Tabela 1. Esses resultados corroboraram os resultados obtidos por Szuster et al. (2019), atingindo máxima conversão, o que é um resultado esperado devido à cinética irreversível assumida para a reação de transesterificação.

Tabela 1: Resultados dos tempos de processamento normalizados, número de iterações com e sem integração com o simulador

Nº	Configuração	TPN S/I	TPN C/I	NI S/I	NI C/I
1	CSTR	0.1106	0.0430	100	100
2	PFR	0.0580	0.0366	28	28
3	CSTR+CSTR	0.4684	0.0520	329	329
4	CSTR+PFR	0.1214	0.0368	58	58
5	PFR+CSTR	0.3595	0.0439	151	151
6	(CSTR)+(CSTR)	0.2124	0.1999	143	143
7	(PFR)+(PFR)	0.0532	0.0376	28	28
8	(CSTR)+(PFR)	0.1450	0.2493	97	97
9	CSTR+CSTR+CSTR	0.9033	0.4706	455	455
10	CSTR+CSTR+PFR	0.2357	0.7664	87	87
11	CSTR+PFR+CSTR	0.5060	0.6678	174	174
12	PFR+CSTR+CSTR	0.4431	0.9533	164	164
13	PFR+CSTR+PFR	0.2070	0.3323	60	60
14	(CSTR)+(CSTR)+(CSTR)	0.8647	0.5714	457	457
15	(CSTR)+(CSTR)+(PFR)	0.2535	0.5838	141	141
16	(CSTR)+(PFR)+(PFR)	0.1401	0.6010	72	72
17	(PFR)+(PFR)+(PFR)	0.0571	0.7283	28	28
18	CSTR+(PFR)+(PFR)	0.1596	0.5398	69	69
19	CSTR+(CSTR)+(CSTR)	0.9258	0.2486	434	434
20	CSTR+(PFR)+(CSTR)	0.3020	0.6714	132	132
21	PFR+(CSTR)+(CSTR)	1.0000	0.6080	285	285
22	(PFR)+(PFR)+CSTR	0.2864	1.0000	108	108
23	(CSTR)+(PFR)+(CSTR)	0.3022	0.7221	141	141
24	(CSTR)+(CSTR)+PFR	0.2121	0.6561	92	92
25	(CSTR)+(CSTR)+CSTR	0.7293	0.6587	388	388
Total	-			4221	4221

Nº = Número da Configuração; () = Reatores em Paralelo; TPN S/I= Tempo de processamento normalizado sem integração; TPN C/I= Tempo de processamento normalizado com integração; NI S/I= Número de iterações sem integração; NI C/I= Número de iterações com integração.

Na Tabela 1 é possível observar o tempo de processamento normalizado de cada otimização e o número de iterações para cada configuração. As configurações 2, 7 se destacaram por apresentarem os menores números de iterações, juntamente com tempos normalizados mais próximos de 0, o que sugere maior eficiência em relação aos demais, apesar de utilizarem os mesmos recursos para a execução da mesma tarefa, mesmo incorporando a integração com o simulador. Em ambos os cenários, alcançaram o mesmo valor da função objetivo estabelecida pela otimização.

O tempo de processamento absolutos da otimização com integração é muito maior em relação à otimização sem integração, chegando a alcançar 1 hora e 46 min, mantendo o número de iterações da

otimização sem integração. Isso se deve a uma dificuldade encontrada na metodologia de integração dos *softwares*, na qual existe uma necessidade de inicializar uma nova simulação em cada otimização. Isso se deve a uma limitação específica do simulador de processos que não permite a atualização dos campos do *Splitter* uma vez que eles já tenham sido preenchidos. Com isso é necessário reabrir a simulação, o faz com que o tempo que otimização mude de alguns minutos para mais de uma hora em alguns casos.

A simulação realizada no Aspen Plus e integrada ao *software* Matlab pode gerar resultados semelhantes à função objetivo empregada na otimização. Isso implica que, além de empregar a modelagem operacional do sistema de separação e purificação do simulador, é possível também verificar a consistência dos resultados obtidos são consistentes com a função objetivo. Neste caso foi utilizado a mesma cinética nos dois *softwares*, o que explica a similaridade encontrada.

5. Conclusão

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia de integração entre o Matlab e Aspen Plus foi implementada com sucesso, embora ainda haja limitações associadas à atualização do campo do *Splitter* no simulador e o tempo computacional necessário para se estabelecer a integração entre os *softwares*.

A aplicação dessa metodologia permite aliar a modelagem robusta disponibilizada por um simulador de processos com algoritmos de otimização que não estão disponíveis no banco de dados do simulador. Uma vez validada a metodologia, pretende-se aplicá-la futuramente em uma otimização econômica da superestrutura apresentada, na qual a consideração do sistema de separação terá fundamental importância.

Agradecimentos

Os meu sinceros agradecimentos aos meus orientadores por todo suporte e orientações essenciais. Ao grupo de pesquisa GIPQ pelo suporte no desenvolvimnto do trabalho. E ao PRH 3.1 pelo apoio financeiro fundamental para realização da pesquisa.

Referências

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 5 março. 2024.
- EL-ASSAD, A.B.; SANTIAGO, P.; LADEIRA, R.D.S. Síntese do Sistema de Reatores Aplicado à Produção de Biodiesel. Projeto Final de Curso, Escola de Química/UFRJ, 2011.
- MELLO, M.; YOUNG, A.; VILLARDI, H.; PESSOA, F.; SALGADO, A. Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: Discussion of some environmental aspects. *Journal of Cleaner Production*, v. 144, p. 347-357, 2017.
- SCHWEIGER, C. A.; FLOUDAS, C. A. Optimization Framework for the Synthesis of Chemical Reactor Networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 744- 766, 1999.
- SZUSTER, R.; YOUNG, A. F.; MEHL, A. API and Interface Development for Biodiesel Reaction System Optimization. In. I Congresso Brasileiro em Engenharia de Sistemas em Processos. 2019. Rio de Janeiro.
- YOUNG, A. F. Comparação da Produção de Biodiesel a partir dos óleos de Soja e de Dendê com Etanol via Catálise Homogênea Alcalina. Projeto final de graduação em engenharia química. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, 99(14), 6587–6601, 2008.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003a.

Predição de características pirolíticas de biomassa via espectroscopia no infravermelho próximo

Autores: Júlio Cézar Elias da Cunha Filho^{*}; Luciane Ferreira Trierweiler; Jorge Otávio Trierweiler

¹ *Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

Autor Correspondente: ^{*}julioeliascunha@gmail.com

Resumo

A pirólise permite converter biomassa em produtos úteis. Para sua otimização, é essencial conhecer as características da matéria-prima. A análise termogravimétrica (TGA) é referência na investigação das características pirolíticas de diferentes matérias-primas. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) oferece vantagens na determinação de parâmetros em tempo real por ser rápida e não destrutiva. Neste trabalho, foi estudada a determinação de características pirolíticas de cascas de batata-doce a partir de espectros NIR. Amostras foram submetidas à TGA e aplicou-se a deconvolução nos sinais derivados para separação das etapas de decomposição. Três pseudo-componentes que caracterizam a pirólise foram quantificados. Outras três características foram extraídas: massa ao final da decomposição, temperatura de final da decomposição, e índice abrangente de pirólise. Modelos preditivos para as seis características foram construídos utilizando PLS sem e com seleção de variáveis. Os melhores resultados foram com seleção, sendo obtidos no teste valores de R^2 de até 0,70.

Palavras-chave

pirólise; análise termogravimétrica; infravermelho próximo; batata-doce.

1. Motivação

As mudanças climáticas e o esgotamento dos recursos fósseis incentivaram o desenvolvimento de processos para valorização da biomassa, matéria-prima renovável e sustentável que serve para geração de energia e produtos químicos (N et al., 2022). Um desafio no processamento da biomassa é a sua variabilidade química, que afeta os parâmetros de processo e pode originar menor eficiência de conversão, instabilidade na operação, maior geração de emissões poluentes e qualidade variável do produto final (Skvaril et al., 2017). A operação eficiente depende da sincronia entre as condições de processo e as características da matéria-prima. Consequentemente, um ponto importante na otimização de processos para valorização da biomassa é a caracterização das matérias-primas via técnicas analíticas, tanto para compreensão e desenvolvimento de processos, quanto para monitoramento e controle (Bahng et al., 2009).

A pirólise é um processo termoquímico em que a matéria-prima é decomposta sob temperaturas moderadas (300-800 °C) na ausência de oxigênio, originando os produtos biochar (sólido), bio-óleo (líquido) e gás pirolítico. Ela é vantajosa para a conversão de biomassa devido ao tempo curto de produção, baixo custo, pouca seletividade de matéria-prima, ampla gama de produtos derivados, e, quando comparada com outros processos termoquímicos, possui menor demanda de energia e maior facilidade de armazenamento e transporte de produtos (Dhyani & Bhaskar, 2018). Dentre os substratos viáveis para a pirólise, têm-se as cascas de batata-doce, resíduos oriundos de perdas agrícolas e descartes industriais.

A caracterização de matérias-primas para a pirólise é baseada principalmente na análise termogravimétrica (TGA), técnica que permite determinar as etapas de decomposição térmica de materiais e as temperaturas associadas a cada etapa, informações importantes para a otimização de condições de processo (Escalante et al., 2022). Para o monitoramento em tempo real das matérias-primas, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) oferece vantagens por ser uma tecnologia analítica rápida e não destrutiva. Pesquisas para aplicação da espectroscopia NIR a processos termoquímicos são majoritariamente focadas na predição de propriedades comuns de combustíveis sólidos, e estudos devem ser conduzidos para estabelecer correlações entre a TGA e a espectroscopia NIR e desenvolver modelos para a pirólise (Skvaril et al., 2017).

Este trabalho possui como objetivos a extração de características pirolíticas de cascas de batata-doce e o desenvolvimento de modelos de aprendizagem de máquina para predição das características a partir de espectros NIR.

2. Metodologia

2.1. Materiais

Batatas-doces foram coletadas em feiras e mercados da cidade de Porto Alegre, entre setembro de 2022 e dezembro de 2023, em um total de 50 amostras. As batatas-doces foram descascadas manualmente, e as cascas foram secas em uma estufa a 105 °C por aproximadamente 4 horas. Em seguida, as amostras foram moídas utilizando um triturador de alimentos e armazenadas em temperatura ambiente para as análises.

2.2. Análises termogravimétricas

Experimentos foram realizados em um analisador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments). As amostras, cada uma com cerca de 10 mg, foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min. Para garantir um ambiente livre de oxigênio que represente a pirólise, nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com uma vazão de 100 mL/min. O equipamento computou os dados de perda de massa e a derivada dos dados, gerando as curvas de termogravimetria derivada (DTG).

2.3. Análises espectroscópicas

Espectros NIR foram coletados com um espectrômetro (Frontier, Perkin Elmer). Para cada amostra foram coletadas as reflectâncias médias de 16 varreduras na faixa de comprimentos de onda de 7800 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, com resolução de 1 cm⁻¹, totalizando 3801 comprimentos de onda.

3.4. Características pirolíticas

A deconvolução das curvas de DTG foi realizada via implementações na linguagem Python. Para identificação do número e localização dos picos sobrepostos em cada amostra, uma análise foi realizada utilizando a primeira e a segunda derivadas das curvas de DTG, referidas com 1DTG e 2DTG: os valores absolutos de 1DTG são calculados, os mínimos locais para os valores absolutos são identificados, e aqueles com valores de 2DTG abaixo de um limite são caracterizados como picos sobrepostos. Após a identificação dos picos, a deconvolução é esquematizada como um problema de otimização, em que uma soma de P funções, sendo P o número de picos, é ajustada à curva experimental. A função de distribuição de probabilidade Lorentziana foi empregada, a qual é dada por:

$$L(x; A, \mu, \sigma) = \frac{A}{\pi} \left[\frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \right] \quad (1)$$

onde x é a variável independente, e A (amplitude), μ (centro) e σ (meia largura a meia altura) são os parâmetros de forma da função.

O algoritmo de Levenberg-Marquadt foi empregado para resolver o problema de otimização, minimizando a função objetivo dada por:

$$f(x; A, \mu, \sigma) = \sum_{i=1}^N \left(x_i - \sum_{j=1}^P L(x_j; A_j, \mu_j, \sigma_j) \right)^2 \quad (2)$$

onde N é o número de variáveis independentes e P é o número de picos.

Três pseudo-componentes, chamados de *active labile*, *active stable*, e *passive*, compõem a modelagem cinética da pirólise das cascas de batata-doce. Os pseudo-componentes foram quantificados pelo cálculo da área sob a curva com o método de integração numérica do trapézio, obtendo-se as características Q_{al} , Q_{as} e Q_p , que possuem correlação com componentes químicos da biomassa: Q_{al} possui correlação com as concentrações de pectina e hemicelulose, compostos termolábeis degradados no começo da fase ativa da pirólise; Q_{as} possui correlação com as concentrações de amido e celulose, compostos termoestáveis degradados no fim da fase ativa da pirólise; e Q_p possui correlação com as concentrações de lignina, composto degradado na fase passiva da pirólise. Além disso, por meio dos dados dos experimentos de TGA foram extraídas as seguintes características:

- M_{res} , a massa que permanece no estado sólido ao final da decomposição. Ela é equivalente ao teor de cinzas e carbono fixo da biomassa e serve de indicativo do rendimento esperado de biochar na pirólise. É dada diretamente pelo valor de perda de massa ao final do experimento de TGA.

- *Toffset*, a temperatura de final da decomposição. Ela é um bom indicativo da temperatura de operação da pirólise. Com o aumento da temperatura até esse valor, há a decomposição da matéria volátil e o consequente aumento no rendimento de bio-óleo. Para incrementos além desse valor, há perda de rendimento por reações secundárias. Além disso, a temperatura impacta o tempo de processo e a demanda de energia, com consequente influência no custo operacional. É determinada como a temperatura após o pico de decomposição a partir da qual se atinge 1% de taxa de perda de massa.
- *CPI*, o índice abrangente de pirólise. Ele avalia o desempenho do processo e tem sido aplicado em estudos de seleção de biomassas. Seu cálculo é dado pela Equação 3.

$$CPI = \frac{M - (R_{\max} \cdot R_{\text{mean}})}{T_{\text{onset}} \cdot T_{\text{peak}} \cdot \Delta T_{1/2}} \quad (3)$$

Onde M é a perda global de massa, $R_{\max}$ é a taxa máxima de decomposição, R_{mean} é a taxa média de decomposição, T_{onset} é a temperatura de início da decomposição, T_{peak} é a temperatura de máxima decomposição, e $\Delta T_{1/2}$ é o intervalo de temperatura em que $R/R_{\max} = 1/2$.

As características pirolíticas foram obtidas para as 50 amostras e utilizadas como valores de referência para a construção dos modelos preditivos.

2.5. Aprendizagem de máquina

As 50 amostras foram divididas deixando 70% para treinamento e 30% para teste. A divisão foi feita pelo método k-rank. O pré-processamento dos espectros foi feito com o método de SNV. Modelos de regressão foram desenvolvidos e avaliados seguindo duas abordagens distintas, sem seleção e com seleção de variáveis. Os modelos sem seleção foram construídos com o algoritmo de mínimos quadrados parciais (PLS), enquanto que os modelos com seleção foram construídos com o algoritmo de mínimos quadrados parciais com janela móvel (MWPLS). MWPLS busca por regiões espectrais informativas ao construir uma série de regressões PLS para intervalos segmentados por uma janela móvel ao longo dos espectros completos. A janela móvel de tamanho h inicia no comprimento de onda i e acaba no comprimento de onda $i + h + 1$. Para n comprimentos de onda, há $n - h + 1$ janelas, cada uma um subconjunto de comprimentos de onda que serve de base para uma regressão PLS. As regiões relevantes são localizadas pelos menores erros de predição, metrificados com a raiz do erro quadrático médio (RMSE). Para a predição das características pirolíticas, foi definido $h = 150$. A otimização do número de variáveis latentes (para as regressões PLS) e das variáveis selecionadas (para a seleção de variáveis) foi realizada por validação cruzada pelo método k-fold, com 3 divisões. A avaliação final é baseada nas métricas de R^2 e RMSE.

3. Resultados

As métricas de desempenho para os modelos preditivos são mostradas na Tabela 1. A seleção de regiões espectrais via MWPLS levou a uma melhoria no desempenho preditivo, com aumento no R^2 e diminuição no RMSE. Também são mostrados na Tabela 1 os números de variáveis latentes otimizados para cada modelo, com valores entre 2 e 9. Para os parâmetros *Mres*, *Toffset* e *CPI*, com a seleção de regiões informativas houve um aumento no número de variáveis latentes dos modelos. A Figura 1 mostra os gráficos de valores medidos e preditos para os modelos desenvolvidos com MWPLS. Segundo Williams et al. (2003), para que um modelo baseado em NIR funcione para aplicações precisas, incluindo garantia da qualidade, o valor de R^2 deve ser maior que 0,82. Valores abaixo de 0,50 indicam uma correlação baixa, que é o caso do parâmetro *Qp*. Para valores entre 0,50 e 0,81, o modelo serve para triagem e aplicações aproximadas, que é o caso dos parâmetros *Qal*, *Qas*, *Mres*, *Toffset* e *CPI*.

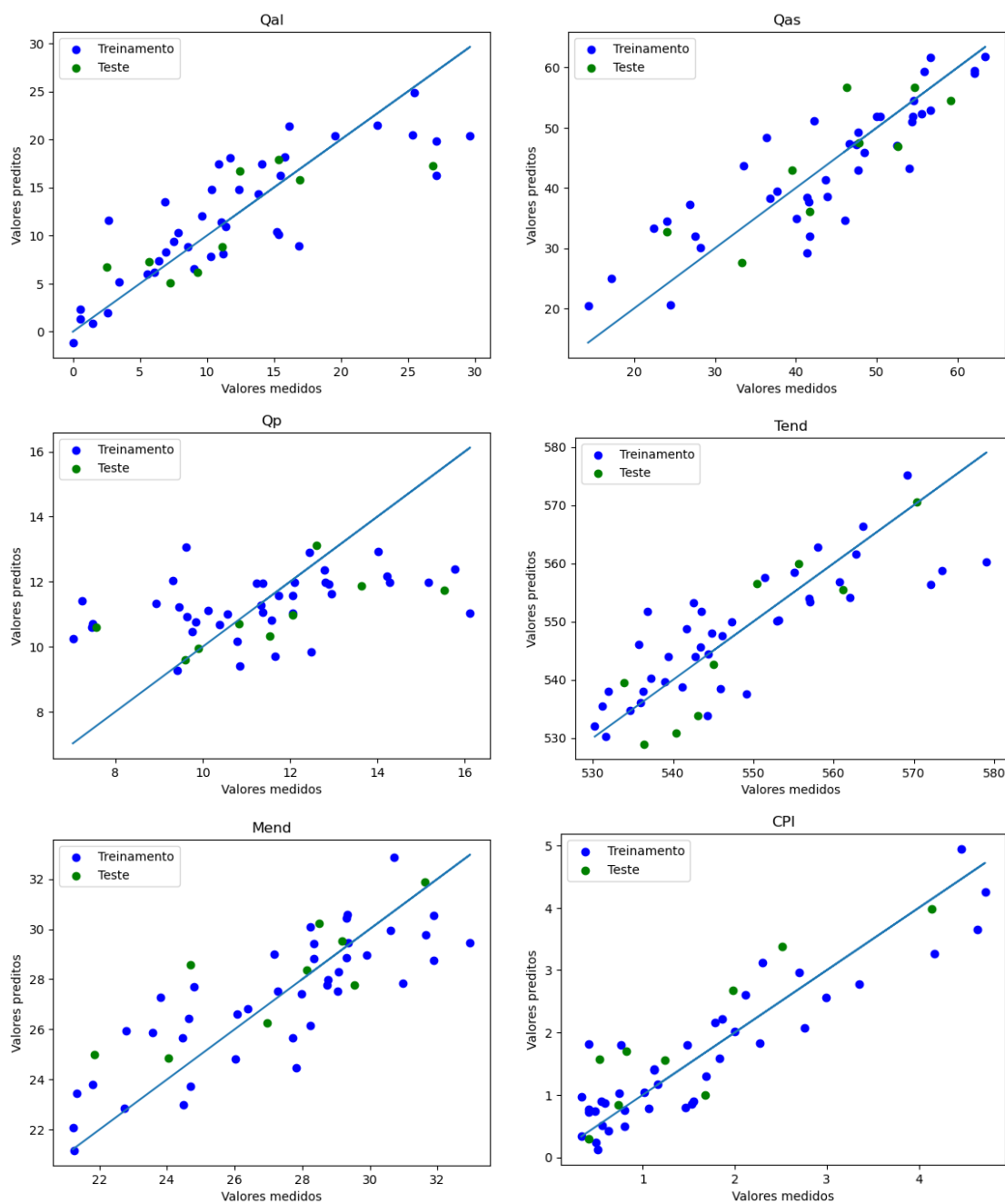


Figura 1: Gráficos de valores medidos e preditos no treinamento e teste dos modelos desenvolvidos para as características pirolíticas.

Tabela 1: Métricas e número de variáveis latentes (VL) dos modelos desenvolvidos com os algoritmos PLS e MWPLS.

Característica	PLS					MWPLS				
	Treinamento		Teste		VL	Treinamento		Teste		VL
	R ²	RMSE	R ²	RMSE		R ²	RMSE	R ²	RMSE	
Qal	0,70	4,21	0,60	4,31	4	0,70	4,26	0,62	4,19	4
Qas	0,76	6,07	0,66	6,04	5	0,75	6,21	0,67	5,93	5
Qp	0,13	2,07	0,21	1,97	2	0,17	2,02	0,33	1,82	2
Toffset	0,53	8,58	0,37	9,02	5	0,67	7,14	0,69	6,29	9
Mres	0,66	1,86	0,41	2,24	4	0,68	1,81	0,57	1,90	5
CPI	0,64	0,74	0,43	0,85	4	0,82	0,52	0,68	0,64	8

4. Conclusão

Os melhores resultados foram obtidos através da utilização da técnica MWPLS, entretanto, mesmo com a melhoria obtida pela seleção de variáveis, a capacidade preditiva dos modelos visando a estimação das características pirolíticas permitem, no atual estágio de desenvolvimento, utilizá-los apenas para fins de triagem. Pesquisas futuras são necessárias para desenvolver modelos que possam estimar com uma melhor precisão e acurácia parâmetros da TGA a partir de medições NIR.

Referências

- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D. J., & Nimlos, M. R. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing : A review. *Analytica Chimica Acta*, 651, 117–138.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716.
- Escalante, J., Chen, W.-H., Tabatabaei, M., Hoang, A. T., Kwon, E. E., Lin, K.-Y. A., & Saravanakumar, A. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112914.
- N, Y. K., T, P. D., P, S., S, K., R, Y. K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G., & J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824.
- Skvaril, J., Kyprianidis, K. G., & Dahlquist, E. (2017). Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(8), 675–728.
- Williams, P., Manley, M., & Antoniszyn, J. (2003). *Near Infrared Technology: Getting the Best Out of Light*. PDK Grain.

Operability analysis of nonlinear systems with actuator faults

Authors: Isadora Maria Ferreira Junqueira¹; Luís Claudio Oliveira-Lopes¹; Sérgio Mauro da Silva Neiro¹; Heleno Bispo da Silva Júnior²; Fernando Vines Lima³; Thiago Vaz da Costa^{1*}

¹ *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia*

² *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)*

³ *Department of Chemical and Biomedical Engineering, West Virginia University*

Corresponding Author: *thiagocosta@ufu.br

Abstract

Operability analysis has become an important tool to integrate process design and control. The traditional process operability approach provides the systematic assessment of control objectives while considering the limited range of input variables and the effects of disturbances. Recent examples of operability analysis, such as in the modular design and development of new algorithms (Dinh and Lima, 2023), showed that operability is a relevant and comprehensive process systems engineering tool, that is attractive for a wide range of industrial applications. New operability approaches have also been explored in the analysis of systems with actuator faults (Rezende et al., 2021). For this purpose, the process ability to meet the control objectives during fault scenarios was investigated and operability metrics were used in the design of fault-tolerant control structures (FTC). In this work, operability analysis is further extended to address nonlinear systems with actuator faults using methods based on nonlinear programming and computational geometry calculations (Alves et al., 2024). Case studies relevant to process engineering, involving total and partial losses of final control elements are investigated. For such studies, the nonlinear model is directly used to determine the input and output mappings of the plant and to calculate the operability index for the system with actuator faults. This way, feasible operating ranges for the output variables considering the remaining input space after a fault has occurred, along with situations where the plant becomes inoperable, are identified. The results show the effectiveness of the proposed approach and also the feasibility in terms of computational complexity and relevance for industrial applications.

Keywords

Process operability, Fault tolerant control, Nonlinear systems.

References

- P. Rezende, R. Sencio e T. Costa. Fault-tolerant control and interval operability for non-square faulty systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (38), 763-775, 2021.
- S. Dinh and F. V. Lima. Dynamic Operability Analysis for Process Design and Control of Modular Natural Gas Utilization Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 62(5), 2052–2066, 2023.
- V. Alves, S. Dinh, J. Kitchin, V. Gazzaneo, J. Carrasco e F. Lima. Opyrability: A Python package for process operability analysis. *Journal of Open Source Software*, 9(94), 2024.

Ammonia Decomposition for Hydrogen Production: Reactor design

Authors: Pedro Henrique Martins Merequete; Leonardo Antonio Cáceres Avilez^{*}; Antonio Esio Bresciani; Claudio Augusto Oller do Nascimento; Rita Maria de Brito Alves

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Corresponding Author: ^{*}lavilez@usp.br

Abstract

The transition from fossil fuels to alternative energy sources is an important measure in reducing greenhouse gas emissions. Hydrogen (H_2) plays a significant role in this scenario. However, its low volumetric density and low boiling point ($-252.87\text{ }^{\circ}\text{C}$) require extreme storage and transportation conditions. A promising alternative to handle these challenges is the chemical storage of hydrogen. Among the possible hydrogen vectors, ammonia is considered by the scientific community to be the most promising choice, due to its high hydrogen content, approximately 17.8% by mass, and high volumetric density (Lucentini et al., 2021). However, this alternative's viability depends directly on ammonia decomposition efficiency, which is an under-development process, with few studies addressing industrial-scale conditions.

In this context, this work aims to simulate and design an industrial reactor to produce hydrogen from ammonia decomposition. The simulations were carried out using the commercial simulator Aspen Plus[®] v.12. First, a thermodynamic study, based on Gibbs free energy minimization, was conducted to analyze the reaction limitations and to estimate operating conditions. This analysis allowed to conclude that the decomposition is favored at low pressures and high temperatures, reaching 99% of ammonia conversion at 1 bar and $389\text{ }^{\circ}\text{C}$. In contrast, at 40 bar, the same performance is obtained at $792\text{ }^{\circ}\text{C}$. In sequence, a kinetic model for an efficient catalyst was obtained (Sayas et al., 2020) and a multi-tubular fixed bed reactor was simulated. A sensitivity analysis was carried out to identify an adequate WHSV, pressure, and temperature, considering ammonia conversion and reactor pressure drop. For an industrial scale of 34 ton/h of H_2 production, the proposed reactor configuration achieved 81% ammonia conversion, operating at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 40 bar. Comparison with the thermodynamic equilibrium revealed that the reactor operates at 86% of the maximum performance. Future work aims to refine the reactor model considering mass-transfer limitations. The results of this work will contribute to the industrial-scale implementation of ammonia decomposition units.

Keywords

Hydrogen, Ammonia decomposition, Reactor design, Process simulation.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Petronas for its financial support and ANP (Brazilian National Oil, Natural Gas, and Biofuels Agency) for the strategic importance of its support through the R&D levy regulation.

References

- I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, J. Llorca. Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen. Ind. Eng. Chem. Res. (60), 18560-18611, 2021.
- S. Sayas, N. Moerlanés, S. P. Katikaneni, A. Harale, B. Solami, J. Gascon. High-pressure ammonia decomposition on Ru-K/CaO catalysts. Catal. Sci. Technol. (10), 5027-5035, 2020.

Economic and sustainability evaluation of green CO₂-assisted propane dehydrogenation design

Authors: Guilherme Vieira Espinosa; Amanda Lemette Teixeira Brandão*

Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro

Corresponding Author: *amanda.lemette@puc-rio.br

Abstract

Oxidative propane dehydrogenation using CO₂ (ODPC), is among the most investigated on-purpose processes to meet the increased propylene demand, due to the necessity to reduce CO₂ emission. In this context, the present work simulated an ODPC reactor integrated with chemical looping combustion (CLC) of biogas, which provides the necessary heat, and CO₂ capture technology in Aspen Plus. The simulation was evaluated based on economic and sustainability criteria. In addition, a kinetic model was proposed and validated for a sufficient range of operation. It was possible to reduce material waste to a minimum and achieve net present value (NPV) of -14.86×10⁶ US\$, over a 15-year operational period, based on current carbon pricing policies. However, the potential profitability of the process was demonstrated by performing sensitivity analysis to investigate the effect of more favorable carbon credit policies.

Keywords

Propylene, Propane Dehydrogenation, Kinetic Modeling, Chemical Looping Combustion, CO₂ capture.

1. Introduction

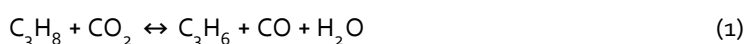
Propylene is used as a building block for many highly valued chemical products such as polypropylene, propylene oxide, acrylonitrile, acetone and acrolein (Hu et al., 2019). Propylene demand has increased at a fast rate, further accelerated during the COVID-19 pandemic due to the use of polypropylene in protective equipment fabrication, generating a gap between supply and demand for propylene. Since conventional propylene production processes are limited by the high oil price, catalytic propane dehydrogenation, which can be carried out directly or using oxidants such as O₂ and CO₂, is a promising alternative for on-purpose propylene production (Sun et al., 2023). Oxidative dehydrogenation of propane using CO₂ (ODPC) is an attractive CO₂ utilization possibility which circumvents kinetic and safety limitations of direct and oxidative dehydrogenation using O₂ (Atanga et al., 2018; Otroshchenko et al., 2021; Burri et al., 2018). Catalyst development, however, still has not reached satisfactory results, causing a scarcity of validated kinetic models and simulation works in literature, the latter still restricted to thermodynamic modeling.

In this context, the present work proposes and validates a kinetic model, using experimental data available, to simulate an ODPC process which uses chemical looping combustion (CLC) to address the reactor heat demand as well as generate power using gas and steam turbines. Propylene purification and CO₂ capture are added to produce polymer grade propylene (99.5 wt. %) and liquid CO₂, contributing to reducing emission while minimizing material wastes. By evaluating the process using economic and sustainability criteria, the present work aims to advance ODPC research focusing on energetic sustainability and CO₂ capture, storage and utilization.

2. Methodology

2.1. Kinetic modeling

To model the ODPC reactor, a kinetic model is proposed and validated by fitting experimental data (composition, conversion and selectivity) from previous works (Liu et al., 2011) using the Aspen Plus data fit tool. Three main reactions are considered: ODPC (Equation 1), oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ (Equation 2) and propane cracking (Equation 3).



A Langmuir-Hinshelwood model is formulated based on the intrinsic kinetic rate equation developed by the aforementioned work. The proposed rate equations are described by Equations 4 to 6, where kinetic constants are expressed by Arrhenius law and adsorption and equilibrium constants are expressed by Vant' Hoff law. Equilibrium constants were obtained using Aspen Plus equilibrium reactor model (REquil).

$$r_1 = \frac{k_1 \left(p_{C_3H_8} p_{CO_2} - \frac{K_{C_3H_6} K_{CO} p_{C_3H_6} p_{CO} p_{H_2O}}{K_{C_3H_8} K_{CO_2} K_1} \right)}{DEN^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \left(p_{C_2H_6} p_{CO_2} - \frac{K_{C_2H_4} K_{CO} p_{C_2H_4} p_{CO} p_{H_2O}}{K_{C_2H_6} K_{CO_2} K_2} \right)}{DEN^2} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \left(p_{C_3H_8} - \frac{K_{C_2H_4} K_{CH_4} p_{C_2H_4} p_{CH_4}}{K_{C_3H_8} K_3} \right)}{DEN^2} \quad (6)$$

$$DEN = 1 + K_{C_3H_8} p_{C_3H_8} + K_{C_3H_6} p_{C_3H_6} + K_{C_2H_6} p_{C_2H_6} + K_{C_2H_4} p_{C_2H_4} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CO} p_{CO}$$

2.2. Process design and simulation

The proposed ODPC process design, shown in Figure 1, comprises three sections: CLC with gas and steam turbines for heat and power generation, ODPC reactor with propylene purification and CO₂ capture. The process was simulated using UNIQUAC property package, except the CLC section which used the Peng-Robinson package.

The CLC section operates assuming steady-state gas-switching conditions described by Zaabout et al. (2013), generating two separate streams: depleted air (N₂ and O₂) and flue gas (CO₂ and H₂O). Biogas, composed of 60% CH₄ and 40% CO₂, is used as fuel due to benefits such as reduction of CH₄ emissions and mitigation of agriculture and industry environmental impact (Hosseini et al., 2023). The combustion reactor operates at 20 bar and feeds two gas turbines for power generation. Surplus heat is used to produce steam (100 bar) for power generation and adjust the temperature of the recycle and separated CO₂ streams.

The ODPC reactor, simulated using Aspen Plus plug flow reactor model (RPlug), consists of 2500 tubes with 2.5 m length and 0.1 m diameter and operates isothermally at 530 °C and atmospheric pressure. Feed streams of propane and CO₂ were adjusted to reach a space velocity slightly higher than 3.6 m³ h⁻¹ kg⁻¹, due to other components of the recycle streams. Afterwards, the product stream is used to heat the feed stream, compressed to 16.2 bar and sent to a series of distillation columns in order to obtain polymer grade propylene. The separated propane is recycled back to the reactor along with 50% of the CO₂ stream, while the other half is mixed with the CO₂ captured in the CLC section and compressed to 100 bar. Pressure drop in the reactor, distillation columns and other equipment is disregarded and the isentropic efficiency of the compressors and turbines is set at 0.9.

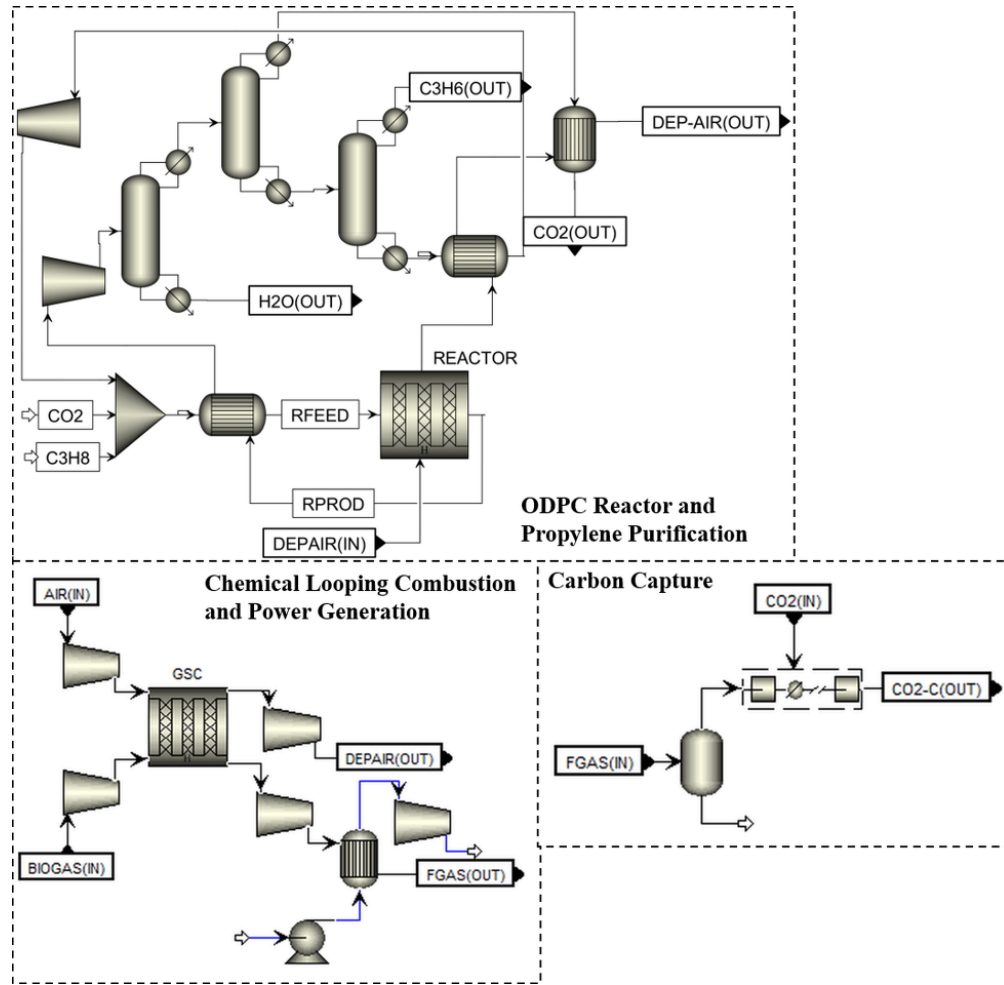


Figure 1: Process flowsheet divided in the three main sections.

2.3. Economic analysis and sustainability evaluation

Aspen Process Economic Analyzer (APEA) was used to perform equipment sizing and total capital investment (C_{TCI}) calculation. Total production costs (PC) were calculated following the methodology described by Turton et al. (2009), with propane purchase price of 0.6 US\$ kg⁻¹, propylene selling price of 1.1 US\$ kg⁻¹ (Qin et al., 2022) and CO₂ purchase price of 0.039 US\$ kmol⁻¹ (Morgan et al., 2023). Utilities costs were calculated using Aspen Energy Analyzer (AEA). Carbon taxes and credit are calculated according to U.S. 45Q tax credit (Victor and Nichols, 2022): 50 US\$ tCO₂⁻¹ credit for stored CO₂ and 35 US\$ tCO₂⁻¹ tax for CO₂ emission.

The economic evaluation was carried out using cash flow analysis, with Net Present Value (NPV) calculation, described by Equation 7, where CF_n is the cash flow in year n , t is the project life time and i is the interest rate, set to 12%. Subsequently, payback period (PBP) is calculated in order to evaluate the process economic viability. Two years of startup time and fifteen years of operation are assumed.

$$NPV_t = \sum_{n=1}^t \frac{CF_n}{(1+i)^n} \quad (7)$$

Sustainability evaluation is carried out using the GREENSCOPE methodology, proposed by Ruiz-Mercado et al. (2012), which calculates a dimensionless score (Equation 8) using a worst-case scenario and best possible target for the calculated metrics, defined in Table 1. Subsequently, effects of more favorable carbon capture and utilization incentive scenarios are also studied by performing sensitivity analysis, increasing carbon credit and tax while maintaining the same proportion.

$$\text{Score} = \frac{\text{Actual} - \text{Worst}}{\text{Best} - \text{Worst}} \quad (8)$$

Table 1: Definition of the calculated sustainability metrics (Ruiz-Mercado et al., 2012).

Metric	Definition	Best Target	Worst Case
Mass Intensity	$MI = \frac{\text{Total mass input}}{\text{Mass of products}}$	1	40
Environmental Factor	$E = \frac{\text{Non-product or non H}_2\text{O output}}{\text{Mass of products}}$	1	39
Carbon Efficiency	$\varepsilon = \frac{\text{Moles of carbon in product}}{\text{Moles of carbon in input}}$	1	0
Value Mass Intensity	$MI_V = \frac{\text{Total mass input}}{\text{Sales revenue}}$	0	52
Energy Intensity	$R_{EI} = \frac{\text{Net energy used}}{\text{Sales revenue}}$	0	$37.3 \cdot 10^6$

3. Results and discussion

3.1. Kinetic model

Estimated kinetic and adsorption parameters are shown in Table 2. The comparison between simulated and experimental results, as shown in Figure 2, demonstrates good agreement of the kinetic model with experimental data found in the literature. The agreement holds for temperature values ranging from 490 to 530 °C and space velocity values from 3.6 to 6.0 m³ h⁻¹ kg⁻¹, with CO₂/propane feed ratio set to 3.

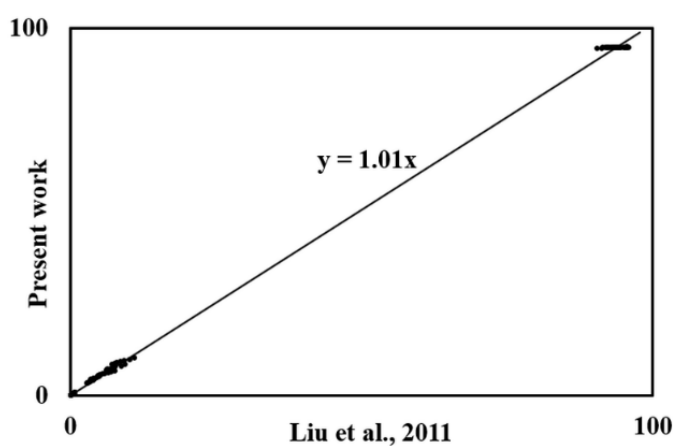


Figure 2: Comparison between experimental (Liu et al., 2011) and simulated data.

Table 2: Estimated kinetic and equilibrium parameters.

Category	Constant	Pre-exponential factor	Activation Energy or ΔH (J mol ⁻¹)
Kinetic Constants	k_1	$3.93 \cdot 10^3 \text{ kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-2}$	110,000
	k_2	$6.62 \cdot 10^6 \text{ kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-2}$	66,884
	k_3	$6.25 \cdot 10^1 \text{ kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-2}$	104,238

Category	Constant	Pre-exponential factor	Activation Energy or ΔH (J mol ⁻¹)
Adsorption Constants	$K_{C_3H_8}$	$2.11 \cdot 10^{-12} \text{ bar}^{-1}$	-125,740
	$K_{C_3H_6}$	$1.19 \cdot 10^{-13} \text{ bar}^{-1}$	-169,140
	$K_{C_2H_6}$	$1.87 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$	-86,065
	$K_{C_2H_4}$	$5.27 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$	-117,547
	K_{CH_4}	$1.93 \cdot 10^{-17} \text{ bar}^{-1}$	-83,140
	K_{CO_2}	$1.90 \cdot 10^{-14} \text{ bar}^{-1}$	-168,487
	K_{CO}	$7.88 \cdot 10^{-12} \text{ bar}^{-1}$	-132,380
Equilibrium Constants	K_1	$1.02 \cdot 10^9 \text{ bar}$	166,895
	K_2	$5.82 \cdot 10^8 \text{ bar}$	179,251
	K_3	$8.90 \cdot 10^6 \text{ bar}$	81,187

3.2. Process simulation and assessment

Operating under the described conditions, it was possible to achieve a propane conversion rate of 15.56% per pass, obtaining a global conversion value of 99.19% and yield of 0.81 kg_{propylene} per kg_{propane}, while capturing and storing 268,033 tCO_{2eq} a⁻¹. Main feed and product streams are shown in Table 3. Additionally, power self-sufficiency for the plant was ensured with a 904.56 kW surplus. While the results can be considered acceptable given the early stage of catalyst development, the resulting conversion per pass demonstrates the improvement potential ODPC holds.

Table 3: Main process streams conditions and molar composition.

	Biogas	Air	RFeed	RProd	CO ₂ -C	C ₃ H ₆
Stream conditions						
Temperature (°C)	25	25	520	530	23	38.9
Pressure (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	100	16.2
Molar Flow (kmol h ⁻¹)	70	510	806	833.6	685.1	26.71
Stream composition (molar fraction)						
C ₃ H ₈	0	0	0.249	0.203	0	0.005
C ₃ H ₆	0	0	0.004	0.036	0	0.995
CO ₂	0.4	0	0.747	0.695	0.947	0
CO	0	0	0	0.028	0.034	0
H ₂ O	0	0	0	0.028	0.005	0
C ₂ H ₆	0	0	0	0.004	0.005	0
C ₂ H ₄	0	0	0	0.001	0.001	0
CH ₄	0.6	0	0	0.005	0.006	0
O ₂	0	0.21	0	0	0	0
N ₂	0	0.79	0	0	0	0

Calculated total capital investment and production costs were $69.35 \cdot 10^6$ US\$ and $29.80 \cdot 10^6$ US\$ a^{-1} . It was possible to reduce material waste to a minimum, obtaining GREENSCOPE scores of 98.84%, 98.99% and 99.99% for mass intensity, environmental factor and carbon efficiency. Conversely, economic and energy metrics are not as favorable, which is to be expected due to high capital investment and energy demand related to propylene purification and carbon capture and storage. Sensitivity analyses, showed in Figure 3, demonstrate the positive effects of more favorable carbon pricing policies on the economic related metrics. In order to obtain an acceptable PBP value of 4 years (Seider et al., 2008), carbon credit must increase to $120 \text{ US\$ tCO}_2^{-1}$. A summary of economic and sustainability evaluation results is shown in Table 4.

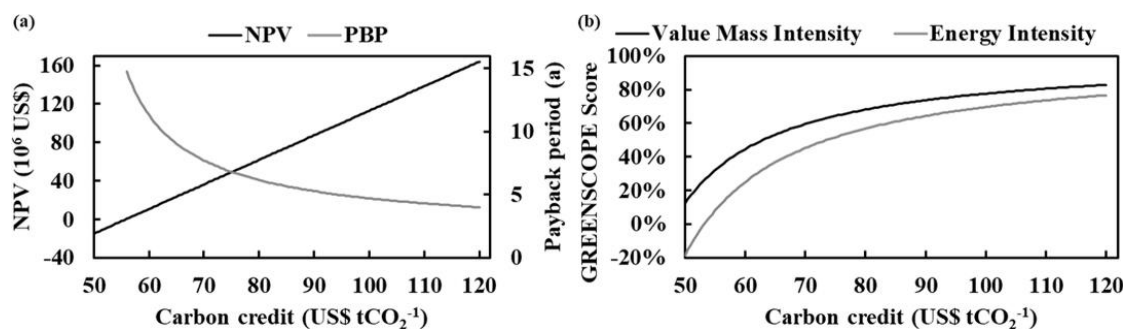


Figure 3: Sensitivity analysis of the effect of carbon credit on (a) NPV, PBP (b) MI_V and R_{EI}

Table 4: Summary of economic and sustainability score results for the base case and 4 year PBP scenario.

	Base Case	Viable Scenario
Carbon Credit (US\$ tCO _{2eq} ⁻¹)	50	120
NPV ₁₅ (10 ⁶ US\$)	-14.86	164.15
PBP (a)	-	4
MI_V	12.23%	82.76%
R_{EI}	-18.86%	76.66%

4. Conclusions

The described ODP process was successfully simulated using Aspen Plus, reaching 99.19% propane conversion and 0.81 kg_{propylene} per kg_{propane} yield while generating 904.56 kW surplus power and capturing 268,033 tCO_{2eq} a^{-1} . A Langmuir-Hinshelwood kinetic model was proposed and validated. Economic and sustainability evaluation showed that, while it was possible to minimize material waste and contribute to carbon capture (268,033 tCO_{2eq} a^{-1}) and utilization (232,362 tCO_{2eq} a^{-1}), current frameworks for carbon credit and taxes are not able to compensate for the high capital cost related to propylene separation and CO₂ sequestration. As such, the environmental benefits are fully demonstrated, but economic viability still depends on more favorable policies for CO₂ emission reduction. Other improvements may arise from advances on catalyst development and kinetic modeling and research on less expensive propylene separation technologies such as extractive distillation or metal-organic frameworks.

Acknowledgements

This study was financed by Programa de Recursos Humanos of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), Brazil, managed by the Funding Authority for Studies and Projects (FINEP).

References

M. A. Atanga, F. Rezaei, A. Jawad, M. Fitch, A. A. Rownaghi: Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide, Appl. Catal. B- Environ. (220), 429–445, 2018.

- A. Burri, M. A. Hasib, Y. H. Mo, B. M. Reddy, S. E. Park, An efficient Cr-TUD-1 catalyst for oxidative dehydrogenation of propane to propylene with CO₂ as soft oxidant, *Catal. Lett.* (148), 576–585, 2018.
- S. S. Hosseini, M. A. Tabar, I. F. Vankelecom, J. F. Denayer: Progress in high performance membrane materials and processes for biogas production, upgrading and conversion, *Sep. Purif. Technol.* (310), 123139, 2023.
- Z.-P. Hu, D. Yang, Z. Wang and Z.-Y. Yuan: State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene, *Chinese J. Catal* (40), 1233–1254, 2019.
- H. Liu, Z. Zhang, H. Li, Q. Huang: Intrinsic kinetics of oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over Cr/MSU-1 catalyst, *J. Nat. Gas Chem.* (20), 311–317, 2011.
- A. Morgan, W. Ampomah, R. Grigg, Z. Dai, J. You, S. Wang: Techno-economic life cycle assessment of CO₂-EOR operations towards net negative emissions at farnsworth field unit, *Fuel* (342), 127897, 2023.
- T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko: Current status and perspectives in oxidative, nonoxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts, *Chem. Soc. Rev.* (50), 473–527, 2021.
- J. Qin, C. Pei, C. Zhao, Z. Lu, G. Sun, J. Gong: Techno-economic analysis of a hybrid process for propylene and ammonia production, *ACS Sustain. Chem. Eng.* (10) 6999–7009, 2022.
- G. J. Ruiz-Mercado, R. L. Smith, M. A. Gonzalez: Sustainability indicators for chemical processes: I. taxonomy, *Ind. Eng. Chem. Res.* (51), 2329–2353, 2012.
- W. D. Seider, D. R. Lewin, S. Widagdo: *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (4th Edition), John Wiley and Sons: 2017.
- M. L. Sun, Z. P. Hu, H. Y. Wang, Y. J. Suo and Z. Y. Yuan: Design strategies of stable catalysts for propane dehydrogenation to propylene, *ACS Catal.* (13), 4719–4741, 2023.
- R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, J. A. Shaeiwitz: *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* (3rd Edition), Prentice Hall: 2009.
- N. Victor, C. Nichols: CCUS deployment under the U.S. 45Q tax credit and adaptation by other North American Governments: MARKAL modeling results, *Comput. Ind. Eng.* (169), 108269, 2022.
- A. Zaabout, S. Cloete, S. T. Johansen, M. V. S. Annaland, F. Gallucci, S. Amini: Experimental demonstration of a novel gas switching combustion reactor for power production with integrated CO₂ capture, *Ind. Eng. Chem. Res.* (52), 14241–14250, 2013.

A Model to Study Mercury Transformation During the Coal Combustion in a Fluidized Bed

Authors: Carla Nayara Michels dos Santos¹; Thiago Fernandes de Aquino²; Nicolas Spogis³; Natan Padoin¹; Cíntia Soares^{1*}

¹ *Laboratory of Materials and Scientific Computing, Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina*

² *Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina*

³ *Faculty of Chemical Engineering, State University of Campinas*

Corresponding Author: *cintia.soares@ufsc.br

Abstract

In this study, a preliminary model was developed to evaluate mercury transformations resulting from interactions with flue gas species and to estimate how it will be emitted. The simulation model was built based on data from a bubbling fluidized bed pilot-scale facility using Aspen Plus software. This model considers the main stages of combustion and principal homogeneous mercury oxidation reactions. The results showed that with an increase in chlorine concentration, there is an increase in mercury oxidation. Elemental mercury conversion to oxidized species was 18%. The HgCl_2 was the species with the highest concentration among oxidized mercury. These results qualitatively agree with practical results available in the literature. However, it is still necessary to include the effects of other flue gas species on mercury oxidation and heterogeneous oxidation mechanisms to obtain a more robust predictive model.

Keywords

fluidized bed, Aspen Plus, macroscopic simulation, mercury emissions

1. Introduction

Mercury is considered one of the most harmful atmospheric pollutants to the environment and human health due to its high toxicity, volatility, bioaccumulation, persistence, and long-range transportability (Cai et al., 2020; Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2019; Zheng et al., 2012). Coal combustion for electricity and heat generation is the main source of anthropogenic mercury emissions (Charvát et al., 2020; Y. Yang et al., 2020).

During combustion, coal mercury is transformed into three species: mercury bound to particles (Hg_p), elemental mercury in vapor phase (Hg^0) and oxidized mercury in vapor phase (Hg^{2+}) (Lyu et al., 2022; Tan et al., 2004). Generally, in the combustion process at temperatures above 600 °C, all mercury present in coal is released as Hg^0 (Pavlish et al., 2003). As the combustion gas temperature decreases, part of the Hg^0 is oxidized in gas-phase reactions mainly involving chlorine species, forming Hg^{2+} (homogeneous oxidation). Additionally, migration of part of the gaseous mercury, Hg^0 and Hg^{2+} , occurs to the fly ashes forming Hg_p (heterogeneous oxidation) (Galbreath & Zygarrlicke, 2000; Li et al., 2020; Lyu et al., 2022).

The mercury species Hg^{2+} and Hg_p are more easily captured by common air pollution control devices than Hg^0 (APCD) (Lopez-Anton et al., 2010; Y. Yang et al., 2020) making it essential to understand these transformation processes to define the appropriate technology for mercury emission removal and control.

For understanding these transformations of mercury in the coal combustion process, a modeling using a process simulator was developed. This simulation model deals with bubbling fluidized bed combustion (BFB) and was built in the Aspen Plus software.

Although Aspen Plus has not yet been used to analyze mercury transformations in the combustion process, it has been used to simulate coal combustion in fluidized bed by different authors (Liu et al., 2011, 2012; Saparov et al., 2021; Sotudeh-Gharebaagh et al., 1998; X. Yang et al., 2011). These authors have shown that Aspen Plus can perform a process simulation with reasonable reliability and adaptability from the perspective of computable simulation.

In this model, only homogeneous reactions with chlorine and oxygen as oxidizing agents of mercury were considered. Additionally, it includes the main stages of combustion: coal decomposition, combustion

of released volatile matter, and char oxidation. The operational parameters of the fluidized bed are based on the pilot plant unit located at the SATC Technological Center. Combustion reaction products were defined by stoichiometric reactions, and a kinetic approach was used to determine the products of homogeneous mercury oxidation.

2. Methodology

2.1. Modelling Approach

To represent the fluidized bed combustion process along with mercury transformations, the following steps were considered in Aspen Plus: coal decomposition, combustion of volatile matter, char combustion, and homogeneous mercury reactions. The simulation diagram is presented in Figure 1.

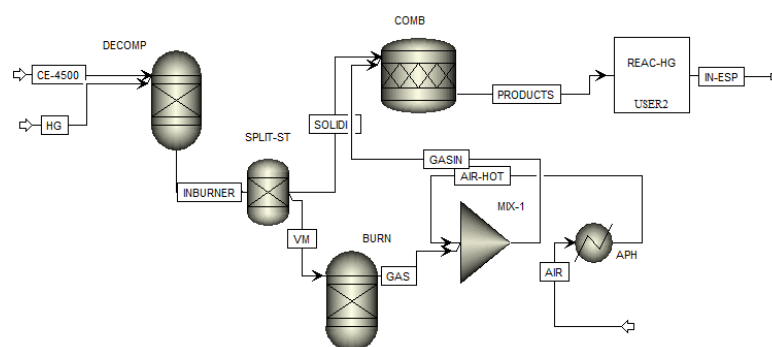


Figure 1: Simulation diagram-based Aspen Plus.

A yield reactor (RYield) was used to simulate the decomposition of coal into its components, including carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur, ash, and moisture in the form of simple substances, specifying the yield distribution according to the final coal analysis. In volatile combustion, a Gibbs reactor (RGIBBS) was applied assuming that these reactions occur spontaneously. A separation column was used before the RGIBBS reactor to separate volatile materials from solids that do not directly participate in volatile reactions. The solids separated at this stage proceed to char combustion, which was represented by a stoichiometric reactor (RSTOIC), to achieve the composition of combustion products identified at the specified reaction temperature (850 °C). At this temperature, it was assumed that all mercury content from coal was in the form of Hg^0 . For combustion, it was assumed that the char consists only of carbon and that it is completely consumed in complete combustion. It was also assumed that all sulfur is converted to SO_2 , and that NO is formed only by the nitrogen present in the coal.

The post-combustion region was modeled by a user-defined block. In this block, kinetic reactions of homogeneous mercury oxidation were added via an external FORTRAN subroutine. In this subroutine, the Hg/Cl and Hg/O sub-mechanisms were considered, comprising 12 elementary reactions based on Yang et al. (2017) (Table 1).

Table 1: Kinetic parameters of the reactions between Hg/Cl and Hg/O.

Reaction	Pre-Exponential Factor $\text{cm}^6/\text{mol}^2\cdot\text{s}$ or $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$	n	E_A cal/mol
$\text{Hg}^0 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{HgCl} + \text{M}$	9.00×10^{15}	0.00	0
$\text{Hg}^0 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}$	1.39×10^{14}	0.00	34,000
$\text{Hg}^0 + \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl} + \text{H}$	4.94×10^{14}	0.00	79,300
$\text{Hg}^0 + \text{HOCl} \rightarrow \text{HgCl} + \text{OH}$	4.27×10^{13}	0.00	19,000
$\text{HgCl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{M}$	1.16×10^{15}	0.50	0

Reaction	Pre-Exponential Factor cm ⁶ /mol ² ·s or cm ³ /mol·s	n	E _A cal/mol
HgCl + Cl ₂ → HgCl ₂ + Cl	1.39 × 10 ¹⁴	0.00	-1,000
HgCl + HCl → HgCl ₂ + H	4.64 × 10 ³	2.50	19,100
HgCl + HOCl → HgCl ₂ + OH	4.27 × 10 ¹³	0.00	1,000
Hg ⁰ + Cl ₂ + M → HgCl ₂ + M	1.04 × 10 ¹⁴	0.00	39,487
Hg ⁰ + O ₂ → HgO	3.40 × 10 ⁹	0.00	0
HgO + HCl → HgCl + OH	2.36 × 10 ¹³	0.00	78,394
HgO + HOCl → HgCl + HO ₂	1.75 × 10 ¹¹	0.00	57,173

2.2. Model Verification

Part of the results were compared with experimental data from coal combustion in a pilot-scale fluidized bed combustor located at the SATC Technological Center. Table 2 shows the characteristics of the fuel and reactor used in the simulation.

Table 2: Characteristics of coal and operational parameters of the plant.

Coal		Operational Parameters	
Proximate Analysis		Bubbling Fluidized Bed	
Total Moisture [% wt]	6.79	Temperature	850 °C
Volatile Matter [% wt, d.b.]	21.08	Pressure	1.05 bar
Fixed Carbon [% wt, d.b.]	52.55	Diameter	540 mm
Ash [% wt, d.b.]	26.17	Height	4.07 m
Ultimate Analysis [% wt, d.b.]		Air volume flow	327.15 m ³ /h
C	54.20	Coal mass flow	16.94 k/h
H	4.20		
O	10.76		
N	1.12		
S	3.54		
Hg [ppm]	0.29		

The emission data for O₂, CO₂, CO, NO, and SO₂ were compared with the simulation results. Information on mercury emissions has not been provided yet. Another unavailable data is the chlorine content in this coal sample. Therefore, mercury emissions were analyzed considering a variation in the mass content of chlorine in coal, ranging from 0.016 to 0.08, which falls within the worldwide average of Cl in coals (Yudovich & Ketris, 2006). Variations in temperature were also included. In the external subroutine, a variation of 100 degrees was added in each iteration until reaching the gas outlet temperature, approximately 150 °C.

3. Results

Table 3 shows the simulation results compared to experimental data. Despite using a simple approach to represent combustion in the fluidized bed, Gibbs reactor, and stoichiometric reactor, they reasonably predicted the results. There was a good agreement regarding the concentrations of O₂, CO₂, CO, and NO. Only concerning the concentration of SO₂, the simulation result was less than half of the experimentally

obtained result, even considering that all sulfur present in the coal was oxidized to SO_2 . In this case, it is necessary to evaluate if there is no other sulfur source that could be contributing to the formation of SO_2 .

Table 3: Comparison between experimental results and simulation.

Species	Experimental Data	Simulation Results
O_2 [%]	14.98 ± 0.34	16.70
CO_2 [%]	6.11 ± 0.33	7.86
CO mg/ m^3	147.25 ± 86.53	191.72
NO mg/ m^3	386.75 ± 10.53	312.30
SO_2 mg/ m^3	$2,637.75 \pm 186.67$	930.28

Regarding the homogeneous oxidation of mercury in the combustion process, the effects of chlorine concentration and temperature were analyzed, as shown in Figure 2. In Figure 2(a), it can be observed that there is a slight, not very significant increase in mercury oxidation, staying around 18%. Meanwhile, in Figure 2(b), a more pronounced effect of temperature can be observed. As the char combustion temperature decreased, the rate of Hg^0 oxidation increased. In Figure 2(b), the chlorine concentration was maintained at 0.048.

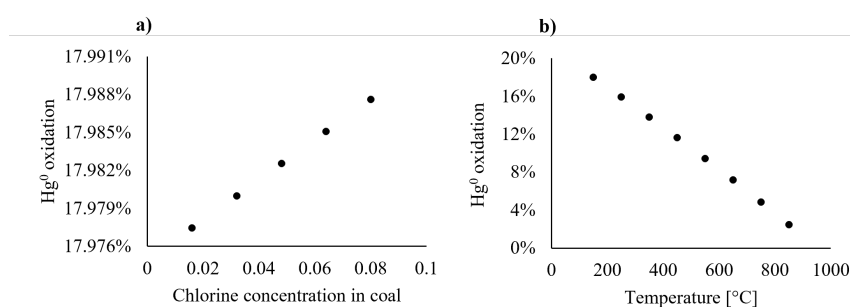


Figure 2: Mercury oxidation as a function of chlorine concentration (a) and temperature (b).

The mercury species formed, due to the analyzed homogeneous sub-mechanisms, were HgO , HgCl , and HgCl_2 . Considering a chlorine content of 0.048, the midpoint, HgCl_2 was the main species of all oxidized mercury, representing about 99% of all oxidized mercury, while the proportion of HgCl and HgO formed was less than 1%, with HgO being in greater quantity than HgCl . These results are consistent with other studies reported in the literature. For example, Pavlish et al. (2003) indicated that at higher temperatures, three forms of mercury occur: HgCl_2 , HgO , and Hg^0 . HgCl_2 being dominant in a chlorine-containing combustion gas at temperature $< 430^\circ\text{C}$.

4. Conclusion

A preliminary model was developed to analyze the homogeneous transformations of mercury in the fluidized bed combustion process. The model yielded comparable results to experimental data regarding combustion gas components: O_2 , CO_2 , CO , and NO .

Concerning the homogeneous transformation of mercury, approximately 18% of the Hg was oxidized. A slight increase in mercury oxidation was observed with an increase in chlorine concentration in the coal, while a more significant influence was observed concerning temperature variation. Lower temperatures resulted in higher mercury oxidation levels. At the combustor outlet, HgCl_2 accounted for the largest proportion of oxidized mercury.

Although it is still necessary to include other factors that may interfere with mercury oxidation, these results are important for the construction of a more robust model. This includes considering heterogeneous oxidation, as part of these compounds formed are likely to be adsorbed by the ashes.

Acknowledgements

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) and Companhia Paranaense de Energia (COPEL).

References

- Cai, X., Cai, B., Zhang, H., Chen, L., Zheng, C., Tong, P., Lin, H., Zhang, Q., Liu, M., Tong, Y., & Wang, X.: Establishment of High-Resolution Atmospheric Mercury Emission Inventories for Chinese Cement Plants Based on the Mass Balance Method. *Environmental Science and Technology*, 54(21), 13399–13408, 2020.
- Charvát, P., Klimeš, L., Pospíšil, J., Klemeš, J. J., & Varbanov, P. S.: An overview of mercury emissions in the energy industry - A step to mercury footprint assessment. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122087, 2020
- Galbreath, K. C., & Zygarlicke, C. J.: Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 65, 289–310, 2020
- Li, X., Teng, Y., Zhang, K., Peng, H., Cheng, F., & Yoshikawa, K.: Mercury Migration Behavior from Flue Gas to Fly Ashes in a Commercial Coal-Fired CFB Power Plant. *Energies*, 13(5), 1040, 2020
- Liu, B., Yang, X., Song, W., & Lin, W.: Process simulation development of coal combustion in a circulating fluidized bed combustor based on Aspen Plus. *Energy and Fuels*, 25(4), 1721–1730, 2011.
- Liu, B., Yang, X., Song, W., & Lin, W.: Process simulation of formation and emission of NO and N₂O during coal decoupling combustion in a circulating fluidized bed combustor using Aspen Plus. *Chemical Engineering Science*, 71, 375–391, 2012.
- Lopez-Anton, M. A., Yuan, Y., Perry, R., & Maroto-Valer, M. M.: Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel*, 89(3), 629–634, 2010.
- Lyu, Q., Wang, C., Liu, X., & Che, D.: Numerical Study on the Homogeneous Reactions of Mercury in a 600 MW Coal-Fired Utility Boiler. *Energies*, 15(2), 446, 2022.
- Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., & Benson, S. A.: Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 82(2–3), 89–165, 2003.
- Saparov, A., Kulmukanova, L., Mostafavi, E., Sarbassov, Y., Inglezakis, V., Anthony, E. J., & Shah, D.: Development and validation of a novel process model for fluidized bed combustion: Application for efficient combustion of low-grade coal. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(7), 1510–1519, 2021.
- Sotudeh-Gharebaagh, R., Legros, R., Chaouki, J., & Paris, J.: Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS. *Fuel*, 77(4), 327–337, 1998.
- Tan, Y., Mortazavi, R., Dureau, B., & Douglas, M. A.: An investigation of mercury distribution and speciation during coal combustion. *Fuel*, 83(16), 2229–2236, 2004.
- Yang, X., Liu, B., Song, W., & Lin, W.: Process Simulation of Emission and Control for NO and N₂O during Coal Combustion in a Circulating Fluidized Bed Combustor Based on Aspen Plus. *Energy and Fuels*, 25(8), 3718–3730, 2011.
- Yang, Y., Liu, J., & Wang, Z.: Reaction mechanisms and chemical kinetics of mercury transformation during coal combustion. In *Progress in Energy and Combustion Science*, (79), p. 100844, 2020.
- Yang, Y., Liu, J., Wang, Z., & Zhang, Z.: Homogeneous and heterogeneous reaction mechanisms and kinetics of mercury oxidation in coal-fired flue gas with bromine addition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3), 4039–4049, 2017.
- Yudovich, Y. E., & Ketris, M. P.: Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 67, 127–144, 2006.
- Zhang, L., Wang, S., Wu, Q., Wang, F., Lin, C. J., Zhang, L., Hui, M., Yang, M., Su, H., & Hao, J.: Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: A critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(4), 2417–2433, 2016.

Zhao, S., Pudasainee, D., Duan, Y., Gupta, R., Liu, M., & Lu, J.: A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 73, 26–64, 2019.

Zheng, Y., Jensen, A. D., Windelin, C., & Jensen, F.: Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(5), 599–629, 2012.

A Deep Learning Approach for Fault Detection

Authors: Matheus Henrique Granzotto¹; Luís Cláudio Oliveira-Lopes^{2*}

¹ *Science and Technology Institute, UFVJM, Diamantina, Brazil*

² *School of Chemical Engineering, Federal University of Uberlândia*

Corresponding Author: *lcol@ufu.br

Abstract

This work introduces a fault detection approach based on deep learning. The deep learning-based proposed algorithms can improve fault detection in existing methodologies, mainly in the extraction of data properties and data pre-processing. Furthermore, the results obtained with the proposed methodology of linguistic neural networks indicate that fault detection methods based on learning can be easily applied to a large class of processes.

Keywords

Fault detection, Deep learning, Artificial intelligence.

1. Introduction

The goal of a fault detection methodology is to detect abnormal process patterns based on a monitoring system. Those patterns can cause process and control degradations or unsafe conditions. In the case of a controlled system, the actuation of the controller can mask abnormal situations in the process, not allowing its early detection from monitored output variables. Therefore, fault diagnosis methodology needs to present an immediate detection response and should be able to diagnosis failures in actuators, sensors, and process components. An early detection and diagnosis is desired such as there exist time for control reconfiguration, process maintenance, and protective actions to mitigate losses.

There are several contributions in the literature in deep learning models (DLM) for fault diagnosis (Iman et al, 2023). However, most deep learning models work well only under the assumption that the training and testing data must have the same distribution and feature space (Lu et al., 2017). In order to address those drawbacks, Liu et al. (2017) proposed a novel deep neural network model with domain adaptation. All these methods were proposed for simple pattern recognition and classification of existing faults.

This work uses a data mining method based on a deep learning model to identify dynamic properties rather than simple pattern recognition and classification of existing faults, as most current deep learning models do. In addition, this work uses SVM for classification (Support Vector Classification - SVC), aiming to implement fault detection and diagnosis and fuzzy logic-based algorithms for fault detection. Finally, the proposed approach was applied to a benchmark process, and the effectiveness of the proposed method was evaluated by comparing the introduced method with existing technologies.

Deep learning is a machine learning technique that teaches computers to *learn*, in a similar way to humans, from examples. Deep learning is a key technology for several new applications, such as self-driving cars; face image, and voice recognition; behavioral pattern recognition; personalized technical support; detection of mineral deposits through satellite images; classification of eye diseases; and cancer diagnosis, among others.

With the main objective of automatically obtaining information and patterns characteristics inherent to groups and subgroups of data, deep learning represents a very promising area for the detection and diagnosis of failures in industrial processes, with the ability to automatically identify characteristics that would be able to separate and classify process inputs and outputs, whether these are related to normal or abnormal operations in the system of interest.

2. Deep Learning Fault Detection

2.1. Deep Learning Support Vector Machine (DL-SVM)

The use of DL-SVM requires several layers of processing, from a superficial to more complex ones. For example, through a support vector machine capable of classifying n features, it becomes possible to a series of n new support vector machines, each of them capable of classifying numerous new features,

creating a cascade of support vector machines of different complexities but simpler than a single vector machine with an excessive amount of information (Figure 1).

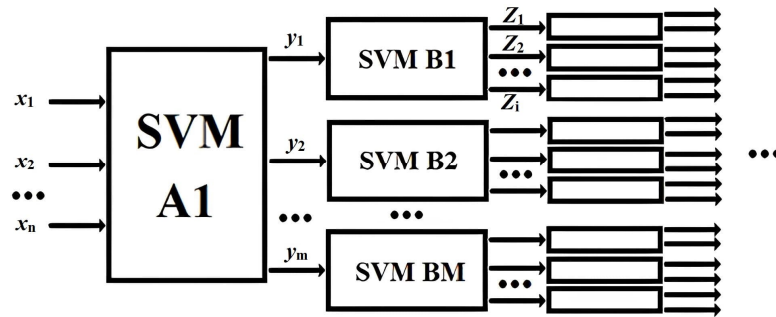


Figure 1: Deep Learning SVM structure.

Another method of using support vector machines with deep learning is the use of different support vector machines for different variables' fault detection system input, classifying or separating essential characteristics related to each variable and later combining these characteristics to classify data according to the behavior of these variables.

Each support vector machine in the deep learning procedure can be configured according to the desired purpose in each separation layer. If the characteristic of being classified is known at each step, the used support vector machines can be a binary classification or classification SVM, **One-Against-One** or **One-Against-All**. If the characteristics are not known, there is the possibility of using the regression SVM, separating the data according to the proximity of the hyperplane obtained in training for each support vector machine. At the training, the data separated in each layer continues respectively to the machine of support vectors of the next layer referring to the first classification, and so on. The algorithm would then be able to decide, through functions, which category or class to which a given sample belongs.

2.2. Deep Learning Fuzzy SVM

In this approach, a fuzzy membership degree is applied to each SVM entry, reformulating the SVM system into a Fuzzy SVM (Fuzzy Support Vector Machines - FSVM) so that different inputs can make different contributions to learning the decision surface. FSVM improves on SVM in reducing the effects of outliers and noise in data. In addition, FSVM is applicable in cases where the data has characteristics too difficult to be modeled. The proposed network is designated as Linguistic Neural Network (LNN). Figure 2 presents the basic structure of the proposed technique.

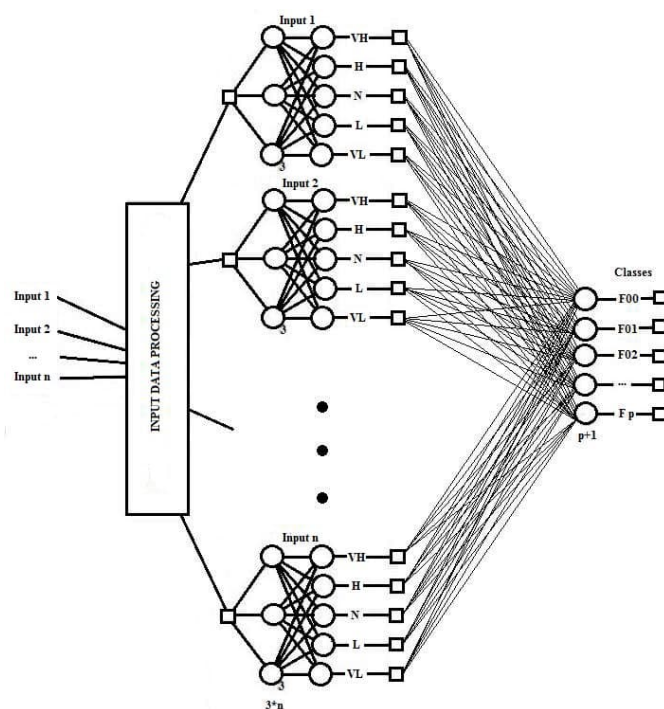


Figure 2: Proposed Neuronal Network with Deep Learning.

The main idea is to use the membership function structure and natural language for multilayered neural networks. The input layer of the methodology is formed by each variable of the system (with n variables), forming neural networks with two layers each, the first layer being formed by required neurons (three neurons are illustrated in Figure 2) and the second layer formed by five neurons. Hence, two-layer neural networks are trained with the values of each variable so that there are five linguistic variables at the exit of the networks (VH, very high; H, high; N, neutral or medium; L, low; and VL, very low). The outputs of these networks are found in the output layer of the system, providing the probability that a given sample will be classified in the different $p + 1$ classes, where one class represents the normal operation, and the remaining p classes represent faulty operations.

3. A case study

Let's examine a CSTR reactor that utilizes van der Vusse kinetics. This specific reaction scheme is frequently utilized as a benchmark problem for nonlinear process control. The model and parameters are available in Klatt and Engel (1998) and references therein. The model exhibits nonlinear behavior depending on the specific operating conditions and is useful for analyzing the proposed strategy's performance. Figure 3 depicts the perfectly mixed reactor with PI (Proportional-Integral) controllers: one to regulate cyclopentanol output concentration (C_B) and another for reactor temperature (T). The simulation sampling time was 0.05 h (3 min). To simulate the real process, random Gaussian noise with a mean 0 and variance 10^{-5} for the concentrations and random Gaussian noise with a mean 0 and variance 10^{-3} for the other measurements are added to the simulated data.

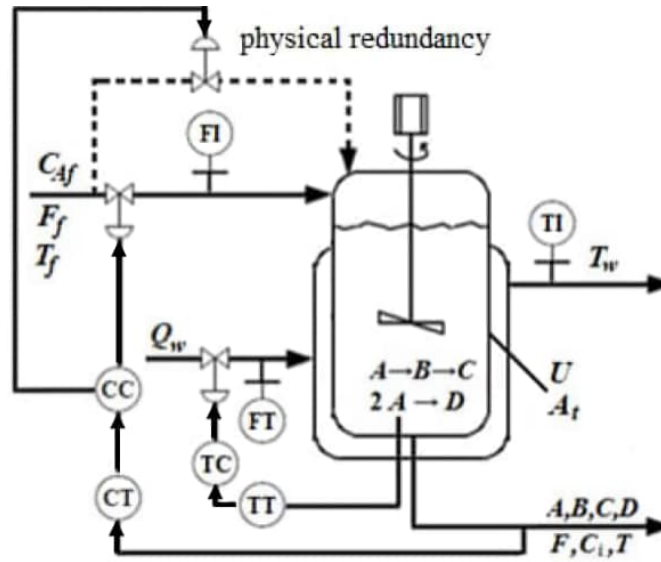


Figure 3: CSTR with cooling and van der Vusse reaction. Adapted from Klatt and Engell (1998) where dashed lines represent physical redundancy.

Equation (1) sets the restrictions used in this work.

$$\begin{aligned} u_1^- = 50 \text{ L/h} & \leq F_f = u_1 \leq 350 \text{ L/h} = u_1^+ \\ u_2^- = -8500 \text{ kJ/h} & \leq Q_w = u_2 \leq 0 \text{ kJ/h} = u_2^+ \end{aligned} \quad (1)$$

The fault scenarios investigated are: a negative step input in the reactant feed A , which goes from 5.1 mol/L to 4.7 mol/L; an abrupt 20% increase in the measured value of the controlled variable C_B ; a damaged temperature sensor, T , starting at 8 h (a value 1% higher than the last correct measurement produced); and a sticking valve in F_f (flow rate 30% lower).

4. Results and Discussions

In all of the results concerning the evaluation of fault detection and diagnosis methodologies, the following indices are utilized.

$$\begin{aligned} \frac{DF_i}{F_i} & \equiv \frac{\text{Number of samples detected as fault } i}{\text{Number of samples with fault } i} \\ \frac{DN}{F_i} & \equiv \frac{\text{Number of samples detected as normal condition}}{\text{Number of samples with fault } i} \\ \frac{DN}{N} & \equiv \frac{\text{Number of samples detected as normal condition}}{\text{Number of samples at normal condition}} \\ \frac{DF_i}{N} & \equiv \frac{\text{Number of samples detected as fault } i}{\text{Number of samples at normal condition}} \\ \frac{DF_i}{F_j} & \equiv \frac{\text{Number of samples detected as fault } i}{\text{Number of samples with fault } j (i \neq j)} \end{aligned} \quad (2)$$

The neuronal network for *Shallow Neuronal Network* (SNN) was defined with the input $x = [C_B \ T \ \dot{F} \ \dot{Q}_w]^T$ and the output vector of probabilities $y = [P_0 \ P_1 \ P_2 \ P_3 \ P_4]^T$. The network structure was defined with variables arranged in layers. The results also for Multiple Hidden Layers (Deep Neural Networks, DNN) are presented in Table 1.

Table 1: Indexes – SNN and DNN

Oper.	SNN	DNN	SNN/DNN	SNN/DNN	SNN	DNN	DNN
	DF/F	DF/N	DN/N	DN/F	DF _i /F _j		
Dist. C_{Af}	0.856	1.000	0.000	1.000	0.144	0.000	0.000
Fault C_B	1.000	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
Fault T	1.000	0.992	0.000	1.000	0.000	0.000	0.083
Valve. F	1.000	0.996	0.000	1.000	0.000	0.000	0.004

Table 2: Indexes for LNN.

Oper	DF/F	DF/N	DN/N	DN/F	DF _i /F _j
Dist. C_{Af}	—	0.000	1.000	—	—
Fault C_B	1.000	0.000	1.000	0.000	—
Fault T	1.000	0.000	1.000	0.000	—
Valve. F	1.000	0.000	1.000	0.000	—

Herein, a neural network employing deep learning with linguistic variables, termed the Linguistic Neural Network (LNN), utilizes parallel techniques and cascading processes to train the failure classification model (Figure 4). Each input goes through a linguistic classification through Fuzzy C-Means and there are 4 Fuzzy outputs $z = [MB \ B \ A \ MA]^T$. The outputs of each linguistic Fuzzy C-Means (four systems) are the inputs of the neuronal network (Table 2).

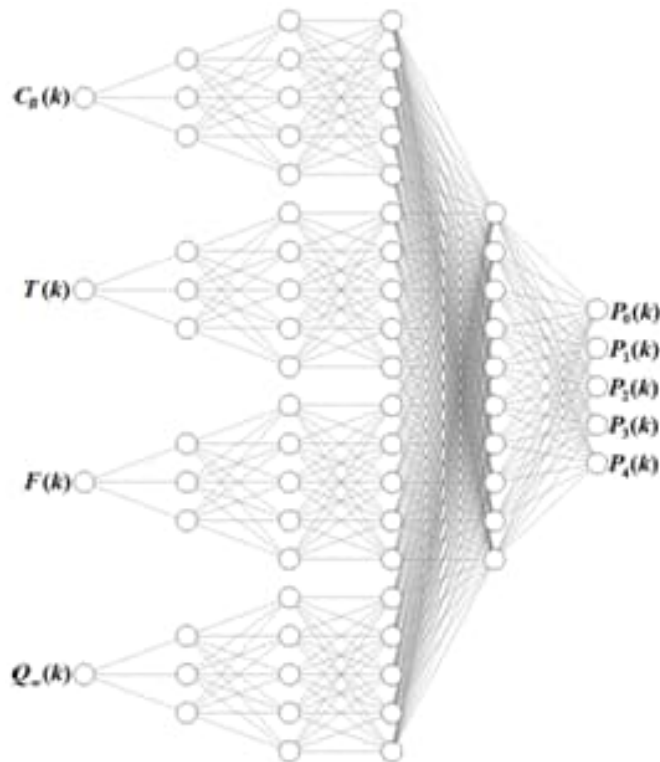


Figure 4: LNN structure.

5. Conclusions

The application of the proposed deep learning fault detection methods to the benchmark process was able to identify and classify the defined faults based on automatically extracted properties, without requiring extensive preparation of training data. Additionally, the proposed deep learning methods significantly reduced the time and effort needed for data preparation, while still yielding results comparable to those obtained through supervised learning methods.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

References

- M. Iman, H. R., Arabnia and K. Rasheed. A Review of Deep Transfer Learning and Recent Advancements, Vol. 11, n. 2, Technologies, 2023.
- K.U. Klatt and S. Engell. Gain-scheduling trajectory control of a continuous stirred tank reactor. Computers & Chemical Engineering, p. 491-502, 1998.
- Z. Liu, Z. Jia, C.M. Vong, S. Bu, J. Han, J. and X. Tang. Capturing High-Discriminative Fault Features for Electronics-Rich Analog System via Deep Learning, in IEEE Transactions on Industrial Informatics, vol. 13, no. 3, pp. 1213-1226, 2017.
- W. Lu, B. Liang, Y. Cheng, D. Meng, J. Yang and T. Zhang. Deep model based domain adaptation for fault diagnosis. IEEE Transactions on Industrial Electronics 64.3, 2296- 2305, 2017.

Otimização dos Parâmetros de Síntese de Carbon Dots Baseada em Aprendizagem de Máquina

Autores: Kelvin Goularte dos Santos; Cíntia Soares; Natan Padoin *

Laboratory of Materials and Scientific Computing, Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina

Autor Correspondente: *natan.padoin@ufsc.br

Resumo

Os *carbon dots* (CDs) têm despertado interesse no meio científico devido a sua versatilidade de aplicações, como em técnicas de bioimagem, sensores, carreadores de fármacos, eletrocatalise, dentre outros. No entanto, apesar dos avanços significativos na otimização da síntese e da aplicação dos *carbon dots*, ainda existem lacunas sobre as condições ideais de síntese, obtendo-se, muitas vezes, *carbon dots* com baixo rendimento quântico e propriedades físicas não maximizadas. Essa realidade é verificada, principalmente, quando os *carbon dots* são produzidos a partir de biomassa via rota hidrotermal, tendo como vantagem em relação à rota sintética o baixo custo e o apelo ambiental. Contudo, a aplicação dos *carbon dots* se torna limitada pelos baixos rendimentos.

Como forma de contornar essa situação, a inteligência artificial tem papel fundamental ao possibilitar uma análise de dados que permite prever as propriedades dos *carbon dots* sintetizados e otimizar suas condições de síntese. Desde a sua descoberta, em 2004, grande parte dos trabalhos na área tem como foco os parâmetros de síntese e suas aplicações. O grande volume de dados gerados permite a implementação de modelos com capacidade preditiva. Tais modelos podem consistir, por exemplo, em algoritmos de *machine learning* (ML), que “aprendem” pela experiência e podem mostrar as relações entre os parâmetros de processo e as propriedades finais dos *carbon dots*. Assim, é possível solucionar a problemática de baixo rendimento quântico dos *carbon dots* por síntese verde ao utilizar uma estratégia de programação orientada por dados, em que a aprendizagem de máquina investigará as relações existentes em cada parâmetro de reação e a sua influência na propriedade final que se deseja maximizar.

Tal abordagem depende de três fatores: dados, representação e modelo. Os dados utilizados, que foram coletados de artigos científicos publicados, servem de base para treinar, validar e testar o modelo gerado. O segundo passo é a representação numérica dos dados de entrada, seja na transformação de parâmetros não numéricos no formato correto (por exemplo, conversão de cor em número) ou na escolha dos parâmetros que devem ser modelados (por exemplo, tempo de reação e precursor), visto que alguns parâmetros de entrada podem não afetar o resultado dos *carbon dots* obtidos. Por fim, é o método de modelagem que vai definir o objetivo do modelo. No caso de regressão é possível maximizar os parâmetros desejados (por exemplo, o rendimento quântico). Além disso, através da definição do tipo de treinamento é possível descobrir padrões (não supervisionado) ou predição de valores (supervisionado). Assim, demonstra-se o peso de cada parâmetro de síntese e sua influência no rendimento quântico dos *carbon dots*, auxiliando na escolha dos parâmetros de síntese conforme as propriedades desejadas. Tal metodologia será apresentada e discutida neste trabalho, suportada por resultados preliminares obtidos pelo grupo de pesquisa.

Palavras-chave

machine learning, *carbon dots*, otimização, química verde.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento desta pesquisa por meio de bolsas em nível de mestrado e iniciação científica.

Simulação de um Evaporador de Suco de Laranja em um Simulador de Processos do tipo Estacionário e Gratuito

Autores: Vinícius Duarte Arrigoni^{*}; Lisandra Ferreira de Lima; Lucas Bonfim Rocha; Admilson Lopes Vieira

Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Autor Correspondente: ^{*}viniciusarrigoni@alunos.utfpr.edu.br

Resumo

O estudo investiga a eficácia do simulador COCO na replicação de um evaporador de suco de laranja, comparando sua viabilidade para processos industriais alimentícios com a de um simulador de processos comercial. Durante a pesquisa, foi necessário modelar o suco de laranja como uma solução de sacarose e água. A sacarose foi representada pelo método UNIFAC, pois não estava disponível na biblioteca de componentes do COCO. Em seguida, o evaporador de suco de laranja foi modelado e simulado, e foram analisados o consumo de vapor de aquecimento e a concentração do produto. A condutividade térmica estimada do suco demonstrou precisão, com erros inferiores a 10%, validando o modelo do suco. A simulação do evaporador também apresentou resultados promissores em comparação com os dados experimentais.

Palavras-chave

Simulação; Evaporador; Coco Simulator

1. Motivação

A simulação de processos e o uso de simuladores desempenham um papel importante na indústria, sendo ferramentas essenciais para a simulação e otimização de operações de produção. Eles permitem, de forma econômica, testar diferentes cenários e avaliar o desempenho e o comportamento de sistemas, sem a necessidade de realizar testes experimentais.

Os simuladores comerciais, em sua maioria, possuem licenças com valores muito elevados, enquanto os simuladores não comerciais fornecem uma alternativa acessível e flexível para esse problema. No entanto, por terem geralmente um menor investimento, eles podem ser menos eficazes do que os simuladores pagos. Por esse motivo, escolheu-se o simulador COCO (Capen Open to Cape Open), que é gratuito e segue o padrão industrial CAPE-OPEN, para analisar a sua adequação em simulações de processos industriais, especialmente em processos alimentícios.

O estudo tem como objetivo avaliar a adequação do simulador COCO para a simulação do processo de evaporação de suco de laranja através da análise dos dados de consumo de vapor de aquecimento e composição final do suco concentrando, partindo de parâmetros experimentais de troca térmica.

2. Metodologia

Neste trabalho, foi realizada a análise de um evaporador de suco de laranja no ambiente COCO. O trabalho teve início com a modelagem do suco de laranja como uma solução de sacarose e água, seguida pela sua validação por meio de correlações empíricas. Posteriormente, procedeu-se com a modelagem, simulação do evaporador e análise em comparação aos dados experimentais e de outro simulador.

2.1. Modelagem e validação do suco de laranja

Para modelar o suco de laranja, considerou-se a simplificação do líquido como uma solução de água e sacarose, devido às suas características termofísicas similares às de sucos de frutas, neste caso, de laranja, conforme descrito por Prost, Gonzáles e Urbicain (2006) e utilizado por Neto, Conceição, Paraíso e Jorge (2011) em sua simulação utilizando o simulador HYSYS.

Como o simulador COCO não possui a sacarose em seu banco de dados, foi necessário modelar e adicionar a molécula hipotética ao banco de dados usando o modelo UNIFAC. Para isso, os subgrupos que constituem a molécula foram adicionados ao gerenciador PCD e, em seguida, os dados de propriedades físico-químicas foram gerados pelo Chemsep.

Para validar a eficácia da modelagem, a propriedade física escolhida foi a condutividade térmica do suco, permitindo a comparação com a modelagem feita no simulador HYSYS por Neto et al., (2011), assim como com a correlação empírica proposta por Boonsriudomsuk et al. (1999) apud Neto et al. (2011). O

procedimento de cálculo de condutividade térmica de mistura utilizado foi DIPPR 91, recomendado para soluções aquosas.

A correlação proposta por Chawankul, Chuaprasert e Luewisutthichat (2001) para a condutividade térmica do suco de laranja em função da temperatura e da porcentagem de sólidos dissolvidos, desenvolvido na faixa de temperatura entre 32 °C e 80 °C, com os sólidos dissolvidos variando de 5% a 40% m/v, é dada pelas Equações (1) e (2).

Para a relação entre a % de sólidos dissolvidos (S) e o °Brix (B) do suco de laranja:

$$S = 1,294B + 3,2167 \quad (1)$$

E para a condutividade térmica (k):

$$k = 0,54689 - 6,886 \times 10^{-6}T^2 + 0,00206T - 0,15732S^2 - 0,2776S \quad (2)$$

- B é o °Brix
- S é a % de sólidos dissolvidos
- T é a temperatura em °C, e
- k é a condutividade térmica em W/m.°C

Optou-se por utilizar 6,5% para toda a simulação para ser coerente com a simulação feita no HYSYS e a concentração do evaporador experimental.

2.2. Modelagem, simulação e análise do evaporador

As especificações do evaporador utilizado para a obtenção dos dados experimentais de Chawankul et al. (2001) estão apresentadas na Tabela (1). Foram utilizados dois evaporadores do tipo ATFE (Agitated Thin Filme Evaporator), um de escala laboratorial e outro de uma planta piloto, ambos com a mesma configuração, porém o segundo possui capacidade para vazões maiores.

Tabela 1: Especificações do evaporador

Material	Altura	Diâmetro	Área de troca térmica
Aço inoxidável	4,5 m	0,108 m	0,251 m ²

O ambiente COCO não possui um evaporador disponível como operação unitária. Para contornar isso, foi utilizada uma adaptação para o COCO do modelo de evaporador desenvolvido por Chuaprasert, Douglas e Nguyen (1999). O modelo consiste na simplificação do evaporador como uma sequência de um trocador de calor, onde ocorre a troca térmica do suco à temperatura ambiente com uma corrente de vapor saturado. Desse trocador de calor saem duas correntes: uma de água líquida saturada e outra de suco aquecido, que é direcionada para um flash, onde ocorre a separação em vapor de água e suco concentrado. O modelo feito no COCO está apresentado na Figura 1.

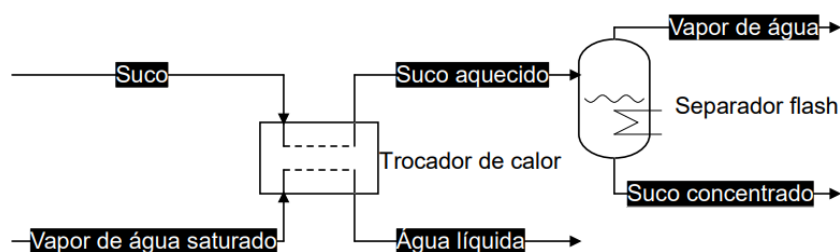


Figura 1: Fluxograma do processo.

As operações no trocador de calor, no separador flash e a corrente de suco aquecido foram assumidas como adiabáticas e sem perdas de carga. O experimento foi realizado sob vácuo parcial para reduzir o ponto de ebulição do suco de laranja, sendo assumida a pressão de 300 mmHg para a operação do trocador de calor e do separador flash.

Para a estimativa do coeficiente global de troca térmica, foi realizado um ajuste dos dados experimentais de vazão do produto do evaporador em cada ensaio experimental realizado por Chawankul et al. (2001). Esse ajuste envolveu a fixação da vazão de produto do flash e a variação da temperatura do suco aquecido.

Para o cálculo do coeficiente de atividade, empregou-se o modelo NRTL com os dados fornecidos por Claude, Vieira e Gorensek (2021). A entalpia da fase vapor foi calculada pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, enquanto para a fase líquida, foi considerado o modelo ideal mais o excesso.

No experimento realizado por Chawankul et al (2001), foram conduzidos ensaios de 1 a 8 variando a vazão de alimentação de 13 a 21 kg/h em um evaporador de escala laboratorial. Além disso, foram realizados ensaios de 9 a 13 variando a vazão de 60 a 117 kg/h em uma planta piloto. Para cada vazão, foram medidos os valores de consumo de vapor e a concentração final do suco, que inicialmente era de 3 a 10 °Brix.

A simulação foi realizada em 13 ensaios, nos quais, do 1° ao 8°, a vazão de alimentação foi variada de 13 a 21 kg/h, e do 9° ao 13° ensaio, foi variada de 60 a 117 kg/h. O vapor de aquecimento estava na condição saturada a 111 °C e 1,5 bar. Em seguida, a simulação foi analisada, comparando os dados experimentais e os dados obtidos para o HYSYS em relação ao consumo de vapor de aquecimento e à concentração do produto final.

3. Resultados

3.1. Avaliação da condutividade térmica

Para validar a adequação do modelo do suco para a simulação, foram apresentadas as correlações para a condutividade térmica do suco de laranja, assim como os valores obtidos pelo HYSYS, para comparação com a condutividade obtida pela simulação no COCO.

Na Figura 2, é apresentado o comportamento da condutividade térmica com a variação da temperatura a 6,5 °Brix. Na Figura 3, é mostrado o valor obtido pelo COCO em comparação com o valor obtido pela correlação experimental, sendo que as linhas tracejadas representam o erro de 10% em relação à correlação.

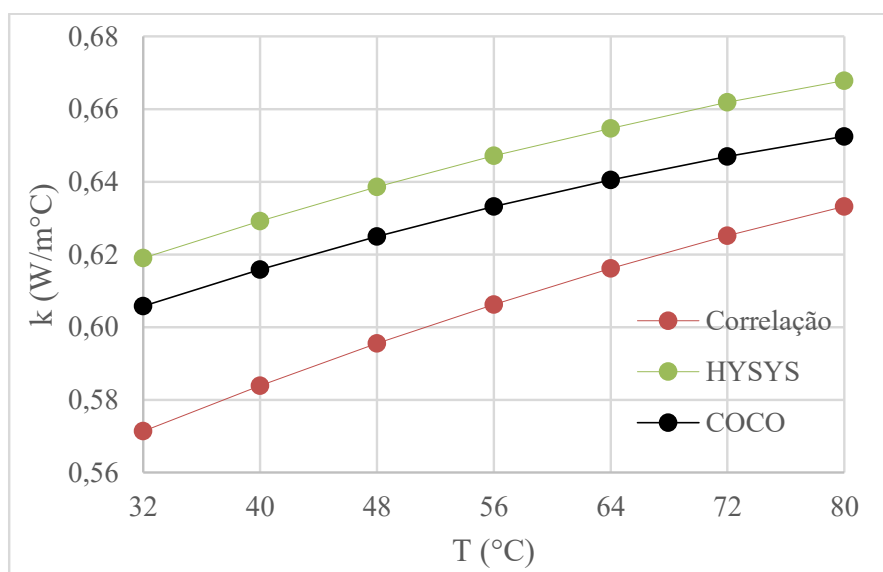


Figura 2: Comportamento da condutividade térmica com a variação da temperatura.

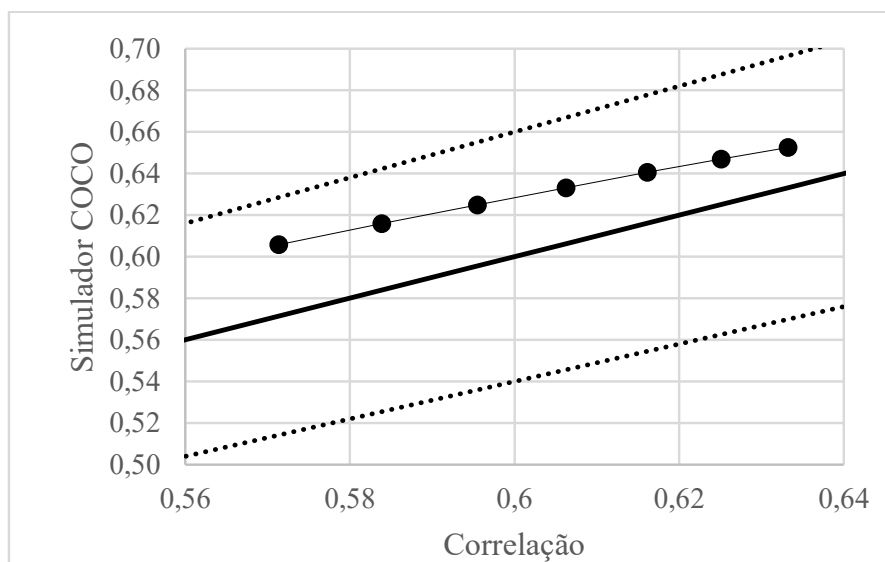


Figura 3: Comparativo da condutividade térmica obtida por correlação e através do COCO.

Os valores obtidos para a condutividade foram próximos aos valores da correlação, sendo melhores que os obtidos pelo HYSYS, isso se deve provavelmente à escolha do método de cálculo para a condutividade térmica de mistura. Para a faixa de temperatura simulada, o modelo aparenta estar adequado para representar o suco de laranja nessa simulação.

3.2. Análise do evaporador

A Figura 4 e a Figura 5 apresentam o comparativo entre os dados preditos e experimentais para, respectivamente, o consumo de vapor de aquecimento e a concentração do produto final em relação a cada ensaio. Em uma primeira análise, o gráfico obtido pelo COCO parece estar, de forma geral, coerente com os resultados experimentais, em ambas as figuras.

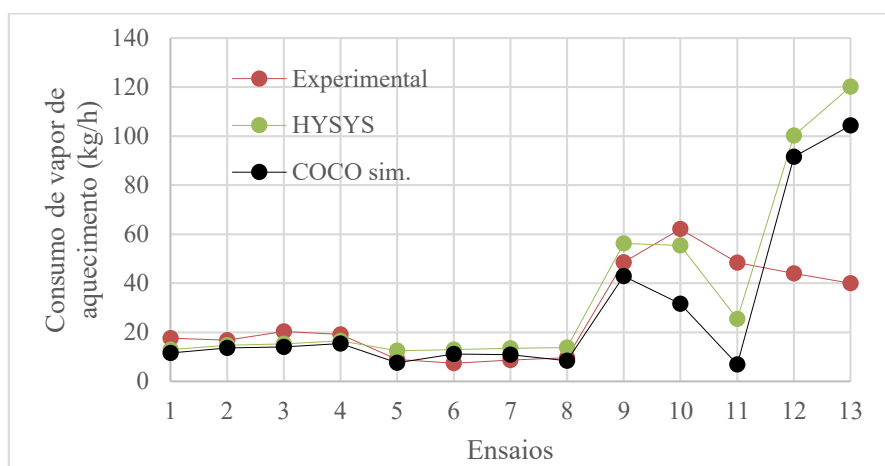


Figura 4: Consumo de vapor de aquecimento no trocador de calor

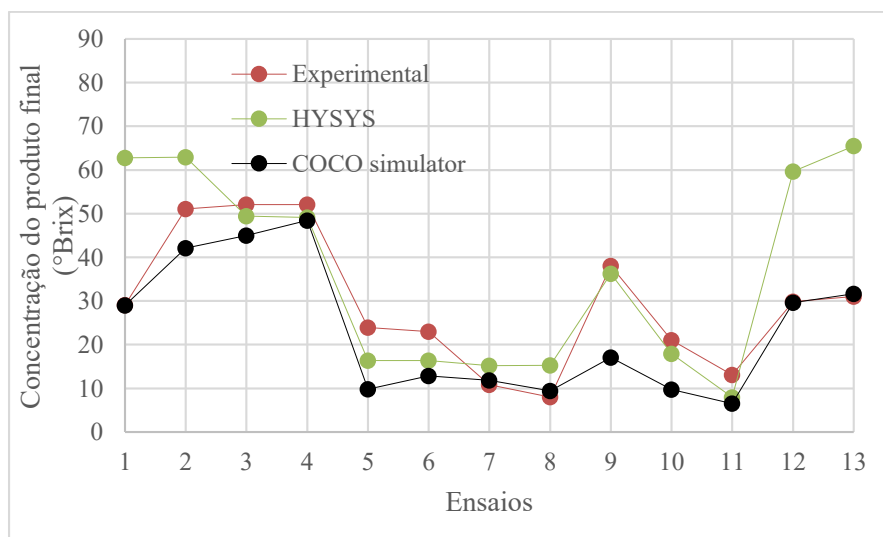


Figura 5: Concentração do produto final em função da vazão de alimentação

Uma análise mais detalhada revela que, na Figura 4, os valores de consumo de vapor são semelhantes aos experimentais até o ensaio 9. No entanto, nos ensaios 10 a 13, houve uma discrepância em relação aos dados experimentais, semelhante à observada na simulação do HYSYS. Chawankul et al. (2001) mencionaram que os resultados experimentais foram medidos de forma independente e poderiam conter algum erro, porém não especificaram o erro estatístico das medições. Isso afetaria o ajuste do coeficiente global de troca térmica, o que pode explicar as discrepâncias nos resultados dos ensaios finais.

Na Figura 5, os ensaios realizados no COCO conseguiram prever o comportamento do evaporador com poucas divergências em relação aos dados experimentais, sendo os ensaios 5 e 9 os que apresentaram piores resultados. Em comparação com o HYSYS, o desempenho do COCO foi semelhante.

4. Conclusão

O suco de laranja modelado no COCO apresentou resultados satisfatórios, com um erro inferior a 10% para a condutividade térmica, sendo menor do que o erro obtido pelo simulador HYSYS.

De modo geral, as simulações para o consumo de vapor de aquecimento e a concentração final do produto também foram consistentes com os dados experimentais, com poucas divergências. Os desvios observados podem ser atribuídos aos dados experimentais pouco precisos para o ajuste do coeficiente global de troca térmica, bem como à simplificação do suco de laranja que, na realidade, contém uma variedade maior de compostos em sua solução.

Apesar das limitações, o simulador COCO mostrou-se eficaz para simulações na indústria alimentícia e pode ser considerado uma alternativa viável para futuras modelagens.

Agradecimentos

Aos grupos de pesquisa Processos Industriais em Engenharia Química e SIPROS (Sistemas Inteligentes na Engenharia de Processos Sustentáveis) e à UTFPR campus Londrina.

Referências

- Chawankul, N., Chuaprasert, S., Douglas, P., & Luewisutthichat, W. (2001). Simulation of an agitated thin film evaporator for concentrating orange juice using ASPENPLUSTM. *Journal of Food Engineering*, 47(4), 247–253. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00122-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00122-9)
- Candido Neto, J. M., Conceição, W. A. S., Paraíso, P. R., & Jorge, L. M. M. (2011). Análise do comportamento de um evaporador de suco de laranja em um simulador Industrial de processos. *Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos*, 2(1), 49-54.
- Prost, J. S., González, M. T., & Urbicain, M. J. (2006). Determination and correlation of heat transfer

coefficients in a falling film evaporator. *Journal of Food Engineering*, 73(4), 320–326. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.01.032

Chuaprasert, S., Douglas, P., & Nguyen, M. (1999). Data reconciliation of an agitated thin film evaporator using aspenplus. *Journal of Food Engineering*, 39(3), 261–267. doi:10.1016/S0260-8774(98)00149-6

Caudle, B., Vieira, M. C., Gorensek, M. B., & Chen, C.-C. (2021). Modeling phase equilibrium of common sugars glucose, fructose, and sucrose in mixed solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(11), 4193–4205. doi:10.1021/acs.jced.1c00377

Boonsriudomsuk, S. (1998). Thermophysical properties of orange juice. Doctoral dissertation, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand.

Simulação de uma célula a combustível de oxido sólido usando ASPEN PLUS

Autores: Pedro Chatack Dias¹; Alexander Polasek²; José Geraldo de Melo Furtado²; Francisco da Costa Lopes²; Roberto Bentes de Carvalho¹; Brunno Ferreira dos Santos^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

² Departamento de Transição Energética e Sustentabilidade, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL), Rio de Janeiro, Brasil

Autor Correspondente: *bsantos@puc-rio.br

Resumo

As células a combustível representam uma inovação tecnológica na geração de energia, convertendo diretamente a energia química de combustíveis em eletricidade de forma eficiente e limpa, sem emissão de poluentes. Este estudo visou simular uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *solid oxide fuel cell*) alimentada por hidrogênio puro usando os softwares *Aspen Plus* e Excel. Na simulação, o hidrogênio e o ar passam por um compressor e um trocador de calor a fim de aumentar suas pressões e temperaturas. Avaliou-se diferentes taxas de fluxo de combustível e temperaturas de funcionamento. Os resultados mostraram que as melhores curvas de polarização e densidade de potência foram obtidas a 1000 °C e uma taxa de fluxo de 51 ml/min. Já as maiores eficiências térmicas e elétricas foram alcançadas a 41 ml/min (650 °C) e 36 ml/min (1000 °C).

Palavras-chave

Células a combustível, SOFC, Simulação

1. Introdução

As células a combustível (CaC) são tecnologias que podem converter energia química em energia elétrica usando combustíveis de baixa emissão de carbono, como o hidrogênio verde. Elas consistem de dois eletrodos em contato com um eletrólito: o cátodo, que é um eletrodo positivo, e o ânodo, o eletrodo negativo. O catodo recebe o gás oxidante, que é muitas vezes oxigênio ou ar, enquanto o anodo recebe combustível e gera gases de escape ou subprodutos. Um íon portador difunde ionicamente no eletrólito (Silva *et al.* 2018).

Existem diferentes tipos de CaC, elas podem ser distinguidos pelos materiais utilizados para os eletrodos e eletrólitos. Entre elas estão as SOFCs, que são caracterizadas por altas temperaturas de trabalho. Isso permitem-lhes reformar diretamente combustíveis baseados em hidrocarbonetos, como gás natural e metanol, e aumentar a sua resistência a impurezas de combustível, como CO. Além disso, o calor residual pode ser usado no processo de cogeração para aumentar a eficiência geral. A SOFC consiste em um eletrólito cerâmico, onde tipicamente é ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 (zircônia estabilizada com ítria, ou YSZ). O catodo é geralmente $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ (normalmente $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ —LSM), enquanto o material de anodo mais comum é o *cermet* ou NiO-YSZ (YSZ em uma matriz de óxido de níquel), e os íons móveis são O^{2-} (Corigliano *et al.* 2022).

Impulsionada pela transformação digital, a simulação de processos é essencial na era da Indústria 4.0. Nestas circunstâncias, a capacidade de simular digitalmente processos industriais transforma-se em um instrumento tático para a tomada de decisões e otimização. Pode ser usada para avaliar a eficácia e as consequências das novas tecnologias. Especialmente para sistemas complicados, é uma ferramenta útil para avaliação e dimensionamento de processos. Ao longo dos anos, diversas simulações foram conduzidas a fim de projetar, desenvolver, testar e avaliar as SOFCs, como por exemplo Lakshmi *et al.* (2013) e Gebregergis *et al.* (2008), que utilizaram o *software* MATLAB e PSpice, respectivamente (Costa *et al.* 2018).

O objetivo deste estudo é simular e avaliar o processo de uma célula única da SOFC alimentada por hidrogênio puro usando ASPEN PLUS juntamente com o EXCEL. A simulação da CaC foi realizada com taxas de fluxo de combustível variando de 31 ml/min a 51 ml/min, em diferentes temperaturas de funcionamento, 650 °C a 1000 °C. As métricas analisadas foram curvas de polarização, densidade de energia e eficiência.

2. Metodologia

Este estudo simulou uma SOFC em ASPEN PLUS 14.0, onde o combustível alimentado era hidrogênio puro, que pode ser obtido a partir de eletrólise de água (hidrogênio verde) ou outros processos de baixa emissão, e o agente de oxidação era ar, como mostrado na Figura 1 a seguir.

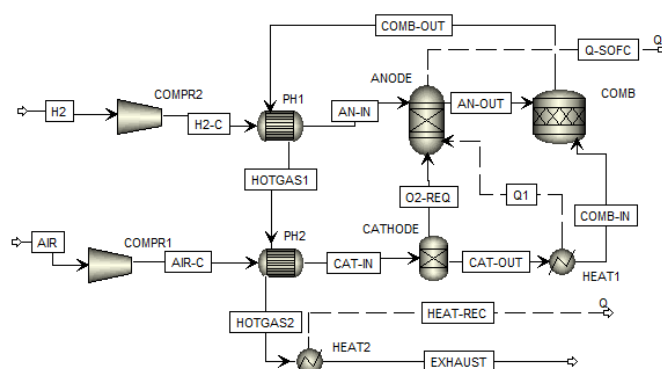
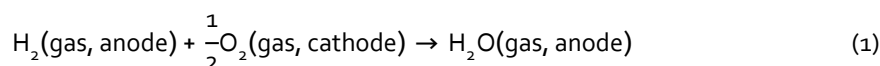


Figura 1: Processo de produção de energia da SOFC.

A estrutura da SOFC foi baseada em Bendaikha-Touafek *et al.* (2007), onde o ar e o hidrogênio passam primeiro através de um compressor (COMPR) para aumentar a pressão. Em seguida, a temperatura de ambos é elevada passando, cada um, através de um trocador de calor (PH), onde, para fazer a integração energética, o calor é trocado com o gás que sai do combustor (COMB). Depois disso, ambos entram na SOFC (anodo e cátodo) e depois no combustor (COMB) onde o hidrogênio que sai da SOFC é queimado para produzir H_2O . Neste modelo, o eletrólito não é mostrado explicitamente por razões de simplicidade, mas os seus efeitos estão incluídos nos parâmetros de perda. No final, há um aquecedor que recupera energia na forma de calor.

A reação global que ocorre em uma CaC alimentada com hidrogênio é dada pela equação 1.



$$\eta_{at} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{j^{fc}}{2j_o} + \sqrt{\left(\frac{j^{fc}}{2j_o} \right)^2 + 1} \right) \quad (4)$$

Onde α é o coeficiente de transferência de carga, um parâmetro que varia de 0 a 1, e denota a fração de energia elétrica aplicada que modifica o evento eletroquímico. Ele é geralmente considerado como constante e igual a 0,5. A equação (4) é válida se o α do catodo for igual ao α do anodo. Os j^{fc} e j_o representam respectivamente a densidade de corrente e de troca, onde a equação 5 abaixo pode ser usada para calcular a densidade de corrente de troca (Lakshmi *et al.* 2013, Gebregergis *et al.* 2008).

$$j_o = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (5)$$

Onde $E_{act} = 120$ kJ/mol é a energia de ativação eletroquímica e $A = 101,2$ kA/cm².

A resistência dos materiais ao fluxo de carga elétrica é a fonte do superpotenciais ôhmico. Ele terá uma magnitude que é proporcional à densidade de corrente elétrica (j^{fc}) e à resistência de área específica do material (r), como mostra a equação 6 a seguir (Lakshmi *et al.* 2013, Gebregergis *et al.* 2008).

$$\eta_{ohm} = r j^{fc} = \gamma e^{\beta \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right)} j^{fc} \quad (6)$$

Onde $\gamma = 0,2$ Ω.cm², $\beta = -2870$ K, e $T_o = 973$ K são os coeficientes constantes da célula de combustível.

As concentrações da espécie que participam nos processos de difusão e solubilização que ocorrem dentro da CaC, bem como os fenômenos de difusão de substâncias gasosas em eletrodos porosos, são as principais causas de perdas de concentração. No entanto, para espessuras e microestruturas de cátodo e anodo comparáveis, a polarização da concentração do anodo é geralmente muito menor do que a da polarização de concentração catódica. Assim, as perdas de concentração podem ser calculadas usando a equação 7 a seguir (Lakshmi *et al.* 2013, Gebregergis *et al.* 2008).

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j^{fc}}{j_L} \right) \quad (7)$$

Onde j_L é a densidade de corrente limitante da célula a combustível.

As eficiências elétricas e térmicas foram a base para a avaliação do desempenho. As equações 8 e 9 abaixo ilustram como elas foram calculados, baseando-se na relação da potência química do combustível de entrada para a sua potência elétrica ou térmica (Corigliano *et al.* 2022).

$$\eta_{et} = \frac{n_c V_c^{fc} j^{fc}}{\sum_f n_c N_{in,f} LHV_f} \quad (8)$$

$$\eta_{th} = \frac{-\frac{n_c j^{fc}}{2F} [\Delta \tilde{h}_{r,f} + (2F V_c^{fc})]}{\sum_f n_c N_{in,f} LHV_f} \quad (9)$$

Onde n_c é o número de células, N representa a taxa de fluxo, e $\Delta \tilde{h}_r$ e LHV são a entalpia da reação do combustível alimentado e o valor de aquecimento mais baixo do combustível, onde seu valor para o hidrogênio é de -241,82 kJ/mol (Singhal *et al.* 2003) e 10,795 J/ml (Cormos *et al.* 2011), respectivamente.

Para avaliar as CaC, foram feitas as curvas de polarização, da densidade de potência e da eficiência. Nas curvas de polarização, o potencial real (V) foi determinado subtraindo as perdas do potencial teórico. A da densidade de potência representa a multiplicação, ponto a ponto, entre as densidades de corrente

pela tensão real da curva de polarização, enquanto a da eficiência representa eficiências térmicas e elétricas.

3. Resultados e discussão

A simulação de um SOFC foi feita em diferentes temperaturas, 650 °C, 850 °C e 1000 °C, e taxas de fluxo de entrada, 31, 41, 36 e 51 ml/min. Onde os valores de j_L para cada uma das taxas de fluxo de entrada foi 3, 3,65, 4,2 e 4,7 A. Estes valores foram tomados de Gebregergis *et al.* (2008). Isto levou à construção das curvas de polarização, densidade de potência e eficiência elétrica e térmica, mostrados nas Figuras 2 a 7 a seguir.

As Figuras 2a, 2b e 3a mostram curvas de polarização indicando que a temperatura diminui a perda de tensão e o fluxo aumenta a corrente, isso aconteceu pelo fato de as variáveis afetarem os valores dos sobrepotenciais que modificam os valores das tensões reais. Resultados semelhantes foram observados na literatura, tais como em Lakshmi *et al.* (2013) e Gebregergis *et al.* (2008). Esse último utilizou resultados experimentais, o que valida que ASPEN PLUS e Excel funcionaram bem juntos para simular SOFCs. Além disso, foram feitas comparações com essa referência através de cálculos de erros que tiveram valores bem pequenos, corroborando que os *softwares* utilizados funcionaram bem na simulação.

As Figuras 3b, 4a e 4b mostram curvas de densidade de potência, revelando que os valores de maior densidade são diretamente ligados aos valores mais altos de fluxo e temperatura. Isso já era esperado, já que assim como nas curvas de polarização, os valores dessas variáveis afetam os valores dos sobrepotenciais, o que modifica os valores das densidades de potência.

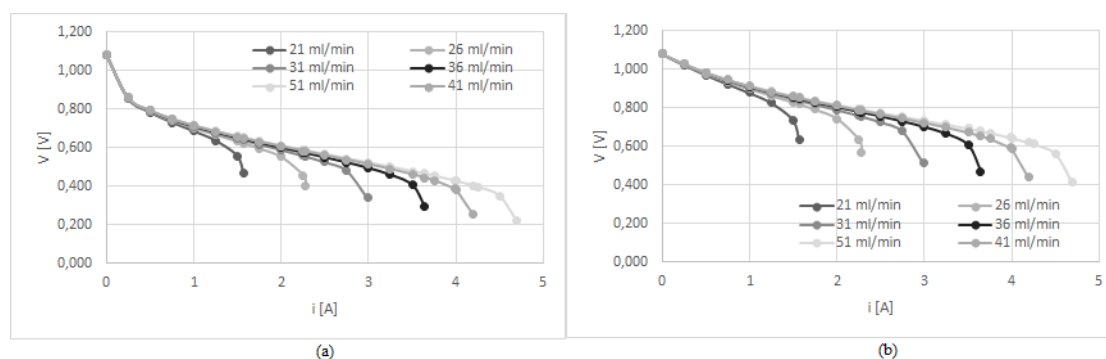


Figura 2: Curva de polarização a (a) 650 °C e (b) 850 °C.

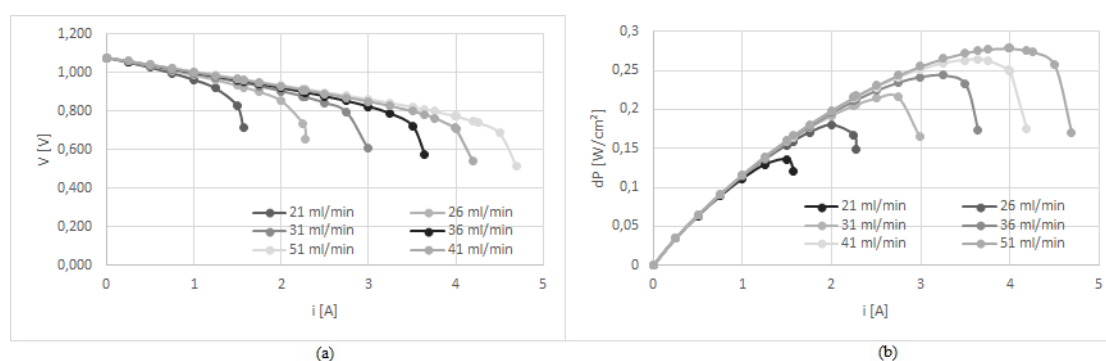


Figura 3: Curva de (a) polarização a 1000 °C e (b) de densidade de potência a 650 °C.

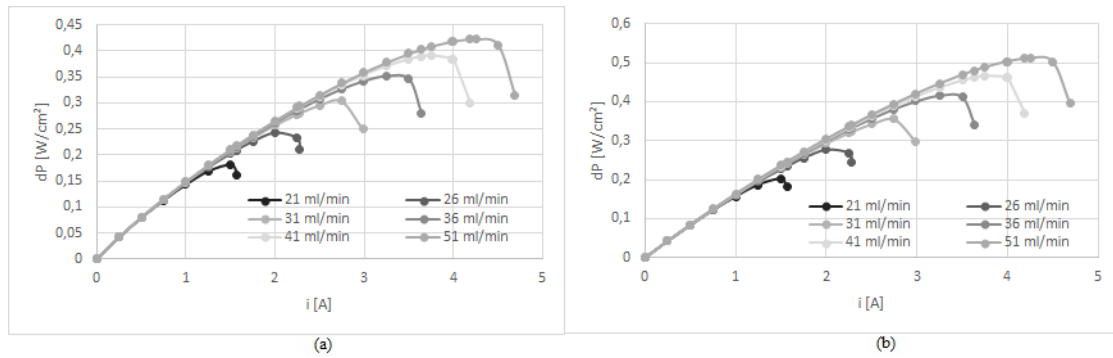


Figura 4: Curva de densidade de potência a (a) 850 °C e (b) 1000 °C.

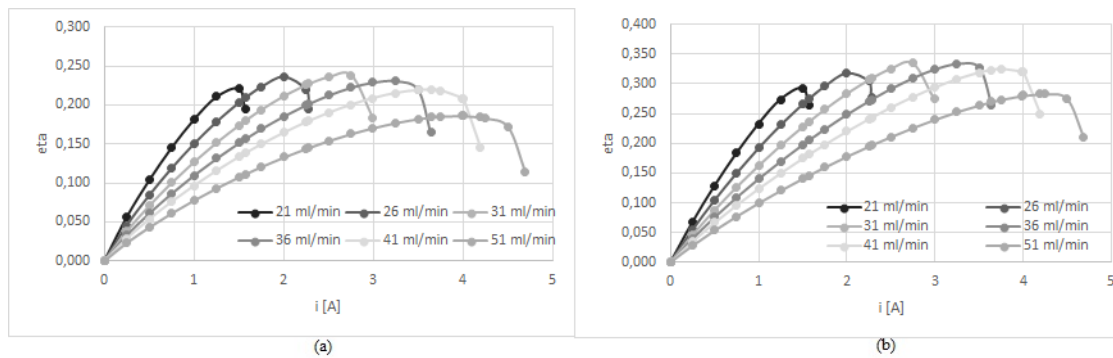


Figura 5: Curva de eficiência elétrica a (a) 650 °C e (b) 850 °C.

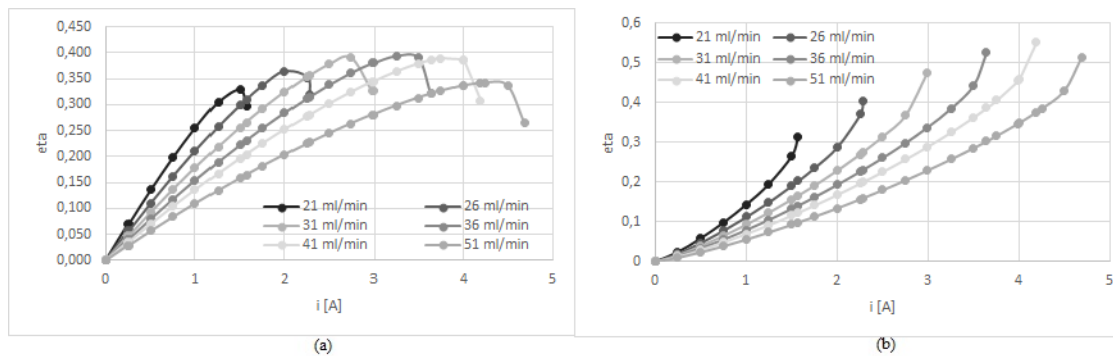


Figura 6: Curva de eficiência (a) elétrica a 1000 °C e (b) térmica a 650 °C.

As Figuras 5a, 5b e 6a mostram curvas de eficiência elétrica, indicando valores de eficiências mais elevados com valores intermediários de fluxo e aumento da temperatura. Isso acontece já que essas variáveis afetam o valor potencial teórico, e a eficiência elétrica é diretamente proporcional a ele. Assim, com 1000 °C e 36 ml/min de fluxo, a eficiência pode chegar a mais de 39%.

As Figuras 6a, 7a e 7b mostram curvas de eficiência térmica, revelando valores mais elevados de eficiência em temperaturas mais baixas e valores intermediários de fluxo. Esse comportamento dela difere do da eficiência elétrica, isso acontece já que ela é inversamente proporcional ao potencial real e a elétrica é diretamente proporcional a esse. A eficiência térmica pode atingir mais de 55% a 650 °C e 41 ml/min.

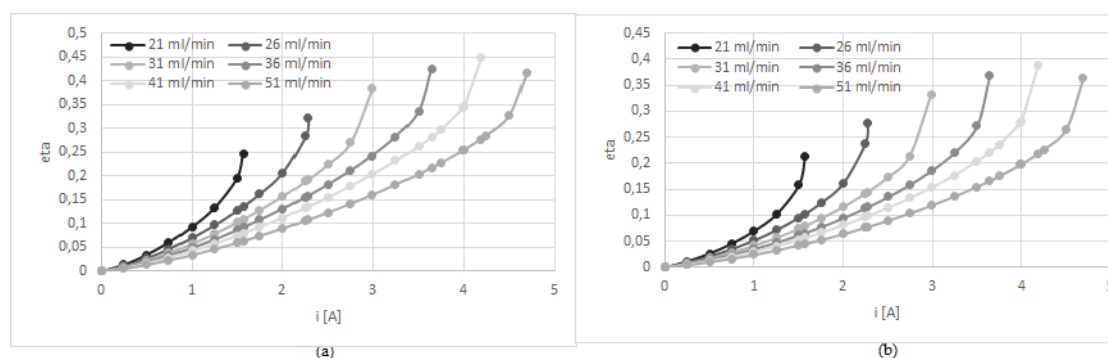


Figura 7: Curva de eficiência térmica a (a) 850 °C e (b) 1000 °C.

4. Conclusão

Após as análises feitas, os melhores resultados das curvas de polarização e densidade de potência foram encontrados a 1000 °C e 51 ml/min. Já para as eficiências térmica e elétrica, os melhores resultados foram a 650 °C e 41 ml/min e a 1000 °C e 36 ml/min, respectivamente. Com isso, o estudo de técnicas de controle avançadas usando simulação dinâmica seria o próximo passo na abordagem digital de modelagem de SOFC.

Agradecimentos

Obrigado ao CNPq/MCT, CAPES, FAPERJ (E-26/200.282/2023- 283570), FINEP pelo apoio financeiro ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio. E ao CEPEL pelos apoios financeiro e na confecção desse artigo.

Referências

- Bendaikha-Touafek, W., Touafek, K., & Serir, L. (2007). Operation of a total energy system based on SOFC fuel cell.
- Corigliano, O., Pagnotta, L., & Fragiaco, P. (2022). On the technology of solid oxide fuel cell (SOFC) energy systems for stationary power generation: A review. *Sustainability*, 14(22), 15276.
- Cormos, C. C. (2011). Hydrogen production from fossil fuels with carbon capture and storage based on chemical looping systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5960-5971.
- Costa, N. E. G. (2018). Simulação e análise de uma unidade de geração de hidrogênio em refinarias de petróleo.
- Gebregregis, A., Pillay, P., Bhattacharyya, D., & Rengaswamy, R. (2008). Solid oxide fuel cell modeling. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56(1), 139-148.
- Lakshmi, T. V. V. S., Geethanjali, P., & Krishna, P. S. (2013, June). Mathematical modelling of solid oxide fuel cell using Matlab/Simulink. In 2013 Annual International Conference on Emerging Research Areas and 2013 International Conference on Microelectronics, Communications and Renewable Energy (pp. 1-5). IEEE.
- Silva, R., Curi, M., Furtado, J., Secchi, A., & Ferraz, H. Síntese e caracterização de estruturas anódicas com condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica, para uso em células a combustível de óxido sólido.
- Singhal, S. C., & Kendall, K. (Eds.). (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Elsevier.

Modelagem e Otimização de Processos numa Tinturaria Têxtil

Autores: Andreia Bortoluzzi da Silva*; Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani; Rodrigo Antoniassi Cardim;

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

Autor Correspondente: *absilvaz@uem.br

Resumo

Dentre os diversos processos envolvidos na indústria têxtil, a etapa de tingimento se destaca pelo seu considerável consumo de água e energia. Essa fase do processo tem como objetivo principal aprimorar o substrato têxtil, conferindo-lhe coloração e outras características desejáveis, como maciez e caimento. Nesse contexto, como forma de minimizar o consumo de água e energia, foi desenvolvido um modelo de otimização baseado na pesquisa de Emidio, Carvalho e Ravagnani (2021).

O modelo possui a formulação de Programação Linear Inteira Mista (MILP) para problemas de dimensionamento, sequenciamento de lotes e seleção de processos. Os dados referentes aos processos de tingimento, abertura e acabamento da malha de composições distintas, como algodão, poliéster e poliamida, bem como diferentes máquinas com capacidades variadas em cada etapa foram considerados no desenvolvimento do modelo. Durante o processo de tingimento, ocorre uma variação no tempo de processo para cada tipo de cor, resultando em diferentes consumos de água e energia. Na formulação do modelo, foi considerada uma média de tempo e consumo desses recursos. A implementação do modelo foi conduzida no ambiente GAMS (General Algebraic Modeling System).

Com base no modelo matemático desenvolvido espera-se que os resultados sejam condizentes com as pesquisas de Zhou *et al.* (2017) e Duhbaci, Ozel e Bulkan (2021) na economia de recursos hídricos e consequentemente demonstrará sua eficácia em minimizar os custos por meio da otimização da programação da produção.

Percebe-se que a pesquisa apresenta limitações nos demais custos industriais que não foram totalmente considerados, como custo de mão de obra e outras composições têxteis que apresentam consumo de recursos diferentes. Assim, como sugestão, pode-se inserir estas variáveis como perspectivas futuras.

Palavras-chave

MILP, dimensionamento de lotes, indústria de tingimento têxtil.

Referências

J. A. Emidio, E. P. Carvalho e M. A. S. S. Ravagnani: Aplicação da programação linear inteira mista para minimização de custos em lavanderia têxtil: dimensionamento e sequenciamento de lotes in Engenharia: criação, construção e manutenção (F. C. Barbosa), v.3, Conhecimento Livre: 2021.

L. Zhou, K. Xu, X. Cheng, Y. Xu e Q. Jia: Study on optimizing production scheduling for water-saving in textile dyeing industry, J. Clean. Prod. (141), 721-727, 2017.

T. B. Duhbaci, S. Ozel e S. Bulkan: Water and energy minimization in industrial processes through mathematical programming: A literature review, J. Clean. Prod. (284), 124752, 2021.

Sensor Network Design: A Brief Integrative Review

Authors: Murilo Silva Colombo¹; Felipe Postali^{1,2}; Thiago Tonon³; Camila de Brito Miranda Faia⁴; Cid Marcos Gonçalves Andrade⁴; Oswaldo Curty da Motta Lima^{4*}

¹ *Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá*

² *Ivaiporã campus, Federal Institute of Paraná*

³ *Paranavaí campus, Federal Institute of Paraná*

⁴ *Chemical Engineering Department, State University of Maringá*

Corresponding Author: *ocmlima@uem.br

Abstract

This work is a preview of an integrative literature review on the Sensor Network Design (SND) optimization problems for the chemical industry. Only the most relevant and recent work, under subjective screening, from the past 15 years was considered. In this analysis, the objective is to point to some of the open problems in the area and suggest new directions of research.

Keywords

Sensor Network Design; Process Instrumentation; Process Control; Process Optimization.

1. Introduction

Sensor Network Design (SND) for processes has many open research questions that may result in economic implications to the chemical industry. Many relevant questions may have not been formulated yet. However, the area is stagnated due to lack of funding, or interest. The sensor network design, enhanced by a data reconciliation application, may affect the control system performance positively. It is rare to see works in SND for chemical engineering that applies or consider the interaction between the optimal sensor network and the control performance.

Process industries are investing heavily in control and automation. Even though sensors are usually integrated into control systems, there is a gap in research that deeply integrates these two areas of study. SND uses optimization formulations to evaluate monitoring performance, but no relationship between monitoring metrics and the control system performance (using appropriate control metrics) was investigated in academia. These facts point to the need for new research directions for SND. The objective of this work is to present a partial (only recent and relevant works considered) integrative literature review and to pinpoint new research directions and research gaps.

SND was primordially studied because several, if not all, types of sensors (in the 70s and 80s, not the case nowadays) were expensive, sensors such as thermocouples. Actuators were even more costly, due to the technology available, size, and communication interface, all of which required for the closure of feedback loops.

Recently, small, cheap, and powerful computation brought society inexpensive, efficient sensors, micro-controllers, electronic actuators, and other computation and control systems elements. This suggests that a shift in the SND methodology should be launched. An exception to this tendency is sensors and actuators of larger size, which continue to be expensive. Another relevant contradiction to this cost tendency, to a lesser extent, is the case of online concentration analyzers.

One distinguished research project performed despite the lack of research in the area in the United States are the works carried on by the West Virginia University group of researchers P. Paul and collaborators (2015, 2016, 2017). They used a chemical process simulator of an Acid Gas Removal (AGR) section from an Integrated Gasification Combined Cycles (IGCC) plant for their studies. They first published results based on a linear steady-state model, by tearing process streams to be able to incorporate estimators (Paul et al., 2015).

Then, a dynamic nonlinear model was linearized around nominal operating conditions (Paul et al., 2016). Finally, the full nonlinear model was used in a Multi-Objective (MO) problem, in which cost and process efficiency were optimized (Paul et al., 2017). From this work, it is evident that the systematization of cost selection is an important step further (see Table 1, hereinafter). Another relevant step forward is the

simulation of a plant section, in a chemical process simulator, that elevates the quality of the process model inside the optimization formulation.

Additionally, the most prolific researcher in the area, Professor M. Bagajewicz, stopped working on the theme in the early 2010s. His last works on the theme, published in collaboration with D.T. Nguyen (D. T. Nguyen & Bagajewicz, 2011a, 2011b; D. T. Nguyen & Bagajewicz, 2012), were developments to create a mathematical relationship between the sensor, its data, and the economic value of having information (data) about the process using the sensor network. In this approach, the economic value is not related to the mass flow of valuable products, but inherent in the sensors' cost and the value of the information provided. This approach is unique and difficult to develop, but can provide further meaningful results.

N.M. Jan, in collaboration with his Ph.D. advisors, professors S. Narasimhan and S. Skogestad, developed and presented a novel and useful research that accomplished the formulation of a convex framework from the mixed integer nonlinear programming problem. Also, their models were the usual simple process sections of a plant, where assumptions were made to formulate simple mathematical models, representing mainly yield balance equations of chemical processes (Nabil & Narasimhan, 2012; NABIL, 2014).

Prakash et al. (2020a, 2020b) presented an optimization formulation that calculates reliability by event-set computation using sensor failure and fault occurrence probabilities. Otherwise, it should be possible to use explicit time functions and, consequently, to estimate system reliability using these functions. They reproduced the usual case studies from the area of research (SND), simplified, mathematical models constructed in a programming script, with strong assumptions if one considers the lack of kinematic reactions, thermodynamic, and physical properties that influence the process model. The sensors' cost, even though it was taken from another scientific paper, reproduces the inconsistency of prices commonly seen in papers.

The follow-up publication that they attempted to obtain a time-dependent explicit function was published by Prakash & Bhushan (2023) in which it is shown by computing how much from a Gaussian partial the original signal is distant. This is done using a Kullback-Leibler formulation. Their case studies are unusual: specifically, one is a phasor measurement unit, modeled with complex variables. One of the others is a water distribution network, which is a new model and, possibly, and may become relevant since SND and data reconciliation are used for metering and volumetric flow monitoring systems. The sensors' cost, in this study, is not revealed.

Huang & Bhattacharyya (2020), developed a SND problem for an "entrained-flow gasifier refractory brick", "modeled by a multi-scale, time-varying Differential Algebraic Equations (DAE) system with non-separable dynamics" (quotes indicate phrases copied *verbatim*). The integer part of the sensor placement problem is solved by the Genetic Algorithm (GA). As the research is related to a new thermistor sensor technology, and a process undergoing improvements and optimization, the sensors' cost is not available. Because of this, the authors do not optimize cost, instead, they introduced a minimal number of sensors as a constraint.

2. Methodology

This paper is proposed as an integrative review paper of the latest 15 years of research on SND for the chemical industry. The justification for the wide window of analysis is that relevant works were published in the early 2010s and were not reviewed in a sense to indicate new relevant directions to aspiring researchers. In this way, we hope that new research using ideas from the past may lead to novel and important results.

The methodology of this work is based on the selection of SND studies, from 2010 till today, and screening by content (if it is related to SND, excluding papers based only on data reconciliation, or papers from other areas of study, such as wireless sensor networks). Another screening criterion was relevancy under our subjective view of the impact in the area. The justification is the paper constraint in its content size, as usual in academic congresses. We apologize in advance to any author who made important contributions but are not cited in this paper.

We will omit graphical data concerning the number of publications available on our database search, to save space for more relevant information on the next sections.

3. Results

Hereafter, the literature review reveals that several possible works in the SND area have not been done or explored. One is a formulation of a SND optimization problem that evaluates the constraints of the control performance after the sensor network solution, in a given process, is obtained and used by the control system. Another possibility is plantwide SND, in other models different from the works of P. Paul and collaborators from the WVU. Finally, no study investigated, systematically, the effects of different sensors' costs used by authors in the area. That is common and produces relevant results in the larger area of chemical process optimization. One path to systematization is to reproduce the plant models and to select prices based on scientific references. Again, this was pioneered by P. Paul and collaborators, citing data from the Handbook by Béla G. Lipták (2003).

Additionally, even with costs being systematically analyzed through scientific sources, the wide range of costs due to different types of sensors in the same category, such as thermocouples with different measurement ranges, different types of output signal, working principles, and other factors, make it nearly impractical to systemize this research area. However, within different appropriate case studies, in which parameters and operational conditions are defined, it is possible to achieve what was suggested. Going further, researchers should study in their formulations – from the before and after- mentioned academic sources – to always select or choose prices from a cost range between the median to the bottom of the range. One reason for this is the tendency for technology to become inexpensive, more reliable, precise, and accurate. One typical and out-of-the-curve example is the temperature sensor. It is possible to find sensors appropriate for chemical processes (such as an ethanol/water distillation column) costing as low as approximately 1 dollar per unit if bought by the thousands.

As always, there are paths of work that are too daunting of a task for one group of researchers to perform, such as the systematization of cost and, simultaneously of process models (case studies). For most of the published works, process models used for SND were simplified, with strong assumptions, mathematical models based on a system of equations, specifically, linear, or nonlinear, Single-Input Single-Output Ordinary Differential Equations, and Multiple-Input Multiple-Output DAE systems. These formulations are obsolete since both academia and industry rely on chemical process simulators for their modern research and development programs.

In Table 1, we present data from some of the cited papers in this work. The table, to defend our reasoning, presents data that reveals the inconsistency of sensors' cost previously and forwardly mentioned in this brief review. This inconsistency of prices turns the suggested systematization studies (previously mentioned) into a difficult research task.

Table 1: Sensor's cost separated by variable measured.

Reference	Sensor type	Sensors' Cost	Measurement Errors	Taken from
Nabil & Narasimhan (2012)	Flow sensor	\$100	± 2	–
Nabil & Narasimhan (2012)	Temperature Sensor	\$150	± 1 °C	–
Nabil & Narasimhan (2012)	Pressure Sensor	\$200	$\pm 2.5\%$	–
Paul et al. (2015, 2016, 2017)	Temperature Sensor	\$1,000	From ± 1 °C until ± 2.8 °C	LIPTÁK (2003)
Paul et al. (2015, 2016, 2017)	Flow sensors (gas and liquid phase)	\$3,400; \$7,000; \$5,300; \$14,000	From $\pm 0.25\%$ until $\pm 0.50\%$ "of actual flow"	LIPTÁK (2003)
Paul et al. (2015, 2016, 2017)	Pressure Sensor	\$2,500	0.1 – 1% "of span"	LIPTÁK (2003)

Reference	Sensor type	Sensors' Cost	Measurement Errors	Taken from
Paul et al. (2015, 2016, 2017)	Concentration Analyzers (H ₂ S and CO ₂)	\$70,000; (\$10,000)	1%; (1 – 2%) "of full scale"	LIPTÁK (2003)
Nguyen & Bagajewicz (2012)	Flow sensors	\$5 – \$25	2.5% "Sensor Precision"	–
Nguyen & Bagajewicz (2012)	Flow sensors	\$100 – \$820	2% of "precision thresholds" (MFP) 1.5 – 2% of "precision thresholds" (TE)	–

Phrases in quotation marks have been copied *verbatim* from the original source (studies cited on the left), to retain precision of information.

4. The Past of Sensor Network Design

Two relevant branches of research have not yet been thoroughly investigated: one is the systematization of the area in the sense that costs and case studies must be accessible and reliable enough so other researchers can use previous data to build up novel results. Secondly, the relationship between the control system and the sensor and actuators network must be evaluated and, subsequently, incorporated into the optimization problem formulation.

The first branch is an alarming fact: no systematization is possible at the moment. One of the root causes of this problem is that in the past, researchers chose the unit cost of specific types of sensors that are inconsistent with prices in other works. Papers can be found where there is not even a table or paragraph to unveil the sensors cost chosen for the particular study. When these costs are available, they are widely erratic and works with different optimization approaches cannot be compared in a consistent manner due to the large difference in sensors' unit cost.

One deviation from this fact, as already mentioned, was done by researchers from the WVU: P. Paul, D. Bhattacharyya, R. Turton, and S. Zitney, who formulated a SND problem using sensors cost taken from an academic source, the handbook by Liptak from (2003). This handbook presents sensors' cost, measurement range, and precision range. The more recent edition of this handbook (Lipták & Venczel, 2016) should be preferred, or perhaps a new academic source (paper or handbook) that contains more updated sensors' cost and data.

The second branch pertains to a more difficult endeavor, that requires the completeness and acceptance of the first branch, which is the introduction of actuators and other control elements in the SND problem. After that, it is necessary to evaluate the control performance under the sensors and actuators available, optimal or not. Once again, the work of Prokash Paul and collaborators comes into place as one of the first works to apply control with the available or optimized sensor network. However, there were no quantitative control performance evaluations, the results were only shown better by means of graphs.

Additionally, several authors in the past, in attempts to create new optimization formulations other than taking cost as the objective function, enforced cost as constraints. According to Luenberger & Ye (2021), optimization formulations that incorporate cost as constraints are fundamentally inconsistent with reality because any result from this optimization problem can be improved by borrowing more money from investors and obtaining better solutions that result in a better return on investment.

Another problem related to available funds is that actuators and sensors (depending on their physical size, and that includes, for example, large volumetric flow actuators), are very expensive. On the other

hand, temperature sensors, several modern analyzers, and digital pressure sensors can be inexpensive today.

5. Conclusions and a (Brief) Sight into the Future

This brief integrative review paper revealed some new research directions that may be relevant to researchers who want to work in this area. There is an insurmountable number of questions for exploration. The area needs to be systematically integrated, by making it possible to compare different approaches, with different models, by a reasonable range of sensors' costs. This is common practice in chemical process optimization, but nearly impossible to be made in the SND area.

This review also suggested that the interface between the optimization problem and the control system must be studied, as initiated by P. Paul and collaborators. It is a possibility that research results may indicate different practices, for both research and industry applications, related to the control system performance when acting upon the optimized sensor network.

References

- Huang, Q., & Bhattacharyya, D. (2020). Optimal sensor network design for multi-scale, time-varying differential algebraic equation systems: Application to an entrained-flow gasifier refractory brick. *Computers & Chemical Engineering*, 141, 106985. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106985>
- Liptak, B. G. (2003). *Instrument Engineers' Handbook, Volume One: Process Measurement and Analysis*. CRC press. <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420064025/instrument-engineers-handbook-volume-one-bela-liptak>
- Lipták, B. G., & Venczel, K. (2016). *Measurement and Safety: Volume I*. CRC Press. <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.4324/9781315370330/measurement-safety-b%C3%A9la-lipt%C3%A1k-kriszta-venczel>
- Luenberger, D. G., & Ye, Y. (2021). *Linear and Nonlinear Programming*. Springer Nature.
- NABIL, M. (2014). *OPTIMAL SELECTION OF SENSORS AND CONTROLLER PARAMETERS FOR ECONOMIC OPTIMIZATION OF PROCESS PLANTS* [PhD Thesis, INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY MADRAS]. http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/publications/thesis/2014_nabil/Nabil_thesis_printed.pdf
- Nabil, M., & Narasimhan, S. (2012). Sensor Network Design for Optimal Process Operation Based on Data Reconciliation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(19), 6789–6797. <https://doi.org/10.1021/ie202126q>
- Nguyen, D., & Bagajewicz, M. J. (2011a). New sensor network design and retrofit method based on value of information. *AIChE Journal*, 57(8), 2136–2148. <https://doi.org/10.1002/aic.12440>
- Nguyen, D., & Bagajewicz, M. J. (2011b). Parallel computing approaches to sensor network design using the value paradigm. *Computers & Chemical Engineering*, 35(6), 1119–1134. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.07.014>
- Nguyen, D. T., & Bagajewicz, M. J. (2012). EFFICIENT APPROXIMATE METHODS FOR THE DESIGN AND UPGRADE OF SENSOR NETWORKS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 120411151511005. <https://doi.org/10.1021/ie202186y>
- Paul, P., Bhattacharyya, D., Turton, R., & Zitney, S. E. (2015). Sensor network design for maximizing process efficiency: An algorithm and its application. *AIChE Journal*, 61(2), 464–476. <https://doi.org/10.1002/aic.14649>
- Paul, P., Bhattacharyya, D., Turton, R., & Zitney, S. E. (2016). Dynamic model-based sensor network design algorithm for system efficiency maximization. *Computers & Chemical Engineering*, 89, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.01.018>
- Paul, P., Bhattacharyya, D., Turton, R., & Zitney, S. E. (2017). Nonlinear Dynamic Model-Based Multiobjective Sensor Network Design Algorithm for a Plant with an Estimator-Based Control System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(26), 7478–7490. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04020>
- Prakash, O., & Bhushan, M. (2023). Kullback–Leibler divergence based sensor placement in linear processes for efficient data reconciliation. *Computers & Chemical Engineering*, 173, 108181. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108181>

[//doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108181](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108181)

Prakash, O., Bhushan, M., Narasimhan, S., & Rengaswamy, R. (2020a). Sensor network design based on system-wide reliability criteria. Part I: Objectives. *Journal of Process Control*, 93, 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2020.07.007>

Prakash, O., Bhushan, M., Narasimhan, S., & Rengaswamy, R. (2020b). Sensor network design based on system-wide reliability criteria. Part II: Formulations and applications. *Journal of Process Control*, 93, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2020.07.004>

Análise de operabilidade de reator CSTR

Autores: Adalício Uzêda Antunes Júnior^{1*}; Marcilio Maximo da Silva²; Fernando Vieira Lima³; Heleno Bispo da Silva Júnior¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

³ West Virginia University

Autor Correspondente: *adaliciouzeda@gmail.com

Resumo

A abordagem geométrica da operabilidade de processos é uma técnica de viabilidade operacional de sistemas que permite otimizar o desempenho em atingir especificações mesmo sob perturbações. Através de regiões desejáveis e alcançáveis para variáveis de processo, é possível determinar o Índice de Operabilidade (IO), que se apresenta como parâmetro de reposta do sistema em atingir especificações. Nesse trabalho foi aplicada a operabilidade em processo reacional genérico em reator CSTR e analisadas a temperatura reacional e a conversão em diferentes condições de entrada. Para perturbações nas variáveis de entrada em 1, 3 e 5%, foram avaliadas que menores magnitudes de perturbação não proporcionaram mudanças significativas no IO, mantendo-o no valor máximo. No entanto, a aplicação da maior perturbação resulta na redução significativa do IO. Ademais, a avaliação do calor gerado e removido do reator permitiu identificar os pontos estáveis do processo em regime estacionário para cada perturbação aplicada.

Palavras-chave

operabilidade, CSTR, processos.

1. Introdução

A busca contínua por aprimoramento dos sistemas em relação à produtividade, qualidade e sustentabilidade são desafios cotidianos de plantas químicas e, são desejadas alternativas que estes desafios. Assim, dentre as opções, conforme destacado por Lima e Georgakis (2010), podem ser aplicadas ferramentas que garantam a identificação da capacidade do projeto em alcançar regiões viáveis de operação sob presença de perturbações, e fornecer medidas análise da operação em diferentes cenários.

Neste contexto, surge a abordagem geométrica da análise da operabilidade de processos (Vinson e Georgakis, 2000). O intuito da análise de operabilidade em estado estacionário é de determinar se o desempenho necessário para processo pode ser alcançado sob a influência de perturbações nas variáveis de entrada (Dinh e Lima, 2023).

Dentre as regiões geométricas, destaca-se a criação das Regiões Alcançáveis das Variáveis de Saída (RAVS) e Regiões Desejáveis das Variáveis de Saída (RDVS). A determinação dessas regiões auxilia no ajuste de modificações no funcionamento do processo devido alterações na qualidade do produto, produtividade, restrições econômicas, limitações de equipamentos, bem como verificam a viabilidade operacional.

A partir da análise de ambas as regiões apresentadas, pode-se determinar o Índice de Operabilidade (IO) como sendo a intersecção entre a região alcançável do processo em relação à região desejada. O índice varia de 0 a 1, e quanto maior este valor, melhor será a adequação do processo em operar nas regiões de interesse. Consoante com os estudos de Vinson e Georgakis (2000), o índice de operabilidade é definido por:

$$IO = \frac{\mu(RAVS \cap RDVS)}{\mu(RDVS)} \quad (1)$$

Em que μ representa a dimensão da região.

O trabalho teve objetivo de demonstrar aplicabilidade da operabilidade em reator do tipo CSTR em reação exotérmica. Além disso, buscou-se definir os pontos operacionais do estado estacionário pela análise de calor gerado e removido do reator.

2. Metodologia

Para análise da operabilidade, utilizou-se o software MATLAB® e a Multi-Parametric Toolbox 3.0 desenvolvida por Herceg et al. (2013). Recentemente, uma abordagem alternativa foi aplicada no estudo de Alves et al. (2024) com ferramenta desenvolvida em Python para análise de operabilidade. O processo em estudo consiste em sistema com reação genérica sugerida por Dayal e MacGregor (1997) com reagente A gerando produto B em um reator do tipo CSTR com um sistema de resfriamento. A reação é irreversível e exotérmica de primeira ordem e segue apresentada na Equação 2.

$$r = k_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (2)$$

São consideradas como correntes de entrada: alimentação do reator e alimentação da jaqueta de resfriamento. A conversão e temperatura do reator são as variáveis de resposta. Foram consideradas como restrições dos processos a vazão da corrente de entrada da alimentação do reator variando entre 0,007 até 0,03 kg/s e a vazão da corrente de água da jaqueta variando entre 9 e 30 kg/s conforme também aplicado em estudos de Roffel e Betlem (2004). Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros de entrada para o sistema reacional proposto.

Tabela 1: Parâmetros de entrada para o sistema de um CSTR.

Parâmetro de entrada	Valor
Volume do reator	$V = 1,0 \text{ m}^3$
Concentração do reagente A	$C_{A,in} = 866 \text{ kg.m}^{-3}$
Constante de Arrhenius	$k_0 = 4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
Energia de ativação	$E = 6 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Constante dos gases	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Densidade do reagente	$\rho = 866 \text{ kg.m}^3$
Calor específico do reagente e produto	$C_p = 1,791 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Temperatura da corrente de entrada	$T_{IN} = 293 \text{ K}$
Coefficiente global de transferência de calor	$U = 30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Área de transferência de calor	$A_{CSTR} = 50 \text{ m}^2$
Calor da reação	$\Delta H = -140 \text{ J.kg}^{-1}$
Volume da jaqueta de resfriamento	$V_j = 0,2 \text{ m}^3$
Densidade da água	$\rho = 998 \text{ kg.m}^3$
Calor específico da água	$C_{pw} = 4,181 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Temperatura do fluido refrigerante	$T_j = 290 \text{ K}$

A modelagem matemática do processo reativo em um CSTR para variação da concentração do reagente A, da temperatura do reator e da temperatura da jaqueta de resfriamento segue apresentada nas Equações 3 a 5.

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_{in}(C_{A,in} - C_A)}{V} - rC_A \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_{in}(T_{in} - T)}{V} + \frac{(-\Delta H)rC_A}{\rho C_p} + \frac{UA(T_j - T)}{V\rho C_p} \quad (4)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_w(T_{in} - T_j)}{V_j\rho_w} + \frac{UA(T - T_j)}{V_j\rho_w C_{pw}} \quad (5)$$

3. Resultados

Com base nos dados de entrada e aplicando a modelagem matemática do processo no CSTR, pôde-se determinar a RAVS, como apresentada na Figura 1. Os valores da corrente de saída são determinados a partir da combinação de todos os resultados possíveis de acordo com as restrições de vazão das entradas. Através dos resultados é possível observar possibilidades de conversão entre 40 - 80% e para valores de temperatura do reator entre 295 - 330 K. Ao considerar a menor vazão de entrada do reator e a maior vazão do fluido refrigerante, verifica-se que há redução da temperatura do reator em 297 K e conversão de 61%, representando no Ponto 1.

Mantendo-se o valor máximo de F_w e F_{in} , representado pelo Ponto 2, faz com que o reator aumente a temperatura devido maior quantidade do fluido de entrada com temperatura superior ao Ponto 1. No entanto, esta condição proporciona menor conversão, alcançando valor de 39%. O Ponto 3 representa a combinação das condições mínimas das vazões de entrada em que a temperatura do reator obtém valor de 306 K e conversão de 77%. Tal fato é obtido devido ao sistema de resfriamento não ser capaz de remover todo o calor gerado pela reação e proporcionar aumento da temperatura do processo.

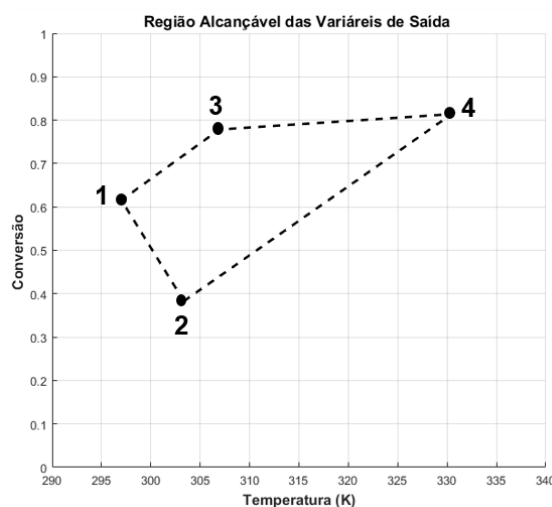


Figura 1: Região Alcançável das Variáveis de Saída para processo reacional.

Em relação ao Ponto 4, há a combinação da máxima condição do fluido de entrada do reator e vazão mínima do fluido refrigerante. Nesse cenário, há aumento da temperatura do reator devido a quantidade de calor na jaqueta não ser suficiente para diminuir o calor gerado pela reação, atingindo valor de 330 K para temperatura do CSTR. Uma conversão superior à 80% é obtida neste caso e apresenta-se como a maior do cenário de possibilidades analisadas para os valores limites de cada variável de entrada.

Com o interesse de avaliar as modificações da RAVS, foram dadas perturbações de 1, 3 e 5% na temperatura de alimentação do reator e os resultados seguem apresentados na Figura 2. Verificou-se a influência na perturbação e comportamento da RAVS para cada um dos casos. A parte vermelha identificada representa os pontos possíveis a partir da modelagem do processo e a região tracejada representa a RAVS.

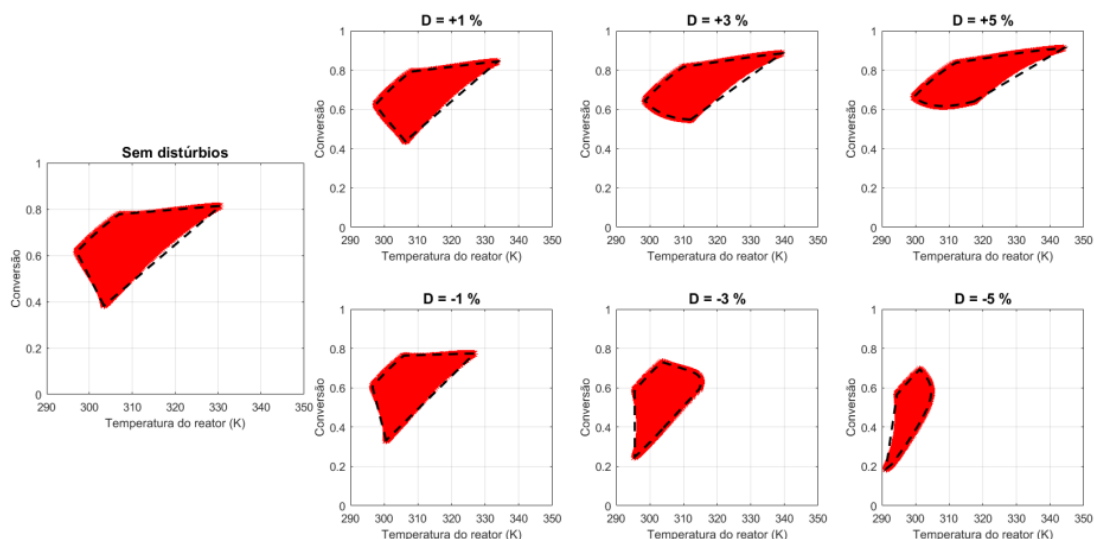
Influência de perturbações em T_{IN} na Região Alcançável das Variáveis de Saída

Figura 2: RAVS para perturbações na temperatura de entrada do reator.

Verifica-se similaridade da RAVS em pequenas perturbações em relação ao caso inicial. Observa-se que as perturbações positivas inseridas até a 5% não proporcionam mudanças consideráveis. Todavia, ao reduzir a temperatura em 3%, nota-se que há redução da conversão e menor temperatura do reator é alcançada. Ainda mais pronunciada modificação da Região Alcançável das Variáveis de Saída é observada quando há uma redução de 5% da T_{IN} . O decréscimo da temperatura de alimentação faz com que sejam obtidas conversões menores e o aumento da T_{IN} proporciona uma maior conversão.

Para RDVS foram utilizadas as especificações: 305 K $\pm$ 2% para a temperatura do reator e de 60% $\pm$ 5% para a conversão da reação. Busca-se para cada alteração de RAVS manter o máximo possível de intersecção com a RDVS para garantir a viabilidade operacional do sistema. Na Figura 3 estão apresentados os resultados da análise de operabilidade através para perturbações por meio do Índice de Operabilidade.

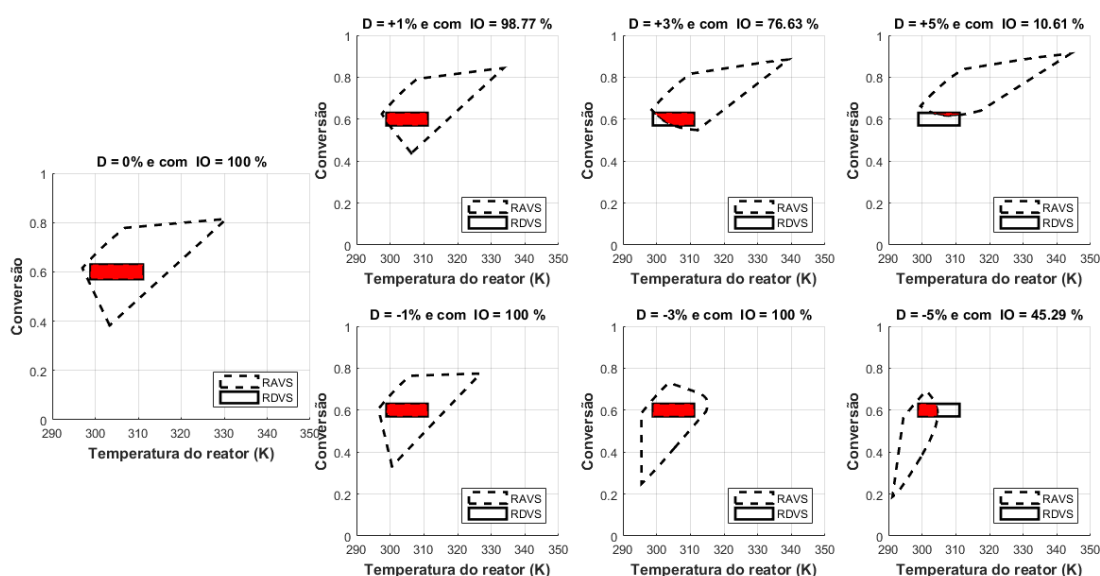


Figura 3: Análise de operabilidade do sistema com perturbações no CSTR.

Verifica-se que inicialmente o sistema possui toda região desejada inserida na região alcançável, proporcionando assim Índice de Operabilidade máximo, em que todos os resultados almejados são alcançados. À medida em que são inseridas perturbações, há deslocamento da RAVS e, consequentemente, uma

modificação no IO. Para redução da temperatura inicial de alimentação do reator na ordem de 1 e 3%, observa-se que pouco se altera a RAVS e mantem-se no valor máximo para o IO. Para aumento de 1% da temperatura de entrada do reator, há pequena redução no IO atingindo valor de 0,988.

O aumento da temperatura em 3%, entretanto, promove uma redução no IO que atinge valor 0,766. Valor mais baixo de 0,106 é obtido no aumento de 5% para a temperatura de alimentação e indica uma maior dificuldade do processo em atender as especificações. Além disso, para redução de 5% há deslocamento da Região Alcançável das Variáveis de Saída e resulta em um valor de 0,450 do IO, indicando assim região também com dificuldades para o processo.

3.1. Análise do calor gerado e removido da reação

Outra importante avaliação é a determinação de pontos operacionais estacionários através da análise do calor gerado e calor removido da reação. Estes pontos indicam os valores da temperatura do processo e auxiliam no desenvolvimento de estratégias de controle. Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados os resultados para cada perturbação.

O calor removido é devido ao sistema de resfriamento de jaqueta em que o fluido refrigerante reduz a temperatura do reator e o calor gerado é devido ao aumento de energia da reação exotérmica. No ponto de encontro significa dizer que para o estado estacionário a mesma quantidade de calor que pode ser removido pelo sistema, também pode ser gerado pela reação (Stephanopoulos, 1983). A intersecção da curva de resfriamento e calor gerado permite analisar os pontos mais estáveis do processo no regime estacionário.

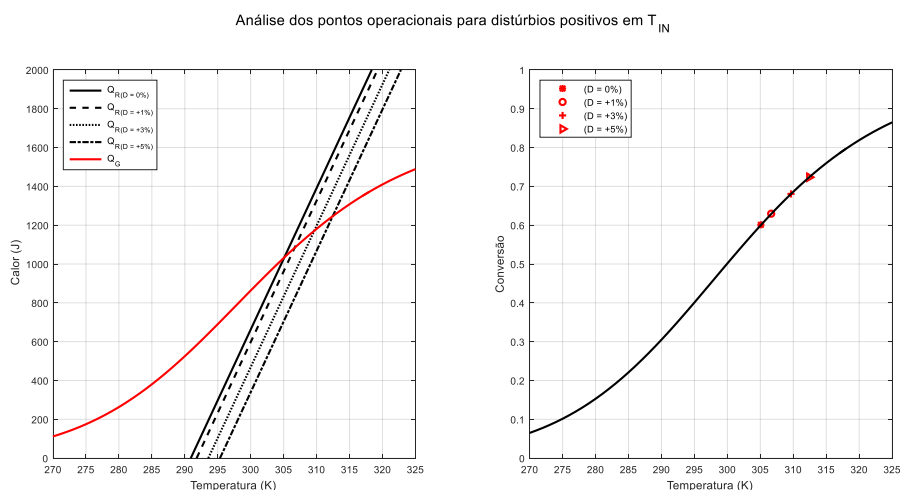


Figura 4: Pontos operacionais para perturbações positivas na T_{IN} do CSTR.

O aumento da temperatura da corrente de entrada faz com que o calor a ser removido pelo sistema de resfriamento do reator CSTR intercepte a curva do calor reacional a uma temperatura superior ao comparar com o caso original. Ao reduzir da temperatura de alimentação, no entanto, observa-se que há a interceptação em temperatura inferior. À medida que se aumenta a temperatura operacional do sistema com reação exotérmica, verifica-se que há o aumento da conversão reacional. O aumento da temperatura do reator é obtido à medida que há elevação da temperatura da corrente de alimentação do CSTR, de acordo com as diferentes inclinações para o calor retirado.

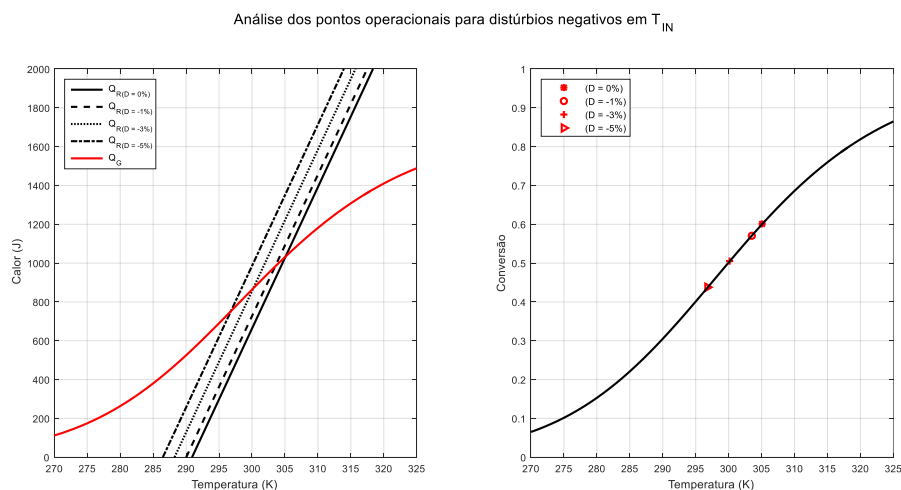


Figura 5: Pontos operacionais para perturbações negativos na T_{IN} do CSTR.

Ao considerar a redução de 5% da temperatura da entrada do reator, pode-se alcançar apenas uma conversão reacional em torno de 45%. Contudo, para o aumento na mesma ordem na T_{IN} , obtém-se valor superior a 70%. Tal fato permite a visualização de diversos cenários com opções internas para validação do processo mais eficiente.

4. Conclusão

A abordagem geométrica facilita o entendimento do processo com visualização da RAVS e permite comparar cenários para as especificações. No presente trabalho observamos que, para o estado estacionário, as combinações para conversão de 80% são obtidas ao considerar menor vazão do fluido refrigerante. Ao aplicar as perturbações e analisar o IO, verifica-se que o sistema consegue atender valores desejados até perturbações em torno de 3%. Através da análise de calor gerado e removido tem-se os pontos estacionários de cada perturbação com condições mais estáveis do processo possibilitando aplicações futuras em estratégias de controle em regime dinâmico.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo incentivo financeiro no desenvolvimento dos estudos.

Referências

- V. Alves, S. Dinh, J. R. Kitchin, V. Gazzaneo, J. C. Carrasco e F. V. Lima: Opyrability: A Python package for process operability analysis, *The Journal of Open Source Software* (9), 94, 2024.
- B. S. Dayal e J. F. MacGregor: Recursive exponentially weighted PLS and its application to adaptive control and prediction. *Process Control* (7), 169-179, 1997.
- S. Dinh e F. V. Lima: Dynamic Operability Analysis for Process Design and Control of Modular Natural Gas Utilization Systems, *Ind. Eng. Chem. Res* (62), 2052-2066, 2023.
- M. Herceg, M. Kvasnica, C. N. Jones; M. Morari: Multi-Parametric Toolbox 3.0. In *Proc. of the European Control Conference*, 502-510, <<http://control.ee.ethz.ch/~mpt>>, 2013.
- F. V. Lima e C. Georgakis: Input-Output operability of control systems: The steady-state case. *Journal of Process Control* (20), 769-776, 2010.
- B. Roffel e B. H. Betlem: *Advanced Practical Process Control*. Springer, 2004.
- G. Stephanopoulos: Synthesis of control systems for chemical plants. *Computers and Chemical Engineering*, (7), 331-365, 1983.
- D. R. Vinson e C. Georgakis: A new measure of process output controllability. *Journal of Process Control* (10), 185-194, 2000.

Modelagem de uma célula de membrana do processo cloro álcali utilizando Aspen PlusTM

Autores: Jonatas de Oliveira Souza Cavalcante^{*}; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa; Jose Luis Goncalves de Almeida

¹ Centro de Pesquisa de Hidrogênio Verde, SENAI-CIMATEC, Salvador, Brasil

Autor Correspondente: *jonatas.cavalcante@fbter.org.br

Resumo

Em resposta à necessidade global de descarbonização e sustentabilidade, o H₂ verde, produzido pelo processo cloro-álcali, emerge como uma alternativa promissora. Utilizando o Aspen PlusTM, modelou-se uma célula de membrana para o processo. Os resultados indicam que a simulação representa bem o sistema real e destacam a importância do balanceamento de cargas na eletrólise. A produção estequiométrica foi quase atingida, com pequena variação devido à perda de Cl₂ na purga da salmoura esgotada. As concentrações de NaOH e NaCl na corrente de NaOH estavam dentro do esperado. No entanto, a simulação atual carece de um sistema de tratamento de salmoura e da avaliação do consumo de energia para a eletrólise.

Palavras-chave

Processo cloro-álcali; Célula de membrana; Modelagem e simulação com Aspen PlusTM.

1. Motivação

Nos últimos anos, a urgência em abordar as emissões de gases de efeito estufa e impulsionar a sustentabilidade tornou-se crucial, especialmente após o Acordo de Paris (UNFCCC, 2015) e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (United Nations, 2015). Em resposta a esse cenário desafiador, a descarbonização emerge como elemento fundamental, onde o H₂ de baixo carbono destaca-se como solução, oferecendo potencial para a descarbonização em diversos setores (Guariero et al., 2022).

Nesse contexto, uma opção viável para a produção de H₂ de baixo carbono é o processo cloro álcali. Ele possui duas semi-células eletrolíticas, e nelas é realizada a eletrólise da salmoura de NaCl, resultando na produção do Cl₂ no lado do ânodo e do NaOH e do H₂ no lado do cátodo. (Scherpbier and Eerens, 2021; Zhang et al., 2022).

A partir disso, faz-se necessário um meio de analisar de forma aprofundada o processo cloro álcali. Para isso, a modelagem é uma ferramenta valiosa, inclusive para estudar o comportamento de um processo sob diferentes condições operacionais, onde o Aspen PlusTM possui grande destaque na área, visto a sua ampla aplicabilidade, personalização de modelos e integração com outros softwares (AspenTech, 2022).

Sendo assim, este estudo visa desenvolver um modelo de uma célula de membrana do processo cloro álcali utilizando o Aspen PlusTM.

2. Metodologia

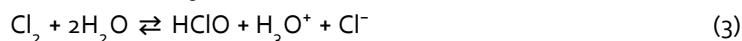
Os compostos utilizados na modelagem podem ser encontrados na Tabela 1, eles foram determinados a partir das reações principais do processo cloro álcali, das suas reações parasitas mais relevantes e em diversas reações de equilíbrio, de dissociação e de dissolução de sais relevantes para o sistema.

Tabela 1: Compostos chaves do processo cloro álcali.

Identificador	Fórmula Química
H ₂ O	H ₂ O
NACL	NaCl
CL ₂	Cl ₂
H ₂	H ₂
NAOH	NaOH
NA ⁺	Na ⁺
CL ⁻	Cl ⁻
H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺
OH ⁻	OH ⁻
HCLO	HClO
HCL	HCl
CLO ⁻	ClO ⁻
NAOH(S)	NaOH _(s)
NACL(S)	NaCl _(s)

O modelo utilizado foi o ENRTL-RK, que é a combinação do modelo NRTL de eletrólito assimétrico, que descreve de forma eficiente fases líquidas de eletrólitos não ideais, com a equação de estado Redlich-Kwong, que representa adequadamente fases gasosas. Além disso, a lei de Henry foi considerada e aplicada a todos os gases do sistema, a fim de considerar a solubilidade dos gases na fase líquida (Du et al., 2018).

Na seção dedicada às reações químicas, foram adotadas abordagens que garantem a representatividade do processo simulado. Sendo assim, foram utilizadas as equações de equilíbrio da auto hidrólise da H₂O (Equação 1), da ionização do HCl em H₂O (Equação 2), da formação do HClO (Equação 3) e da ionização do HClO em H₂O (Equação 4). Considerou-se também as reações de dissolução e dissociação do NaCl nas Equações 5 e 6, e do NaOH nas Equações 7 e 8, respectivamente. Essas reações desempenham um papel crucial no funcionamento do modelo (AspenTech, 2020).



Elas têm como objetivo fornecer os íons necessários para o correto desempenho do sistema. Além disso, as quatro últimas reações também contribuem para identificar quando ocorrem precipitações (AspenTech, 2020).

A conformação dos blocos usados na simulação seguiu o esquema apresentado na Figura 1, onde foi possível organizar a área da simulação em estruturas hierárquicas de modo a tornar a visualização mais didática.

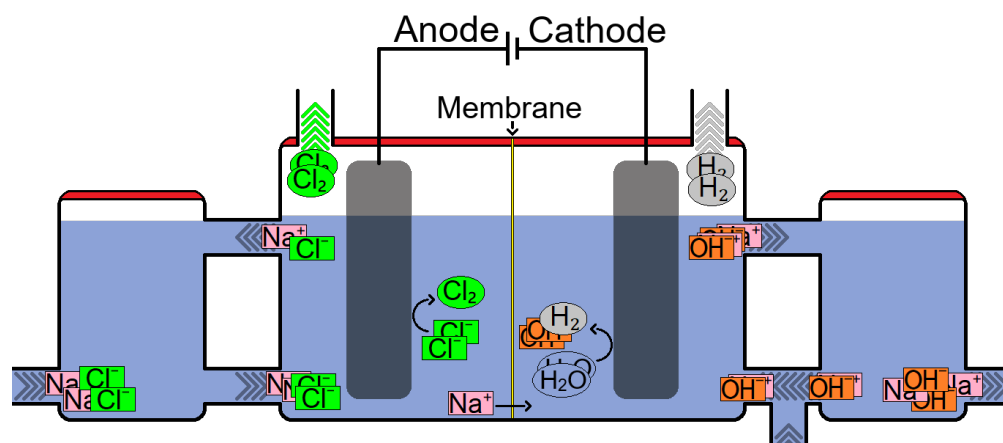
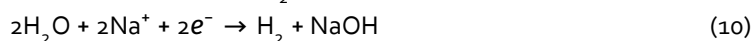


Figura 1: Estrutura de uma célula de membrana do processo cloro álcali.

Avaliando a Figura 1, é possível perceber que, no ânodo, os íons Cl^- são oxidados para formar Cl_2 (Equação 9), enquanto no cátodo, a H_2O é reduzida para H_2 , formando também NaOH no processo (Equação 10) (Millet, 2023).



Seguindo o fluxograma na Figura 2, uma corrente de salmoura de NaCl com fluxo de 100 kg/h, concentração mássica de 27%, temperatura de 60 °C e pressão de 1 bar é introduzida no ânodo, que possui como saídas principais a corrente de Cl_2 e a purga de salmoura esgotada. A membrana, que foi representada por um separador matemático, retém a maior parte do anólito e permite apenas a passagem de Na^+ , uma fração de H_2O e uma quantidade mínima de Cl^- equivalente à uma concentração máxima de 0,02% na corrente de NaOH . Por fim, o fluxo que perpassa a membrana chega ao cátodo, que possui as saídas de H_2 e NaOH , e uma entrada de 5 kg/h de H_2O de reposição à 25 °C e 1 bar (Du et al., 2018; Millet, 2023).

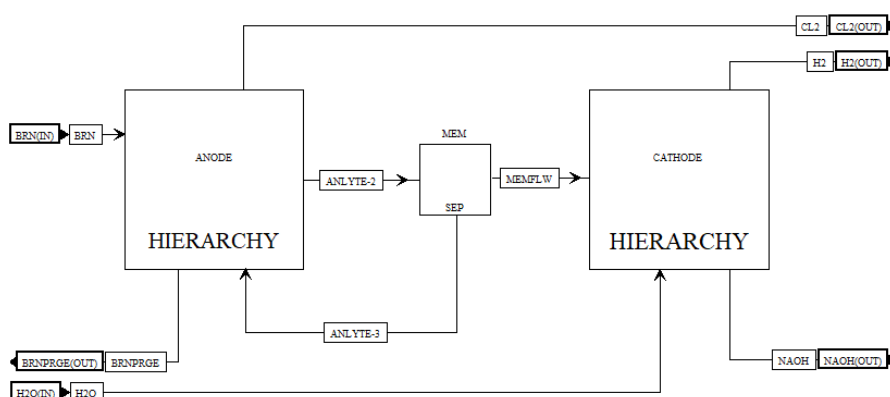


Figura 2: Hierarquia da célula de membrana no Aspen Plus™.

A hierarquia do ânodo, presente na Figura 3, possui um reator estequiométrico, onde a temperatura aumenta para 88 °C e a pressão para 1,09 bar, resultando na produção de Cl_2 que é separado por um flash (Du et al., 2018).

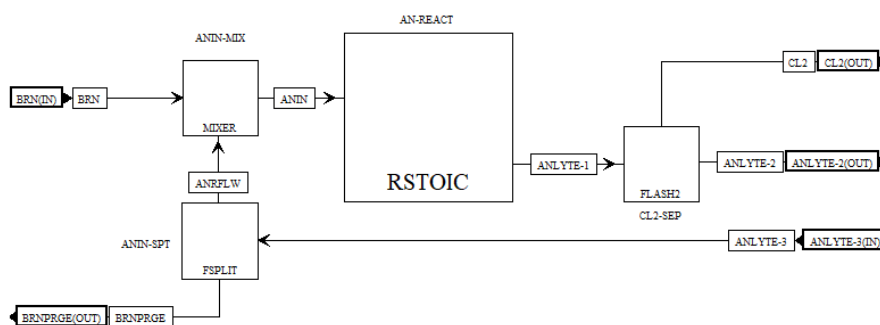


Figura 3: Hierarquia da semi-célula de oxidação no Aspen PlusTM.

A hierarquia do cátodo pode ser encontrada na Figura 4, nela é possível verificar que o fluxo que perpassa a membrana e chega ao cátodo é direcionado para um segundo reator estequiométrico, onde a temperatura permanece em 88 °C, mas a pressão tem uma queda de 0,04 bar, e resulta na produção de H_2 , que também é separado por um flash, e NaOH, que tem 30% de sua corrente separada como corrente de refluxo. A H_2O de reposição tem como objetivo principal manter a concentração de NaOH em 32% (Du et al., 2018).

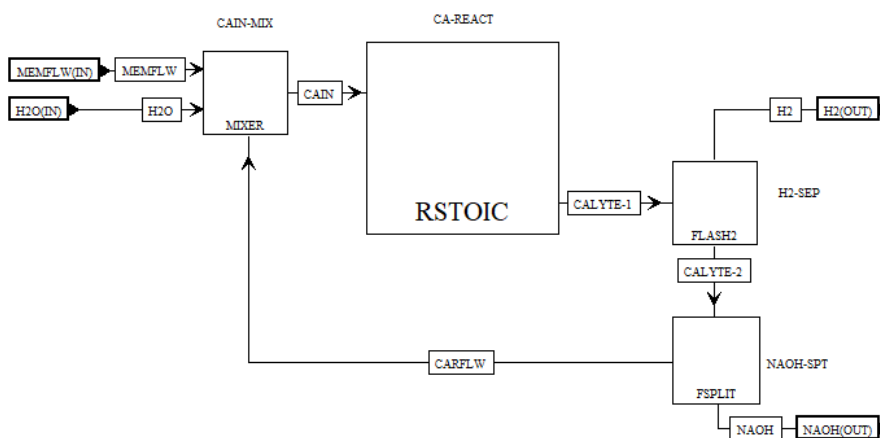


Figura 4: Hierarquia da semi-célula redução no Aspen PlusTM.

Foram utilizadas ao total seis especificações de design (EDs). As duas primeiras são relacionados ao balanceamento de cargas nas vazões de refluxo dos respectivos eletrólitos que entram nos misturadores, das Figuras 3 e 4, que possuem como variáveis manipuladas a conversão das Equações 9 e 10, respectivamente.

A terceira ED está relacionada a concentração de NaCl da corrente de NaOH. Vide a dissociação dos compostos, a verificação foi realizada através da vazão molar de Cl^- , onde, de acordo com a Equação 6, por se tratar de uma relação 1:1, a quantidade de moles de NaCl é equivalente à de Cl^- . Sendo assim, calculou-se 0,02% da vazão mássica da corrente de NaOH e esse valor foi dividido pela massa molar do NaCl para se obter a vazão molar de NaCl na corrente de NaOH calculada, que deve ser igual à vazão molar de NaCl do sistema. A variável manipulada foi o fluxo de Cl^- através da membrana.

As duas próximas EDs estão relacionadas a concentração do NaOH em sua corrente. As variáveis manipuladas delas são, respectivamente, o fluxo de Na^+ e o fluxo de H_2O que passam pela membrana. Para realização dos cálculos, foi adotada uma estratégia análoga à da terceira ED, onde 32% da corrente de NaOH foi dividido pela massa molar do NaOH, obtendo-se assim a vazão molar de NaOH. Somou-se este resultado à vazão molar de NaCl e ele tem de ser igual a vazão molar de Na^+ do sistema.

A última ED tem como variável manipulada a fração da corrente original a purga de salmoura (Figura 3), a fim de manter a proporção estequiométrica de produção do processo cloro álcali: 1 kg de Cl_2 , para 1,28 kg de NaOH, para 0,028 kg de H_2 .

3. Resultados

As vazões mássicas (kg/h) das principais correntes do sistema estão na Tabela 2.

Tabela 2: Vazões mássicas resultantes da simulação.

	BRN	BRN PRGE	CL ₂	H ₂	H ₂ O	NAOH
H ₂ O	73	28,3	4,2	1,7	5,0	36,1
NaCl	0	0	0	0	0	0
CL ₂	0	0,1	15,1	0	0	0
H ₂	0	0	0	0,4	0	2,1E-03
NaOH	0	0	0	0	0	0
Na ⁺	10,6	0,7	0	0	0	9,9
H ₃ O ⁺	5,2E-07	8,3E-04	0	0	9,5E-09	4,7E-15
HClO	0	2,3E-03	2,1E-16	0	0	0
HCl	6,4E-18	9,2E-09	2,3E-07	1,7E-19	0	5,4E-28
ClO ⁻	0	1,4E-06	0	0	0	0
Cl ⁻	16,4	1,1	0	0	0	7,1E-03
OH ⁻	4,6E-07	4,5E-10	0	0	8,5E-09	7,3
NaOH(S)	0	0	0	0	0	0
NaCl(S)	0	0	0	0	0	0

Após analisar a Tabela 2, fica evidente que os *flashes* desempenharam um papel eficiente na separação dos gases. A presença de frações gasosas nas linhas líquidas e frações líquidas nas linhas gasosas sugere que a simulação está, de fato, representando um sistema real. Além disso, é relevante mencionar que a ausência de frações dos compostos sólidos em quaisquer que sejam as correntes, indica que não houve precipitação.

Foi observado que, as concentrações de NaOH e NaCl na corrente de NaOH estavam dentro do esperado e foram de aproximadamente 32,26% e 0,0133%, respectivamente. Além disso, para cada 1 kg de Cl₂, foram produzidos aproximadamente 0,028 kg de H₂ e 1,136 kg de NaOH, valores esses muito próximos da proporção estequiométrica de 1 para 0,028 para 1,128 kg. Tal discrepância ocorre devido à fração de Cl₂ perdida durante a purga da salmoura esgotada, sendo importante ressaltar que essas proporções só são alcançadas após o balanceamento das cargas nas alimentações dos reatores. Isso ocorre pois o processo de eletrólise é uma reação não espontânea, desequilibrando o sistema, porém, intrinsecamente, ele tende ao equilíbrio, sendo assim, as EDs 1 e 2 são cruciais para delimitar essa condição de contorno.

4. Conclusão

A partir do que foi apresentado, é possível inferir que a simulação representa uma célula de membrana real do processo cloro-álcali. Os resultados da simulação comprovaram a eficácia dessas células e a importância do balanceamento das cargas de um sistema. A produção quase atingiu a proporção estequiométrica, com uma pequena variação devido à perda de Cl₂ na purga da salmoura esgotada. Além disso, as concentrações de NaOH e NaCl na corrente de NaOH estavam dentro das especificações desejadas. No entanto, é fundamental destacar que a simulação atual ainda possui limitações. A ausência de um sistema de tratamento de salmoura e da avaliação do consumo de energia elétrica para a eletrólise são fatores críticos para a análise técnica, econômica e ambiental deste processo.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão aos professores e doutores Jose Luis Goncalves de Almeida e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, que sempre me apoiam, desempenhando um papel crucial no desenvolvimento da minha dissertação. Agradeço também a todos que contribuíram para a realização deste estudo de alguma forma. E por fim, sou grato também ao Centro Universitário SENAI CIMATEC, que fornece apoio financeiro por meio do centro de competências em hidrogênio verde.

Referências

- AspenTech: How to model a simple chlor-alkali cell using the RStoic block, 2020. AspenTech: Aspen PlusTM, 2022.
- F. Du, D. M. Warsinger, T. I. Urmi, G. P. Thiel, A. Kumar, J. H. Lienhard V.: Sodium Hydroxide Production from Seawater Desalination Brine: Process Design and Energy Efficiency. *Environ Sci Technol* 52, 5949–5958, 2018.
- L. Guarieiro, J. dos Anjos, L. da Silva, A. Santos, E. Calixto, F. Pessoa, J. de Almeida, M. Andrade Filho, F. Marinho, G. da Rocha, J. de Andrade: Technological Perspectives and Economic Aspects of Green Hydrogen in the Energetic Transition: Challenges for Chemistry. *J Braz Chem Soc* 33, 844–869, 2022.
- P. Millet: Electrochemical membrane reactors. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio)Membranes*. Elsevier, pp. 285–313, 2023
- H. Roy, S. Barua, T. Ahmed, F. Mehnaz, Md. S. Islam, I. M. Mujtaba: A Sustainable Integration Approach of Chlor-Alkali Industries for the Production of PVC and Clean Fuel Hydrogen: Prospects and Bangladesh Perspectives. *Processes* 10, 1638, 2022
- E. L. J. Scherpbier, H. C. Eerens: Decarbonisation options for the Dutch chlor-alkali industry, 2021.
- UNFCCC: The Paris Agreement. Paris, 2015.
- United Nations: Sustainable Development Goals. United Nations, 2015.
- X. Zhang, Y. Wang, S. Wei, J. Dong, J. Zhao, G. Qian: Assessing the chlorine metabolism and its resource efficiency in chlor-alkali industrial symbiosis - A case of Shanghai Chemical Industry Park. *J Clean Prod* 380, 134934, 2022.

Simulation and optimization of CCRO systems and associated water networks

Authors: Pedro Henrique Callil-Soares; Galo Antônio Carrillo Le Roux; René Peter Schneider*

Chemical Engineering Department, Polytechnic School of the University of São Paulo

Corresponding Author: *schneiderpqi@usp.br

Abstract

Water network systems are ubiquitous in many engineering areas, and their association with water purification technologies is essential to urban water distribution. Closed-circuit reverse osmosis (CCRO), is a new technology for water purification, employing a membrane system under a cyclic steady-state regime. However, despite the availability of several models for network design/optimization, and for membrane systems simulation, there are none that can be applied to Brazilian systems, since no network models implement legal requirements for well downtime and no membrane simulator includes crystallization kinetics, leading to infeasible/suboptimal solutions.

In this study, we formulated new models and implemented Python libraries for optimization of water networks (including well downtime requirements), and for reverse osmosis plant simulation. For networks, we used a multiple-shooting approach for discretization and disjunctive programming constraints for downtime and its contiguity[1]; bilinearities were linearized with logarithmic decomposition[2]. We implemented each unit (wells, plants, etc.) as a class, with a library being written to program units and their integration, allowing users to model generic networks. For plants, a system of partial differential-algebraic equations[3] was coupled with precipitation kinetics for efficiency assessment and operation optimization, and we programmed an implementation of this model as another library. Both libraries will be published in the near future.

We applied our models to the optimization of the water distribution system of a city in São Paulo state, where wells with high Fluoride concentrations preclude simple mixing solutions to achieve acceptable water quality. There, new optimization options were revealed: rerouting certain streams and replacing the current system with a CCRO plant would allow all constraints to be met and decrease discharges by 65%, showcasing the models' capacity to yield efficient schedule and design options.

Keywords

CCRO, network optimization, water networks, membrane modelling

Acknowledgements

Grant 2023/04683-7, São Paulo Research Foundation (FAPESP).

References

- [1] S. Kolodziej, P. M. Castro, & I. E. Grossmann. Global optimization of bilinear programs with a multi-parametric disaggregation technique. *Journal of Global Optimization*, 57, 1039-1063, 2013
- [2] L. T. Biegler, I. E. Grossmann, & A. W. Westerberg: Systematic methods for chemical process design, 1997
- [3] M. Li. Cyclic simulation and energy assessment of closed-circuit RO (CCRO) of brackish water. *Desalination*, 545, 116149, 2023

Sensor virtual de NOx para motores a hidrogênio

Autores: Bruno Roberto Pasa¹; Jean Lucca de Souza Fagundez²; Juliano Pereira Silveira²; Nina Paula Gonçalves Salau^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

² Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Maria

Autor Correspondente: *ninasalau@ufsm.br

Resumo

A crescente busca por fontes de energia sustentáveis no setor de transporte tem destacado o hidrogênio como um combustível promissor para motores de combustão interna, devido à sua capacidade de emitir somente vapor d'água, assim, eliminando completamente as emissões de CO₂. Contudo, a combustão do hidrogênio, por resultar em temperaturas elevadas, induz à produção de óxidos de nitrogênio (NOx), sobretudo em misturas com razões ar-combustível próximas à proporção estequiométrica. Dito isso, este artigo propõe um estudo para desenvolver um sensor digital para a estimação de NOx em motores movidos a hidrogênio. Três modelos de aprendizado de máquina — *Support Vector Regression*, Rede Neural e *Extreme Gradient Boosting* — são comparados através de uma otimização randômica e validação cruzada. A Rede Neural mostrou desempenho superior, destacando-se nas métricas estatísticas em comparação com *Support Vector Regression* e *Extreme Gradient Boosting*. Os resultados sugerem que abordagens de aprendizado de máquina podem ser eficazes na estimativa de emissões de NOx, representando uma alternativa economicamente vantajosa para medições tradicionais.

Palavras-chave

Aprendizado de máquina, motor de combustão interna, hidrogênio e NOx.

1. Introdução

A busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis para o setor de transporte tem despertado significativo interesse no hidrogênio como combustível para motores de combustão interna. Este interesse é justificado pelas numerosas vantagens que o hidrogênio oferece sobre os combustíveis tradicionais, tais como gasolina e diesel, destacando-se principalmente pela sua capacidade de reduzir a zero as emissões de poluentes e CO₂. Em condições ideais, a queima de hidrogênio resultaria unicamente na produção de vapor d'água e energia térmica, sem liberar monóxido de carbono, dióxido de carbono ou hidrocarbonetos não queimados. Assim, o hidrogênio se apresenta como uma opção energética extremamente limpa, constituindo uma alternativa viável aos combustíveis fósseis.

Embora os motores de combustão interna movidos a hidrogênio não emitam CO₂, eles podem produzir óxidos de nitrogênio (NO_x) se as condições cinéticas químicas forem atendidas. O NO_x é um poluente prejudicial que contribui para a formação de chuva ácida e névoa tóxica (conhecida como *smog*), podendo ter efeitos adversos na saúde de humanos e animais. A elevada temperatura de combustão e a reação entre o nitrogênio atmosférico e o oxigênio, presente no ar aspirado para o motor, são as principais razões para a formação térmica de NO_x durante a combustão do combustível. A execução de medições experimentais para quantificar a emissão desse poluente requer a utilização de equipamentos de custo substancial. Diante dessa restrição, torna-se imperativo contar com modelos eficazes destinados à predição dessa emissão, a fim de desempenharem a função de sensores digitais para a estimativa de NO_x.

Com esse propósito, estudos já foram previamente publicados para desempenhar tal função. Um exemplo é o trabalho de (ARSIE et al., 2017) que emprega um modelo de rede neural recorrente com uma adaptação baseada em mínimos quadrados, aplicado para motores diesel. Este utiliza como dados de entrada a velocidade do motor, concentração de oxigênio no coletor de admissão, fluxo de massa de ar, massa de combustível injetada e tempo de injeção. Os resultados obtidos apresentaram um erro quadrático médio residual (*RMSE*) de 26,069 ppm para a estimação de NO_x. Outra pesquisa que desenvolve um sensor digital para emissão de NO_x para motores diesel é a (SHIN et al., 2023), que emprega um algoritmo de memória de longo e curto prazo baseado em modelo físico. Este estudo utiliza dados de entrada, como temperatura de admissão, temperatura dos gases de escape e timing de injeção, obtendo resultados com um coeficiente de determinação (*R*²) de 0,994. Além das pesquisas previamente mencionadas, outras investigações, como as conduzidas pelos autores (COVASSIN et al., 2009) e (KAMAT et al., 2023), também foram consideradas. Contudo, destaca-se que tais investigações

concentram-se majoritariamente em motores movidos a diesel, não explorando especificamente a aplicação em motores de combustão interna que operam com hidrogênio.

Neste panorama, o propósito principal deste trabalho é desenvolver um sensor digital que permita a estimativa precisa de emissões de NO_x em motores a hidrogênio. Com esse intuito, o presente estudo comparará três distintos modelos de aprendizado de máquina: *Support Vector Regression* (SVR), Rede Neural (RN) e *eXtreme Gradient Boosting* (XGBoost), utilizando técnicas de otimização aleatória e validação cruzada para atingir o objetivo proposto.

2. Metodologia

2.1. Experimental

Os testes experimentais foram realizados em um motor de pesquisa monocilíndrico Ricardo Proteus, com as especificações descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações do motor de pesquisa monocilíndrico.

Parâmetro	Valor
Método de Injeção	Injeção no pósito
Curso do pistão	128 mm
Diâmetro do pistão	109 mm
Volume deslocado	1.172 cm ³
Razão de compressão	10.1:1

O hardware utilizado neste estudo conta com um processador 13th Gen Intel(R) Core (TM) i9-13900KF de 24 núcleos, 64GB de memória RAM e uma GPU NVIDIA GeForce GTX 1650. Para todos os modelos foi utilizado a linguagem de programação Python.

2.2. Banco de Dados

Neste estudo, foram empregados dados estáticos de 120 diferentes condições operacionais. A escolha por dados estáticos, em detrimento de dados dinâmicos, deve-se ao foco na obtenção do valor final da formação de NO_x, não em seu perfil temporal. Para o treinamento e teste dos modelos, foi designado 70% para o conjunto de treinamento e 30% para o conjunto de testes. A seleção das variáveis utilizadas como dados de entrada foi pautada na consideração da teoria subjacente à formação de NO_x, além de ter sido influenciada por uma abordagem empírica. Através dessa análise, identificou-se que as variáveis mais significativas para a previsão de NO_x incluem a vazão de combustível, a temperatura dos gases de exaustão, o tempo de ignição e a pressão de admissão. Com o intuito de prevenir uma influência desproporcional de variáveis de grande magnitude sobre aquelas de menor magnitude, procedeu-se à normalização dos dados, ajustando-os para um intervalo de 0 a 1. Tal normalização foi realizada por meio da função *StandardScaler*.

2.3. Otimização de Hiperparâmetro

Com o intuito de identificar o modelo que apresente a melhor acurácia na predição de NO_x, este estudo adota uma metodologia que realiza uma análise comparativa entre três modelos de aprendizado de máquina: SVR, RN e XGBoost. Para atingir tal objetivo, emprega-se uma abordagem sistemática de otimização de hiperparâmetros por meio da técnica *Random Search*. O *Random Search* é uma abordagem que consiste na exploração aleatória de diferentes combinações de hiperparâmetros dentro de um intervalo predefinido. Diferentemente de métodos de busca sistemática, como o *Grid Search*, o *Random Search* seleciona aleatoriamente conjuntos específicos de valores para os hiperparâmetros, o que pode resultar em uma exploração mais eficiente do espaço de busca. Dito isso, o número de interações para a otimização dos hiperparâmetros de todos os modelos foi limitado em 100. A decisão de adotar o *Random Search*, em detrimento do *Grid Search* ou da otimização bayesiana, fundamenta-se em estudos da literatura que indicam sua superioridade em cenários de banco de dados em pequena escala (KADAM e JADHAV, 2020). Com o objetivo de mitigar potenciais casos de *overfitting* no modelo, optou-se pela implementação da validação cruzada *K-fold*, uma medida especialmente crucial em cenários de amostras

reduzidas (WONG et al., 2013), como é o caso presente. Essa abordagem, ao realizar a divisão iterativa do conjunto de dados em K subconjuntos destinados a treinamento e validação, estabelece um método robusto de avaliação, fortalecendo as capacidades de generalização do modelo.

2.3.1. Support Vector Regression

Os hiperparâmetros otimizados no SVR compreendem a escolha da função kernel e os valores específicos para os parâmetros C e ϵ . O parâmetro do kernel é aplicado para ajustar o mapeamento de o espaço original para o espaço de alta dimensão, sendo variado entre '*linear*', '*poly*', '*rbf*' e '*sigmoid*'. O parâmetro C regula a penalização por erros, sendo ajustado dentro de um intervalo de 0.1 a 10. Já o parâmetro ϵ , que controla a largura da faixa de suporte ao redor da função de decisão, é otimizado dentro de um intervalo de 0,01 a 0,1 (SMETS et al., 2007). O desenvolvimento do modelo contou com o apoio da biblioteca *sklearn* (FABIAN et al., 2011).

2.3.2. Extreme Gradient Boost

Durante o processo de otimização do modelo XGBoost, foram considerados diversos hiperparâmetros cruciais, cada um com seus intervalos correspondentes de valores. A taxa de aprendizado variou entre 0,001 e 0,5, influenciando a intensidade dos ajustes durante o treinamento. O número de estimadores foi otimizado no intervalo de 50 a 1500, enquanto a profundidade máxima das árvores abrangeu valores de 1 a 30. A subamostragem, com uma variação de 0,1 a 0,9, e o parâmetro Gamma, compreendendo a faixa de 0 a 1. Além disso, o hiperparâmetro '*min_child_weight*', que representa o peso mínimo para os nós filhos durante o treinamento, foi ajustado em um intervalo de 1 a 10 (RYU et al., 2020). A construção do modelo utilizou a biblioteca *XGBoost* (TIANQI e GUESTRIN et al., 2016).

2.3.3. Rede Neural

No contexto específico do modelo em questão, três hiperparâmetros foram selecionados: taxa de aprendizado, número de neurônios e função de ativação. Além desses parâmetros, a quantidade de camadas intermediárias foi estabelecida em uma única. A taxa de aprendizado, tendo seu intervalo entre 0,001 e 0,1, é crucial para controlar a magnitude dos ajustes de pesos durante o treinamento. O número de neurônios, tendo um intervalo de 5 a 15, impacta diretamente na complexidade e capacidade de aprendizado do modelo. A função de ativação, que incorpora uma não linearidade no modelo, variando entre as funções: '*relu*', '*sigmoid*' e '*tanh*'. Enquanto o número de camadas foi mantido constante em uma. A implementação do modelo foi realizada utilizando a biblioteca *Keras* (CHOLLET et al., 2015).

2.4. Métricas Estatísticas

Para avaliar a qualidade do ajuste e realizar comparações, foram adotadas duas métricas. A primeira delas é o coeficiente de correlação, frequentemente referido como " R de Pearson". Em complemento, a segunda métrica empregada consiste no erro médio quadrático (*MSE*).

3. Resultados

3.1. Otimização dos Hiperparâmetros

Os resultados decorrentes da otimização dos hiperparâmetros para cada modelo estão apresentados na Tabela 2.

3.2. Comparação entre os modelos

Após a otimização dos hiperparâmetros de cada modelo, procedeu-se à comparação da performance dos mesmos, conforme evidenciado pela Tabela 3. Observa-se que todos os modelos exibiram desempenhos aceitáveis para o teste, com valores de R superiores a 0,95 em todos os casos. No entanto, destaca-se que a RN demonstrou um desempenho particularmente favorável em ambas as métricas estatísticas analisadas, *MSE* e R , revelando uma notável habilidade na interpretação dos dados e na estimativa das emissões de NOx.

Tabela 2: Configurações de hiperparâmetros que maximizam o desempenho individual de cada modelo, segundo o *Random Search*.

Modelo	Hiperparâmetro	Valor
SVR	kernel	tanh
	C	1
	epsilon	2
XGBoost	Taxa de Aprendizado	0,275
	Número de Estimadores	1288
	Profundidade Máxima	5
	Soma mínima do peso da	3
	Subamostragem	0,5913
	Gamma	0,05755
RN	Taxa de Aprendizado	0,0109
	Número de Neurônios	7
	Função de Ativação	tanh

Tabela 3: Parâmetros estatísticos do teste para os 3 modelos.

Modelo	MSE	R
RN	17205	0,980
XGBoost	44786	0,950
SVR	31084	0,967

Para obter uma visão mais qualitativa dos dados, a Figura 1, apresenta três gráficos de dispersão, para a etapa de teste de cada modelo. Esses gráficos de dispersão mostram como os valores reais, indicados pelos pontos, e previstos, representados pela linha, estão correlacionados. Observa-se que os valores previstos pelo modelo RN estão em boas concordâncias com os valores experimentais, demonstrando sua capacidade de estimar tanto baixas emissões, na faixa de 0 a 1000 ppm, quanto altos valores de emissões.

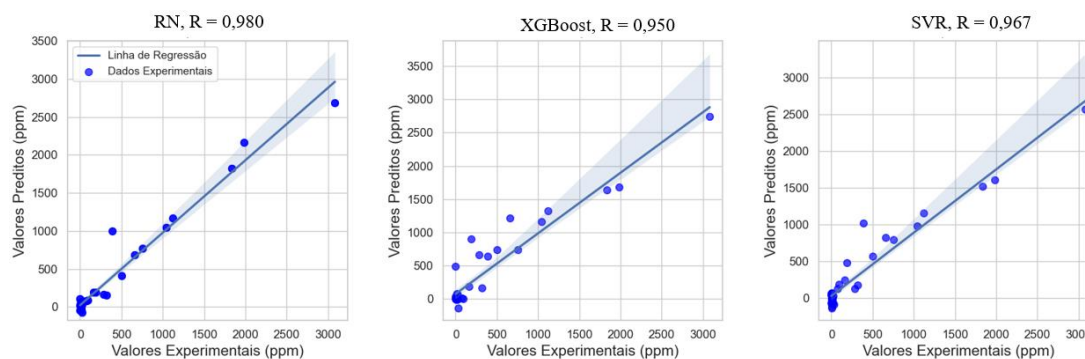


Figura 1: Comparação gráfica do valor de NO_x experimental e estimado para os modelos para a etapa de teste.

4. Conclusão

Em síntese, a pesquisa investigou a viabilidade de empregar modelos de aprendizado de máquina como substitutos eficientes para equipamentos onerosos na estimativa de NO_x , tradicionalmente utilizados para medições desse poluente. Três modelos - *Support Vector Regression*, Rede Neural e *Extreme Gradient Boosting* - foram minuciosamente comparados após passarem por um processo de otimização randômica com validação cruzada. A Rede Neural sobressaiu-se, demonstrando uma capacidade superior na interpretação do conjunto de dados em comparação aos outros modelos. Os resultados deste trabalho comprovam que a estimação de emissões de NO_x , utilizando a vazão de combustível, temperatura dos gases de exaustão, tempo de ignição e pressão de admissão, constitui uma estratégia eficaz e financeiramente viável, apta a substituir os equipamentos tradicionalmente utilizados para tal fim.

Referências

- F. Covassin et al.: A Mean Value Model of the Exhaust System with SCR for an Automotive Diesel Engine, 13 set. 2009.
- S. Kamat et al.: Modeling Virtual Sensor for Engine Nitrogen Oxides Using Variants of Artificial Neural Networks, 12 jul. 2023.
- S.-E. Ryu, D.-H. Shin, K. Chung: Prediction Model of Dementia Risk Based on XGBoost Using Derived Variable Extraction and Hyper Parameter Optimization, *IEEE Access*, v. 8, p. 177708–177720, 2020.
- D. Shin et al.: Application of Physical Model Test-Based Long Short-Term Memory Algorithm as a Virtual Sensor for Nitrogen Oxide Prediction in Diesel Engines, *International Journal of Automotive Technology*, v. 24, n. 2, p. 585–593, 18 abr. 2023.
- K. Smets, B. Verdonk, E. M. Jordaen: Evaluation of Performance Measures for SVR Hyperparameter Selection, 2007 International Joint Conference on Neural Networks. *Anais...IEEE*, ago. 2007.
- K. I. Wong et al.: Modelling of diesel engine performance using advanced machine learning methods under scarce and exponential data set, *Applied Soft Computing*, v. 13, n. 11, p. 4428–4441, nov. 2013.
- P. Fabian, et al: Scikit-learn: Machine learning in Python, *The Journal of machine Learning research*, v. 12, 2011.
- C. Tianqi, and C. Guestrin: Xgboost: A scalable tree boosting system, *Proceedings of the 22nd acm sigkdd international conference on knowledge discovery and data mining*, 2016.
- Chollet, F. et al.: Keras. <https://github.com/fchollet/keras>. 2015.

A hybrid finite difference scheme for convection-diffusion problems in chemical engineering

Authors: Egydio Terziotti Neto; Rita Maria de Brito Alves; Reinaldo Giudici*

Department of Chemical Engineering, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Corresponding Author: *rgiudici@usp.br

Abstract

Out of the different classes of methods suitable to solving boundary value problems defined by a set of partial differential equations, the finite differences method is easy to be implemented and can be an alternative to solve several classes of problems usually found in chemical engineering applications. One of the most commonly used discretization scheme is the central finite differences, which is second order accurate. However, despite its apparent simplicity, the method fails to converge when the problem under study is mostly dominated by convection [1].

In order to solve this issue, Griebel et al. (1998) [2] suggested implementing a hybrid scheme considering a weighted average of the central finite differences and the upwind difference scheme, the latter being a backward or forward discretization depending solely on the flux direction. Nevertheless, the author also cites that by following this procedure, the order of approximation will go from a second to a first order accuracy. Moreover, the classical upwind scheme suffers from numerical diffusion for systems defined by high values of Peclet numbers, which also compromises the accuracy of the numerical solution, providing a smooth solution to a highly stiff problem [1].

From this perspective, the present study is an attempt of following the suggestion of Griebel et al. (1998), by implementing the weighted average of both discretization schemes, modifying, however, the upwind method to a second order accurate backward/forward discretization scheme for the convective term. The weight employed is a function of the Peclet number calculated for the system. The approach has been tested against different 1D and 2D problems usually found in chemical engineering studies. The results obtained showed not only that the method is stable even for small number of discretization points and can obtain solutions with a high level of accuracy when compared to the real results for problems with analytical solutions.

Keywords

Finite Differences, Convection-Diffusion, Mathematical Modeling

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the São Paulo Research Foundation (FAPESP) (2022/04751-0; 2023/08268-4), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) (310125/2021-9; 314598/2021-9), and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) (Finance Code 001).

References

- [1] J. N. Reddy, N. K. Anand e P. Roy: Finite Element and Finite Volume Methods for Heat Transfer and Fluid Dynamics (1a. Ed.), Cambridge University Press: 2023.
- [2] M. Griebel, T. Dornseifer e T. Neunhoeffer: Numerical Simulations in Fluid Dynamics (1a. Ed.), SIAM: 1998.

Classificação de falhas em máquinas rotativas com Kernel Fisher Discriminant Analysis

Autores: Eduardo Santos de Oliveira^{1*}; Amaro Azevedo de Lima^{2*};

¹ *Escola de Engenharia de Produção, Universidade Federal Fluminense*

² *Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca*

Autores Correspondentes: *oliveira_eduardo@id.uff.br, *amaro.lima@cefet-rj.br

Resumo

Este artigo descreve a aplicação do método KFDA (*Kernel Fisher Discriminant Analysis*) na classificação de dados obtidos de sinais referentes a falhas de máquinas elétricas rotativas em operação. A base de dados utilizada é composta por sinais da máquina operando em condições de falha induzida como desbalanceamento do rotor, desalinhamento dos eixos, defeitos nos mancais, além de sinais da operação normal da máquina. Devido às diversas unidades de medida dos dados coletados, foi empregado o método NQT (*Normal Quantil Transform*) para normalização dos dados. A classificação dos dados com o método KFDA adotou duas abordagens de classificação binária, *One versus All* e *One versus One*. O melhor resultado alcançado foi de 98,35% após aplicação adicional dos métodos de *Features Selection*, para a remoção de *features* menos representativas e *Grid Search*, para determinação dos parâmetros ótimos de aplicação do KFDA.

Palavras-chave

Kernel Fisher Discriminant Analysis, Máquinas rotativas, Classificação de falhas, Features Selection, Greed Search.

1. Introdução

A classificação de falhas em máquinas rotativas é uma tarefa difícil e de grande interesse na área acadêmica e industrial, devido à forte presença destas máquinas na vida moderna, seja na fabricação dos mais variados tipos de bens e prestação de serviços, como por exemplo nas linhas de montagem de automóveis e geração de energia nas usinas hidrelétricas.

Este trabalho tem como base os trabalhos desenvolvidos principalmente por Marins (2016) e Lima et al. (2013), os quais classificaram os sinais de falha com métodos como *Random Forests*, *Similarity Based Modelling* (SBM), *Artificial Neural Network*, *Support Vector Machine*, porém empregando *Kernel Fisher Discriminant Analysis*, um método consolidado na literatura, derivado do método LDA (*Linear Discriminant Analysis*) obtendo bons resultados neste experimento.

2. Motivação e propósito

A classificação de falhas em máquinas rotativas, considerando o mesmo *framework* dos trabalhos Marins (2016); Viana et al. (2016); Lima et al. (2013); Martins et al. (2016a,b), foi realizada com diversos métodos conforme citado na introdução deste artigo, tendo o melhor resultado alcançado ao combinar o método SBM com *Random Forest* em Marins (2016), atingindo 98,50% de acurácia na classificação dos dados.

A motivação e o propósito para realização deste trabalho fundamentou-se em buscar resultados tão bons quanto o obtido em Marins (2016), porém empregando um método consolidado na literatura, com menor custo computacional, conceitualmente mais simples porém robusto como o método KFDA.

3. Background

3.1. Kernel Fisher Discriminant Analysis

De acordo com Kung (2014) existe um processo padrão para estender uma classificação linear para uma classificação não-linear baseada em *kernel*. Um espaço intrínseco pode ser induzido de qualquer função de *kernel* dada, que satisfaça a condição de Mercer. Modelos deste tipo são chamados de *Fisher Discriminant* com *kernel* ou KFDA.

O princípio fundamental do KFDA é mapear os dados em um espaço característico $\mathcal{F}$ de maior dimensão utilizando uma função não linear, em seguida utiliza-se *Linear Discriminant Analysis* (LDA) para reconhecimento ou classificação dos dados neste novo espaço. Para um dado mapeamento não-linear ϕ , o espaço R^n pode ser mapeado dentro de um novo espaço $\mathcal{F}$:

$$\phi : R^n \rightarrow \mathcal{F}, \mathbf{x} \rightarrow \phi(\mathbf{x}) \quad (1)$$

Assim, um padrão no espaço original R é mapeado num espaço de dimensão maior.

A ideia do KFDA é resolver o problema do LDA no espaço característico $\mathcal{F}$. Isto pode ser obtido maximizando o critério de Fisher Mika et al. (1999):

$$J(\alpha) = \frac{\alpha^T S_B^\phi \alpha}{\alpha^T S_W^\phi \alpha}, \alpha \neq 0 \quad (2)$$

onde agora $\alpha \in \mathcal{F}$, S_B^ϕ e S_W^ϕ são as matrizes variância entre e dentro das classes em $\mathcal{F}$:

$$S_B^\phi = (\mathbf{m}_1^\phi - \mathbf{m}_2^\phi)(\mathbf{m}_1^\phi - \mathbf{m}_2^\phi)^T \quad (3)$$

$$S_W^\phi = \sum_{i=1,2} \sum_{\mathbf{x} \in X_i} (\phi(\mathbf{x}) - \mathbf{m}_i^\phi)(\phi(\mathbf{x}) - \mathbf{m}_i^\phi)^T \quad (4)$$

com $\mathbf{m}_i^\phi = \frac{1}{l_i} \sum_{j=1}^{l_i} \phi(\mathbf{x}_j^i)$.

Nestas equações $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ é o conjunto de amostras do espaço original, $\mathbf{X}$. l_i é o número de amostras de treinamento da classe i e satisfaz $\sum_{i=1}^c l_i = M$, $\mathbf{m}_1^\phi$ e $\mathbf{m}_2^\phi$ são os vetores média mapeados das amostras de treinamento da classe i e $\mathbf{m}_i^\phi$ é o vetor média mapeado de todas as amostras.

3.2. Classificação binária e multiclasse

Como alguns classificadores são binários por natureza, como por exemplo o LDA e KFDA, para tratá-los como se fossem classificadores multiclasse é necessário adotar abordagens tais como *One versus All* (OvA) e *One versus One* (OvO).

Segundo Bishop (2006), ao lidar com problemas com mais de $K > 2$ classes pode-se considerar $K - 1$ classificadores, cada um dos quais resolve um problema binário, separando pontos em uma classe particular C_k de pontos que não estão nesta classe. Esta é a definição de *One versus All*.

Já *One versus One* é tratada como alternativa à abordagem OvA, ao considerar $K(K - 1)/2$ discriminantes binários, um para cada possível par de classes. Cada ponto é classificado de acordo com a maioria dos votos entre os discriminantes.

4. Metodologia

4.1. Sistema de simulação e máquina

O sistema de simulação consta de 6 componentes para a captação dos sinais analógicos, sendo 4 acelerômetros (3 radiais e 1 triaxial) que capturaram os sinais de vibração nos mancais, um microfone, para analisar a relação entre a informação sonora e as falhas, além de um tacômetro, responsável por medir a frequência do motor e transformar os dados em sinais elétricos, Marins (2016), conforme esquema da 1. Os dados foram coletados com a máquina no estado "normal" e "com defeito", sendo estes defeitos simulados tanto no eixo quanto nos rotores e mancais. Os defeitos foram agrupados da seguinte forma:

- Eixo desalinhado horizontalmente: Em 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mm.
- Eixo desalinhado verticalmente: Em 0,51, 0,63, 1,27, 1,40, 1,78 e 1,90 mm.
- Rotor desbalanceado: Esta falha é realizada anexando uma massa ao rotor.

- Mancal invertido: Entre o rotor e motor, desbalanceamento de 6, 10 e 20 g.
- Afastado do motor. Desbalanceado com as mesmas massas.

Conforme Martins et al. (2016b) os sinais foram gravados durante 5 segundos, com uma frequência de amostragem de 50 kHz e cada sinal tendo 250000 amostras. A frequência de rotação durante a gravação variou de 700 a 3600 RPM. Desta forma, foram obtidos 1951 sinais ou amostras, distribuídos por tipo de falha ou classe, conforme tabela 1:

Tabela 1: Quantidade de sinais por classe de falha.

Classe	Quantidade de Sinais
Normal	49
Desalinhamento Horizontal	197
Desalinhamento Vertical	301
Desbalanceamento	333
Mancal Não Invertido	513
Mancal Invertido	558
Total	1951

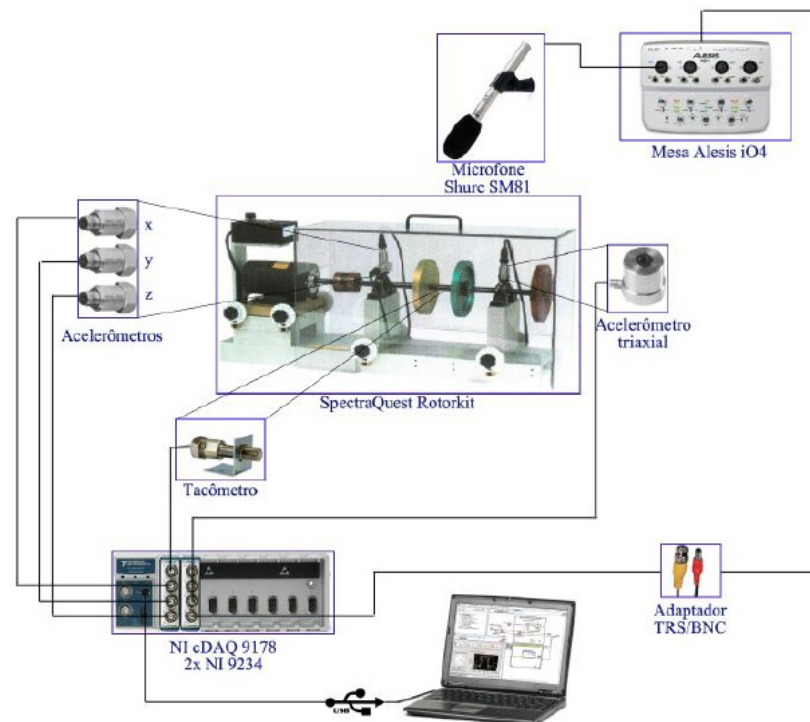


Figura 1: Esquema - Rotorkit e componentes

4.2. Vetor de características

Os dados obtidos formaram uma base de dados extensa, a qual realizou-se um pré-processamento para a extração de características ou *features*, ou seja, informações úteis ou discriminativas dos dados. Estas características foram agrupadas em dois tipos, frequenciais e estatísticas, conforme Marins (2016); Lima et al. (2013); Martins et al. (2016a,b).

4.3. Frequência de rotação

Os dados da frequência foram coletados com o tacômetro, com sinais no domínio do tempo, $S_t(n)$, onde n representa a quantidade de amostras. Em seguida estes dados foram transformados com a Transformada Discreta de Fourier (DFT), gerando um sinal $S_t(k)$, Lima et al. (2013). Um método para estimar a frequência foi desenvolvido por Lima et al. (2013), para obter o índice da maior magnitude em $S_t(k)$, ou seja,

$$k_1 = \arg_k \max |S_t(k)| \quad (5)$$

com o valor de k em mãos calcula-se a frequência f_1 , com base na equação (6), onde F_s é a frequência de amostragem do sinal

$$f_1 = \frac{k_1 F_s}{N} \quad (6)$$

Após o cálculo de f_1 , os valores de $S(k)$, para $k \in [k_1 - 3, k_1 + 3]$, são igualados a zero, repete-se o mesmo cálculo para f_2 e f_3 . Assim, a frequência R_f , será dada por:

$$R_f = \min\{f_1, f_2, f_3, f_4\} \quad (7)$$

Dada as medidas de frequências e estatísticas apresentadas, considerando que há sinais obtidos de 1 tacômetro, 3 acelerômetros radiais (nas direções x, y e z), 1 triaxial (na direção x, y e z) e 1 microfone, obtemos um vetor com 46 características, assim distribuídas:

- Frequência estimada R_f : 1
- Magnitude da DFT nas frequências R_f , $2R_f$ e $3R_f$: 9
- Magnitude da DFT do microfone R_f , $2R_f$ e $3R_f$: 3
- Entropia, curtose e média nos 3 acelerômetros: 9
- Entropia, curtose e média no acelerômetro triaxial: 3
- Entropia, curtose e média no microfone: 3

4.4. Features Selection com Random Forests

A matriz de *kernel* utilizada no método KFDA, de dimensão 1951×46 , foi gerada com base numa distribuição gaussiana com $\sigma = 3.0$ e $\lambda = 0.0002$. Afim de garantir a consistência estatística utilizou-se *k-fold*, com $k = 10$.

O vetor de características conforme descrito, possui *features* que contribuem menos para a classificação dos dados. Conforme Aydadenta (2018), *Random Forest* e outros métodos baseados em *Tree* podem ser utilizados para estimar o grau de importância de cada *feature*, agrupando aquelas que possuam aproximadamente a mesma contribuição, gerando um novo vetor, com as 15 primeiras *features* do vetor característica inicial.

4.5. Seleção de hiper-parâmetros

Afim de garantir os melhores resultados, com os melhores parâmetros, foi empregado o método *Grid Search*, Belete e Huchaiah (2021), para encontrar a combinação de parâmetros ótimos ou *Hiperparâmetros*, com a abordagem *OvO*, que se mostrou mais eficiente nos experimentos, obtendo os melhores resultados. No *gridsearch* testamos os seguintes parâmetros:

- n : 2400, 2500, 2600,
- λ : 0.0001, 0.0002, 0.0005, 0.001,
- σ : 2.5, 3.0, 4.5,

onde λ é um parâmetro de regularização utilizado no KFDD, σ é um parâmetro utilizado na matriz de *kernel* do tipo gaussiana, que define sua imagem e n é o número de quantis utilizados no método NQT, Bogner et al. (2012)

O melhor resultado obtido com greedsearch foi de 98,50%, quando $n = 2500$, $\lambda = 0,0002$ e $\sigma = 3$. Na tabela 2 apresentamos a matriz confusão do resultado obtido:

Tabela 2: KFDD com OvO

Classe Real	Classe Prevista					
	N	Db	DH	DV	MI	MNI
N	4	0	0	0	0	0
DH	0	19	0	0	1	0
DV	0	0	30	0	0	0
DB	0	0	0	33	0	0
MNI	0	0	0	0	51	0
MI	0	0	1	0	0	55

5. Conclusão

Neste trabalho foi possível alcançar com o método KFDD um resultado tão bom quanto o obtido pelo método *Similarity Based Modelling* em Martins et al. (2016a). Uma exigência para o desempenho do método KFDD é que os dados sofram uma transformação antes da classificação, o que foi realizado com o método NQT. O método *One versus One* foi empregado para multi-classificação, comparando uma classe de dados as demais.

Referências

- Ayadentia, H. A. (2018). *A Clustering Approach for Feature Selection in Microarray Data Classification Using Random Forest*. *Journal of Information Processing Systems*.
- Belete, D. M. e Huchaiah, M. D. (2021). *Grid Search in Hyperparameter Optimization of Machine Learning Models for Prediction of HIV/AIDS Test Results*.
- Bishop, C. M. (2006). *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer.
- Bogner, K., Pappenberger, F. e Cloke, H. L. (2012). *Technical Note: The normal Quantile Transformation and its Application in a Flood Forecasting System*. *Hydrology and Earth System Sciences*.
- Kung, S. Y. (2014). *Kernel Methods and Machine Learning*. Cambridge University Press.
- Lima, A. A., Prego, T. M., Netto, S. L., Silva, E. A. B., Guiterrez, R. H. R., Monteiro, U. A. B. V., Troyman, A. C. R., Silveira, F. J. d. C. e Vaz, L. (2013). *On fault Classification in Rotating Machines using Fourier Domain Features and Neural Networks*. *IEEE Latin American Symposium on Circuits and Systems (LASCAS)*.
- Martins, M. A. (2016). *Classificação de Falhas em Máquinas Rotativas utilizando Métodos de Similaridade e Random Forest*. *Escola Politécnica - UFRJ, Rio de Janeiro*.
- Martins, D. H. C. S. S., Prego, T. M. e Lima, A. A. (2016a). *Classificação de Severidade de Falhas em Máquinas Rotativas usando Random Forest e Redes Neurais Artificiais*. *XIII Encontro Nacional de Inteligência Artificial e computacional*.
- Martins, D. H. C. S. S., Viana, D. P., Prego, T. M., Lima, A. A., Lopez, R. Z. e Netto, S. L. (2016b). *Diagnóstico de Falhas em Máquinas Rotativas utilizando Random Forest*. *XXXIV Simpósio Brasileiro de Telecomunicações Sbrt*.
- Mika, S., Ratsch, G., Weston, J., Scholkopf, B. e Muller, K.-R. (1999). *Fisher Discriminant Analysis with Kernels*. *Neural Networks for Signal Processing IX: Proceedings of the 1999 IEEE Signal Processing Society Workshop*.

Viana, D. P., Lopez, R. Z., Lima, A. A., Prego, T. M., Netto, S. L. e Silva, E. A. B. (2016). *The Influence of Feature Vector on the Classification of Mechanical Faults using Neural Networks. VII Latin American Symposium on Circuits and Systems - LASCAS.*

Uso da metodologia MPC na Produção de Hidrogênio Verde e Azul: Modelagem Simulação e Análise com AVEVA Process Simulation.

Autores: Michael Batista^{1*}; Heloyse Reges¹; Márcio A. F. Martins²; Heleno Bispo¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

Autor Correspondente: *michael.philippe@estudante.ufcg.edu.br

Resumo

Em meio à transformação digital impulsionada pela Indústria 4.0, a Engenharia de Sistemas em Processos (PSE) emerge como um direcionador da inovação para atender demandas de mercado e normas ambientais. Este cenário ressalta a importância da digitalização na produção sustentável. Este estudo tem por objetivo utilizar o software AVEVA Process Simulation (APS) para modelar simular e analisar os sistemas de produção convencionais do hidrogênio verde e azul, adotando o Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC) para otimizar a eficiência da produção. Nesse cenário, o MPC vem como uma técnica avançada de controle de processos, sendo utilizado para enfrentar as complexidades, tais como sistema multivariável, forte interação entre as variáveis, restrições, que são inerentes à produção de hidrogênio Mayne (2000). Essa abordagem é especialmente relevante na indústria química, onde as variações nas matérias-primas e condições de operação podem impactar significativamente a produção. A metodologia adotada consiste em uma revisão da literatura para compreender os princípios fundamentais da produção de hidrogênio verde e azul e os conceitos do MPC. Em seguida, foram feitas modelagens e simulações, e foram desenvolvidos modelos preditivos detalhados dos processos de produção de hidrogênio verde e azul, incorporando as variáveis específicas de cada método conforme Qin (2000) e Badgwell, (2000). O controlador MPC foi implementado para análise comparativa com estratégias de controle convencionais como temperatura, pressão e vazão para minimizar o consumo de energia sem comprometer a produção, avaliada através de alguns indicadores como taxa de captura de CO₂, eficiência energética e adaptabilidade das múltiplas variáveis do processo, garantindo uma operação eficiente, utilizando como base os modelos preditivos para prever o comportamento do sistema, e otimizar continuamente as variáveis de controle Seaborg et al.(2011). A utilização do MPC no APS do Software foi realizada através de uma conexão direta via Python, os resultados obtidos demonstram a eficácia da aplicação da técnica na produção de hidrogênio. Além disso, os insights gerados pela modelagem e simulação forneceram uma compreensão detalhada dos processos, essencial para a tomada de decisões estratégicas e para o avanço tecnológico na indústria química. Agradecimentos: Os autores agradecem a UFCG e aos Laboratórios IRIDIUM e LENP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFCG e aos Laboratórios IRIDIUM e LENP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG.

Referências

- QIN, S. J.; BADGWELL, T. A. An Overview of Nonlinear Model Predictive Control Applications. Progress in Systems as Control Theory, Switzerland, v. 26, p. 369-392, 2000.
- MAYNE, D. Q.; RAWLINGS, J. B.; RAO, C. V.; SCOKAERT, P. O. **Constrained model predictive control: Stability and optimality**. Automatica, Elsevier, v. 36, n. 6, p. 789-814, 2000.
- SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A.; DOYLE III, F. J. Process Dynamics and Control - International Student Version. 3. ed. [S.l.]: (Asia), 2011.

***Soft sensor* empregando rede neural recorrente *LSTM* para estimação da gramatura numa máquina de papel**

Autores: Lucas Lucena de Moraes Pereira; Arioston Araújo de Moraes Júnior*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba

Autor Correspondente: *aamj@ct.ufpb.br

Resumo

Este trabalho desenvolveu um *soft sensor* para a previsão da gramatura do papel, adotando a metodologia de uma rede neural recorrente do tipo *LSTM* (*Long Short-Term Memory*). A rede foi treinada com um conjunto de dados composto por diversas variáveis como desempenho de máquina e propriedades de formação da folha. Uma análise dos resultados revelou que a rede neural apresentou desempenho significativamente melhor para baixas gramaturas. Porém, observou-se uma forte correlação entre os valores medidos e projetados, indicando que as previsões geradas pelo modelo estão consistentes com os valores reais da gramatura.

Palavras-chave

soft sensor; rede neural recorrente; gramatura.

1. Introdução

Segundo Shreve e Brink Jr (1980), anteriormente, o processo de produção de papel era altamente dependente da intervenção direta dos trabalhadores, que precisavam ajustar manualmente as configurações das máquinas, controlar o fluxo de matérias-primas e monitorar visualmente o processo para garantir a qualidade do produto final. Essa abordagem representava um risco significativo à segurança dos trabalhadores, pois eles precisavam interagir diretamente com peças e partes móveis das máquinas, expondo-se ao perigo de ferimentos graves, como cortes, esmagamentos ou aprisionamentos.

Com o avanço da tecnologia e a automação na indústria de papel, houve uma redução substancial da necessidade de contato direto entre homem e máquina. As máquinas modernas são projetadas com recursos de segurança aprimorados, automação de processos e sistemas de controle mais avançados, o que minimiza significativamente a exposição dos trabalhadores a situações perigosas e melhora a segurança geral no ambiente de trabalho. Ao longo das últimas duas décadas, essa indústria passou por transformações significativas, impulsionadas por avanços na tecnologia digital, crescentes preocupações ambientais, aumento dos custos de energia e mão de obra, bem como uma busca cada vez maior por objetivos de sustentabilidade.

A integração do sistema de automação, além de ser utilizada como ferramenta que permite o controle e a supervisão do processo produtivo, também estabelece uma harmonia funcional dos sistemas de produção, podendo ser utilizada na organização do trabalho dos operadores e da manutenção, auxiliar na melhoria da qualidade do produto final e ainda disponibilizar os dados do processo produtivo e dos equipamentos para o nível gerencial, contribuindo nas tomadas de decisões. Esta integração consiste basicamente em alocar componentes e sistemas de maneira conjunta levando a um estado de sinergia entre eles (Pescio, 2016).

Por isso, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver um *soft sensor* utilizando redes neurais *LSTM* para prever a gramatura do papel usando dados de um processo industrial. Para isso, foram coletados e pré-processados os dados relevantes, realizando uma limpeza, normalização e seleção das variáveis mais importantes. Posteriormente, um modelo foi projetado e treinado com os dados disponíveis, ajustando seus parâmetros para obter o melhor desempenho possível. E por fim, os resultados da previsão da gramatura foram comparados com os valores reais medidos, a fim de verificar a acurácia do *soft sensor* desenvolvido.

2. Fundamentação teórica

2.1. Processo de produção de papel

A indústria de celulose e papel realiza processos químicos e operações unitárias com o objetivo de obter o sólido final composto por celulose e hemiceluloses, solubilizando a lignina, podendo ser englobados

nos seguintes processos: (1) Preparação da madeira; (2) Extração da celulose ou polpação; (3) Etapa de branqueamento; (4) Refinação; e (5) Secagem e papel acabado (Teixeira *et al.*, 2017).

O processo de polpação química é o mais utilizado na indústria de celulose e papel, pois promove a remoção total da lignina (deslignificação) das fibras de celulose e são obtidas fibras mais longas. No processo de polpação alcalina, também denominado de *kraft* – forte, em alemão – os cavacos de madeira são digeridos em solução química, sob uma pressão de 6,8 a 9,2 atm, temperatura de 170 a 177 °C, durante 2 a 5 h, podendo ser aplicado a uma grande variedade de espécies de madeira (Shreve e Brink Jr, 1980).

Nesse processo, ocorre a deslignificação sem a degradação ou remoção da celulose, o que torna a polpa obtida de elevada resistência. A solução química utilizada no processo de digestão, denominada “licor de cozimento” ou “licor branco”, consiste numa solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (D’Almeida *et al.*, 2013).

A polpa celulósica obtida possui coloração marrom devido a parte de lignina dissolvida estar ainda impregnada na celulose. Assim, ela pode ser submetida a um processo de branqueamento para remoção da lignina residual, o qual consiste no uso de agentes branqueadores, como o hidróxido de sódio, cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de cloro) e ozônio. (Shreve e Brink Jr, 1980) (Piotto, 2003)

A fabricação integrada de celulose e papel ocorre em uma única unidade de manufatura, onde a madeira é processada em cavacos e transformada em pasta de celulose. Esta pasta, ainda úmida, é transportada por tubulações até a máquina de papel, onde é transformada em uma folha contínua.

2.2. Máquina de papel

A pasta celulósica é submetida a tratamentos mecânicos, físico-químico, à adição de produtos químicos e outros componentes fibrosos ou não fibrosos necessários à fabricação do papel, com características e propriedades específicas para cada tipo de papel a ser fabricado (Robusti *et al.*, 2014) (Judasz, 2009).

Como relatado por Campos (2011), a eliminação das impurezas é necessária tanto do ponto de vista do papel acabado como do próprio funcionamento do processo. Com relação ao papel, a presença de impurezas afeta as características mecânicas (a impureza é um ponto débil) e ao aspecto exterior (alvura, presença de pastilhas). Com relação à fabricação, a presença de impurezas volumosas ou gelatinosas pode causar perfurações e quebras no papel na saída da máquina, na seção de prensas e na seção de secagem.

A máquina de papel envolve dois processos principais: a parte úmida e a parte seca. Na parte úmida, a folha de papel é formada e a água é removida usando a caixa de entrada, o formador e as prensas. Na parte seca, o papel é seco, calandrado para acabamento superficial e enrolado.

2.3. Introdução a soft sensors

Em um nível muito geral, pode-se distinguir dois tipos de soft sensors, são eles *model-driven* e *data-driven soft sensors*. *Model-driven soft sensors* também são chamados de modelos *white-box* porque eles possuem conhecimento fenomenológico sobre o histórico do processo. Em contraste com isso, *data-driven soft sensors* são chamados de técnicas *black-box*, porque o modelo em si não tem conhecimento sobre o processo e é baseado em observações empíricas (Kadlec *et al.*, 2009).

O foco desta revisão é, portanto, colocado nos modelos *data-driven* (DDMs), que surgiram como abordagens de modelagem muito atraentes, aprimorando a caixa de ferramentas de diagnóstico, métodos de prognóstico e de apoio à decisão disponíveis para operadores de instalações e incorporados em sistemas de controlo automatizados. Estes modelos são baseados nas medições reais que são registradas, armazenadas e fornecidas como dados históricos (Kadlec *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de soft sensors para aplicações de regressão (SSR) engloba o mesmo ciclo de projeto dos sistemas de regressão clássicos, no entanto, tem suas próprias peculiaridades. O desenvolvimento do SSR tem as seguintes etapas principais (Fortuna *et al.*, 2006) (Kadlec *et al.*, 2009): (a) coleta e filtragem de dados, (b) seleção de variáveis de entrada, (c) escolha e treinamento do modelo, (d) validação do modelo e (e) manutenção do modelo.

Na primeira etapa, os dados são coletados e os objetivos dessa etapa incluem o tratamento de dados ausentes e *outliers*. Os objetivos da segunda etapa são a seleção das entradas mais relevantes, e possivelmente os respectivos desfasamentos de tempo. A escolha e o treinamento do modelo exigem a seleção e o aprendizado corretos do modelo. A etapa de validação do modelo é necessária para julgar se

o modelo aprendido reproduz as variáveis-alvo dentro de níveis aceitáveis de qualidade ou desempenho. O último passo é a manutenção SSR, onde o objetivo é manter uma boa resposta sob a presença de variações de processo ou alguma mudança de dados (Souza *et al.*, 2016).

2.4. Long short-term memory

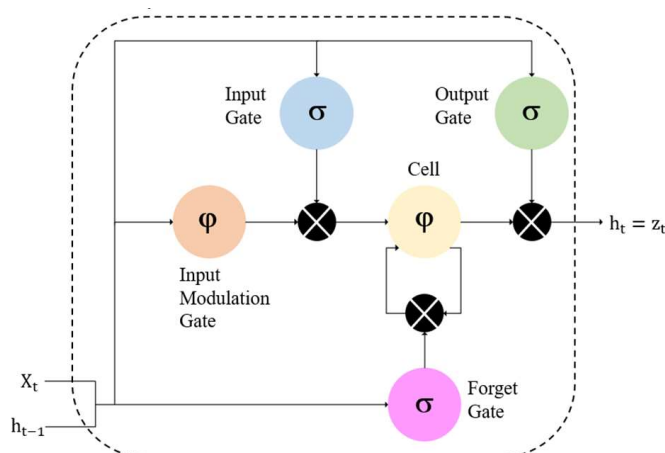


Figura 1: Esquema representativo de uma rede recorrente do tipo LSTM (Gomma, 2020)

A LSTM é um tipo de rede neural capaz de armazenar valores em intervalos arbitrários, sendo adequada para classificar, processar e prever séries temporais com intervalos de tempos desconhecidos. Desse modo, utiliza-se as LSTMs quando a rede “esquece” o que aprendeu anteriormente e não consegue propagar as informações através da sequência inteira. Essa abordagem é a razão dessa rede ganhar espaço em plantas industriais pelo fato de conectar informações anteriores à atual e fazer com que essas informações persistam durante o treinamento (Rodrigues, 2022).

Como pode ser visto na Figura 1, as redes neurais recorrentes do tipo LSTM possuem uma estrutura diferente das demais. Nesse tipo, a estrutura é formada por um módulo de repetição, onde existem quatro camadas e uma célula que compõe o bloco de memória da rede. As informações aprendidas pela rede são retidas pelas células e as manipulações de memória são feitas pelos portões, chamados de *gates* (Castelão, 2018).

3. Metodologia

Durante o desenvolvimento da rede neural, o principal objetivo foi treiná-la para fazer previsões precisas da gramatura do papel com base em produções passadas no intervalo de dois meses. Foram coletados e utilizado um histórico de dados, incluindo informações sobre desempenho da máquina, consistências da massa, fração de carga mineral, vazões de processo e pressão da caixa de vapor. Para a seleção de variáveis foi utilizado o método *stepwise regression*. Esse método é uma abordagem iterativa que envolve a inclusão e exclusão sistemática de variáveis com base em critérios estatísticos. O modelo LSTM foi construído utilizando a biblioteca *keras*. Uma sequência de camadas foi definida, com duas camadas LSTM contendo 50 neurônios cada, seguidas por uma camada densa com 25 neurônios e a camada de saída. O modelo foi compilado com o otimizador “*adam*” e a métrica de perda utilizada foi o erro quadrático médio para a construção e treinamento do modelo de aprendizado de máquina.

4. Resultados e discussões

Analisando a Figura 2, podemos perceber que o modelo apresenta um bom desempenho na predição de baixas gramaturas. Isso pode indicar que o modelo enfrentou dificuldades em aprender os padrões, devido à escassez de dados de treinamento na faixa acima de 100 g/m², e por isso, a quantidade de dados disponíveis para o aprendizado não foi suficiente para capturar os comportamentos complexos associados a altas gramaturas.

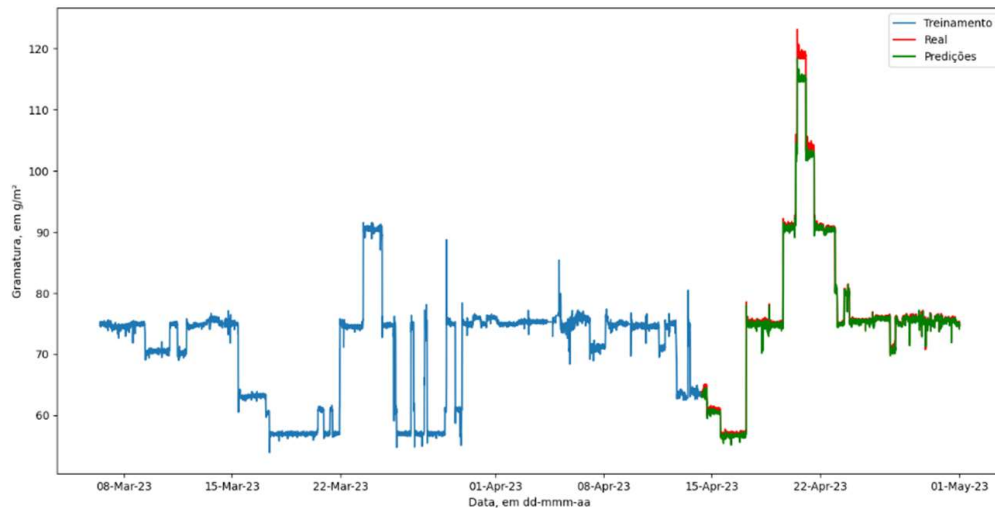


Figura 2: Evolução do treinamento com comparação entre predições e valores reais

A redução da perda (Figura 3) é um indicativo de que a rede neural está se ajustando aos dados de treinamento e se tornando mais capaz de expandir a base de dados. A proximidade entre a perda do treinamento e a perda da validação é um bom sinal, indicando que o modelo não está sofrendo de *overfitting*; isso ocorre quando o modelo se ajusta muito bem aos dados de treinamento, mas tem dificuldade em generalizar para novos dados.

A linha de ajuste linear (Figura 4), determinada pelos coeficientes de regressão calculados previamente, mostra a tendência geral dos dados e como as previsões variam em relação ao seu valor target. O valor de R, visto no gráfico, conclui que existe uma correlação forte entre os valores reais de gramatura e os gerados pela rede neural. Em outras palavras, o modelo foi capaz de capturar de forma precisa a relação entre as variáveis e estimar resultados.

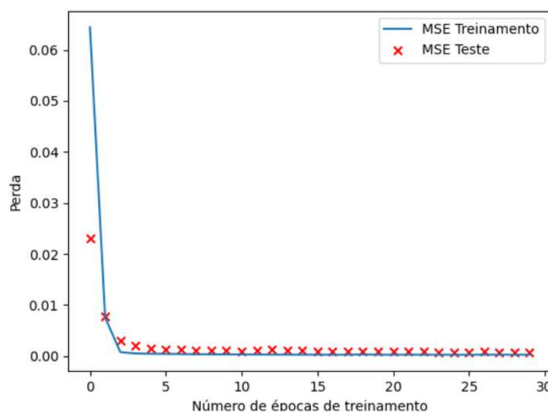


Figura 3: Perda durante o treinamento e teste do modelo

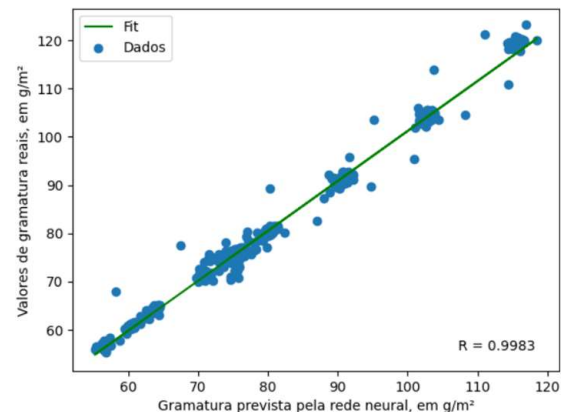


Figura 4: Regressão para os dados usados na construção da rede neural

Uma nova base de dados (Figura 5), que não foi utilizada durante a etapa de treinamento do modelo, foi usada para validar novamente a rede neural, proporcionando um conjunto de exemplos independentes para avaliar a capacidade de se adaptar a diferentes padrões e variações nos dados de entrada.

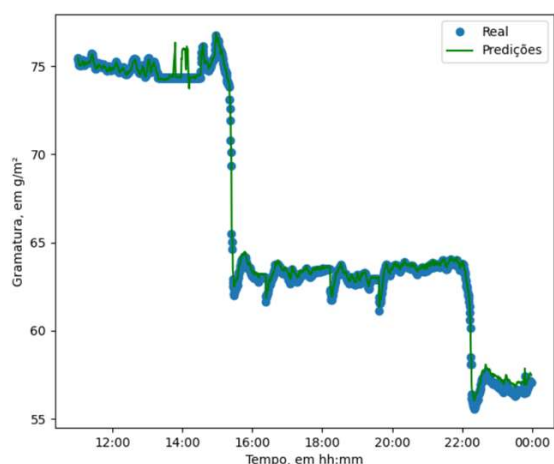


Figura 5: Análise comparativa entre valores reais e previsões de gramatura

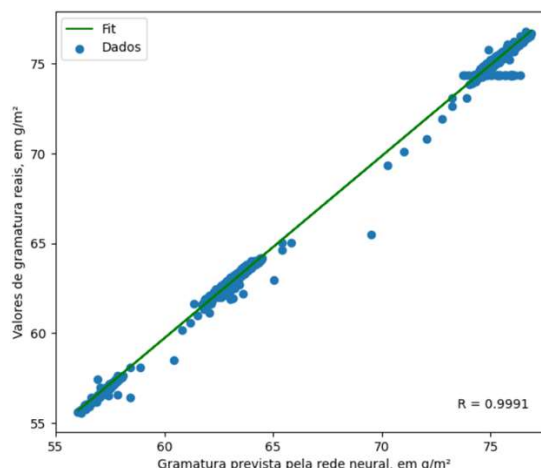


Figura 6: Análise de regressão para os dados usados na análise comparativa

Um pouco antes da primeira troca de gramatura pode-se observar um período de quebra de folha, caracterizado pela parte constante do gráfico. Durante a ocorrência de quebra, é comum que o elemento responsável pela medição registre o último valor medido de forma constante, pois a folha de papel foi interrompida e não está mais passando pelo sensor. Além disso, diversas medidas são tomadas para restabelecer a operação normal. Essas medidas incluem ajustes nas variáveis do processo, como velocidade, tensão, temperatura e outros parâmetros relevantes, que podem resultar em perturbações nas variáveis de entrada da rede neural utilizada para prever a gramatura do papel, o que explica o comportamento do modelo nessa faixa.

ma abordagem utilizada para testar e aprimorar a previsão de gramatura foi a utilização de uma ocorrência real de variação durante o processo de fabricação do papel (Figura 7). uma instância de instabilidade de gramatura ocorreu devido parada dos engrossadores para manutenção. E como resultado, a concentração da massa na caixa de nível da máquina ultrapassou a marca de 4,5%, perturbando a alimentação do processo e, por fim, zerando o avanço de massa. A passagem da folha só foi possível após o controle da concentração da caixa de nível para o seu valor padrão.

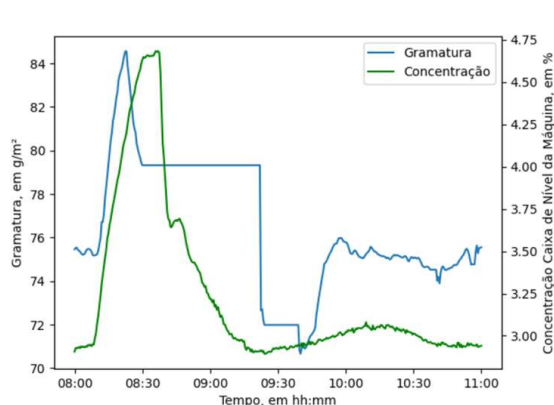


Figura 7: Comportamento da gramatura durante ocorrência de variação

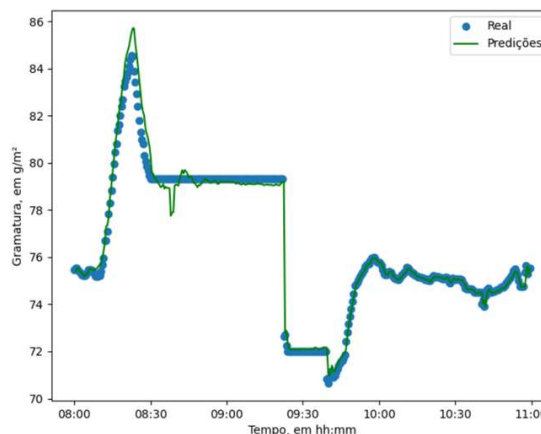


Figura 8: Análise comparativa durante ocorrência de variação de gramatura

5. Conclusões

O modelo tem uma tendência natural de ter um melhor desempenho em faixas de baixas gramaturas, onde a precisão nas previsões se manteve consistente, com erros médios e quadráticos médios reduzidos.

Uma recomendação importante para melhorar as aproximações do soft sensor em relação às altas gramaturas do papel é a utilização de uma base de dados maior e mais extensiva na etapa de treina-

mento. A quantidade e diversidade dos dados de treinamento são fatores cruciais para o desempenho e generalização da rede neural LSTM.

Referências

- Campos, E. S. Curso básico de fabricação de celulose e papel. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2011.
- Castelão, R. Utilização de Redes Neurais para Previsões do mercado de ações. São Paulo: Unicamp, 2018. 30 p. (Relatório Técnico - IC-PFG-18-01).
- D'Almeida, M. L. O. et al. Celulose SENAI: São Paulo, 2013.
- Fortuna, L. et al. Soft sensors for monitoring and control of industrial processes. 1. ed. Springer, 2006.
- Gomaa, W. H. The Impact of Deep Learning Techniques on SMS Spam Filtering. International Journal of Advanced Computer Science and Applications, v. 11, n. 1, p. 544-549. Jan./Feb. 2020.
- Judasz, A. Estimation of impact of alternative papermaking additives on paper web dewatering intensity and paper properties. 2009. Universidade Técnica de Lodz, 2009.
- Kadlec, P. et al. Data-driven soft sensors in the process industry. Comput. Chem. Eng., v. 33, n. 4, p. 795-814, 2009.
- Pescio, Paulo Henrique. Análise da integração da tecnologia da automação aplicada ao processo de fabricação de papel. 2016. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- Piotto, Z. C. Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel – Estudo de Caso. Universidade de São Paulo, 2003.
- Robusti, C. et al. Papel. 1. ed. São Paulo: SENAI-SP, 2014.
- Rodrigues, N. T. J. Redes neurais artificiais LSTM aplicadas na previsão de padrões de um forno de reaquecimento de tarugos. Universidade Federal de Campina Grande, 2022.
- Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A. Indústrias de Processos Químicos. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
- Souza, F. A. A. et al. Review of soft sensor methods for regression applications. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 152, p. 69-79, 2016.
- Teixeira, M. B. D. et al. O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, p. 1364-1380, jun. 2017.

Estimação de parâmetros da hidrodessoxigenação de ácidos graxos para famílias de reações

Autores: Carlos Eduardo Korn Senko; Sara Regina Osipi; Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani*;

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

Autor Correspondente: *massravagnani@uem.br

Resumo

A substituição de combustíveis fósseis por opções renováveis é cada vez mais urgente. A hidrodessoxigenação de ácidos graxos é uma rota promissora de produção de combustíveis verdes e estudar a cinética das suas reações é passo fundamental para analisar sua viabilidade econômica. Este trabalho tem como objetivo a estimação dos parâmetros cinéticos da hidrodessoxigenação de ácido esteárico e ácido palmítico para produção de n-alcenos a partir de três rotas reacionais, agrupando as reações semelhantes em famílias. O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson generalizado foi utilizado, no ambiente de simulação de processos AspenPlus®. Para minimizar o erro entre o modelo e os dados experimentais, um algoritmo combinando *Particle Swarm Optimization* (PSO) e seção áurea foi utilizado. Foi obtido um coeficiente de determinação global de 0,981, demonstrando alta correlação entre o modelo proposto e os dados experimentais. Esse tipo de modelagem é promissor para aplicação em misturas reacionais complexas.

Palavras-chave

combustíveis renováveis, diesel verde, *particle swarm optimization*.

1. Introdução

Gases de efeito estufa (GEE) produzidos pela atuação humana são um fator importante em mudanças climáticas observadas nas últimas décadas, como destacado por um recente relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas das Nações Unidas (IPCC). Os combustíveis fósseis, apesar de fornecerem uma fonte de energia essencial para a sociedade moderna, são responsáveis por emissões significativas dos GEEs. Como alternativas para diminuir o impacto ambiental, destaca-se o uso dos combustíveis renováveis [1].

Combustíveis renováveis são produzidos a partir de recursos naturais, que se renovam em intervalos relativamente curtos. Alguns exemplos são o etanol e o biodiesel [2]. Certos combustíveis líquidos, como o diesel e o querosene de aviação (QAV), apresentam restrições na substituição direta por combustíveis renováveis consolidados. Os combustíveis “verdes” possuem propriedades semelhantes aos seus pares fósseis, mas são obtidos a partir de matéria prima renovável [3]. Das tecnologias aplicáveis para produção de combustíveis verdes, a rota conhecida como HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*) é a mais consolidada. Esta rota consiste na hidrodessoxigenação (HDO) catalítica de ésteres e ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais, com o intuito de produzir alcenos [4]. Nos últimos anos, diversos estudos têm se dedicado a analisar a HDO, seja no âmbito da simulação de processos, da otimização de parâmetros ou de análises de impacto econômico e/ou ambiental [5-8]. Porém, muitos trabalhos definem a conversão dos produtos ao invés de realizarem um estudo da cinética das reações envolvidas, importante para dimensionamento dos reatores e utilidades envolvidos no processo.

A estimação de parâmetros cinéticos no caso de alimentação com óleos vegetais pode resultar em um número grande de variáveis a serem calculadas, pois existem diversos ácidos graxos presentes. De forma a simplificar a modelagem, é possível agrupar os reagentes de séries homólogas em famílias de reação. Cada família é definida por um conjunto de parâmetros fixos. Deste modo, a reação de ácidos graxos em produtos pode ser descrita como função de um número menor de parâmetros [9].

O objetivo deste trabalho é estimar parâmetros cinéticos de uma reação de hidrodessoxigenação de ácido esteárico e ácido palmítico utilizando a abordagem de famílias de reações.

2. Simulação e Otimização

Os dados de entrada para a simulação foram obtidos de Yenumala *et al.* (2016) [10]. Um reator com 300 mL de volume é alimentado com 5 g de triglicerídeos na relação 1 molar de tripalmitina para cada 2 molar de triestearina diluídos com 100 mL de n-dodecano. O reator é então pressurizado até 30 bar com

H_2 e o experimento é conduzido com temperaturas entre 553 K e 633 K. O catalisador utilizado é do tipo $\gamma-Al_2O_3$ com 15% em massa de níquel (abreviado para 15NiAl).

As reações propostas foram baseadas no trabalho de Arora *et al.* (2019) [11], com a inclusão da reversibilidade da reação 3 proposta em Yenumala *et al.* (2016), conforme Figura 1. A conversão de triglicerídeos em ácidos graxos é considerada instantânea. Os ácidos graxos reagem a partir de 3 rotas distintas: (1) A hidrodessoxigenação (reações 1, 3 e 5) produz n-alcenos pares e água; (2) A descarbonilação (reações 1 e 4) produz n-alcenos ímpares e CO; (3) A descarboxilação (reação 2) produz n-alcenos ímpares e CO_2 , sendo esta rota a única a não consumir H_2 .

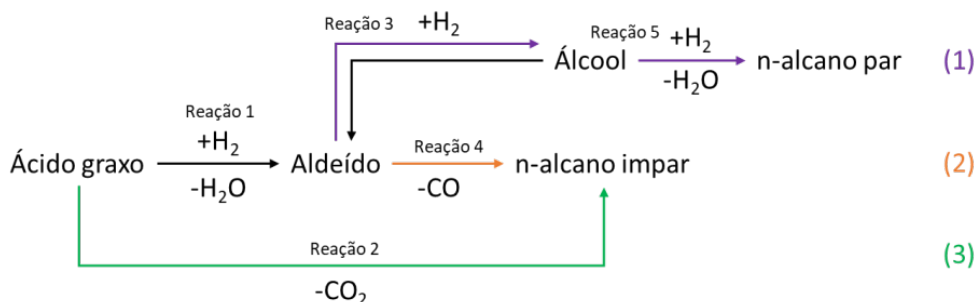


Figura 1: Rotas reacionais propostas para ácidos graxos.

Cabe ressaltar que a inclusão da rota de descarboxilação ao esquema reacional proposto por Yenumala *et al.* (2016) altera de forma significativa os parâmetros das reações das outras rotas (HDO e descarbonilação). Assim, os valores estimados por Yenumala *et al.* (2016) não podem ser utilizados como referência ou comparados aos valores estimados por este trabalho.

O AspenPlus[®] foi utilizado como simulador de processos, com o modelo termodinâmico Soave-Redlich-Kwong (SRK), adequado para as condições de processo e componentes [8,11]. O modelo de reator foi escolhido o RBatch, de forma a replicar o reator batelada utilizado no experimento. O mecanismo de reação escolhido foi o de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson generalizado (GLHHW), considerando apenas a adsorção dos ácidos graxos na superfície do catalisador.

A constante de taxa da reação é descrita pela lei de Arrhenius, Equação (1), e a energia de ativação foi obtida pela equação de Bell-Evans-Polanyi, dentro de uma família de reações, como mostrado na Equação (2).

$$\ln k_{ij} = \ln A_o - \frac{E_{ij}}{RT} \quad (1)$$

$$E_{ij} = E_{io} + \alpha_i \Delta H_{r,ij} \quad (2)$$

Nessas equações, A_o é o fator pré-exponencial, E_{io} é a energia de ativação da família de reações e α_i é o fator que multiplica a entalpia de reação ($\Delta H_{r,ij}$) de cada reação. Os subíndices i e j representam a família de reações e a espécie, respectivamente. As variáveis A_o , E_{io} e α_i (variáveis cinéticas) serão ajustadas no modelo, para cada uma das cinco famílias de reação. Além disso, duas constantes de adsorção (K_{ADS}) são ajustadas no modelo, totalizando 20 variáveis de otimização.

As variáveis de entrada no simulador são a temperatura, o tempo de residência e as variáveis cinéticas, enquanto os dados de saída são as conversões dos ácidos graxos, aldeídos, álcoois e n-alcenos. O algoritmo responsável por realizar a otimização dos parâmetros cinéticos foi escrito em linguagem Python, utilizando interface entre Python e AspenPlus[®], de forma a automatizar a alimentação e a leitura de dados do simulador. Um esquema do processo é apresentado na Figura 2.

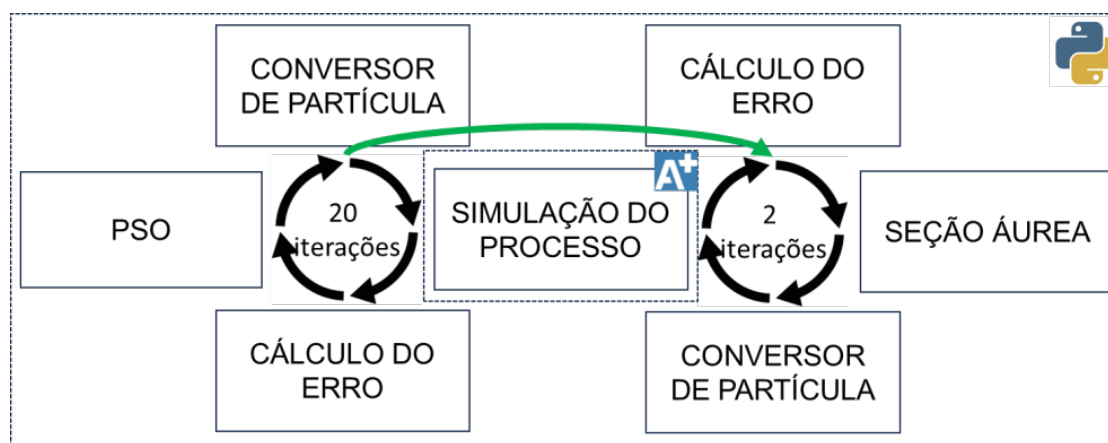


Figura 2: Esquema do processo de estimação dos parâmetros cinéticos.

A primeira ferramenta de otimização utilizada foi o *Particle Swarm Optimization* (PSO), a partir da biblioteca *pyswarm*, devido ao elevado número de variáveis para otimização e possibilidade de otimização de função do tipo *black-box*. O PSO reúne todas as variáveis normalizadas, variando-as dentro de um intervalo de busca. O intervalo normalizado escolhido foi de 0 a 7, sendo que o fator de conversão da variável na partícula depende da variável. Considerando x como o valor da variável dentro da partícula, a conversão é dada como $A_0 = 10^{x-8}$, $E_{i0} = 30x$, $\alpha_i = x/7$ e $K_{ADS} = e^x$. O número de partículas foi 100, o número de iterações foi 20 e os parâmetros do PSO utilizados foram $c_1 = 0,5$, $c_2 = 0,3$ e $w = 0,5$. O valor a ser minimizado é o erro, sendo dado pela somatória da diferença dos dados experimentais e simulados em base percentual ao quadrado, apresentado na Equação (3). Um total de 166 dados experimentais foram comparados com seus pares simulados para a totalização do erro.

$$\text{Erro} = \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{sim}})^2 \quad (3)$$

Após 20 iterações, o melhor resultado obtido a partir do PSO foi refinado com uma segunda ferramenta de otimização, a seção áurea. Duas iterações se mostraram suficientes para encontrar o mínimo local. O processo de otimização dos parâmetros utilizando o PSO e a seção áurea se mostrou intenso computacionalmente, demandando em torno de 24 horas para o completo processamento do algoritmo.

3. Resultados e discussão

O ponto ótimo apresentou erro de 3.563,41, sendo que o PSO atingiu menor erro de 4.314,87. Este ponto ótimo equivalente a uma diferença média entre valor experimental e simulado de 4,63%. As conversões experimentais e simuladas de ácido esteárico (SA) e ácido palmítico (PA) estão apresentadas na Figura 3. A Figura 4 apresenta o perfil de ácidos graxos e produtos ao longo do tempo de reação, à temperatura de 613 K.

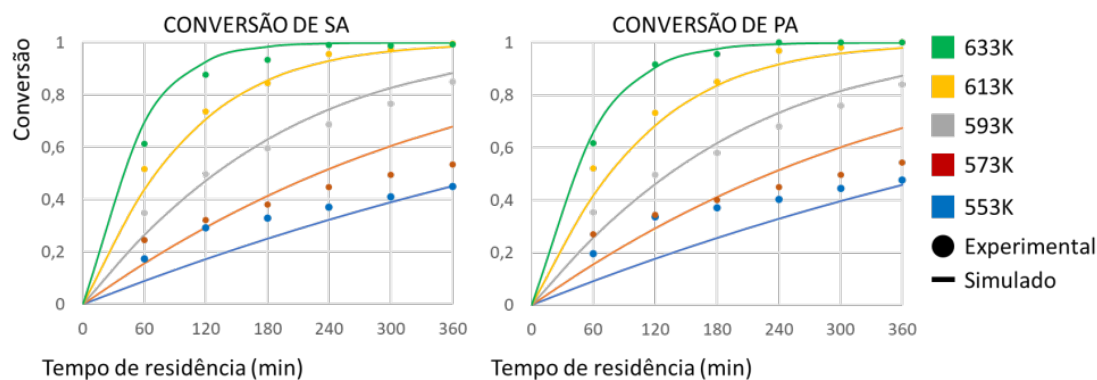


Figura 3: Perfil de conversão de ácidos graxos com diferentes temperaturas.

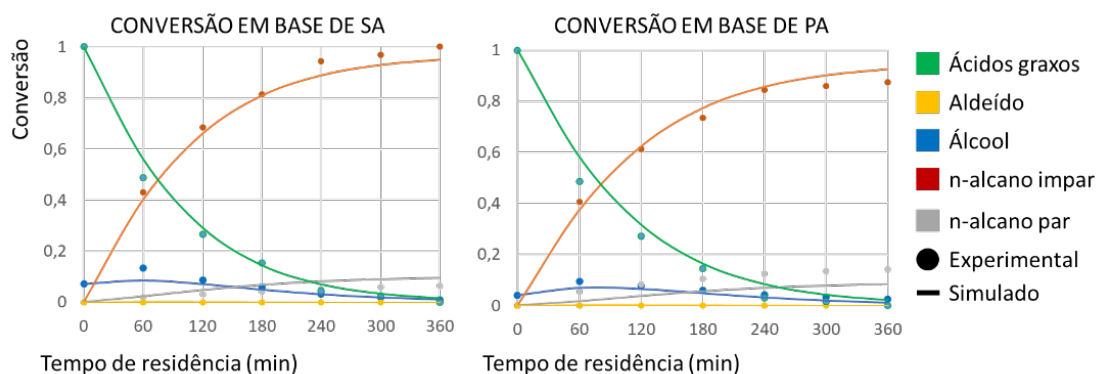


Figura 4: Perfil de conversão de ácidos graxos e produtos à 613 K.

O coeficiente de determinação (R^2) para conversão de SA nas temperaturas estudadas foi de 0,945, enquanto o R^2 para conversão do PA foi de 0,927, apresentando alta correlação entre os valores experimentais e simulados. De acordo com a Figura 3, pode-se observar que a correlação é melhor para temperaturas mais altas. Na Figura 4, o R^2 da conversão dos produtos de SA foi 0,995 enquanto o R^2 da conversão dos produtos de PA foi 0,989. O coeficiente de correlação global foi de 0,981, mostrando grande correlação do modelo proposto com os dados experimentais.

Os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores cinéticos obtidos pela otimização.

Reação	A_o (kmol/kg _{cat} ·s)	E_{ai} kJ/mol	α
Reação 1	$2,100 \times 10^{-6}$	199,060	0,0019
Reação 2	$1,146 \times 10^{-5}$	65,858	0,0655
Reação 3	$5,968 \times 10^{-2}$	149,520	0,1022
Reação -3	$2,199 \times 10^{-5}$	209,905	0,0850
Reação 4	$2,083 \times 10^{-4}$	209,692	0,1104
Reação 4	$1,202 \times 10^{-5}$	158,484	0,4308

Com relação aos valores encontrados para A_o , cabe ressaltar os valores mais elevados para as reações 3 e 4. Isto ocorre para minimizar a presença de aldeído nos valores simulados, dado que este não foi detectado nos dados experimentais. Ainda, a reação de álcool à aldeído (denominada Reação -3) possui A_o considerável pelo fato das concentrações máximas de álcool serem maiores que o maior valor obtido para o n-alcano par. Considerando o fator α , valor para a reação 5 destaca-se. Isto reflete a maior diferença de valores observada para geração de n-alcanos pares nas reações de ácido esteárico e ácido palmítico.

De uma forma geral a produção de n-alcanos ímpares foi majoritária se comparada à de n-alcanos pares. Este comportamento reflete o tipo de catalisador escolhido, utilizando níquel como princípio ativo, que favorece as reações de descarbonilação e descarboxilação [12].

Além destes valores, a constante de adsorção (K_{ADS}) associada ao SA foi 1,7979 enquanto o K_{ADS} associado ao PA foi 2,7687, ambos em m³/mol. Estes resultados de K_{ADS} são uma ordem de grandeza menor do que o observado em outros artigos para ácidos graxos puros [12]. Isto pode ser por conta das diferentes condições experimentais como a concentração de ácidos graxos, concentração de níquel no catalisador ou mesmo a mistura de ácidos graxos. É possível também que os produtos estejam competindo pelos sítios do catalisador, o que impactaria o valor de K_{ADS} .

Com relação à ferramenta de otimização PSO, pode-se observar a etapa de *exploration* até a geração 5, quando transita à etapa de *exploitation*. A etapa de convergência aparece na geração 12. Observou-se a obtenção de 4 mínimos locais distintos até geração final.

Também foi realizada uma análise de sensibilidade, variando os parâmetros do PSO (inércia e coeficientes cognitivo e social) entre 0,3 e 0,7. Foi constatado que para um valor de 0,7 na inércia das partículas houveram 5 mínimos locais distintos. Quando a inércia das partículas foi definida em 0,3, foram constatados 2 mínimos locais distintos durante a etapa de exploration, nas 4 primeiras gerações. Um aumento do coeficiente social em 0,7 diminuiu a descoberta de mínimos locais distintos em 1. A variação no coeficiente cognitivo não apresentou mudanças significativas.

4. Conclusões

Neste trabalho foi realizada a estimação de parâmetros cinéticos de hidroxidação de ácido esteárico e ácido palmítico utilizando a abordagem de famílias de reações, que se mostrou bem sucedida, com alta correlação entre os valores experimentais e simulados.

A ferramenta de otimização PSO mostrou-se adequada para explorar o espaço de busca de muitas dimensões. Como otimizador local, após a obtenção da partícula de menor erro proveniente do PSO, a seção áurea foi capaz de melhorar sensivelmente o erro.

Estes resultados serão utilizados em conjunto com outros dados cinéticos para diferentes catalisadores quando da análise técnico-econômica de uma planta de produção de combustíveis verdes a partir de triglicerídeos. Como recomendações para trabalhos futuros almeja-se realizar um simulador das reações com o uso de redes neurais a partir dos dados gerados pelas ferramentas de otimização.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processos 309026/2022-9 e 406544/2023-9.

Referências

- [1] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. Gomis, et al., "Climate change 2021: the physical science basis," Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, vol. 2, 2021.
- [2] K. Bracmort (2018). The renewable fuel standard (RFS): an overview.
- [3] T. N. Kalnes, M. M. McCall, and D. R. Shonnard, "Renewable diesel and jet-fuel production from fats and oils," Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals, pp. 468–495, 2010.
- [4] S. Karatzos, J. S. van Dyk, J. D. McMillan, and J. Saddler, "Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. part i," Biofuels, Bioproducts and Biorefining, vol. 11, no. 2, pp. 344–362, 2017.
- [5] G. C. R. Silva and M. H. C. de Andrade, "Simulation of deoxygenation of vegetable oils for diesel-like fuel production in continuous reactor," Biomass Conversion and Biorefinery, pp. 1–15, 2021.
- [6] C. J. Cavalcanti, M. A. Ravagnani, L. Stragevitch, F. R. Carvalho, and M. F. Pimentel, "Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production," Cleaner Chemical Engineering, vol. 1, p. 100004, 2022.
- [7] E. Martinez-Hernandez, L. F. Ramírez-Verduzco, M. A. Amezcua-Allieri, and J. Aburto, "Process simulation and techno-economic analysis of bio-jet fuel and green diesel production—minimum selling prices," Chemical Engineering Research and Design, vol. 146, pp. 60–70, 2019.
- [8] A. Tirado, J. Ancheyta, e F. Trejo (2018). Kinetic and reactor modeling of catalytic hydrotreatment of vegetable oils. Energy & fuels, 32(7), 7245-7261.
- [9] M. T. Klein, G. Hou, R. Bertolacini, L. J. Broadbelt & A. Kumar (2005). Molecular modeling in heavy hydrocarbon conversions. CRC Press.
- [10] S. R. Yenumala, S. K. Maity, and D. Shee, "Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst," Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, vol. 120, pp. 109–128, 2017.
- [11] P. Arora, E. L. Grennfelt, L. Olsson & D. Creaser (2019). Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. Chemical Engineering Journal, 364, 376-389.

[12] K. Jenišťová, I. Hachemi, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, M. Peurla, L. Čapek e D. Y. Murzin (2017). Hydro-deoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni- alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal*, 316, 401-409.

Global Optimization of Mixed-Integer Nonlinear Optimization Problems using Set Trimming and Enumeration

Authors: André Luiz Hemerly Costa¹; Miguel Bagajewicz^{2,3*}

¹ *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

² *School of Sustainable Chemical Biological and Materials Engineering, University of Oklahoma*

³ *Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Corresponding Author: *bagajewicz@ou.edu

Abstract

Despite the large advances attained for solving Mixed-Integer problems in PSE, there are still important challenges, e.g. nonconvergence issues, robustness, global optimality, etc. The difficulties arise most of the time because of non-convexities in the models, while many other times stem from very large computational time. Aiming at overcoming these drawbacks, this work presents Set Trimming and Enumeration, a new efficient alternative for the solution of this kind of optimization problem.

Set Trimming generates solution candidates, instead of a search space, and uses the inequality constraints successively to perform the gradual reduction of the number of solution candidates. In its simplest form, once Set Trimming finishes, the optimum is identified by sorting. This approach explores specialized routines developed for handling large sets of data available in modern programming environments (e.g. arrays in NumPy from Python). Sometimes, the constraints of a given equipment model cannot be directly evaluated through a set of algebraic relations that can be applied to evaluate sets of candidates. In this case, only a part of the set of constraints can be employed in the Set Trimming, i.e. it is an "Incomplete Set Trimming". Alternatively, one can resort to simpler models that guarantee trimming. These are called Proxy Set Trimming". In these cases, after the elimination of a fraction of candidates, the optimal solution can be identified using "Smart Enumeration", which consists of ordering all candidates by their lower bound of the objective function and simulating sequentially the candidates from the candidate corresponding to the smallest lower bound, storing feasible candidates as incumbent upper bound until the candidate's lower bound is larger than the incumbent upper bound. Thus, only a portion of the remaining candidates is simulated/evaluated. This guarantees global optimality.

We will compare performances of our method with the use of Mathematical Programming and Meta-heuristic methods showing that our method demands smaller computational time and is more robust, always identifying the global optimum. While our method has been applied to equipment design, we will discuss extensions to other areas, like Equipment clusters, process synthesis, supply chain design, investment planning, etc.

Keywords

Set Trimming, Enumeration, Global optimization

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES, CNPq, UERJ, and UFRJ for their financial support.

Avaliação de modelos preditivos para estimação da umidade utilizando dados industriais para o processo de desidratação de gás natural

Autores: Rubi Böhmer Junior*; Marcelo Farenzena; Jorge Otávio Trierweiler;

Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Autor Correspondente: *rubibohmer@outlook.com

Resumo

Este estudo dedicou-se à análise comparativa de vários modelos preditivos para a estimativa de umidade em processos de desidratação de gás natural, visando identificar aquele que proporcionasse a maior precisão e consistência em relação a dados reais obtidos por sensor. Utilizando testes ANOVA e o cálculo do Erro Quadrático Médio (RMSE), o modelo STM foi identificado como o mais adequado às condições operacionais estudadas, apresentando o menor valor de RMSE e uma média de previsão (631.3965 mg/m^3) próxima ao valor real medido pelo sensor (524.69 mg/m^3). A variância relativamente baixa (304.774) do modelo STM sugere uma consistência notável nas previsões. Apesar das limitações relacionadas à especificidade dos dados experimentais e a análise restrita a modelos selecionados, o estudo oferece contribuições valiosas à comunidade de engenharia de sistemas em processos, destacando a importância da escolha criteriosa de modelos preditivos para a otimização de operações industriais.

1. Introdução

A eficiência e segurança na produção e processamento de gás natural são cruciais, com a desidratação do gás natural destacando-se como procedimento essencial devido ao risco de formação de hidratos que podem causar obstruções e corrosão. A estimativa acurada da umidade é essencial, especialmente devido à falha ou ausência de sensores de umidade confiáveis. Este estudo visa avaliar a eficácia de modelos preditivos para a estimativa da umidade em processos de desidratação de gás natural usando dados industriais, identificando os modelos mais adequados às condições operacionais. A análise inclui modelos como McKetta-Wehe, Khaled, Sloan, Bukacek, Kazim e STM, não só pela representatividade das estimativas de umidade, mas também pela sua aplicabilidade como ferramentas de diagnóstico para falhas em sensores. Além disso, a metodologia proposta tem potencial para aplicações onde medições diretas de umidade são desafiadoras, contribuindo para a otimização de processos e diagnóstico de problemas operacionais.

2. Metodologia

O presente estudo tem como foco a avaliação comparativa de seis modelos preditivos distintos para a estimativa da umidade em processos de desidratação de gás natural. Para tanto, utilizou-se uma série de dados reais coletados em uma plataforma industrial ao longo de 17 ciclos operacionais. O objetivo primordial consiste em identificar qual dos modelos oferece a maior representatividade nas estimativas de umidade, considerando as variáveis operacionais como temperatura, pressão, e vazão do gás natural.

2.1. Coleta de Dados

Os dados analisados compreendem medições da temperatura média (em graus Celsius), pressão média (em bar) e a umidade (em mg/m^3), sendo esta última determinada por meio de sensor específico. Além disso, foram consideradas as estimativas de umidade fornecidas por seis modelos preditivos previamente selecionados devido à sua relevância e aplicabilidade no contexto industrial de desidratação de gás natural. Estes modelos são: McKetta-Were, Bukacek, Kazim, STM, Sloan e Khaled.

2.2. Preparação dos Dados

Inicialmente, os dados coletados foram organizados em um DataFrame, facilitando a manipulação e análise posterior. Utilizou-se Python 3.0 e bibliotecas como Pandas e NumPy para este propósito e para simulações, aproveitando suas funcionalidades para a organização e preparação dos dados.

2.3. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada através da aplicação de técnicas como ANOVA. RMSE (Root Mean Square Error) e análise de variância, com o intuito de avaliar o desempenho e adequação de cada modelo preditivo em relação aos dados reais coletados.

2.4. Modelo de McKetta-Were

O Modelo de McKetta-Were representa é baseada em dados nomográficos para a estimativa do teor de água em gás natural e é representado através da Equação 1.

$$W_{H_2O} = \left(\frac{0.4536}{0.3048}\right)^3 * (4.34322 + 1.35912 * \frac{(P * 14.504 - 350)}{600} - 6.82391 * (\frac{(P * 14.504 - 350)}{600})^2 + 3.95407 * (((\frac{(P * 14.504 - 350)}{600})^3) * (1.03776 - 0.2865 * (\frac{(P * 14.504 - 350)}{600}) + 0.04198 * ((\frac{(P * 14.504 - 350)}{600})^2 - 0.01945 * ((\frac{(P * 14.504 - 350)}{600})^{(TM_c * 9/5 + 32)})) \quad (1)$$

2.5. Modelo de Khaled

Khaled propõe uma relação em que o teor de água no gás natural é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional à pressão medida MPa. A seguinte equação representa este modelo:

$$W_{H_2O} = 16.02 \left[\frac{\sum_{i=1}^5 a_i (T + 273.15)^{i-1}}{P} + \sum_{i=1}^5 b_i (T + 273.15)^{i-1} \right] \quad (2)$$

Tabela 1: Coeficientes aplicados na equação de Khaled.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_1	706652.14	b_1	2893.11193
a_2	-8915.814	b_2	-41.86941
a_3	42.607133	b_3	0.229899
a_4	-0.0915312	b_4	-5.68959×10^{-4}
a_5	7.46945×10^{-5}	b_5	5.36847×10^{-7}

2.6. Modelo de Sloan

Baseado em dados de baixa temperatura. Sloan apresenta a equação:

$$W_{H_2O} = 16.02 \exp \left[a_1 + a_2 \ln P + \left(\frac{a_3 + a_4 \ln P}{T + 273.15} \right) + \frac{a_5}{(T + 273.15)^2} + a_6 (\ln P)^2 \right] \quad (3)$$

Tabela 2: Coeficientes aplicados na equação de Sloan.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_1	21.58610805	a_4	113.0735222
a_2	-1.280044975	a_5	-40377.6358
a_3	-4808.426205	a_6	3.8598508×10^{-2}

2.7. Modelo de Bukacek

Este modelo modifica a formulação ideal por meio de uma função de temperatura. expressa pela equação:

$$W_{H_2O} = 761900.42 \frac{p_{sw}}{P} + 16.016 \times 10^{\frac{-1716.26}{T + 273.15} + 6.69449} \quad (4)$$

$$p_{sw} = p_c \exp \left[\frac{(-7.858 \times 23T + 1.839 \times 91T^{1.5} - 11.781 \times 1T^3 + 22.670 \times 5T^{3.5} - 15.939 \times 3T^4 + 1.775 \times 16T^{7.5})}{(1 - T)} \right] \quad (5)$$

$$T = \frac{T_c - T}{T_c + 273.15} \quad (6)$$

Onde:

P_c é a pressão crítica da água;

T_c é a temperatura crítica da água.

2.8. Modelo de Kazim

A equação de Kazim, destinada a estimar o teor de água em diferentes faixas de temperatura, é dada por:

$$W_{H_2O} = 16.02 A_1 A_2^{(1.8T+32)} \quad (7)$$

$$A_i = \sum_{j=1}^4 a_{ij} \left(\frac{145P - 350}{600} \right)^{j-1} \quad (8)$$

Os valores dos coeficientes a_{ij} ($i = 1, 2$ e $j = 1, 2, 3, 4$) são indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Coeficientes aplicados na equação de Kazim.

Coeficiente j	Temperatura °C			
	$T < 37.78$		$37.78 \leq T \leq 82.22$	
	a_{1j}	a_{2j}	a_{1j}	a_{2j}
1	4.34322	1.03776	10.38175	1.02674
2	1.35912	-0.02865	-3.41588	-0.01235
3	-6.82391	0.04198	-7.93877	0.02313
4	3.95407	-0.01945	5.8495	-0.01155

2.9. Modelo STM(Simplified thermodynamic model)

Representando uma abordagem termodinâmica simplificada, o STM utiliza a seguinte equação para estimar a concentração de umidade:

$$W_{H_2O} = 761900.42 \frac{p_{sw}}{\varphi_{H_2O} P} \exp \left[\frac{(P - p_{sw}) V_{H_2O}}{R(T + 273.15)} \right] \quad (9)$$

$$\varphi_{H_2O} = \exp \left[\left(0.069 - \frac{30.905}{T + 273.15} \right) P + \left(\frac{0.3179}{T + 273.15} - 0.0007654 \right) P^2 \right] \quad (10)$$

$$V_{H_2O} = -0.5168 \times 10^{-2} + 3.036 \times 10^{-4} T + 1.784 \times 10^{-6} T^2 \quad (11)$$

Onde W_{H_2O} representa a água presente em gás natural doce em mg/m³; P_{sw} é a pressão de vapor saturado da água em MPa; φ_{H_2O} é o coeficiente de fugacidade da água; V_{H_2O} é o volume médio molecular da água da pressão P à P_{sw} , medido em m³/mol.

3. Principais resultados

Este estudo visou avaliar diversos modelos preditivos na estimativa da umidade em processos de desidratação de gás natural, comparando os resultados com dados medidos por um sensor de umidade. Utilizando dados coletados de 17 ciclos de operação industrial, a análise estatística envolveu a aplicação de testes ANOVA e a computação do Erro Quadrático Médio (RMSE) para cada modelo, visando identificar o modelo mais adequado às condições operacionais. Na tabela 4 seguem os valores médios para cada ciclo analisado. Na coluna sensor de umidade, constam os dados experimentais registrados pelo sensor, nas demais constam os dados simulados para cada modelo empregado neste trabalho para temperaturas e pressões em torno de 32 °C e 73 Bar, respectivamente.

Tabela 4: Comparativo entre dados experimentais e simulados

Ciclo	Sensor Umidade	McKetta-Were	Bukacek	Kazim	STM	Sloan	Khaled
1	512.58	708.22	694.69	708.4	621.40	687.90	770.67
2	536.29	707.99	693.41	708.17	625.92	687.17	769.43
3	640.01	714.60	699.64	714.79	636.17	693.27	773.77
4	549.43	702.35	687.49	702.53	625.06	681.71	765.07
5	508.11	692.67	678.06	692.84	606.46	672.60	758.47
6	528.62	687.62	674.19	687.79	617.17	668.47	756.45
7	584.70	700.91	687.60	701.08	614.79	681.30	765.62
8	480.05	576.27	602.30	576.42	669.69	578.02	796.16
9	479.57	726.86	711.78	727.05	653.00	704.87	784.04
10	491.56	714.60	700.49	714.79	636.88	693.59	774.74
11	601.64	687.65	677.65	687.82	610.92	669.92	760.82
12	502.78	690.41	680.67	690.58	612.63	672.15	762.89
13	506.28	707.16	695.36	707.34	634.67	687.64	772.10
14	498.89	705.81	693.97	705.98	631.42	686.36	771.15
15	497.84	713.19	701.48	713.37	657.55	693.47	777.40
16	490.10	696.07	682.95	696.24	641.73	676.68	762.81
17	511.28	716.86	703.78	717.04	638.28	696.29	777.49

3.1. Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para comparar a eficácia dos modelos preditivos (McKetta-Were, Bukacek, Kazim, STM, Sloan e Khaled) com os dados reais obtidos pelo sensor de umidade. Os resultados revelaram diferenças significativas entre os grupos analisados, com um valor F de 114.4847 e

um valor-P virtualmente nulo ($2.02\text{E-}45$), indicando diferenças estatisticamente significativas entre as previsões dos modelos e os dados reais.

Tabela 5: Valores de soma, média e variância.

Grupo	Soma	Média	Variância
Sensor Umidade	8919.73	524.69	2044.55
McKetta-Were	11849.24	697.01	1090.83
Bukacek	11665.51	686.20	576.10
Kazim	11852.23	697.19	1091.38
STM	10733.74	631.39	304.77
Sloan	11531.41	678.31	772.32
Khaled	13099.08	770.53	98.57

Tabela 6: Valores resultantes do teste ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MG	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	586672.5	6	97778.76	114.4847	$2.02\text{E-}45$	2.180564
Dentro dos grupos	95656.63	112	854.0771			
Total	682329.2	118				

3.2. Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE)

A análise do RMSE proporcionou uma métrica quantitativa para avaliar a precisão das previsões de cada modelo em relação aos dados reais do sensor. O modelo STM apresentou o menor RMSE (106.71), indicando a maior precisão entre os modelos avaliados. Em contraste, o modelo Khaled exibiu o maior RMSE (245.84), refletindo a menor precisão em suas previsões.

Tabela 7: Resultados da análise RMSE

Modelo	RMSE
STM	106.71
Sloan	153.63
Bukacek	161.52
McKetta-Were	172.32
Kazim	172.50
Khaled	245.84

3.3. Avaliação Comparativa dos Modelos

Modelo STM: Demonstrou ser o mais preciso, com o menor valor de RMSE e uma média de previsão (631.3965 mg/m³) mais próxima ao valor real medido pelo sensor (524.69 mg/m³). Sua variância relativamente baixa (304.774) sugere uma consistência notável nas previsões.

Modelos Sloan, Bukacek, McKetta-Were e Kazim: Apresentaram desempenho intermediário, com RMSEs variando de 153.63 a 172.50. Embora úteis em determinadas condições, esses modelos demonstraram limitações em sua precisão e consistência.

Modelo Khaled: Apesar de sua consistência excepcional (variância de 98.576), a média de suas previsões (770.5341 mg/m³) significativamente superestima a umidade quando comparada aos valores reais, indicando a necessidade de ajustes calibrativos.

Desta forma, o modelo STM emergiu como o mais adequado para as condições operacionais especificadas, oferecendo um equilíbrio ideal entre precisão e consistência. Esta conclusão apoia a seleção do STM como ferramenta preferencial para a estimativa de umidade em processos de desidratação de gás natural, especialmente em cenários onde a precisão das medições de umidade é crítica para a segurança e eficiência operacional.

4. Conclusão

O estudo comparou modelos preditivos para a estimativa de umidade em processos de desidratação de gás natural, utilizando dados de 17 ciclos de operação industrial. A análise estatística, que incluiu testes ANOVA e o cálculo do Erro Quadrático Médio (RMSE), revelou que o modelo STM é o mais adequado às condições operacionais especificadas, apresentando a maior precisão e consistência em relação aos dados reais medidos por sensores. Os resultados da ANOVA demonstraram diferenças significativas entre os modelos, com o modelo STM apresentando o menor RMSE (106,71) e uma média de previsão próxima ao valor real (631,39 mg/m³ contra 524,69 mg/m³ do sensor), além de uma variância relativamente baixa (304,77), indicando sua confiabilidade nas previsões.

Referências

- BACAKOVA. L.; VANDROVCOVA. M.; KOPOVA. I.; JIRKA. I. Applications of Zeolites in Biotechnology and Medicine-a Review. *Biomater.Sci.* 6. 974–989. 2018. Bukacek RF. Equilibrium moisture content of natural gases. New York: Institute of Gas Technology; 1959
- Canteli. A.M.D.. Carpiné. D.. Scheer. A.P.. Mafrá. M.R.. Mafrá. L.L.. 2014. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. *LWT- Food Sci Tech.* 59(2): 1025-1032. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.06.015>
- Erbar JH. Jagota AK. Muthswamy S. Moshfeghian M. Lukie M. RR-42 predicting synthetic gas and natural gas thermodynamic properties using a modified Soave Redlich Kwong Equation of State. Gas processors association research report. Oklahoma: GPA; 1980
- Farag. H.A.A.. Ezzat. M.M.. Amer. H.. Nashed. A.W.. 2011. Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Eng J.* 50(4): 431-439. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>
- Kazim FMA. Quickly calculate the water content of natural gas. *Hydrocarb Process* 1996
- Kazim FMA. Quickly calculate the water content of natural gas. *Nat Gas Oil* 1997;15(3):63
- Khaled AAF. A prediction of water content in sour natural gas. Riyadh. Saudi Arabia: King Saud University; 2007
- Kim. K.M.. Oh. H.T.. Lim. S.J.. Ho. K.. Park. Y.. Lee. C.H.. 2016. Adsorption Equilibria of Water Vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite. *J Chem. Eng Data.* 61 (4): 1547–1554. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00927>
- Lin Z. Junming F. Jia Z. Luling Q. Formula calculation methods of water content in sweet natural gas and their adaptability analysis. *Natural Gas Industry B.* Volume 1. Issue 2. 2014. Pages 144-149. ISSN 2352-8540. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2014.11.004>.
- Mohammadi AH. Chapoy A. Richon D. Tohidi B. Experimental measurement and thermodynamic modeling of water content in methane and ethane systems. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(22):7148
- Mohammadi AH. Chapoy A. Tohidi B. Richon D. A semiempirical approach for estimating the water content of natural gases. *Ind Eng Chem Res* 2004;43. 7137e47
- Mohammadi AH. Sameiyan V. Tohidi B. Estimation of water content in sour gas. Paper 94133 presented at the SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference. 13e16 June 2005. Madrid. Spain.
- Mohammadi AH. Chapoy A. Tohidi B. Richon D. A semiempirical approach for estimating the water content of natural gases. *Ind Eng Chem Res* 2004;43. 7137e47.

RUTHVEN. D. M. Principles of adsorption and adsorption process. USA: John Wiley & Sons Inc.. 1984.

Santiago. R.G.. Santos. B.F.S.. Lima. I.G.. Moura. K.O.. Melo. D.C.. Grava. W.M.. Bastos-Neto. M.. Lucena. S.M.P.. Azevedo. D.C.S.. 2018. Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams. Chem Eng Com. 206(11): 1367-1374. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1533468>

Santos. M.G.R.S.. Correia. L.M.S.. Medeiros. J.L.. Araújo. O.Q.F.. 2017. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. Energy Conversion and Management. 149:760-773. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.005>

Sloan ED. Khoury FM. Kobayashi R. Measurement and interpretation of the water content of a methane-propane mixture in the gaseous state in equilibrium with hydrate. Ind Eng Chem Fundam 1982;21(4):391

SLOAN. E. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. Nature 426. 353–359. 2003.

Tohidi KB. Gas hydrate equilibria in the presence of electrolyte solutions. Edinburgh: Heriot-Watt University; 1995.

YANG. R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2003.

ZHANG. Y.; ELLIS. G. S. A Predictive Model for the Water Vapor Content of Natural Gases. International Journal of Thermophysics. 26(6). 1867-1883. 2005.

Desenvolvimento de Estratégias de Tratamento para Remoção de Arsênio em Águas Residuais

Autores: Federico Belén¹; Julián Gutiérrez¹; Márcio Martins²; Marcelo Pistonesi¹; Heleno Bispo^{3*};

¹ *Universidad Nacional de Sur*

² *Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia*

³ *Universidade Federal de Campina Grande*

Autor Correspondente: *heleno.bispo@eq.ufcg.edu.br

Resumo

O arsênio é um elemento tóxico comumente encontrado em águas residuais onde existem atividades industriais e agrícolas. A exposição prolongada a este contaminante pode levar a problemas de saúde graves, tais como câncer, doenças cardiovasculares e diabetes (Hughes et al, 2011; Smedley et al, 2022). Portanto, é crucial desenvolver métodos de tratamento de águas residuais eficientes para a remoção do arsênio a, pelo menos, níveis de exposição considerados seguros. Neste contexto, o AVEVA Process Simulation (APS), uma plataforma de simulação comercial, foi empregado para simular processos de tratamento de águas residuais, incluindo técnicas específicas de remoção de arsênio que foram incluídas no ambiente customizável do APS. A simulação possibilitou a avaliação da eficácia desses métodos sob diversas condições operacionais e a identificação das configurações ideais para a maximização da identificação e remoção de arsênio (Gutiérrez et al, 2022). Além disso, o APS permitiu analisar a dinâmica dos processos de tratamento e identificar os parâmetros críticos que influenciam a eficiência da remoção de arsênio, facilitando a otimização das operações dos sistemas de tratamento. A utilização da biblioteca de tratamento de águas residuais do APS (Wastewater Library) proporcionou ainda uma compreensão aprimorada dos impactos no processo de tratamento, incluindo nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo, e como o arsênio pode afetar esses processos de tratamento biológico. Tais observações foram fundamentais para entender a problemática da qualidade da água tratada e garantir a segurança ambiental e saúde pública, fornecendo diretrizes valiosas para o desenvolvimento de estratégias de tratamento de águas residuais mais eficazes e sustentáveis.

Palavras-chave

Arsênio, Tratamento de Águas Residuais, APS, Simulação de Processos

Agradecimentos

O apoio financeiro da UNS Dpto. De Química-INQUISUR. Ao Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina. À Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

Referências

- Hughes, M., Beck, B., Chen, Y., Lewis, A., Thomas, D. (2011). Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Sciences*, 123(2), 305-332.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Gutiérrez, J., Mochen, J. P., Eggly, G., Pistonesi, M., Santos R. (2022). Open Source Automated Flow Analysis Instrument for Detecting Arsenic in Water. *HardwareX*, 11(E00284).

Biblioteca em Python para estimação de vazão em válvulas choke

Autores: Rafael Rigon Pavaglio; Jorge Otávio Trierweiler; Marcelo Farenzena*

Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Autor Correspondente: *marcelo.farenzena@ufrgs.br

Resumo

Tendo em foco a importância da quantificação da vazão em plataformas petrolíferas, sua medição é um desafio devido aos diferentes padrões de escoamento e à complexidade dos fluidos envolvidos. Ao longo de décadas, pesquisadores têm desenvolvido correlações como método de estimação da vazão de misturas multifásicas de gás-líquido, que escoam através de válvulas *choke* existentes nas plataformas. O presente estudo tem a iniciativa da criação de uma biblioteca em *Python* que agrupa correlações empíricas da literatura para estimar a vazão dessas misturas multifásicas. Além disso, apresenta uma comparação entre correlações desenvolvidas a partir da equação de Gilbert, com distintas condições de obtenção dos dados. A biblioteca se encontra em fase final de documentação e, quando concluída, será possivelmente disponibilizada através dos repositórios *GitHub* e *PyPi*.

Palavras-chave

correlações; válvula; *choke*; *Python*.

Motivação

Em uma plataforma petrolífera, estimar ou mensurar a vazão ao longo de todo o ciclo produtivo é essencial para o controle e otimização do processo. Contudo, a correta medição da vazão representa um dos principais desafios nessa indústria, devido essencialmente aos distintos padrões de escoamento e à complexidade do fluido, composto predominantemente por uma mistura multifásica de óleo, gás natural, CO₂ e água. Diante da complexidade envolvida no processo de medição da vazão de óleo e gás, pesquisadores têm experimentado e testado diversas abordagens para sua estimação.

Ao longo das últimas sete décadas, a literatura dedicada ao setor de petróleo e gás tem sido abundantemente enriquecida por publicações em periódicos de destaque, abordando praticamente todos os métodos conhecidos para mensurar a vazão de óleo e gás. Em particular, a maior parte da literatura existente sobre o tema da medição de óleo e gás tem sido dedicada ao desenvolvimento de modelos preditivos para a válvula *choke* também conhecida como válvula de estrangulamento. Como resultado, existe um número considerável de modelos matemáticos na literatura. Apesar da extensa gama de modelos disponíveis para estimar a vazão de óleo e gás, a construção de um modelo universal único para a previsão dessas taxas tem se mostrado desafiadora até o momento. Esse desafio decorre principalmente dos efeitos não lineares acentuados pela variação nos padrões de escoamento e natureza multifásica do fluido (Agwu, 2022).

O foco central deste estudo é a criação de uma biblioteca em *Python*, que incorpora correlações empíricas e teóricas para a estimação da vazão de uma mistura multifásica líquido-gás em uma válvula *choke* disponíveis na literatura, desde as primeiras correlações desenvolvidas por Gilbert (1954), até as abordagens mais contemporâneas.

2. Metodologia

A correlação empírica mais antiga conhecida para escoamento crítico é a Equação (1) de Gilbert. Essa correlação estima a vazão volumétrica de óleo Q a partir de três variáveis: pressão a montante da válvula (P), razão gás-líquido (GLR) e abertura da válvula *choke* (D) e quatro parâmetros estimados (a , b , c e d). A partir dessa equação, pesquisadores realizaram modificações, como a introdução de novas variáveis à correlação de Gilbert (densidade, temperatura, porcentagem de água, entre outras), a estimação de novos parâmetros com base em dados de poços específicos de suas respectivas pesquisas e até o desenvolvimento de novos tipos de correlações empíricas.

$$Q = \frac{aP^d D^b}{(GLR)^c} \quad (1)$$

A partir da análise metódica de cada uma das diversas correlações empíricas e teóricas listadas por Agwu (2022), foi possível iniciar o processo de criação de uma biblioteca em *Python*, visando trazer essas correlações de estimação da vazão em válvulas choke para um só lugar, possibilitando ao usuário a escolha apropriada do modelo de acordo com as condições e informações disponíveis do processo.

A Tabela 1 apresenta algumas correlações empíricas baseadas na equação de Gilbert para a estimação da vazão de um escoamento multifásico através de uma válvula *choke*.

Tabela 1: Parâmetros de algumas das correlações baseadas na Equação (1) para escoamento crítico multifásico.

Autor (Ano)	Parâmetros Estimados pelos Autores			
	a	b	c	d
Gilbert (1954)	10^{-1}	1,89	0,546	1,0
Ros (1960)	$17,4^1$	2,0	0,5	1,0
Achong (1961)	$3,82^1$	1,88	0,65	1,0
Elgibaly (1996)	0,612	1,62	0,677	1,0
Alrumah (2007)	188^{-1}	1,946479	0,06322	0,96614
Bairamzadeh (2015)	$7,8337^{-1}$	1,7137	0,3636	0,9383
Choubineh et al. (2017)	0,059094	2,101865	0,560742	1,0
Fuladgar et al. (2019)	0,3135	1,740565	0,407676	0,807949

A Tabela 2 apresenta as condições de intervalo das variáveis para as quais os parâmetros das correlações foram estimados.

Tabela 2: Condições de obtenção dos dados para estimação dos parâmetros

Autor (Ano)	Condições de obtenção dos dados			
	Vazão (STB/D)	Pressão a montante (psia)	Abertura da Choke (1/64")	Razão Gás-Líquido (SCF/STB)
Gilbert (1954)	–	–	6 a 18	–
Elgibaly (1996)	31 a 6501	180 a 5100	5,9 a 7,2	127 a 12163,3
Alrumah (2007)	110 a 11200	103 a 1120	12 a 92	12 a 30782
Fuladgar et al. (2019)	–	200 a 4000	12 a 52	290 a 1670

Inicialmente, os modelos foram cuidadosamente revisados e organizados utilizando programação orientada a objetos (OOP) em *Python*. Os modelos baseados na equação de Gilbert foram inseridos em uma classe denominada *Gilbert*, que contém os métodos *critical_flow* e *subcritical_flow*, com 4 argumentos cada: pressão ou queda de pressão, abertura da válvula, razão gás-líquido e o modelo pelo qual os parâmetros foram estimados. O primeiro método contém vinte modelos distintos para seleção, enquanto o segundo contém cinco. A sua chamada no código se dá da forma: *Gilbert.critical_flow(P, D, GLR, model = "Ros")* e o método retorna a vazão de óleo produzido.

Os demais modelos empíricos, que não utilizam a correlação de Gilbert como base, foram inseridos em uma classe denominada *Empirical*, contendo dezoito métodos representando correlações distintas.

Os modelos teóricos, que são mais complexos, levam mais argumentos, foram inseridos em uma classe denominada *Theoretical*. Dentro dessa classe foram inseridos como métodos os oito modelos teóricos e os três modelos de escorregamento listados por Agwu (2022). Um desses métodos, baseado no modelo

de Sachdeva et al. (1986) denominado *Sachdeva*, pode ser chamado da forma: *Theoretical.sachdeva*(P_1 , P_2 , x_1 , A , $T=288.15$, $Cd=0.75$, *liquid* = 'Isopentane', *gas* = 'Methane') e retorna a vazão total produzida. Esse método leva como argumentos as pressões de entrada (P_1) e saída (P_2), a fração de gás (x_1) e a área de abertura da válvula (A). Ainda é facultativa a alteração das variáveis: temperatura de entrada (T), coeficiente de descarga da válvula (Cd), além de especificar o líquido e o gás, desde que estejam inseridos na biblioteca *CoolProp*.

A biblioteca *CoolProp* é utilizada para a obtenção das propriedades termodinâmicas dos fluidos, oferecendo uma ampla gama de informações sobre gases e líquidos e misturas, incluindo propriedades como temperatura de saturação, entalpia, entropia, viscosidade, condutividade térmica, entre outras.

Fez-se a padronização das unidades das correlações para o Sistema de Unidades dos Estados Unidos (*United States Customary System Units* - USCS), devido ao fato de que a grande maioria das correlações já foram desenvolvidas nesse sistema de unidades. Esse sistema tem como unidades básicas: pé (ft), galão, libra (lb ou lbm), graus Rankine ($^{\circ}R$) ou Fahrenheit ($^{\circ}F$), pressão psi, entre outras.

Por fim, foi realizada uma comparação entre as correlações listadas na Tabela 1, para diferentes faixas de pressão, abertura de válvula e razão gás-líquido.

3. Resultados

Neste estudo, são apresentados comparativos que analisam os resultados obtidos por diferentes modelos empíricos para escoamentos críticos multifásicos de mistura gás- líquido baseados na correlação de Gilbert. Os modelos analisados foram os seguintes: Baxendell (1958), Ros (1960), Achong (1961), Elgibaly et al. (1996), Alrumah et al. (2007), Bairamzadeh et al. (2015), Choubineh et al. (2017) e Fuladgar et al. (2019).

A Figura 1 apresenta uma comparação desses modelos onde foi variada a pressão de operação de 200 a 1500 psi, com razão de gás-líquido constante e igual a 1500 SCF/STB (pés cúbicos de gás em condições padrão por barris de óleo em condições de superfície ou "stock tank barrel") e abertura da válvula choke de 18 1/64" (variável também chamada de bean size).

Os dados de vazão para a confecção da Figura 1 foram calculados a partir do seguinte exemplo de código:

```
models = ["gilbert", "baxendell", "ros", "achong", "elgibaly",
          "alrumah", "bairamzadeh", "choubineh", "fuladgar"] # Modelos
NP = 20 # Número de pontos
P = np.linspace(200, 1500, NP) # Variação da pressão (psi)
D = 18 # Abertura da válvula (1/64")
GLR = 1500 # SCF/STB
q = np.zeros((len(models), NP)) # Inicialização da matriz de vazões
for i, model in enumerate(models):
    q[i, :] = Gilbert.critical_flow(P, D, GLR, model=model) # Vazões (STB/Dia)
```

Os parâmetros foram escolhidos de acordo com as faixas de dados da Tabela 2, fornecendo uma estimativa coerente dos valores de vazão geradas por cada modelo. Essa análise visa destacar as diferenças entre as estimativas de vazão produzidas pela correlação de Gilbert e pelos demais distintos modelos, para os quais foram estimados parâmetros considerando dados de poços de petróleo de regiões de exploração específicas, como América do Norte, América do Sul e Oriente Médio.

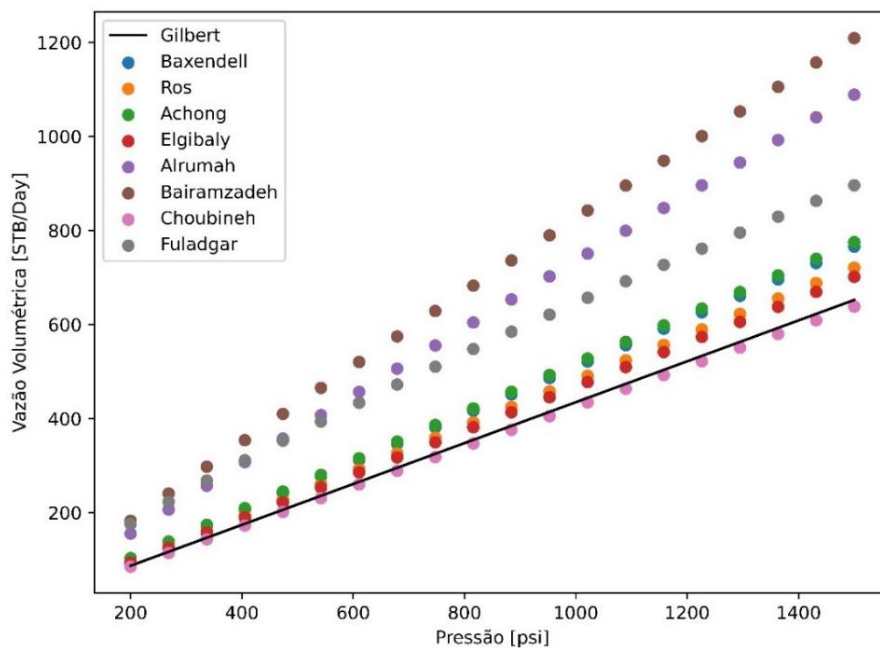


Figura 1: Análise da variação da pressão nos modelos.

A Figura 2 apresenta uma comparação da influência variação da razão gás-líquido nesses modelos. Para a confecção do gráfico foi variada a razão de gás-líquido (de 100 a 5000 SCF/STB), com pressão de operação (1100 psi) e abertura da válvula choke (18 1/64") constantes.

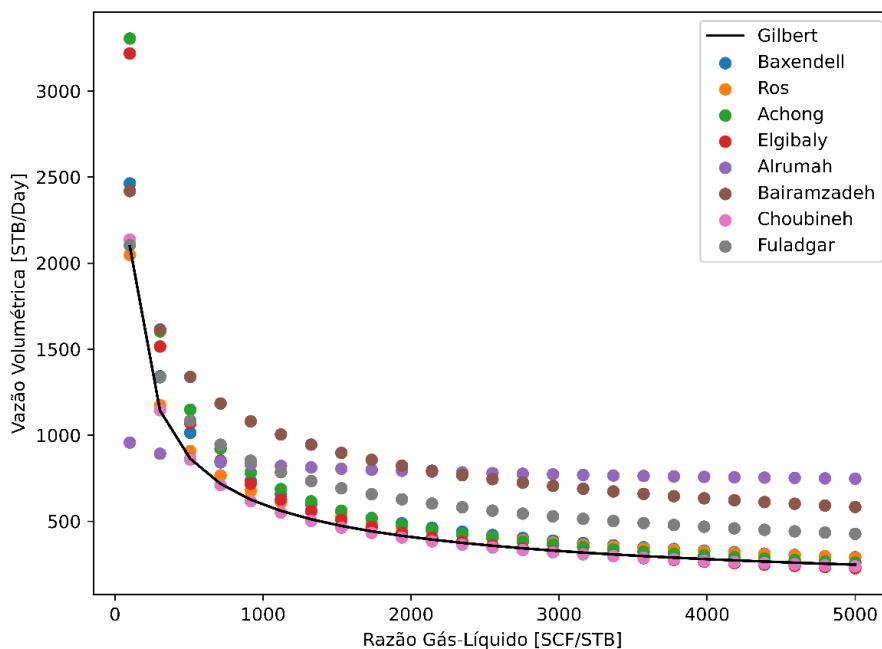


Figura 2: Análise da variação da razão gás-líquido nos modelos.

A Figura 3 apresenta a influência variação do tamanho da abertura da válvula choke. Para a confecção do gráfico foi variada a abertura da válvula (de 12 a 92 1/64"), com pressão de operação (1100 psi) e razão de gás-líquido (1500 SCF/STB) constantes.

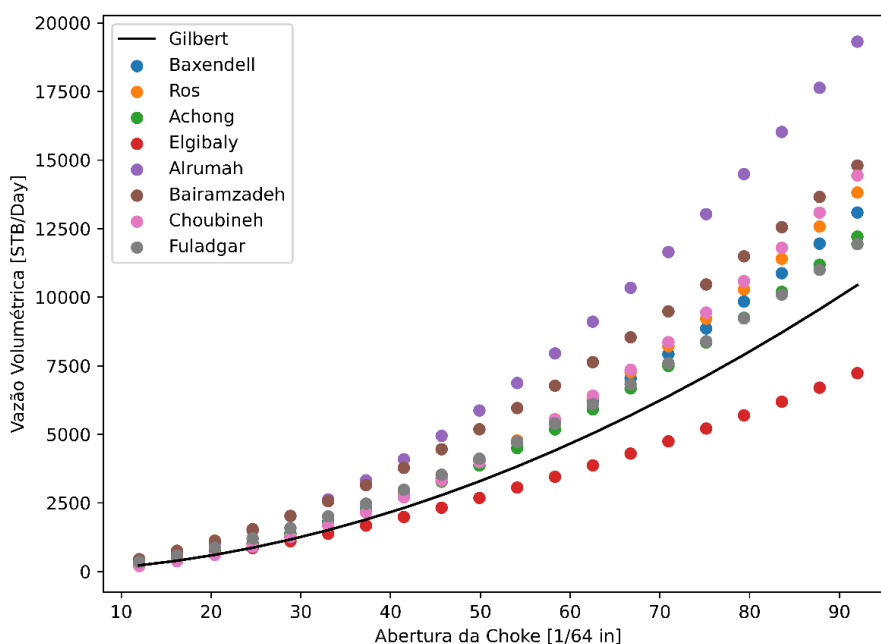


Figura 3: Análise da variação da abertura da válvula nos modelos.

A partir dos gráficos comparativos, pode-se observar variações nas estimativas de vazão fornecidas pelos diferentes modelos empíricos baseados na correlação de Gilbert. Pelas Figuras 1 e 3, é possível notar que o aumento da pressão e da abertura da válvula trazem um desvio maior na estimativa das vazões estimadas comparadas com o modelo de Gilbert. Já pela Figura 2 é possível observar que o aumento da razão gás-líquido, diminui o desvio entre os valores estimados.

Essas variações podem ser atribuídas à maneira como cada modelo estimou seus parâmetros, bem como, aos distintos conjuntos de dados de poços que cada modelo foi baseado. Diante dessas variações, é essencial considerar cuidadosamente as limitações e incertezas associadas a cada modelo empírico ao interpretar e aplicar seus resultados na prática.

4. Conclusão

A concepção desta biblioteca em Python constitui um esforço sistemático, com o propósito de centralizar e otimizar as correlações desenvolvidas ao longo de sete décadas para a estimativa de vazão na indústria de óleo e gás. Este recurso se apresentará como uma ferramenta essencial para simplificar investigações futuras na área petrolífera e, sob a orientação de um profissional capacitado, possibilita sua aplicação prática em cenários operacionais. Essa iniciativa não apenas representa uma contribuição valiosa para o avanço do conhecimento nesse setor, mas também promove a acessibilidade e utilidade das correlações estabelecidas ao longo do tempo. É válido salientar que a biblioteca se encontra em fase final de documentação e, quando concluída, será possivelmente disponibilizada através dos repositórios *GitHub* e *PyPi*.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e Petrobras / ANP.

Referências

- I. Achong: Revised Bean Performance Formula for Lake Maracaibo Wells. Shell Oil Co., 1961.
- O. E. Agwu; E. E. Okoro; S. E. Sanni: Modelling oil and gas flow rate through chokes: A critical review of extant models. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022.
- M. Alrumah; M. Bizanti: New choke correlations for Sabryiah Field, Kuwait. *Society of Petroleum Engineers*, 2007.

- S. Bairamzadeh; E. Ghanaatpisheh: A new choke correlation to predict liquid flow rate. Sci. Int., 2015.
- P. B. Baxendell: Producing Wells on Casing Flow - An Analysis of Flowing Pressure Gradients. Transactions of the AIIME, 1958.
- A. Choubineh: Improved predictions of wellhead choke liquid critical-flow rates: Modelling based on hybrid neural network training learning-based optimization. Fuel, 2017.
- A. A. M. Elgibaly; I. S. Nashawi: Prediction of two-phase flow through chokes for Middle-East oil wells. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 1996.
- A. M. Fuladgar; Z. Vatani: New empirical correlation for oil flowrate prediction through chokes. J. Serb. Chem. Soc., 2019.
- W. E. Gilbert: Flowing and gas-lift well performance. Drilling and production practice, 1954.
- N. C. J. Ros: An analysis of critical simultaneous gas/liquid flow through a restriction and its application to flowmetering. Applied Scientific Research, 1960.
- A. Sachdeva; Z. Schmidt; J.P. Brill; A.M. Blais. Two-phase flow through chokes. 1986.

Modelagem e otimização da biossíntese de butanoato de etila em diferentes configurações de reatores

Autores: Marcos Vinícius Aquino Lopes^{1*}; Juliana Maria Rabeilo Bessa¹; Ítalo Waldimiro Lima de França²; Luciana Rocha Barros Gonçalves¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará

² Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará

Autor Correspondente: *vinicius.aquinolopes@alu.ufc.br

Resumo

O estudo visa otimizar a síntese de butanoato de etila catalisada por Novozyme 435 em reatores operando em batelada e semibatelada através de técnicas de modelagem e otimização multivariada. Os reatores foram modelados com base nos balanços materiais das substâncias envolvidas na reação de esterificação, considerando concentrações iniciais de substrato e de alimentação de etanol, além da massa de biocatalisador, como parâmetros de otimização, tendo rendimento do produto e produtividade do biocatalisador como variáveis-resposta. Observou-se uma relação direta entre a concentração de substratos e o rendimento do produto. A operação em semibatelada demandou 30% a menos de biocatalisador, resultando em uma maior produtividade ($28,12 \text{ kg}_p/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$). Ambos os reatores apresentaram valores de conversão superiores a 90%. Esses resultados contribuem para o avanço no desenvolvimento de processos de síntese de ésteres de forma mais eficiente e sustentável.

Palavras-chave

Lipase imobilizada. Efeitos difusionais. Reator heterogêneo. Simulação. Python.

1. Introdução

Ésteres são um grupo de aditivos de grande importância para a indústria alimentícia, melhorando características de aroma, estabilidade e emulsão (Ortega-Requena *et al.*, 2024). Os ésteres aromatizantes podem ser produzidos por reações de esterificação sinteticamente, empregando catalisadores químicos, e naturalmente, através do uso de biocatalisadores, como enzimas lipases (Sá *et al.*, 2017). O butanoato de etila contribui para o aroma natural de abacaxi e banana, assim como para outras essências frutadas (Kovalenko *et al.*, 2021). Um dos biocatalisadores mais empregados na obtenção desse éster é a Novozyme 435, que consiste em lipase de *Candida antarctica* (CALB) imobilizada em resina acrílica macroporosa, possibilitando sua recuperação e reutilização por diversos ciclos operacionais (Xu; Minhazul; Li, 2020).

A rota enzimática de fabricação de ésteres possibilita o uso de condições reacionais mais brandas, contribuindo para economia energética e sustentabilidade do processo (Rabbani *et al.*, 2023). A esterificação enzimática é amplamente investigada em escala laboratorial em reatores batelada, devido a sua facilidade de operação. No entanto, para sistemas em que há inibição enzimática por parte dos substratos, o uso de configurações em semibatelada pode apresentar vantagens, por ser possível ajustar a concentração dos reagentes durante o processo (Ortega-Requena *et al.*, 2024).

Apesar das vantagens associadas ao uso de biocatalisadores, a substituição de rotas de produção das moléculas desejadas ainda é um desafio, devido aos custos da construção e modificação de uma planta de processos, o que indica a necessidade de prever consequências resultantes de dadas modificações nos processos propostos, assegurando efetividade quanto ao retorno econômico através do uso de condições ótimas (Woodley, 2019). Esse tipo de otimização pode ser realizado através da modelagem matemática associada à simulação computacional (Liang *et al.*, 2023), permitindo a previsão do comportamento de variáveis-resposta, como conversão e rendimento, através de relações fenomenológicas de transferência de massa entre os parâmetros de entrada.

Assim, buscou-se otimizar os parâmetros de operação da síntese de butanoato de etila catalisada por Novozyme 435 em reatores operando em batelada e semibatelada através de modelagem computacional atrelada a técnicas de otimização multivariada.

2. Métodos

2.1. Modelagem dos reatores heterogêneos

Os reatores batelada e semibatelada foram modelados através do equacionamento dos balanços materiais das substâncias envolvidas na reação de síntese do butanoato de etila. Como hipóteses simplificadoras, adotaram-se que estas se encontram diluídas em solvente, o transporte de material por difusão entre as fases é modelado pela primeira lei de Fick, a geometria das partículas de biocatalisador é esférica e o fenômeno de difusão é unidimensional ao longo do raio, a concentração das substâncias na fase *bulk* é igual à concentração na superfície do biocatalisador e a água produzida na esterificação é removida continuamente do sistema.

2.1.1. Modelo cinético da reação de esterificação

Os parâmetros cinéticos do modelo PING-PONG BI-BI ($k_{cat} = 77,69 \text{ 1/s}$, $K_{m,s1} = 0,54 \text{ M}$, $K_{m,s2} = 0,12 \text{ M}$, $K_{i,s1} = 0,42 \text{ M}$ e $K_{i,s2} = 0,35 \text{ M}$), considerando inibição por ambos os substratos, foram obtidos no trabalho de Foukis *et al.* (2018), que conduziu a síntese de butanoato de etila (p) a partir de ácido butírico (s_1) e etanol (s_2), catalisada por Novozyme 435 em hexano, na temperatura de 40°C . Esse modelo, apresentado na Equação 1, é geralmente utilizado para representar a cinética da reação de esterificação.

$$v = \frac{E_o k_{cat} C_{s1} C_{s2}}{K_{m,s1} C_{s2} \left(1 + \frac{C_{s2}}{K_{i,s2}}\right) + K_{m,s2} C_{s1} \left(1 + \frac{C_{s1}}{K_{i,s1}}\right) + C_{s1} C_{s2}} \quad (1)$$

2.1.2. Balanços materiais

Na fase *bulk* do reator batelada, delimitada pelo volume constante de fluido que o ocupa (V_b), a concentração das substâncias varia ao longo do tempo de acordo com o fluxo difusivo de material na superfície das partículas de biocatalisadores (Equação 2).

$$\frac{\partial C_{b,x}}{\partial t} = -\frac{3V_c}{R_p V_b} D_{e,x} \frac{\partial C_x}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (2)$$

No reator semibatelada, além de contabilizar a difusão das substâncias, é preciso considerar o incremento na concentração do substrato alimentado (s_2) com uma concentração molar de entrada constante ($C_{o,s2}$) e a consequente diluição das demais substâncias conforme o volume do reator aumenta a uma vazão volumétrica constante ($v_o = 6,94 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$). As Equações 3-6 descrevem os balanços na fase *bulk* desse reator.

$$\frac{\partial C_{b,s1}}{\partial t} = -\frac{3V_c}{R_p V_b} D_{e,s1} \frac{\partial C_{s1}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} - \frac{\theta_o C_{b,s1}}{V_b} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{b,s2}}{\partial t} = -\frac{3V_c}{R_p V_b} D_{e,s2} \frac{\partial C_{s2}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + \frac{\theta_o}{V_b} (C_{o,s2} - C_{b,s2}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{b,p}}{\partial t} = -\frac{3V_c}{R_p V_b} D_{e,p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} - \frac{\theta_o C_{b,p}}{V_b} \quad (5)$$

$$\frac{dV_b}{dt} = \theta_o \quad (6)$$

Na fase sólida de ambos os reatores, delimitada pelo volume de biocatalisador (V_c), a variação da concentração está relacionada com o fenômeno de difusão reativa (Equação 7) na matriz porosa do suporte de imobilização (Gonçalves *et al.*, 2007).

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D_{e,x} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_x}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_x}{\partial r^2} \right) \pm v \quad (7)$$

2.1.3. Condições iniciais e de contorno

Para $t = 0$, as concentrações das substâncias na fase *bulk* ($C_{b,x}$) são equivalentes às suas respectivas concentrações iniciais ($C_{b,x}(0)$), enquanto na fase sólida, ao longo do raio do biocatalisador, são iguais a zero ($C_x(r) = 0$). Para o reator semibatelado, considerou-se como volume inicial ($V_b(0)$) metade do volume do reator batelado ($V_b = 10$ mL). Em $t > 0$, a concentração na superfície do biocatalisador ($r = R_p$) é atualizada conforme os substratos são consumidos e o produto é gerado ($C_{b,x} = C_{b,x}(t)$). No interior da partícula ($r = 0$), definiu-se uma condição de simetria ($\partial C_x / \partial r = 0$). O tempo de reação foi de 2h.

2.2. Estimativa das difusividades efetivas das substâncias

As difusividades efetivas do ácido butírico ($D_{e,s1} = 4.86 \text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$), do etanol ($D_{e,s2} = 6.32 \text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$) e do butanoato de etila ($D_{e,p} = 4.09 \text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$) foram estimadas a partir do cálculo de suas difusividades em hexano, pela correlação de Siddiqi e Lucas (1986), indicada para solventes orgânicos, relacionando-as com a porosidade do suporte da Novozyme 435 (φ), fornecida pelo fabricante (LANXESS), e a sua tortuosidade (τ), obtida pelo modelo de Bruggeman, considerando a saturação dos poros com hexano.

2.3. Resolução numérica

O raio da partícula de biocatalisador ($R_p = 0,31$ mm) foi discretizado no espaço por diferenças finitas e o método das linhas foi empregado para transformar as equações diferenciais parciais constituintes de cada modelo de reator em um sistema de equações diferenciais ordinárias, prosseguindo com sua resolução pela função Odeint da biblioteca Scipy do Python, obtendo-se os perfis de concentração para as substâncias envolvidas na reação. No total, 15 pontos discretos foram utilizados para conduzir as simulações, de acordo com uma análise de convergência de malha prévia.

2.4. Otimização multivariada

As concentrações iniciais dos substratos ($C_{b,s1}(0)$ e $C_{b,s2}(0)$) e a massa de biocatalisador (m_{cat}) foram utilizadas como parâmetros de otimização da operação dos reatores, além da concentração de etanol na alimentação ($C_{o,s2}$) para o reator semibatelado. A função Differential Evolution da biblioteca Scipy do Python (Storn; Price, 1997) foi aplicada para maximização das variáveis-resposta rendimento de butanoato de etila ($\text{mol}_p/\text{mol}_{s1(0)}$) e produtividade do biocatalisador ($\text{kg}_p/\text{kg}_{cat} \cdot \text{h}$).

Os limites de busca do ponto ótimo para $C_{b,s1}(0)$ e $C_{b,s2}(0)$ variaram de 0,1 a 1,25 M para o reator batelado e de 0,1 a 2,5 M para o semibatelado, assim como para $C_{o,s2}$, tendo em vista que o volume inicial do segundo é apenas metade do primeiro e que a enzima CALB apresenta instabilidade em concentrações acima de 2,5 M de ácido butírico (Foukis *et al.*, 2017). Para m_{cat} , os limites variaram de 8,9 a 660,8 mg. Outras variáveis-resposta, como conversão (%) e fator de efetividade médio temporal (%), foram determinadas no ponto ótimo de operação dos reatores para avaliar sua performance.

3. Resultados

A Tabela 1 apresenta o ponto ótimo encontrado para os parâmetros de otimização da operação dos reatores batelado e semibatelado e os valores maximizados das variáveis-resposta. Para ambos os reatores, as concentrações iniciais de substrato obtidas aproximaram-se bastante do limite superior de busca, de 1,25 M para o reator batelado e 2,5 M para o semibatelado, embora a Novozyme 435 apresente inibição de atividade por ambos os substratos, principalmente pelo etanol (Foukis *et al.*, 2018), o que justifica a obtenção de uma menor concentração para ele (1,82 M).

Tabela 1: Parâmetros de otimização e variáveis-resposta maximizadas da operação dos reatores batelada (RB) e semibatelada (RSB) para síntese de butanoato de etila

Parâmetro de otimização	RB	RSB
Concentração inicial de ácido butírico (M)	1,25	2,49
Concentração inicial de etanol (M)	1,25	1,82
Concentração de etanol na alimentação (M)	-	0,89
Massa de biocatalisador (mg)	33,36	25,60
Variável-resposta	RB	RSB
Conversão (%)	97,14	99,89
Fator de efetividade médio (%)	46,48	32,77
Rendimento de butanoato de etila ($\text{mol}_p/\text{mol}_{s1(o)}$)	0,968	0,995
Produtividade do biocatalisador ($\text{kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	21,07	28,12

Nesse contexto, quanto maior a concentração dos substratos no meio reacional, maior é o gradiente de concentração entre as fases *bulk* e sólida. Isso favorece o fenômeno de transferência de massa no suporte do biocatalisador heterogêneo, podendo ser crucial para obtenção de altas conversões em reações que apresentam restrições difusionais, sendo o caso dos sistemas avaliados, como pode ser visto através do fator de efetividade médio temporal, que apresentou valores inferiores a 50% (Khan *et al.*, 2021; Pourzolfaghar *et al.*, 2016).

A operação no ponto ótimo do reator batelada demandou cerca de 30% a mais de massa de Novozyme 435 em comparação com a do reator semibatelada. Devido a isso, o segundo reator apresentou uma produtividade do biocatalisador de 28,12 $\text{kg}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, sendo cerca de 33% superior à produtividade do sistema em batelada. Tendo em vista o alto custo de aquisição dos biocatalisadores, o processo em semibatelada pode apresentar ganhos econômicos significativos e influenciar positivamente em sua viabilidade econômica (Pourzolfaghar *et al.*, 2016).

Ambas as configurações de reatores apresentaram valores de conversão e rendimento de butanoato de etila aproximados ao final do período de reação de 2h. O reator semibatelada obteve a melhor performance nas duas métricas, 99,89% e 0,995 $\text{mol}_p/\text{mol}_{s1(o)}$, respectivamente, indicando um uso eficiente dos substratos na reação de esterificação.

Outros trabalhos na literatura conduziram a otimização experimental das variáveis de processo envolvidas na fabricação de butanoato de etila pela rota enzimática operando em bateladas. Martins *et al.* (2014) obtiveram cerca de 70% de conversão na reação de síntese de butanoato de etila em meio orgânico (hexano), empregando Novozyme 435 como biocatalisador, concentração inicial de substratos de 0,1 M, temperatura de 40 °C e tempo de reação de 2h. Monteiro *et al.* (2019) imobilizaram CALB em nanopartículas magnéticas e conduziram reação de esterificação em heptano para produção de butanoato de etila, obtendo conversão de 98,3% durante 6h de reação, utilizando concentração inicial de substratos de 1 M sob temperatura de 45 °C.

O alcance de altas conversões na operação otimizada dos reatores batelada e semibatelada em menor tempo quando comparado com a literatura pode estar intimamente relacionado com a utilização de maiores concentrações de substratos, influenciando positivamente no fenômeno de difusão e reação. No entanto, faz-se importante conhecer o limite máximo de concentração a ser utilizada, evitando alterações na polaridade do meio orgânico, tornando-o mais hidrofílico, o que pode acarretar na perda de conformação e atividade do biocatalisador (Oliveira *et al.*, 2018).

4. Conclusão

Através da modelagem computacional, foi possível realizar a otimização multivariada dos parâmetros de operação dos reatores batelada e semibatelada para síntese de butanoato de etila, obtendo-se conversões e rendimentos do produto acima de 90% no ponto ótimo. O uso eficiente dos substratos atrelado à menor demanda de biocatalisador (cerca de 30%) sugere que a configuração em semibatelada

pode ser mais vantajosa economicamente. A utilização de concentrações de substrato mais elevadas em comparação com a literatura influenciou positivamente na eficiência da reação por esta apresentar limitações difusionais. No entanto, é necessário considerar os limites desse parâmetro para evitar a perda de atividade do biocatalisador.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por bolsa oferecida pelo Programa de Excelência Acadêmica (Proex).

Referências

- FOUKIS, A. *et al.* Sustainable production of a new generation biofuel by lipase-catalyzed esterification of fatty acids from liquid industrial waste biomass. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 238, p. 122-128, ago. 2017.
- FOUKIS, A. *et al.* New insights and tools for the elucidation of lipase catalyzed esterification reaction mechanism in n-hexane: the synthesis of ethyl butyrate. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 455, p. 159-163, ago. 2018.
- GONÇALVES, L. R. B. *et al.* Influence of mass transfer limitations on the enzymatic synthesis of β -lactam antibiotics catalyzed by penicillin G acylase immobilized on glioxil-agarose. **Bioprocess And Biosystems Eng.**, [S.L.], v. 31, n. 5, p. 411-418, 27 nov. 2007.
- KHAN, Z. *et al.* Current developments in esterification reaction: a review on process and parameters. *Journal Of Ind. And Eng. Chem.*, [S.L.], v. 103, p. 80-101, nov. 2021. KOVALENKO, Galina *et al.* Lipase-active heterogeneous biocatalysts for enzymatic synthesis of short-chain aroma esters. **Biocatalysis And Agricultural Biotechnology**, [S.L.], v. 36, p. 102124, set. 2021.
- LIANG, Jun *et al.* Process design and optimization of enzymatic reaction distillation. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 327, p. 124888, dez. 2023.
- MARTINS, A. B. *et al.* Comparison of the performance of commercial immobilized lipases in the synthesis of different flavor esters. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.L.], v. 105, p. 18-25, jul. 2014.
- MONTEIRO, Rodolpho R. C. *et al.* Ethyl Butyrate Synthesis Catalyzed by Lipases A and B from *Candida antarctica* Immobilized onto Magnetic Nanoparticles. Improvement of Biocatalysts' Performance under Ultrasonic Irradiation. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 20, n. 22, p. 5807, 19 nov. 2019.
- OLIVEIRA, Ulisses M. F. de *et al.* Efficient biotechnological synthesis of flavor esters using a low-cost biocatalyst with immobilized *Rhizomucor miehei* lipase. **Molecular Biology Reports**, [S.L.], v. 46, n. 1, p. 597-608, 3 dez. 2018.
- ORTEGA-REQUENA, Salvadora. *et al.* Esters in the Food and Cosmetic Industries: an overview of the reactors used in their biocatalytic synthesis. **Materials**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 268, 4 jan. 2024.
- POURZOLFAGHAR, H. *et al.* A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Ren. And Sust. Energy Rev.**, [S.L.], v. 61, p. 245-257, ago. 2016.
- RABBANI, Gulam *et al.* Structural features, temperature adaptation and industrial applications of microbial lipases from psychrophilic, mesophilic and thermophilic origins. **Int. Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 225, p. 822-839, jan. 2023.
- SÁ, A. G. A. *et al.* A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 69, p. 95-105, nov. 2017.
- SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 64, n. 5, p. 839-843, out. 1986.
- STORN, R; PRICE, K. Differential Evolution: a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. **J. Of Global Opt.**, [S.L.], n. 11, p. 341-359, 1997.

WOODLEY, J. M. Reaction Engineering for the Industrial Implementation of Biocatalysis. **Topics In Catalysis**, [S.L.], v. 62, n. 17-20, p. 1202-1207, 1 mar. 2019.

XU, Youqiang; MINHAZUL, Karim A. H. M.; LI, Xiuting. The occurrence, enzymatic production, and application of ethyl butanoate, an important flavor constituent. **Flavour And Fragrance Journal**, [S.L.], v. 35, n. 6, p. 601-615, 17 ago. 2020.

Machine Learning aplicado a processo de secagem de catalisador de craqueamento catalítico

Autores: Victor Carvalho Gomes^{1*}; Maurício B. de Souza Jr.^{1,2}; Argimiro R. Secchi^{1,2}

¹ Programa de Engenharia Química, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Escola de Química, EQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Autor Correspondente: *vcarvalho@peq.coppe.ufrj.br

Resumo

A secagem por spray (*Spray Drying*) é um processo largamente utilizado na indústria, destacando-se principalmente nos ramos alimentício, farmacêutico e da mineração. É uma técnica que possui algumas vantagens como o controle de propriedades físicas da partícula (densidade aparente e tamanho de partícula) a partir de variáveis de processo e a capacidade de obter uma secagem com temperaturas amenas, que impedem a decomposição de substâncias sensíveis ou voláteis (importante para alimentos e fármacos).

Diferentes propostas de modelagem para esse processo são encontradas na literatura, dependendo principalmente do objetivo. Existem modelos fenomenológicos, utilizados principalmente para balanços de energia, cinética de secagem e controle de eficiência térmica e, desde o início dos anos 2000, trabalhos com aplicação de fluidodinâmica computacional (CFD) têm se tornado cada vez mais comuns, para prever a trajetória das partículas e o perfil espacial de variáveis de processo.

Devido ao comportamento não-linear de variáveis, estudos de aplicação de Machine Learning (ML) também tem se tornado frequentes, com o objetivo de prever variáveis de processo e de qualidade dos produtos, buscando controle ou otimização do processo. Nesse ímpeto, o objetivo desse trabalho é aplicar algoritmos de ML no processo de secagem por Spray Dryer de catalisadores de craqueamento catalítico da Fábrica Carioca de Catalisadores, a partir de dados de planta e de laboratório, visando um modelo estático de previsão de resultados de qualidade do produto.

As variáveis preditas são a densidade aparente e o tamanho de partícula do catalisador e os dados de entrada são variáveis de processo como vazão e teor de sólidos da suspensão que alimenta o secador, a rotação do atomizador, a vazão de ar do classificador de partículas e parâmetros de qualidade de matérias-primas. Diferentes estruturas de modelos de ML foram testadas e comparadas, destacando-se as redes neurais de múltiplas camadas.

Palavras-chave

Spray Dryer, Machine Learning, Regressão.

Agradecimentos

Ao PEQ COPPE e a Fábrica Carioca de Catalisadores

Referências

Mujumdar, A. S.: Handbook of industrial drying. CRC press, 2006

Birchal, V. S., Huang, L., Mujumdar, A. S., & Passos, M. L.: Spray dryers: modeling and simulation, *Drying Technology*, 24(3), 359-371, 2006.

Chegini, G. R., Khazaei, J., Ghobadian, B., & Goudarzi, A. M.: Prediction of process and product parameters in an orange juice spray dryer using artificial neural networks. *Journal of food engineering*, 84(4), 534-543, 2008.

AI-based root cause analysis for hydrocyclone water treatment in an offshore oil and gas platform

Authors: Andréa Pereira Parente^{*}; Maurício Bezerra de Souza Jr.

Departamento de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Corresponding Author: ^{*}parente@eq.ufrj.br

Abstract

In critical situations, such as abnormal conditions in offshore oil platforms, the sudden activation of numerous alarms within a short span cause an alarm flood that poses a challenge in identifying the anomaly root causes and maintaining operational safety and stability (EEMUA, 2013). Root cause analysis in this context often resembles an inherently imbalanced multilabel classification task as the target anomalies are underrepresented in the datasets. The aim of this work is to develop an AI-based root cause analysis model for the water treatment processes on offshore oil platforms. Different tree-based machine learning algorithms such as individual decision trees (DT), ensemble methods as random forest (RF) and extreme gradient boosting (XGBoost) (Corey Wade, 2020) are used to detect and diagnose nine types of faults based on the activations of simulated (Figueiredo, 2016) alarms over time.

All models were implemented in Python programming language and the models' hyperparameters were finetuned by the randomized grid search technique. The results were assessed and compared using standard metrics like accuracy, precision, and recall, alongside the k-fold cross validation method to ensure robustness.

The results indicate that the developed models achieve a correct classification ratio exceeding 98% on the test set. Learning curve plots were used to monitor the model's generalization ability. While most classes exhibit satisfactory precision and flag ratio detection for individual root causes, challenges persist, particularly in tracking simultaneous root causes.

Keywords

AI, Machine Learning, Anomaly, Offshore, Oil and Gas

References

Corey Wade, K. G. Hands-On Gradient Boosting with XGBoost and scikit-learn: Perform accessible machine learning and extreme gradient boosting with Python. Packt, Publishing Ltd: 2020.

EEMUA. Alarm systems - A guide to design, management and procurement. EEMUA-191, London, 2013.

Figueiredo, K. M. Development of an Alarm Management Methodology for a Produced Water Treatment System of an Oil Offshore Facility System (in Portuguese). M.Sc. thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

Avaliação do Óleo Essencial de Orégano como Agente Antioxidante em Biodiesel

Autores: Lorraine Oliveira*; Brunno Ferreira dos Santos; Maria Isabel Pais da Silva

Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Autor Correspondente: *lorraoliveira@gmail.com

Resumo

O biodiesel emergiu como alternativa renovável ao diesel, impulsionado pela busca por energia limpa. Sua tendência à oxidação exige aditivos antioxidantes para preservar sua qualidade no armazenamento, destacando a necessidade de soluções sustentáveis para sua produção e conservação.

A pesquisa explora o potencial sinérgico antioxidante do óleo essencial de orégano (OEO) e seus componentes, carvacrol e timol, em biodiesel de soja e banha suína, em conjunto com o antioxidante sintético BHT. Para isso, foi empregado um planejamento experimental de misturas do tipo simplex centróide aumentado (12 experimentos, com triplicata no ponto central). Os resultados demonstraram que o OEO promoveu uma significativa blindagem oxidativa, especialmente no biodiesel de banha suína. A análise estatística revelou que os dados foram regredidos para três superfícies de resposta - linear, quadrática e cúbica - a fim de testar a adequação dos pontos experimentais ao modelo. O efeito sinérgico entre seus principais componentes e o aditivo sintético variou entre as matrizes estudadas, entretanto, a análise estatística revelou que o modelo cúbico utilizado foi preditivo para ambas as matrizes de biodiesel. Os coeficientes de correlação (R^2) foram de 98,4% para a banha suína e 98,9% para a soja, indicando uma forte relação entre os dados e os modelos. O valor de p , menor que 0,05, sugere significância estatística (95%) para a alteração do Ponto de Indução (PI) do biodiesel dentro do intervalo das variáveis. O baixo erro relativo médio do planejamento (3,25%) e a predominância de erros relativos inferiores a 3%, demonstram um bom ajuste do modelo. O experimento adicional na região ternária confirma a preditividade do modelo cúbico, com um erro relativo satisfatório (< 5%), corroborando com o valor encontrado para o R^2 e mostrando que o modelo é preditivo para o PI do biodiesel.

Este estudo avança no conhecimento sobre antioxidantes naturais em biodiesel, reduzindo a dependência de materiais sintéticos. Destaca-se a importância de futuras pesquisas multidisciplinares para otimizar a produção sustentável e economicamente viável de biodiesel.

Palavras-chave

Biodiesel, Antioxidantes, Óleo essencial de orégano, Estabilidade oxidativa, Planejamento experimental.

Agradecimentos

A pesquisa foi realizada com apoio do Projeto FINEP 605 (Programa Interdepartamental de Petróleo & Gás da PUC-Rio) - PRH-ANP.

Referências

- CERVATO, C. et al. Antioxidant properties of oregano (*Origanum vulgare*) leaf extracts. *Journal of Food Biochemistry*, vol. 24, n. 6, p. 453-65, 2000.
- CORNELL, J. A. *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*. ed. Wiley, 2011. p. ISBN 9781118150498.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. *Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura: Soluções Energéticas para a Amazônia*, 1ª Edição, Brasília, 2008.
- NIST/SEMATECH. *e-Handbook of Statistical Methods*. 2013. Disponível em: < <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> >. acesso em: 16 dez. 2023
- NOGUEIRA, F. A. P. *Aditivos Baseados em Produtos Naturais para Biodiesel*. Projeto de tese de doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2021.

PUERTAS-MEJÍA, M. et al. In vitro radical scavenging activity of essential oils from Columbian plants and fractions from oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*, v.17, n.5, p.380-384, 2002.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400023>

SCRAGG, A. H.. *Biofuels: Production, Application and Development*. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press, 2009. 250 p

Otimização de Projetos em Campos de Petróleo *Offshore*

Autores: Bruno Cesar Sartori de Araujo^{1,2}; Francisco Javier Arandia Coelho de Sousa²; Gustavo Rodovalho Marques²; Elsa Vásquez-Alvarez^{2*}

¹ Petrobras

² Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: *elsa_va@usp.br

Resumo

Na etapa de concepção do projeto, é possível buscar melhorias nas locações dos poços produtores e injetores, associadas ao desenvolvimento e à exploração do reservatório. Na mesma fase, com as locações dos poços definidos, é interessante otimizar as disposições das linhas e as localizações dos equipamentos submarinos no leito marinho. Como alternativa ao desenvolvimento de novos campos, aproveitando uma infraestrutura pré-instalada, pode ser vantajosa a seleção de um investimento em um campo maduro. O valor presente líquido de um projeto de produção de um campo de petróleo *offshore* é um dos fatores utilizados para apoiar tomadas de decisão de investimentos na indústria. A otimização do valor presente líquido, de forma simplificada, está associada ao escalonamento de variáveis dos projetos, incluindo a definição da quantidade de poços produtores e das respectivas datas de perfuração e interligação às unidades, assim como no dimensionamento das capacidades de processamento de fluidos dessas unidades. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo propor um modelo de programação matemática MILP considerando a estratégia de produção de longo prazo e com objetivo de maximização do valor presente líquido do projeto. O modelo foi implementado no GAMS v43/CPLEX e a execução do programa foi realizada em um computador pessoal com Windows 10, processador Intel® Core™ i5-8250U CPU@1.60/1.80GHz, com 8GB/RAM. A formulação foi testada com dados reais de 14 poços da bacia de Santos que produzem óleo, água e gás, considerando duas unidades de processamento para dois cenários. Os resultados obtidos demonstram que os dois cenários testados têm características comuns em projetos da indústria, como a limitação na capacidade de processamento de fluidos, normalmente de óleo nos primeiros anos do projeto e de água nos últimos. Quanto à decisão nas datas de perfuração e interligação dos poços, indica que uma quantidade excessiva de poços disponíveis logo no início da vida produtiva do campo pode não ser interessante, pois demanda investimentos altos iniciais. A partir do declínio da produção natural dos produtores, passa a ser interessante investir em novas perfurações, quando a planta de processamento das unidades apresenta margem para a entrada de mais produção. Um impacto direto no VLP de projetos é mostrado quando existe uma limitação de recursos físicos. Embora o problema de um projeto de desenvolvimento de produção *offshore* tenha sido modelado e implementado com diversas simplificações, os resultados obtidos foram consistentes com características observadas na indústria do petróleo real.

Palavras-chave

MILP, Petróleo, VPL, *offshore*, Pré sal.

Sensor virtual de *freeness* de celulose

Autores: Rodrigo Cesar Muniz Matheus^{1*}; Sergio Luiz Stevan Jr.²; Hugo Valadares Siqueira^{1,2}

¹ Prog. de Pós-graduação em Eng. da Produção (PPGEP), Universidade Tecnológica Federal do Paraná

² Prog. de Pós-Graduação em Eng. Elétrica (PPGEE), Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Autor Correspondente: *rodrigomatheusg1@gmail.com

Resumo

No processo de fabricação de papel realiza-se o monitoramento de diferentes parâmetros, dentre eles o *freeness*, este geralmente é medido através de analisadores *online*, que possuem alto custo de aquisição, ou através de testes de laboratório que apresentam medições com atraso. Todavia, o *freeness* depende de outras variáveis de processo das quais se tem acesso em tempo real. Desta forma, a elaboração de um sensor virtual baseado em redes neurais artificiais (RNAs) é uma alternativa viável para a estimação desta variável de modo contínuo. Neste trabalho, três tipos de RNAs são utilizados de modo comparativo para estimar o *freeness*: a MLP, a RBF, e a ELM. Também foi utilizada uma técnica de regressão linear múltipla. Os resultados iniciais obtidos permitem concluir que estas técnicas podem ser ferramentas úteis para a monitoração do processo de produção de papel. Principalmente a ELM, que apresentou o menor erro percentual absoluto médio (3,59%).

Palavras-chave

sensor virtual; redes neurais; *freeness*; celulose.

1. Introdução

No processo de fabricação de papel, a fim de se evitar produção não-conforme, retrabalho e desperdício de energia é necessário medir a qualidade da celulose que está sendo refinada, para este fim são utilizados parâmetros, como o teor de fibras longas, o teor *shives* e o *freeness*, o qual indica o grau de refino e a capacidade de drenagem da polpa (celulose diluída em água) (Li et al., 2017).

Os testes de laboratório para medição do *freeness* necessitam de coletas de amostras em campo e geralmente consomem tempo demasiado para apresentarem os resultados. Este tempo necessário para a identificação do *freeness* pode resultar em atuação corretiva em atraso. Já os analisadores *online*, que são equipamentos instalados na planta e conectados ao processo, coletam amostras e realizam o teste de forma automatizada, o resultado pode ser apresentado em poucos minutos (Keinanen et al., 2006). Suas limitações são o alto custo de aquisição, e as necessidades de manutenção frequente e de alta estabilidade das variáveis de processo (Bard et al., 1999).

O *freeness* é fortemente relacionado ao consumo específico de energia (CEE), também depende da pressão interna do refinador e da taxa de produção (Li et al., 2017). Estas variáveis geralmente estão disponíveis tanto em tempo real, quanto no banco de dados (histórico de processo). Dessa forma, o desenvolvimento de sensores virtuais que permitam estimar o valor do *freeness* em tempo real, como em Karsimus (2021) e Zhang et al., (2016), vem sendo uma boa alternativa para superar as limitações das técnicas tradicionais de medição desta variável.

Sensores virtuais são modelos inferenciais que utilizam valores de variáveis comumente já medidas em um processo para estimar o valor de uma outra variável de interesse, geralmente uma variável difícil de se medir (Perera et al., 2023). Estes modelos são desenvolvidos utilizando conhecimento sobre a relação física ou estatística entre as variáveis do processo, e podem também ser implementados através de técnicas de inteligência computacional (Palmitessa et al., 2021). Métodos de regressão e redes neurais artificiais são algumas formas de se desenvolver sensores virtuais.

Este trabalho tem como objetivo treinar e comparar três tipos de RNAs funcionando como sensores virtuais para a estimação do *freeness* em um processo de refino de celulose. Os tipos de redes são: o Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP, do inglês *Multi Layer Perceptron*), a rede Função de Base Radial (RBF, do inglês *Radial Basis Function*) e as Máquinas de Aprendizado Extremo (ELM, do inglês *Extreme Learning Machine*), também para fins de comparação é utilizado um método de regressão linear múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*).

2. Descrição do Processo

O parâmetro *freeness* é utilizado para simular o comportamento da polpa na tela desaguadora, isto é uma etapa fundamental na fabricação de papel, caso o *freeness* esteja fora do especificado ele deve ser corrigido. Esta correção é realizada durante o processo de refino ajustando algumas variáveis como a taxa de produção e a potência elétrica aplicada.

O processo de refino modifica as características da celulose e o equipamento responsável por isso é o refinador. A figura 1 ilustra o processo de refino deste estudo, composto por dois refinadores em série. De maneira simplificada o refinador é composto por dois discos montados em paralelo, um estacionário e outro rotativo, o qual é conectado ao eixo do motor principal. Os discos possuem barras milimétricas chamadas de segmentos que tem por objetivo triturar as fibras através do atrito. A distância entre os discos, por onde as fibras são submetidas, é chamada de *gap*. Quanto menor o *gap* maior é a potência consumida. A polpa de celulose é introduzida no refinador através de bombas de massa, e a taxa de produção é controlada por meio de instrumentos. Entre as principais variáveis de interesse referentes aos refinadores estão a potência útil (potência total menos a potência sem carga), o *gap*, as horas de operação dos segmentos que se desgastam ao longo do tempo, a pressão interna e a qualidade da celulose a ser refinada (Li et al., 2017).

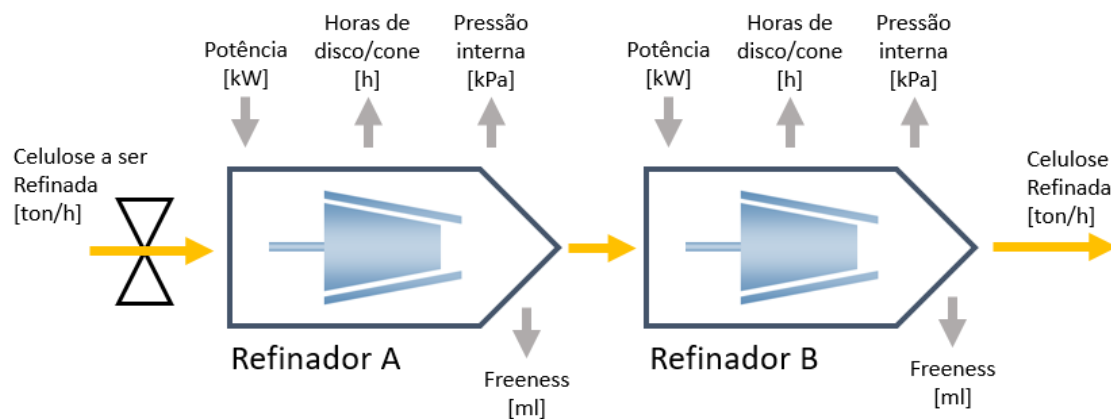


Figura 1: Fluxograma do processo.

A taxa de produção (Tp) em [ton/h] e o consumo específico de energia (CEE) em $\left[\frac{kWh}{ton}\right]$ podem ser calculados utilizando as equações (1) e (2):

$$Tp = Cs.Vz \quad (1)$$

$$CEE = \frac{P}{Tp} \quad (2)$$

em que, Cs é a consistência da polpa em [%], Vz é a vazão da polpa em [m^3/h], e P é a potência útil em [kW].

Neste processo específico, a celulose refinada é do tipo fibra longa, e o *freeness* desejado está na faixa de valores entre 420 e 510 ml. Valores acima desta faixa acarretam problemas no produto como, papel com baixo brilho e baixa tração. Já valores de *freeness* abaixo da faixa desejada acarretam sobrecarga na tela formadora e marcas nos rolos de sucção da máquina de papel (Bard et al., 1999).

3. Materiais e Métodos

3.1. Construção da base de dados

Para a construção da base de dados foram levantadas as variáveis do processo de refino das quais existe interação com o *freeness*. No total oito variáveis possuíam histórico de dados, e dessa forma poderiam ser utilizadas no processo de aprendizagem dos modelos: vazão de polpa; consistência da polpa; pressão interna dos refinadores A e B; a soma das horas de trabalho dos segmentos dos refinadores A e B; consumo específico de energia, potência útil consumida pelos dois refinadores e taxa de produção.

Foram utilizados dados reais obtidos através de instrumentos de medição e testes de laboratório. As variáveis de entrada foram coletadas no servidor de dados de acordo com as datas e horários em que as respectivas amostras de material foram coletadas para análise de *freeness* em laboratório. Desta forma, foi possível montar uma base de dados contendo as informações de processo nos momentos nos quais o *freeness* era medido.

O coeficiente de correlação de Pearson, ou simplesmente correlação, é uma técnica utilizada para verificar o grau de relação linear entre variáveis (Karsimus, 2021). Neste trabalho foi utilizada a técnica de correlação visando selecionar as variáveis de entrada mais relevantes para o processo de estimação do *freeness*. Valores em módulo próximos de 1 possuem alto grau de relação linear, valores próximos de zero não possuem relação linear. A Tabela 1 apresenta informações estatísticas das variáveis físicas do processo:

Tabela 1: Variáveis de processo.

Descrição	Medição	Unidade	Correlação	Desvio padrão
Potência útil	Transdutor de Potência	kW	-0,45	63,6
Vazão de polpa	Controlador e indicador de vazão	m ³ /h	0,41	5,7
Consistência	Controlador e indicador de consistência	%	0,07	0,2
Pressão interna Refinador A	Controlador e indicador de pressão	kPa	0,19	49,9
Pressão interna Refinador B	Controlador e indicador de pressão	kPa	0,02	27,7
Soma das horas dos segmentos	Contador digital de tempo	horas	-0,08	2300,9
Consumo especif. de energia (CEE)	Razão entre potência útil e taxa de produção	kWh/ton	-0,74	28,2
Taxa de produção	Produto da vazão e consistência de entrada	ton/h	0,41	0,3
<i>Freeness</i>	Teste de laboratório	ml	1	34,4

Através da interpretação da análise de correlação as quatro variáveis com maiores índices de correlação em módulo foram selecionadas como entradas dos modelos (sensores virtuais), são elas: potência útil consumida, vazão, CEE e taxa de produção.

3.2. Implementação das redes

Todas as redes discutidas neste trabalho foram executadas utilizando o *software* Matlab[®]. Para cada tipo de rede (MLP, RBF e ELM) o número de amostras, de entradas, de camadas intermediárias, e de saídas foram mantidos constantes em todas as rodadas de treinamento. A única característica que foi modificada foi a quantidade de neurônios na camada intermediária. O trabalho contou com 270 amostras, que foram misturadas aleatoriamente e divididas em: 70% para treinamento, 15% para validação cruzada do tipo *holdout*, e 15% para teste. Os dados foram normalizados no intervalo [-1;1]. Cada topologia foi executada 20 vezes. Para fins de comparação de desempenho também foi implementado um modelo de regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

3.3. Métricas para avaliação de desempenho dos modelos

As métricas utilizadas para se medir e analisar o desempenho dos modelos neste trabalho são: a raiz

quadrada do erro quadrático médio (RMSE, do inglês *root mean square error*), o erro absoluto percentual (APE, do inglês *absolute percentage error*) e o erro percentual absoluto médio (MAPE, do inglês, *mean absolute percentage error*).

4. Resultados

A Figura 2 apresenta um gráfico *boxplot* com os resultados dos testes para as três topologias das redes MLP, RBF e ELM, e para a técnica MLR em termos do RMSE. No eixo horizontal tem-se as topologias implementadas, já no eixo vertical têm-se os valores de RMSE. A tabela 2 apresenta os resultados dos testes para todos os modelos em termos de RMSE e do MAPE. A Figura 3 apresenta em a) um gráfico comparando os valores reais do *freeness* e os estimados pela melhor rodada de cada rede e pelo método MLR, já em b) apresenta o erro percentual absoluto entre cada amostra e seu respectivo valor estimado.

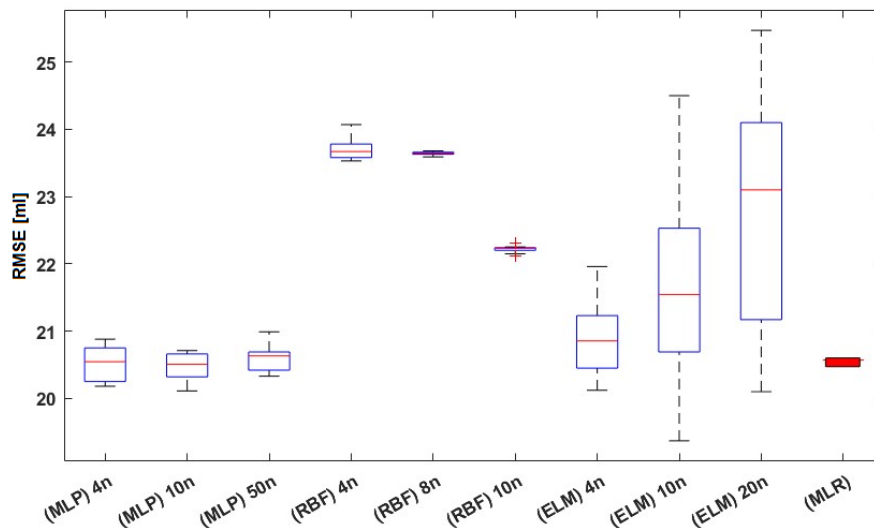


Figura 2: Boxplot em termos do RMSE [ml].

Analisando o gráfico da Figura 2 e a Tabela 2 pode-se verificar que a rede MLP com 10 neurônios na camada oculta obteve o menor valor de RMSE geral (20,47 ml), porém analisando as rodadas individuais, a rede ELM com 10 neurônios apresentou o melhor resultado (19,37 ml). A rede RBF apresentou as menores dispersões nos valores de RMSE, e suas arquiteturas com 4 e 8 neurônios apresentaram os piores resultados em termos de RMSE geral.

Os resultados dos testes da rede ELM possuem uma maior variabilidade nos valores de RMSE, esta rede apresentou o maior valor de RMSE (25,47 ml na topologia com 20 neurônios) e o menor valor (19,37 ml na topologia com 10 neurônios). Ainda analisando o RMSE, as redes MLP e ELM em suas melhores rodadas superaram o desempenho do método de regressão linear múltipla (MLR). A alta capacidade das redes neurais para trabalhar com processos não lineares pode explicar este fato.

Os valores de RMSE obtidos nos testes possuem valores abaixo do valor do desvio padrão do conjunto de amostras do *freeness* (34,4 ml), isto é um importante indicador, pois valores de RMSE próximos ou maiores do que o desvio padrão demonstram ineficácia dos modelos de estimação.

Tabela 2: Resultados dos testes.

Topologia	Neurônios camada oculta	RMSE (geral) [ml]	RMSE da melhor rodada [ml]	MAPE (geral) [ml]	MAPE da melhor rodada [ml]
MLP	4	20,52	20,18	3,81	3,75
MLP	10	20,47	20,11	3,81	3,74
MLP	50	20,62	20,33	3,82	3,77
RBF	4	23,71	23,53	4,58	4,55
RBF	8	23,64	23,59	4,46	4,45
RBF	10	22,22	22,11	4,13	4,12
ELM	4	20,89	20,12	3,86	3,75
ELM	10	21,64	19,37	3,86	3,59
ELM	20	22,79	20,1	3,96	3,65
MLR	-	-	20,57	-	3,79

Com relação ao MAPE a topologia ELM com 10 neurônios obteve o melhor resultado (3,59%) quando analisada a melhor rodada, mas, na média de todas as rodadas as topologias da rede MLP com 4 e 10 neurônios superaram o desempenho da ELM com um MAPE de 3,81%. A rede RBF apresentou os piores resultados e suas melhores rodadas tiveram uma capacidade de generalização menor do que o método de regressão linear múltipla (MLR).

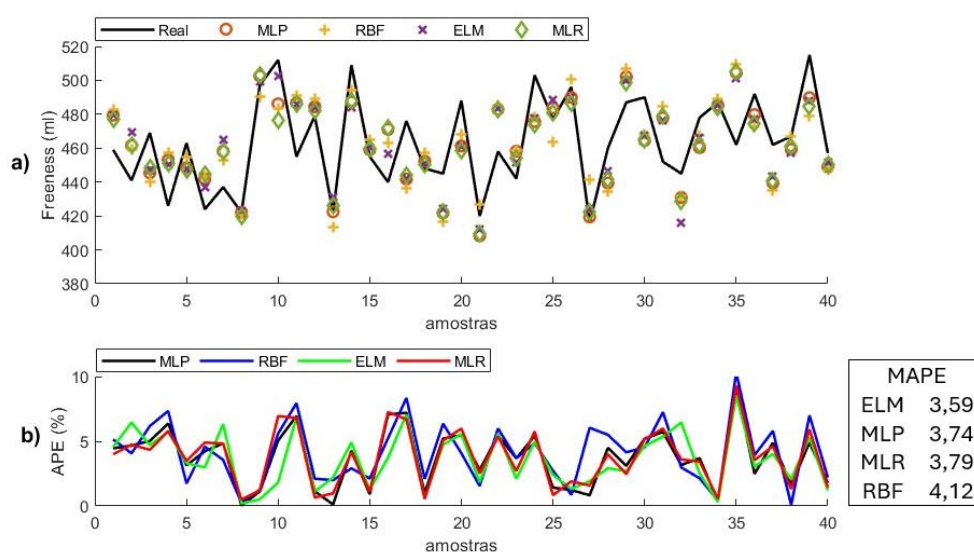


Figura 3: a) Valores reais do *freeness* e resultados de estimação para os melhores modelos de cada rede; b) APE e MAPE das melhores rodadas.

Pode-se observar na Figura 3 a) que os valores estimados estão próximos dos valores reais para a maioria das amostras de teste. Os resultados apresentados mostram que, entre as topologias utilizadas, a rede ELM com 10 neurônios na camada oculta obteve o menor MAPE individual, apresentando o melhor resultado de estimação, embora todos os resultados mostraram-se satisfatórios.

5. Conclusões

Neste trabalho dez modelos foram utilizados para estimar o *freeness*, três redes neurais com três topologias cada e um modelo de regressão linear múltipla. Na maioria dos testes apresentados os resultados

foram promissores, destacando a rede ELM com 10 neurônios na camada oculta que obteve o melhor desempenho em termos de assertividade, com um MAPE de 3,59% na sua melhor rodada, enquanto a rede MLP com 10 neurônios obteve 3,74%, a rede RBF com 10 neurônios 4,12% e a MLR 3,79%.

Desta forma, considera-se que os modelos analisados conseguiram estimar valores próximos dos reais na maioria dos casos. Ao estimar um valor de *freeness* coerente os modelos podem contribuir para um melhor desempenho do processo, pois possibilitam a correção dos parâmetros de produção de forma mais ativa e constante, evitando produção não-conforme, retrabalho e desperdício de energia.

Assim, pode-se concluir que a utilização destes modelos como sensores virtuais podem ser importantes ferramentas para, juntamente com os testes de laboratório, auxiliar a produção, sendo útil para a diminuição do tempo necessário para a tomada de decisão no processo produtivo.

Referências

- Li, M., Zhou, P., Wang, H., & Chai, T. (2017). Nonlinear multiobjective MPC-based optimal operation of a high consistency refining system in papermaking. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, 50(3), 1208-1215.
- Keinonen, P., Piirainen, E., Maatta, J., & Riippa, T. (2006, January). New ways to manage drainability fibre properties and shive content of the pulp. In *Appita Annual Conference. 60 th Appita Annual Conference and Exhibition—Proceedings* (pp. 503-514).
- Bard, J., Patton, J., & Musavi, M. (1999, July). Using RBF neural networks and a fuzzy logic controller to stabilize wood pulp freeness. In *IJCNN'99. International Joint Conference on Neural Networks. Proceedings (Cat. No. 99CH36339)* (Vol. 6, pp. 4247- 4252). IEEE.
- Karsimus, M. (2021). Applying machine learning based soft sensors to a pulp refining process.
- Zhang, X., Li, J., Liu, H., & Zhou, P. (2016). Soft sensors for pulp freeness and outlet consistency estimation in the alkaline peroxide mechanical pulping (APMP) high- consistency refining process. *BioResources*, 11(2), 3598-3613.
- Perera, Y. S., Ratnaweera, D. A. A. C., Dasanayaka, C. H., & Abeykoon, C. (2023). The role of artificial intelligence-driven soft sensors in advanced sustainable process industries: A critical review. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 121, 105988.
- Palmitessa, R., Mikkelsen, P. S., Borup, M., & Law, A. W. (2021). Soft sensing of water depth in combined sewers using LSTM neural networks with missing observations. *Journal of Hydro-Environment Research*, 38, 106-116.

Simulação da gaseificação de palha de soja por abordagem não-estequiométrica de equilíbrio

Autores: Julia Baldissera¹; Nicolas Lima Anêse²; Giovane Malakowski de Almeida³; Rodolfo Rodrigues^{1*}

¹ Laboratório de Engenharia de Processos Assistida por Computador, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

Autor Correspondente: *rodolfo.rodrigues@ufsm.br

Resumo

No Brasil, onde há grande quantidade de palha de soja, a gaseificação pode ser uma alternativa sustentável para uso desta biomassa como um substituto aos combustíveis fósseis. Portanto, este estudo teve como objetivo aplicar um modelo de equilíbrio não-estequiométrico, desenvolvido em Python, para avaliar esta operação em condições não-isotérmicas. Assim, variando a razão de equivalência do agente gaseificante, o ar, foi possível estimar a composição final do gás de síntese, sua temperatura de equilíbrio, rendimento, poder calorífico superior e eficiência de gás frio. Verificou-se que a melhor faixa de operação estava entre 0,2 e 0,4 de razão de equivalência, onde se encontra a maior eficiência de gás frio, um rendimento na faixa média de 1,66 à 2,59 Nm³/kg e uma temperatura de equilíbrio entre 909,7 e 1206,1 K. Acima dessa faixa, ocorre a diluição do gás por nitrogênio e a perda do seu rendimento e poder calorífico superior.

Palavras-chave

Gaseificação. Palha de soja. Python. Equilíbrio químico. Simulação.

1. Introdução

Em um cenário global no qual a demanda energética cresce, torna-se imprescindível transacionar de fontes não-renováveis para fontes renováveis para suprir a demanda mundial. Embora os combustíveis fósseis predominam, sua utilização apresenta limitações, como a emissão de gases poluentes, a volatilidade nos preços de mercado, e a finitude desses recursos (Okolie *et al.*, 2020).

Neste contexto, uma tecnologia promissora é a gaseificação. Esta é definida como um processo de oxidação parcial com conversão termoquímica em altas temperaturas e em condições subestequiométricas, que transmuta materiais carbonáceos em um gás sintético denominado *syngas*. Esse gás pode ser usado para fornecer energia elétrica, calor ou como matéria-prima para a síntese de novos produtos químicos (Rezaiyan; Cheremisinoff, 2005).

Os resíduos agrícolas inúmeras vezes são subutilizados, sendo queimados após a colheita, resultando na emissão de gases poluentes, ou utilizados como cobertura para o plantio subsequente, cujo processo de decomposição nos campos pode acarretar na liberação de gases poluentes, como o metano (Huang *et al.*, 2019).

A capacidade da gaseificação de utilizar uma variedade de biomassas como matéria-prima e de agregar valor aos resíduos torna esse processo uma opção para substituir os combustíveis fósseis. No Brasil, um país com forte atividade agrícola, há uma disponibilidade significativa de biomassas lignocelulósicas, como a palha de soja, essa biomassa é abundante nos estados do Mato Grosso do Sul, sendo de 25,52 Mt/ano, Paraná, produzindo 19,28 Mt/ano e Rio Grande do Sul com 14,53 Mt/ano, estando presente também nos demais estados em quantidades menores. Os dados evidenciam a alta disponibilidade no país para a utilização dessa matéria-prima no processo de gaseificação (EPE, 2014).

No processo de gaseificação é importante conhecer a faixa de operação mais vantajosa, isso torna-se possível a partir da avaliação e otimização do processo com o auxílio de modelos matemáticos e simulações computacionais, permitindo economizar tempo e recursos na operação de projetos em escala piloto (Rodrigues, 2015). Na literatura, os modelos matemáticos mais empregados incluem o modelo cinético e o modelo de equilíbrio, esse último pode ser separado em modelo estequiométrico e modelo não-estequiométrico (Rodrigues, 2015).

Em vista disso, este trabalho possui o objetivo de utilizar um modelo de equilíbrio não-estequiométrico, desenvolvido e validado por Anése; Rodrigues (2023), para estimar faixas ideais de operação do gaseificador na utilização da palha de soja como matéria-prima.

2. Metodologia

A metodologia aplicada consiste na utilização de simulação computacional utilizando a linguagem de programação Python com o auxílio da biblioteca Cantera (Goodwin *et al.*, 2023). Essa abordagem foi desenvolvida e validada por Anése; Rodrigues (2023), ela utiliza o modelo de equilíbrio químico não-estequiométrico, ou seja, há a minimização da energia livre de Gibbs total para determinar o equilíbrio termodinâmico do sistema. Além disso, utilizou-se a biblioteca Matplotlib (Hunter, 2007) para a apresentação dos resultados.

O modelo inicia pela realização do balanço de massa e de energia, sendo as restrições para a minimização da energia livre de Gibbs e os balanços levam em consideração a Lei de Lavoisier (Anése; Rodrigues, 2023). Aplicou-se o método não-isotérmico, sendo um método iterativo, onde a temperatura de produção do gás não é conhecida e necessita ser determinada.

A composição de entrada da palha de soja pode ter variações, uma vez que esse resíduo agrícola depende da composição do solo, do clima e químicos usados no crescimento da planta matriz, entre outros fatores citados por Vassilev *et al.* (2010). Desse modo, optou-se pela utilização de três dados experimentais, para isso, foram utilizadas três referências bibliográficas, sendo elas pertencentes a Li *et al.* (2021) nomeado como SS-1, Chen *et al.* (2022) como SS-2 e Okolie *et al.* (2020) como SS-3. A caracterização da palha de soja, conforme as três referências bibliográficas, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da palha de soja

ID	Análise imediata (%p/p)			PCS (MJ/kg)	Análise elementar (%p/p)					Referência
	CF	MV	CZ		C	H	O	N	S	
SS-1	15,66	76,12	8,22	19,63	48,84	6,81	35,11	0,81	0,21	Li <i>et al.</i>
SS-2	10,60	85,50	3,90	16,10	44,30	5,80	45,20	0,70	0,10	Chen <i>et al.</i>
SS-3	9,39	85,76	4,85	16,40	41,98	5,05	47,46	0,46	0,45	Okolie <i>et al.</i>

* CF: Carbono Fixo, MV: Matéria Volátil, CZ: Cinza.

As entradas necessárias para a simulação são a análise imediata em fração mássica (%p/p) e base seca, composta por carbono fixo, matéria volátil e cinzas, e a análise elementar em fração mássica (%p/p), composta por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, sendo a pressão de entrada 1 atm e a temperatura de 25 °C. Além disso, como a alimentação é algo sólido e atípico, a entalpia de formação, necessária como dado de entrada, é estimada pelo poder calorífico superior (PCS) das amostras de palha de soja, apresentado na Tabela 1. Como base para a composição da cinza foram utilizados os valores apresentados por Vassilev *et al.* (2010) para a composição de cinza de palhas.

Assim, com as informações de entrada, variou-se a razão de equivalência (ER) do agente gaseificante, o ar, sendo definida como o número de mols de oxigênio disponível pelo número de mols do oxigênio estequiométrico necessário para a oxidação completa do combustível. Logo, tornou-se possível, a obtenção da temperatura de equilíbrio, além da composição, rendimento e PCS do gás produzido (*syngas*). Outro parâmetro de desempenho obtido foi a eficiência de gás frio, definida como a razão entre a energia do *syngas* e a energia da biomassa que deu origem a este gás.

3. Resultados e discussão

Os resultados são apresentados na Figura 1 e na Figura 2. A discussão dos resultados é conduzida considerando as reações de equilíbrio envolvidas no processo de gaseificação. Além das reações de oxidação, as principais reações de redução envolvidas na gaseificação estão representadas pelas reações R1, R3 e R4, sendo endotérmicas, e R2 e R5, sendo exotérmicas (Schuster *et al.*, 2001).

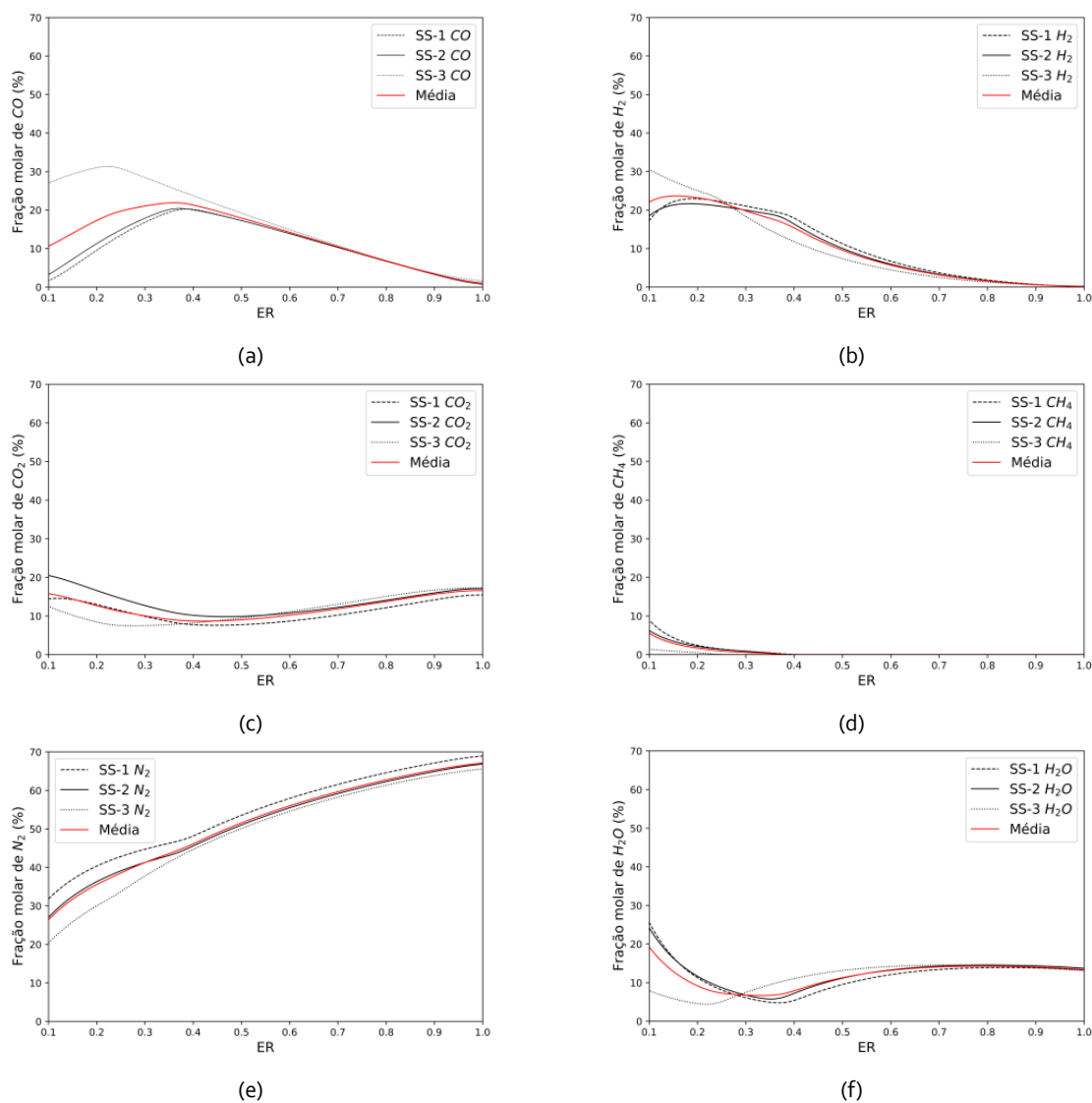


Figura 1: Composição de saída do gás de síntese em fração molar de (a) CO (b) H₂ (c) CO₂ (d) CH₄ (f) N₂ e (g) H₂O.

A Figura 1 mostra a variação da composição do syngas, em relação a CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂ e H₂O, para uma faixa de ER de 0,1 a 1. Um valor de ER = 0,1 indica que uma quantidade de ar correspondendo a 10% do oxigênio estequiométrico foi utilizada no processo e, por consequência, ER = 1 indica o uso de 100% do oxigênio estequiométrico.

Na Figura 1 (a), é possível perceber uma faixa crescente de formação de CO até seu máximo em ER = 0,36. Este comportamento pode ser justificado analisando a Figura 1 (c) e considerando a reação R1, em que CO₂ é consumido para a formação de CO, resultado no decréscimo de CO₂ nessa faixa de operação. Após essa faixa, nota-se que na Figura 1 (a) e Figura 1 (b), as composições de CO e H₂ decrescem linearmente. Isso acontece devido ao aumento de N₂, visto na Figura 1 (f), que dilui a composição dos demais gases, além de seu consumo nas reações de oxidação.

Na Figura 1 (c), é perceptível que, quando na Figura 1 (a) há o consumo de monóxido de carbono após $ER = 0,36$, além da diluição por N_2 , isso está associado com R_5 , em que há crescimento na composição de CO_2 devido a sua produção.

Na Figura 1 (b), percebe-se na faixa inicial que há pouco H_2 devido ao seu consumo de acordo com R_2 , logo, na Figura 1 (d) é perceptível nessa faixa uma porcentagem alta de CH_4 na composição. Ainda na Figura 1 (b), nota-se um aumento na composição de H_2 devido a sua produção de acordo com R_3 , R_4 e R_5 , portanto, na Figura 1 (g) percebe-se a diminuição do vapor de água, na Figura 1 (d) o consumo de CH_4 e na Figura 1 (a) nota-se que o CO tem uma fração menor no máximo de H_2 , mas sua composição aumenta mesmo sendo consumido devido a sua formação em R_1 , R_3 e R_4 .

Na Figura 1 (f), nota-se um grande acréscimo de N_2 na composição do gás produzido, isso é devido a alimentação de ar. Quando mais ar é alimentado para satisfazer o oxigênio estequiométrico mais N_2 é acumulado dentro do sistema reacional, logo, por ser um gás inerte, ele permanece no processo e participa da composição do gás produzido.

Na Figura 1 (g), percebe-se o consumo de vapor de água devido a R_3 , R_4 e R_5 , para $ER < 0,33$, onde essas reações produzem mais água devido à maior presença de oxigênio, consumindo H_2 para sua formação. Contudo, para $ER > 0,33$, percebe a formação de vapor de água devido a alteração do equilíbrio para o consumo de H_2 e CO partir das mesmas R_3 , R_4 e R_5 .

Ademais, na Figura 1 é possível observar a discrepância de SS-3 em relação a SS-1 e SS-2, isso se deve ao alto teor de oxigênio em SS-3, visível na Tabela 1, isso facilita as reações de oxidação, como a de formação do CO . Outra justificativa é o fato de ER ser uma variável em escala relativa e não absoluta. Isto faz com que a operação do gaseificador para, por exemplo, $ER = 0,4$ represente quantidades diferentes de ar para cada tipo de palha de soja (SS-1, SS-2 e SS-3).

Utilizando os dados experimentais novamente foi possível obter a temperatura de equilíbrio da gaseificação da palha de soja, apresentada na Figura 2 (a). Nota-se uma elevação da temperatura à medida que a ER se aproxima da unidade, isso está de acordo com os estudos de Gómez-Barea *et al.* (2005) e Mathieu *et al.* (2002). Ainda, é possível visualizar a discrepância de SS-3 em relação a SS-2 e SS-1, isso se deve a composição de entrada de SS-3 conter mais oxigênio, como visualizado na Tabela 1, facilitando assim as reações de oxidação que são exotérmicas.

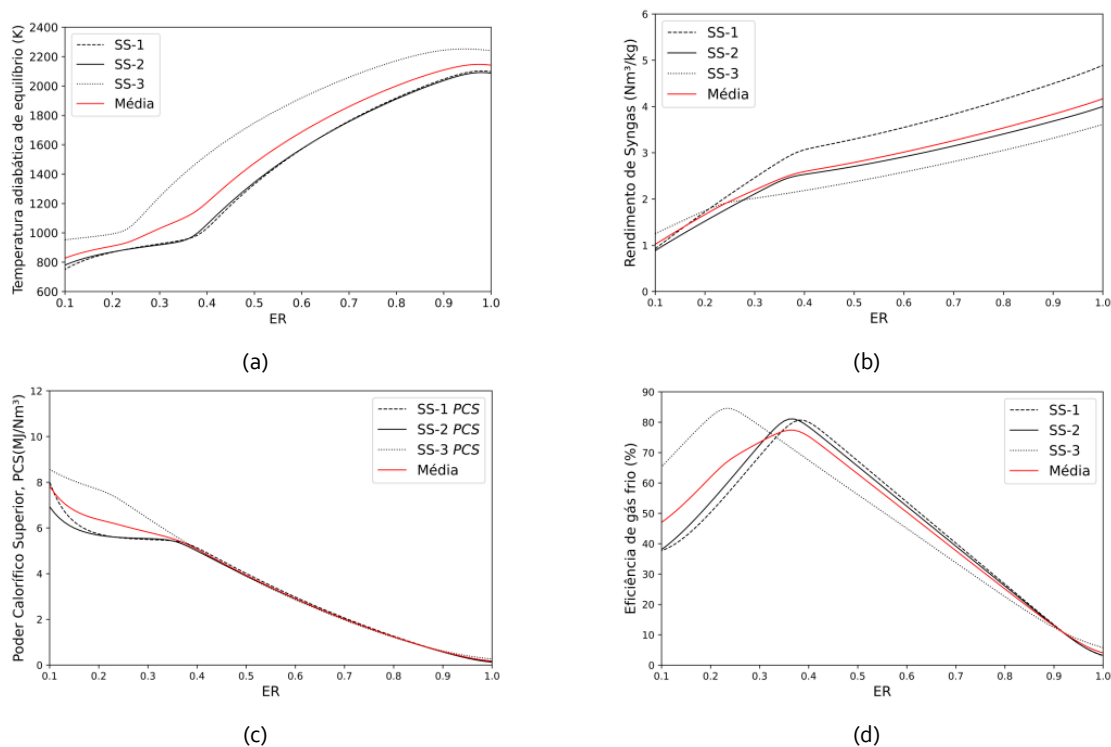


Figura 2: Parâmetros de saída do gás de síntese: (a) Temperatura de equilíbrio adiabática (b) rendimento (c) Poder calorífico superior e (d) Eficiência de gás frio.

Além disso, analisando a Figura 2 (b), nota-se um aumento do rendimento de gás com o aumento de ER. Entretanto, ao analisar a Figura 2 (c), é perceptível a diminuição do poder calorífico do gás, isso se deve ao aumento de espécies com poder calorífico próximo a zero, N_2 , H_2O e CO_2 . Isto acarreta na diminuição desse parâmetro, o que acorda com os resultados de García-Ibañez *et al.* (2004) e Gil *et al.* (1999).

Já a eficiência de gás frio, presente na Figura 2 (d), possui uma faixa de valores máximos entre o ER de 0,2 a 0,4, o que é similar aos resultados obtidos por Schoeters *et al.* (1989) e Gómez-Barea *et al.* (2005). Após essa faixa ocorre o decréscimo da eficiência devido à alta composição de N_2 . Outrossim, é o fato da eficiência de SS-3 atingir o valor máximo antes de SS-1 e SS-2, isso se deve ao alto teor de oxigênio da amostra.

4. Conclusão

Por conseguinte, é possível concluir que o modelo acorda com as tendências apresentadas pelas literaturas anteriores, demonstrando que há uma redução do poder calorífico superior e da eficiência com o aumento da razão de equivalência. Dessa forma, foi possível visualizar uma faixa ótima de operação, com ER entre 0,2 e 0,4, que corresponde a uma faixa média de temperatura de equilíbrio entre 909,7 até 1206,1 K, além de um rendimento na faixa de 1,66 à 2,59 Nm^3/kg . Destaca-se que, conforme a validação do modelo por Anése; Rodrigues (2023), a abordagem tende a subestimar as frações de CO e CH_4 e superestimar as frações de H_2 e CO_2 , logo, deve-se ser cauteloso na aplicação experimental do modelo. Além disso, a operação de um gaseificador fora da temperatura de equilíbrio também acarreta em estimativas menos precisas deste modelo. Por fim, sugere-se a otimização do modelo para melhorar a previsão dos parâmetros experimentais e a utilização de dados de entrada da palha de soja de origem brasileira.

Agradecimentos

O primeiro autor agradece ao Fundo de Incentivo à Pesquisa (FIPE) da Pró-reitoria de Pós-graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Santa Maria.

Referências

- N. L. Anése, R. Rodrigues. Simulação da gaseificação de combustíveis sólidos: validação e análise de sensibilidade. in: Anais Do Web Encontro Nacional De Engenharia Química, 2023.
- D. Chen, K. Cen, Z. Gan, X. Zhuang, e Y. Ba. Comparative study of electric-heating torrefaction and solar-driven torrefaction of biomass: Characterization of property variation and energy usage with torrefaction severity. *Applications in Energy and Combustion Science*. 2022, 9.
- Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Inventário Energético de Resíduos Rurais. Brasília, DF, Ministério de Minas e Energia, 2014, 51p.
- P. García-Ibañez, A. Cabanillas e J. M. Sánchez. Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results. *Biomass and Bioenergy*. 2004, 27(2), 183-194.
- J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar e M. A. Caballero. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and bioenergy*. 1999, 17(5), 389-403.
- A. Gómez-Barea, R. Arjona e P. Ollero. Pilot-plant gasification of olive stone: a technical assessment. *Energy & fuels*. 2005, 19(2), 598-605.
- D. G. Goodwin, H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth e B. W. Weber. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. 2023.
- Y. Huang, Y. J. Zhao, Y. H. Hao, G. Q. Wei, J. Feng, W. Y. Li, ... e W. Nimmo. A feasibility analysis of distributed power plants from agricultural residues resources gasification in rural China. *Biomass and bioenergy* 2019, 121, 1-12.
- J. D. Hunter. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90-95, 2007.
- S. Li, H. Song, J. Hu, H. Yang, J. Zou, Y. Zhu e H. Chen. CO_2 gasification of straw biomass and its correlation with the feedstock characteristics. *Fuel*. 2021, 297.

- P. Mathieu e R. Dubuisson. Performance analysis of a biomass gasifier. *Energy conversion and management*. 2002, 43(9-12), 1291-1299.
- J. A. Okolie, S. Nanda, A. K. Dalai e J. A. Kozinski. Hydrothermal gasification of soybean straw and flax straw for hydrogen-rich syngas production: Experimental and thermodynamic modeling. *Energy Conversion and Management*. 2020, 208.
- J. Rezaian e N.P. Cheremisinoff. *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists* (1a ed.). CRC Press: 2005.
- R. Rodrigues. Modelagem cinética e de equilíbrio combinadas para simulação de processos de gaseificação. 2015.
- J. Schoeters, K. Maniatis e A. Buekens. The fluidized-bed gasification of biomass: experimental studies on a bench scale reactor. *Biomass*. 1989, 19(1-2), 129-143.
- G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl e H. Hofbauer. Biomass steam gasification—an extensive parametric modeling study. *Bioresource technology*. 2001, 77(1), 71-79.
- S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen e C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010, 89(5), 913-933.

Modelagem Rigorosa da Relação TH Aplicada à Síntese de RTC usando meta-heurísticas

Autores: Carlos Henrique Vassoler; Leandro Vitor Pavão; Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

Autor Correspondente: *massravagnani@uem.br

Resumo

A síntese de redes de trocadores de calor (RTC) é um dos assuntos mais estudados em integração energética. Grande parte dos trabalhos assumem o comportamento linear da relação temperatura-entalpia (TH) dos fluidos, ou seja, que o calor específico das correntes é constante. Porém, há casos em que essa consideração pode levar a grandes erros, como para fluidos em regiões próximas ao ponto crítico ou em mudança de fase. Neste trabalho, foi proposta uma metodologia para modelagem termodinâmica rigorosa da relação TH, aplicada ao problema de síntese de RTC. Foram utilizados dados rigorosos obtidos em simuladores e divisões *piecewise* pautadas no parâmetro estatístico R^2 . A modelagem foi aplicada à metodologia SARFO (*Simulated Annealing – Rocket Fireworks Optimization*) para otimização, e implementada em linguagem de programação C++. Um caso de estudo com fluidos de relação não ideal foi utilizado, demonstrando os erros que podem ser obtidos ao se considerar a relação TH linear.

Palavras-chave

Integração energética; Redes de trocadores de calor; Modelagem termodinâmica rigorosa; Otimização.

1. Motivação

Uma das etapas fundamentais da síntese de processos é a integração energética. O investimento para viabilizar uma planta industrial e os seus custos operacionais podem ser reduzidos através dessa. Além de benefícios financeiros, a integração energética é de grande importância para a diminuição de impactos ambientais, visto que as trocas térmicas entre as correntes promovem uma diminuição do consumo de utilidades, como vapor produzido em caldeira ou água de resfriamento. Essa diminuição, por sua vez, leva a menores emissões de gases poluentes e reduções no consumo de água, por exemplo.

Uma das principais etapas da integração energética é a síntese de redes de trocadores de calor (RTC), a qual se dá pela identificação de correntes de processo que necessitam de resfriamento (correntes quentes) e aquecimento (correntes frias), seguida da combinação das mesmas em trocadores de calor, equipamentos que possibilitam o aproveitamento da energia em excesso de uma corrente quente para suprir a demanda energética de uma corrente fria.

A síntese de RTC é um problema de natureza combinatória, logo, para problemas com uma grande quantidade de correntes de processo, a complexidade para se encontrar uma boa solução é elevada. Desta forma, são encontradas na literatura técnicas para a resolução dos problemas de síntese de RTC, como a Análise Pinch, desenvolvida a partir dos trabalhos de Linnhoff e seus colaboradores, como em Linnhoff e Flower (1978), Linnhoff et al. (1979), Linnhoff e Hindmarsh (1983) e Linnhoff e Ahmad (1990). A metodologia foi aprofundada em diversos trabalhos posteriores, como em Smith (2005) e Ravagnani e Caballero (2012).

Para a síntese de RTC, também são encontradas na literatura outras estratégias, como abordagens de otimização baseadas em programação matemática ou então meta-heurísticas. Meta-heurísticas são abordagens computacionais estocásticas (baseadas em aleatoriedade) que permitem a obtenção de boas soluções em tempos satisfatórios, apesar de não garantirem otimização global.

No trabalho de Pavão et al. (2017) foi proposta uma hibridização entre as meta-heurísticas *Simulated Annealing* (SA) e *Particle Swarm Optimization* (PSO), levando ao desenvolvimento da metodologia *Rocket Fireworks Optimization* (RFO), utilizada para a otimização das variáveis contínuas do problema de síntese de RTC. A RFO foi utilizada em conjunto novamente com o SA, este aplicado à otimização das variáveis discretas. Os resultados obtidos foram promissores para os problemas de *benchmark* utilizados pelos autores, demonstrando a eficiência do método.

Grande parte dos trabalhos presentes na literatura, incluindo o de Pavão et al. (2016), fazem uso da consideração ideal de que a relação temperatura-entalpia dos fluidos de processo é linear, levando a um calor específico (c_p) constante. Porém, para casos em que as correntes estão próximas ao ponto crítico,

em regiões de mudança de fase, ou para misturas multicomponentes complexas, essa consideração pode levar a grandes erros, resultando em trocadores de calor sub ou super dimensionados.

Neste trabalho, foi proposta uma metodologia para a modelagem da relação temperatura-entalpia baseada em divisões *piecewise* e pautada no parâmetro estatístico R^2 . A modelagem foi aplicada à metodologia SARFO para a síntese de RTC e implementada em linguagem de programação C++, devido ao seu uso livre e alto desempenho. Um caso de estudo proposto em Pavão et al. (2023) foi utilizado para testar a aplicabilidade da modelagem e otimização, e os resultados obtidos demonstraram os grandes erros que podem ser obtidos ao utilizar considerações ideais em casos de não idealidade.

2. Metodologia

2.1. Modelagem das propriedades rigorosas

Como citado anteriormente neste trabalho desenvolveu-se uma modelagem *piecewise* pautada no parâmetro estatístico R^2 , que é uma métrica para avaliar o quão bem um conjunto de dados é ajustado por uma regressão. A Figura 1 representa a metodologia utilizada para a divisão *piecewise*. Conforme representado, inicia-se a varredura no dado de menor temperatura da curva de $T = f(H)$, onde $p = 0$, e os pontos são percorridos sequencialmente, até que todos os dados tenham sido verificados.

Cada ponto é adicionado ao intervalo que está atualmente em construção, de modo que, a cada adição, verifica-se a condição de R^2 que classifica um intervalo *piecewise* como linear. Uma vez não cumprida essa condição, finaliza-se a criação desse intervalo, excluindo-se o último ponto adicionado ao conjunto, que é utilizado como início do próximo intervalo. O processo se repete até que todos os pontos da curva sejam percorridos, armazenando os limites dos intervalos *piecewise*.

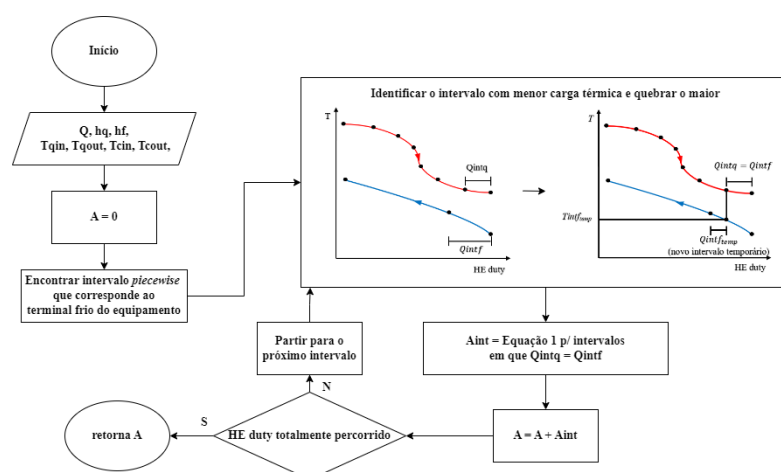


Figura 1: Fluxograma para divisão de curva em intervalos lineares (*piecewise*).

2.2. Cálculos da rede de trocadores de calor

Para os cálculos referentes à rede de trocadores de calor, foi utilizada a superestrutura proposta por Yee e Grossman (1990), denominada *Stage Wise Superstructure* (SWS). Esta, como o nome sugere, divide a RTC em estágios, nos quais estão presentes todas as possíveis trocas térmicas entre correntes quentes e frias. No trabalho original, a mistura dos ramos se dá de forma isotérmica, de modo que não se faz necessário um balanço de energia nos misturadores. A fim de não limitar as soluções aqui encontradas, foram realizados tais balanços, de modo que há a possibilidade de misturas não isotérmicas.

A temperatura após trocas térmicas foi obtida por meio de interpolações da curva de $T = f(H)$. Para isso, calcula-se a variação de entalpia específica de cada fluido sujeita a troca térmica e, uma vez conhecida a sua condição anterior à troca, determina-se a entalpia específica na condição posterior. Por fim, encontra-se qual intervalo da divisão *piecewise* contém a condição posterior a troca térmica, e é feita uma interpolação linear para obter a temperatura de saída, uma vez que se conhecem os limites do intervalo linear.

A área de troca térmica A dos equipamentos da RTC foi calculada a partir da equação de projeto de trocadores de calor, representada na Equação 1, juntamente com o coeficiente global de troca térmica U , dado pela Equação 2, e a média logarítmica das diferenças de temperaturas $MLDT$, dada pelas

Equações 3 ou 4. A dedução da *MLDT* parte da consideração de que o c_p pode ser considerado constante. Desta forma, para os cálculos rigorosos, foi calculada a área de troca de entre os intervalos *piecewise* correspondentes das correntes quente e fria de cada equipamento.

$$A = \frac{Q}{U \text{MLDT}} \quad (1)$$

$$U = \left(\frac{1}{h_q} + \frac{1}{h_f} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$\text{MLDT} = \frac{(T_{qin} - T_{fout}) - (T_{qout} - T_{fin})}{\ln \frac{T_{qin} - T_{qout}}{T_{qout} - T_{fin}}} \quad (3)$$

$$\text{MLDT} = (T_{qin} - T_{fout}) = (T_{qout} - T_{fin}) \quad (4)$$

Nas Equações 1 a 4, Q é a carga térmica do equipamento, h_q e h_f são os coeficientes de película das correntes quente e fria, respectivamente, T_{qin} , T_{qout} , T_{fin} e T_{fout} são as temperaturas de entrada e saída das mesmas. A Equação 3 é utilizada para o caso em que as diferenças de temperatura nos terminais quente e frio do trocador de calor não são iguais, e a Equação 4 caso sejam.

A Figura 2 representa a metodologia utilizada para o cálculo de área de troca térmica de um equipamento. Conforme apresentado, o cálculo rigoroso se inicia no terminal frio do trocador de calor. As cargas térmicas dos intervalos *piecewise* das correntes quente e fria são avaliados. O pedaço que apresentar o maior valor é quebrado em dois intervalos temporários, igualando, portanto, a carga térmica dos intervalos quente e frio. Desta forma, as Equações 1 a 4 são utilizadas para o cálculo da área referente aos pedaços, que é somada à área total do equipamento. Uma vez percorrida toda a carga térmica do trocador, chega-se no terminal quente, e o a área do equipamento é retornada.

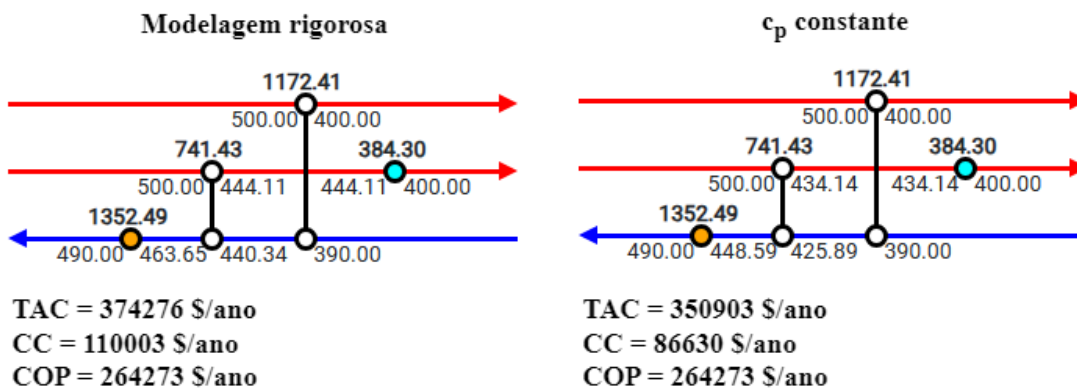


Figura 2: Fluxograma para cálculos rigorosos de área de troca térmica.

Uma vez calculada a área de troca térmica, o custo de capital (CC) do trocador de calor é determinado. Para isso, faz-se o uso da Equação 5, onde b é o custo de instalação, c o coeficiente de área e β o expoente de área. O custo operacional (COP) para unidades que envolvem utilidades foi calculado utilizando a Equação 6, onde C é o custo operacional de uma utilidade e Q é a carga térmica do aquecedor ou resfriador. Após os cálculos individuais das unidades da RTC, os CC e COP de cada equipamento são somados, retornando o custo total anualizado da (TAC) da rede.

$$CC = b + cA^\beta \quad (5)$$

$$COP = QC \quad (6)$$

2.3. Abordagem de otimização

A abordagem de otimização foi inspirada na metodologia SARFO. A função objetivo consiste na minimização do TAC da RTC. A garantia da viabilidade dos resultados foi feita utilizando restrições e penalizações lineares na função objetivo quando as mesmas fossem quebradas, bem como na garantia de que todas as correntes do caso de estudo atingissem suas temperaturas objetivos, inserindo utilidades onde fosse necessário.

As restrições consistem em limites para as variáveis de fração de divisão dos ramos, que deve se situar entre 0 e 1, somatório das frações dos ramos de uma corrente em cada estágio, que deve ser igual a 1 e diferença de temperaturas nos terminais dos equipamentos maior que 0, para garantir a força motriz de troca térmica.

A topologia da RTC é proposta no nível externo utilizando-se o método Simulated Annealing (SA), adicionando-se, a cada iteração, um trocador em posição aleatória. A cada adição, as variáveis contínuas são otimizadas utilizando-se o Rocket Fireworks Optimization (RFO). Dessa forma, cada topologia proposta via SA é avaliada com as melhores variáveis contínuas possíveis. Vale ressaltar que, caso a adição do trocador de calor não seja suficiente para que todas as correntes atinjam sua temperatura objetivo, as demandas energéticas restantes são supridas com utilidades.

3. Resultados

Para verificar a aplicabilidade da metodologia desenvolvida, foi selecionado um caso de estudo de Pavão et al. (2017), no qual as correntes são hidrocarbonetos em suas pressões críticas. A Tabela 1 apresenta informações caso de estudo. Os dados rigorosos foram gerados utilizando o *software* Aspen Plus V10, pacote termodinâmico SRK para correntes de processo, e o IAPWS-95 para utilidades. Para a divisão *piecewise*, utilizou-se $R_{min}^2 = 0,99$ em pedaços com menos de 150 pontos, e 0,9999 para os demais. Por fim, os parâmetros de custo de capital dos trocadores foram representados na Tabela 2.

Tabela 1: Dados das correntes do caso de estudo.

Composto	w (mol/s)	P (bar)	T _o (K)	T _f (K)	C (\$/kW _a)
n-butano	45	38,0	500	400	-
isopentano	35	33,9	500	400	-
n-pentano	100	33,7	390	490	-
Vapor (UQ)	-	32,04	511,0	510,0	193,882
Água (UF)	-	1,01	305,4	320,4	5,332

Tabela 2: Dados de custos de capital dos trocadores de calor.

Tipo de equipamento	b (\$/ano)	c (\$/ano m ^{2β})	β
Trocadores padrão	15000	20	1
Aquecedores	10000	10	1
Resfriadores	10000	30	1

O caso de estudo foi submetido à modelagem e método de otimização aqui propostos. Os resultados obtidos referentes à topologia e cargas térmicas foram também utilizados em cálculos comparativos considerando-se c_p constante. A Figura 3 apresenta um comparativo entre as RTC obtidas. Conforme representado, ao se considerar a modelagem rigorosa das propriedades termodinâmicas, foi obtido um custo de capital quase 22% maior. Isso indica que as não linearidades nas curvas de $T = f(H)$ levam a aproximações de temperaturas que, devido às não linearidades no cálculo de área de troca térmica, levam a um aumento dessa. Ou seja, para o caso de estudo, uma rede sintetizada sob a consideração de c_p constante estaria subdimensionada.

Pela Figura 3, verifica-se também uma diferença nas temperaturas intermediárias, ou seja, para os trocadores que não levam uma corrente para a sua condição final, a temperatura posterior à troca térmica varia expressivamente com as modelagens rigorosa e ideal. Isso pode levar a riscos operacionais em casos extremos e problemas de controle.

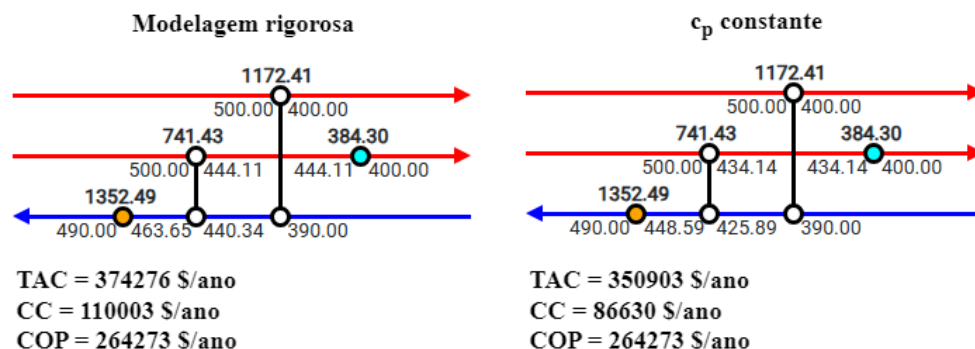


Figura 3: RTC obtidas para o caso de estudo.

4. Conclusão

A metodologia desenvolvida neste trabalho para a modelagem rigorosa da relação temperatura-entalpia se mostrou eficiente. Por meio dessa, foi possível obter resultados que representam bem condições reais, confrontando os erros obtidos ao considerar a simplificação de c_p constante. A modelagem rigorosa resultou em um custo de capital quase 22% maior, indicando que os trocadores de calor projetados com consideração de c_p constante, para o caso de estudo proposto, são subdimensionados. Em futuros trabalhos, pode ser feito o acoplamento da metodologia aqui proposta a outros sistemas de processos, como redes de reatores, troca de calor e trabalho, sequência de colunas de destilação, entre outros.

Agradecimentos

Os autores são gratos pelo auxílio financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, processos 311807/2018- 6, 428650/2018-0, 309026/2022-9.

Referências

- Linnhoff, B., & Ahmad, S. (1990). Cost optimum heat exchanger networks – 1. Minimum energy and capital using simple models for capital cost. *Comput. Chem. Eng.*, 14(7), pp. 729-750.
- Linnhoff, B., & Flower, J. R. (1978). Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks. *AIChE Journal*, 24(4), pp. 633-642.
- Linnhoff, B., & Hindmarsh, E. (1983). The pinch design method for heat exchanger networks. *Chem. Eng. Sci.*, 38(5), pp. 745-763.
- Linnhoff, B., Mason, D. R., & Wardle, I. (1979). Understanding heat exchanger networks. *Comput. Chem. Eng.*, 3(1-4), pp. 295-302.
- Pavão, L. V., Costa, C. B., & Ravagnani, M. A. (2023). Multiple utilities targeting in energy integration considering rigorous temperature-enthalpy relations. *Chem. Eng. Sci.*, 276.
- Pavão, L. V., Costa, C. B., Ravagnani, M. A., & Jiménez, L. (2017). Large-scale heat exchanger networks synthesis using simulated annealing and the novel rocket fireworks optimization. *AIChE Journal*, 63(5), pp. 1582–1601.
- Ravagnani, M. A., & Caballero, J. A. (2012). *Redes de trocadores de calor*. Maringá: Editora UEM.
- Smith, R. (2005). *Chemical Process Design and Integration*. Wiley.
- Yee, T., & Grossman, I. (1990). Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis. *Comput. Chem. Eng.*, 14(10), pp. 1165–1184.

Técnicas de aprendizado de máquina aplicadas ao projeto de formulações em um caso industrial

Autores: Elcio Fernando dos Santos Pereira^{1*}; Moisés Teles Dos Santos^{2*}

¹ INDOVINYA, P&D tecnologias de processo

² Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autores Correspondentes: *elcio.pereira@oxiteno.com, *moises.teles@usp.br

Resumo

A produção de especialidades químicas garante melhores margens de lucro em um mercado competitivo que pressiona o custo dos produtos *commodities*. Sua produção consiste no desenvolvimento de formulações, que são misturas que aliam as propriedades de seus constituintes para o atendimento de uma aplicação. A busca pela redução do custo e o tempo de desenvolvimento desses produtos é o objetivo deste trabalho, que apresenta a aplicação de aprendizado de máquina à uma base de dados de análises de propriedades químicas, físico-químicas e testes de desempenho de formulações uma especialidade química. O primeiro passo foi o gerenciamento dos dados organizados em um arquivo com 84 variáveis e mais de 35.500 linhas. Cerca de 32% das células estavam com dados faltantes o que inviabilizou seu uso imediato. A aplicação do método de máxima verossimilhança, pacote missMDA da linguagem R, completou os dados faltantes (HUSSON et al., 2019). A etapa seguinte foi o treinamento de redes neurais artificiais e máquinas de vetores suporte, uma para cada ensaio, totalizando 46 de cada tipo. Vale ressaltar que outras 38 variáveis resposta eram categóricas desbalanceadas e não foram modeladas. A topologia das redes neurais e das máquinas de vetores suporte usou uma estratégia chamada "greedy search" que implica em variar simultaneamente a taxa de aprendizado, o erro e a arquitetura da rede (número de neurônios e de camadas), além da quantidade de variáveis de entrada (% dos ingredientes nas fórmulas, propriedades físico químicas). Para as máquinas de vetor suporte, foi variado um parâmetro de suavização ("C") das margens entre o vetor de dados inseparáveis e as observações do banco de dados. Para ambas as metodologias foram executados testes de validação cruzada ao se repetir por dez vezes a amostragem aleatória de dados para treinamento e teste na razão de 70:30. O desempenho foi avaliado pelo erro quadrático médio (MSE), sendo inferior a 10% da faixa de aceitação de qualquer uma das 46 variáveis resposta. A máquina de vetor suporte apresentou desempenho superior em 67% das variáveis resposta estimadas, com menores valores de erros quadráticos médios.

Palavras-chave

Redes neurais, projeto de produto, aprendizado de máquina, formulação, máquinas de vetores suporte.

Agradecimentos

Indovinya e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da USP.

Referências

- CHANG, C.-C., & LIN, C.-J. (2001). LIBSVM: a library for support vector machines. Software available at <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm>.
- FRITSCH, S. et al. Package "neuralnet" Title Training of Neural Networks. 2019.

Uso do K-Means para detecção de falhas em sistemas de elevação de petróleo

Autores: Rejane Barbosa Santos^{1,2*}; Raul Macedo Freire Uzeda Foronda²; Guilherme C. Meziat²; Fernando Gomes Martins^{3,4}; Brunno Santos²;

¹ Federal Institute of Sul de Minas Gerais (IFSULDEMINAS)

² Department of Chemical and Material Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro

³ Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto

³ Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto

Autor Correspondente: *rejane.santos@ifsuldeminas.edu.br

Resumo

Falhas relacionadas à extração por poços de petróleo podem causar impactos financeiros significativos às empresas do setor e utilizar modelos baseados em aprendizado de máquina para detectar essas situações pode prevenir interrupções não desejadas na produção, bem como aumentos nos custos de manutenção associados. Devido à importância de detectar falhas nesses sistemas, o presente trabalho teve como objetivo analisar a potencialidade do uso de uma técnica não supervisionada para detectar a ocorrência de falhas em poços produtores de petróleo *offshore*. Foram utilizados dados reais da falha Aumento Abrupto de BSW (*Basic Sediment and Water*) presente no banco de dados público 3W. Com o tratamento do banco de dados (limpeza dos dados e análise de *outliers*) chegou-se a cinco variáveis que foram utilizadas como variáveis de entrada do modelo. Através dos resultados percebeu-se que o modelo K-means é sensível à qualidade dos dados, sendo importante o tratamento de dados, mas se mostrou ter um bom potencial. O modelo conteve dois *clusters*, sendo que um *cluster* apresentou uma porcentagem maior de dados com falha de 60,90 % levando em consideração todos os dados da classe, enquanto que a classe sem ocorrência de falha apresentou 29,08 % da mesma. Enquanto que no *cluster* 1 o modelo apresentou o restante das classes, sendo a classe com dados sem ocorrência de falha predominante apresentando 70,92 %.

Palavras-chave

Poços produtores de petróleo, detecção de falhas, K-means.

1. Introdução

A indústria de petróleo e gás enfrenta uma série de desafios ao longo de sua cadeia produtiva, desde a fase de exploração até à distribuição final dos produtos. A complexidade desses processos requer uma execução cuidadosa em todas as etapas, destacando a necessidade de máxima eficiência e segurança. Assim, a indústria está constantemente em processo de aprimorar suas práticas para garantir operações mais eficientes e seguras (SOBRINHO *et al.*, 2020).

Devido à complexidade envolvida na construção e manutenção de poços de petróleo, especialmente durante a fase de produção, é importante o monitoramento em tempo real através de sensores de pressão e temperatura e com base nessas informações, é possível determinar se o poço está operando dentro dos parâmetros esperados e identificar qualquer anomalia que possa surgir (SOBRINHO *et al.*, 2020). De acordo com Machado *et al.* (2022), a detecção precoce e classificação de eventos indesejáveis (anomalias) permite a tomada de decisões que evitam tais problemas.

A aplicação de técnicas de inteligência artificial, como aprendizado de máquina, para detecção e diagnóstico de falhas em processos industriais é uma área cada vez mais importante e impactante. Essas técnicas oferecem abordagens avançadas para monitorar, analisar e aprimorar a eficiência operacional em diversos setores industriais. Segundo Júnior *et al.* (2020), empregar Aprendizado de Máquina na detecção de falhas pode evitar tanto interrupções não planejadas na produção quanto custos de manutenção.

Seguem alguns trabalhos disponíveis na literatura que desenvolveram modelos de Aprendizado de Máquina para detecção de falhas, como por exemplo, Marins *et al.* (2021), Júnior *et al.* (2020), Gatta *et al.* (2022) e Turan e Jaschke (2021).

Para o desenvolvimento do presente trabalho, o banco de dados 3W criado por Vargas *et al.* (2019) foi usado. O 3W consiste em dados de sistemas de elevação natural de petróleo, possuindo informações com

e sem ocorrência de falhas. O conjunto de dados possui observações de poços de petróleo diferentes. A principal fonte de dados do 3W são os dados reais, mas para superar desafios com observações escassas para certos tipos de eventos (falhas), foi incluído também observações de poços simulados e dados feitos à mão por especialistas (MAGNUSSON e OLSSON, 2023).

Percebe-se que grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, utilizando 3W, aplicaram métodos supervisionados de Aprendizado de Máquina e levando em consideração a importância do monitoramento eficiente de sistemas de produção de petróleo, o presente trabalho teve como objetivo analisar a potencialidade do uso da ferramenta K-means para detectar a ocorrência de falhas em poços produtores de petróleo *offshore*. Foram utilizados dados somente de uma falha (Aumento Abrupto de *Basic Sediment and Water*) versus dados sem ocorrência de falhas presente no banco de dados 3W.

O agrupamento K-means é um dos algoritmos de aprendizado não supervisionado mais simples para resolver problemas de agrupamento. O método de agrupamento K-means tem como objetivo particionar um conjunto de dados em um número específico de grupos (*clusters*) baseado em similaridades entre os dados. Ou seja, a função K-means divide as observações extraídas dos dados em k *clusters* mutuamente exclusivos e retorna um vetor de índices, indicando a qual dos k *clusters* cada conjunto de características foi atribuído (YIAKOPOULOS *et al.*, 2011).

2. Metodologia

Para a realização deste trabalho, foi utilizada a base de dados criada por Vargas *et al.* (2019), nomeada como conjunto de dados 3W. O conjunto de dados 3W compreende dados reais (obtidos de poços produtores de petróleo da Petrobras), dados simulados e dados desenhados à mão por especialistas. No entanto, neste estudo, apenas os dados reais foram considerados.

O banco de dados 3W consiste em dados de poços produtores de petróleo, apenas de poços *offshore* de elevação natural. Um poço *offshore* possui alguns componentes necessários. O conjunto de dados 3W inclui dados para operação normal (classe 0) e dados para oito falhas diferentes (classes 1 a 8), porém, no presente trabalho foram utilizados dados apenas de operação normal (classe 0.0) e dados da falha Aumento Abrupto de BSW (*Basic Sediment and Water*) (falha 1.0). Todas as falhas presentes no banco de dados são apresentadas por Vargas *et al.* (2019).

O banco de dados da falha Aumento Abrupto de BSW inclui dados em um estado normal (sem ocorrências de falhas), dados em um estado transitório de anomalia (falha) e dados em um estado estável de anomalia. No entanto, neste estudo, os dados no estado transitório de anomalia foram tratados como dados no estado estável de anomalia, sem diferenciação. Sendo assim, o conjunto de dados utilizado possuiu duas características distintas, dados sem ocorrência de falha (classe 0.0) e dados com ocorrência da falha Aumento Abrupto de BSW (classe 1.0).

Cada evento do 3W é caracterizado por um conjunto de dados de séries temporais que abrange 8 variáveis obtidas de 8 sensores diferentes. As variáveis são: Pressão no fluido no Manômetro Permanente no Fundo do Poço (P-PDG), Pressão no fluido no Transdutor de Temperatura e Pressão (P-TPT), Temperatura no fluido no Transdutor de Temperatura e Pressão (T-TPT), Pressão do fluido a montante da válvula de estrangulamento de produção (P-MON-CKP), Temperatura do fluido a jusante da válvula de estrangulamento de produção (T-JUS-CKP), Pressão do fluido a jusante da válvula de controle por injeção de gás (P-JUS-CKGL), Temperatura do fluido a jusante da válvula de controle por injeção de gás (T-JUS-CKGL), Fluxo de injeção de gás (QGL) e a Classe indica o status de cada anomalia. Sendo que a pressão está em "Pa", a temperatura em "°C" e a taxa de fluxo em "m³/s".

Com a familiaridade do conjunto de dados 3W, foram desenvolvidas algumas etapas (apresentadas abaixo) com o objetivo de criar o modelo de Aprendizado de Máquina K-means capaz detectar a ocorrência da falha (Aumento Abrupto de BSW).

Este estudo foi implementado utilizando a linguagem Python dentro do Jupyter Notebook. As bibliotecas utilizadas foram *pandas*, *numpy*, *matplotlib*, *seaborn*, *Scipy* e *Scikit-Learn*.

2.1. Processamento de dados e desenvolvimento do modelo não supervisionado K-means

A primeira etapa consistiu em realizar o tratamento dos dados. A estratégia definida foi excluir as variáveis (colunas) que tinham 20% ou mais de valores nulos, faltantes e/ou congelados no conjunto de dados. Posteriormente, as linhas que ainda continham valores nulos, faltantes e congelados nas outras variáveis também foram eliminadas. Em seguida os dados foram normalizados.

Foi desenvolvido o modelo K-means com o objetivo de realizar uma partição dos dados com base em suas características e por se tratar de apenas duas situações diferentes no conjunto de dados (Com e sem ocorrência da falha Aumento Abrupto de BSW), foi trabalhado apenas com dois grupos (*clusters*) no modelo.

Como se trata de um problema com mais de dois atributos (variáveis), seria difícil a visualização gráfica dos grupos definidos pelo K-means. Sendo assim, foi realizada a Análise das Componentes Principais (PCA) com o intuito de trabalhar com as duas componentes que possuem a maior variação possível dos dados e assim ser possível a visualização através do gráfico.

3. Resultados e discussão

O banco de dados utilizado inicialmente continha 118.294 linhas no total de dados reais, sendo dados sem ocorrência de falha e com ocorrência da falha aumento Abrupto de BSW.

Com o pré-processamento de dados concluído, as variáveis restantes, utilizadas no modelo, foram P-TPT, T-TPT, P-MON-CKP, T-JUS-CKP e P-JUS-CKGL. O número de linhas restantes para cada classe após o pré-processamento diminuiu, resultando em um total de 104.835 linhas no final.

As cinco variáveis de entrada foram transformadas em um conjunto de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais. Essas componentes principais são combinações lineares das variáveis originais. As duas componentes principais que possuíram a maior variação dos dados originais foram utilizadas como entradas para o modelo K-means, conforme Figura 1, chegando a uma variância acumulada das variáveis explicativas de aproximadamente 94,94%.

Percebe-se na Figura 1 os dois centróides, apresentados por círculos, que representam o ponto médio dos pontos pertencentes ao grupo. Nota-se pela figura que existem 3 separações no conjunto de dados, porém como foi definido somente dois grupos (*clusters*), os dados tiveram que se adequar a um dos dois grupos. Acredita-se que houve essa “confusão” por conta da existência de três situações existentes como mencionado anteriormente (estado normal, estado transitório de anomalia e estado estável de anomalia).

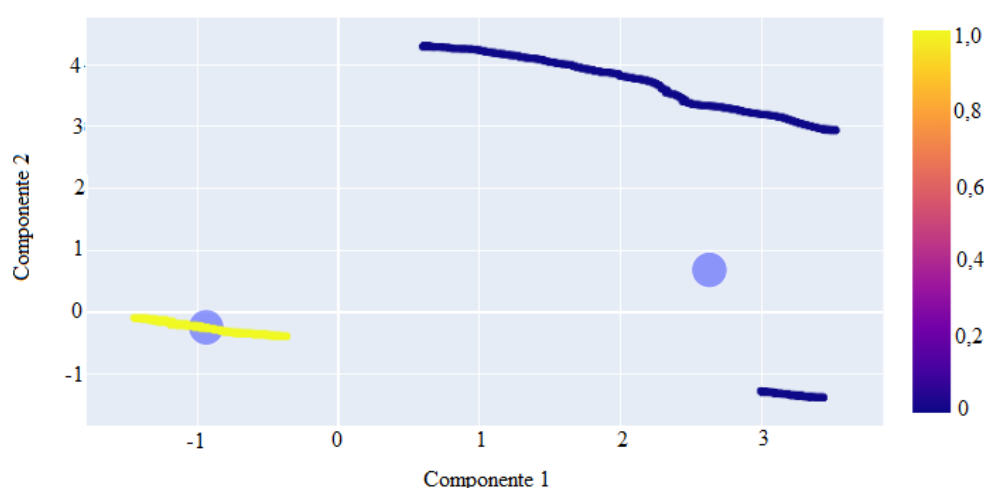


Figura 1: Grupos de dados do K-means.

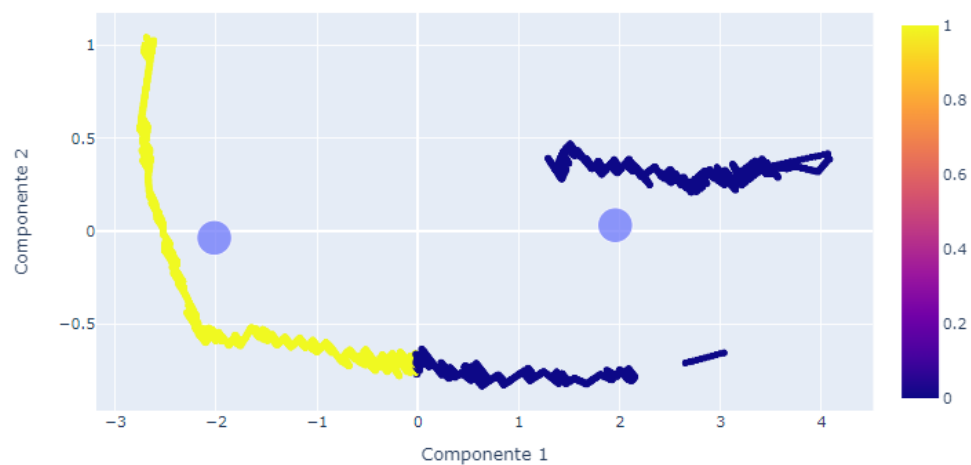
A Tabela 1 apresenta a porcentagem de acertos do modelo desenvolvido. Dois grupos (*clusters*) foram criados (Grupo 0 e 1), sendo que dentro do grupo 0 se encontrou uma porcentagem por volta de 26% das duas classes (dados com e sem ocorrência de falha), enquanto que no grupo 1 um porcentagem por volta de 74% das duas classes, ou seja, o modelo não foi capaz de separar os dados das classes distintas em grupos diferentes, sendo difícil a detecção da ocorrência da falha.

Tabela 1: Porcentagem de acerto do modelo K-means.

Classes	Grupo 0	Grupo 1
0.0	8.254 (25,29%)	24.378 (74,71%)
1.0	19.253 (26,66%)	52.950 (73,34%)

Para tentar melhorar tais resultados, foi analisado o banco de dados e percebeu-se que existiam alguns *outliers* nas variáveis P-TPT, T-TPT e P-MON-CKP e T-JUS-CKP, através do desvio padrão. Sendo assim, foram retiradas esses valores, sem fazer uma análise prévia mais profunda dessas informações, verificando se são realmente *outliers*. Com a eliminação dessas informações, reduziu-se a quantidade de dados de cada classe, chegando em 24.378 linhas da classe 0.0 e 52.051 linhas da classe 1.0.

Analisando novamente o modelo K-means usando os dados sem *outliers*, percebe-se na Figura 2 uma melhora no desempenho do modelo. Nota-se que a distância entre os centróides e os dados de cada grupo diminuiu, comparado a Figura 1.

Figura 2: Grupos de dados do K-means usando dados sem *outliers*.

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de acertos do modelo desenvolvido sem os *outliers*. O grupo 0 apresentou uma porcentagem maior da classe 1.0 com 60,90% de todos os dados da classe com ocorrência de falha (1.0), enquanto que a classe 0.0 apresentou 29,08% da mesma. No grupo 1 houve uma porcentagem maior da classe 0.0 com 70,92% de todos os dados da classe sem ocorrência de falha (0.0), enquanto que a classe 1.0 apresentou 39,10% da mesma.

Tabela 2: Porcentagem de acerto do modelo K-means sem *outliers*.

Classes	Grupo 0	Grupo 1
0.0	7.090 (29,08%)	17.288 (70,92%)
1.0	31.698 (60,90%)	20.353 (39,10%)

Percebe-se uma melhora no modelo com a remoção dos *outliers*, porém é importante analisar os dados calmamente para saber se realmente são *outliers* ou informações importantes do banco de dados.

Outro ponto importante que deve ser analisado é o balanceamento dos dados. Conforme informado anteriormente, a quantidade de dados não estava balanceada e de acordo com Oliveira *et al.* (2019) se houver um desequilíbrio no número de pontos em alguma das regiões, essa disparidade pode resultar na alteração do centro do *cluster* para um ponto que não representa adequadamente o comportamento da variável.

4. Conclusão

O presente trabalho desenvolveu um modelo não supervisionado de Aprendizado de Máquina, K-means, onde foi possível avaliar a potencialidade do método para detecção de falhas em sistemas de poços produtores de petróleo.

Pode-se observar que o K-means obteve um bom desempenho com a remoção dos *outliers*, apresentando nos dois clusters definidos dados em quantidades maiores de uma determinada classe. O grupo 0 (cluster 0) apresentou uma porcentagem maior da classe 1.0 com 60,90% levando em consideração todos os dados da classe 1.0, enquanto que a classe 0.0 apresentou 29,08% da mesma. Enquanto que no cluster 1 apresentou o restante das classes, sendo a classe 0.0 predominando.

Através dos resultados, nota-se que o modelo K-means é simples e de fácil aplicação, porém é sensível à qualidade dos dados. É importante a verificação de presença de *outliers*, normalizar e balancear os dados para obter um bom desempenho.

Agradecimentos

Agradeço ao PRH-ANP, CNPq/MCT, CAPES, FAPERJ (E-26/200.282/2023-283570), IFSULDEMINAS e FINEP pelo apoio financeiro ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio. Este trabalho também foi apoiado financeiramente por UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), e LA/P/0045/2020 (ALiCE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Referências

- Gatta, F.; Giampaolo, F.; Chiaro, D.; Piccialli. Predictive maintenance for offshore oil wells by means of deep learning features extraction. *Expert Systems*, 2022.
- Júnior, W. F.; Vargas, R. E. V.; Komati, K. S.; Gazolli, K. A. de S. Detecção de anomalias em poços produtores de petróleo usando aprendizado de máquina. *Sociedade brasileira de Automática*, V. 02, N 01, 2020.
- Machado, A. P. F.; Vargas, R. E. V.; Ciarelli, P. M.; Munaro, C. J. Improving performance of one-class classifiers applied to anomaly detection in oil wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 218, 2022.
- Magnusson, L. V.; Olsson, J. R. Recurrent Neural Networks for oil well event prediction, *IEEE Intelligent Systems*, V. 38, 2023.
- Marins, M. A.; Barros, B. D.; Santos, I. H.; Barrionuevo, D.C. Fault detection and classification in oil wells and production/servise lines using Random forest. *Journal of petroleum Science and engineering*, 197, 2021.
- Oliveira, E. V.; Nunes, Y. T. P.; Guedes, L. A. Abordagem Baseada em Aprendizado de Máquina para Detecção de Alarmes Industriais. *Simpósio Brasileiro de Automação Inteligente*, Ouro Preto, 2019.
- Sobrinho, E. S.P.; Oliveira, F. L.; Anjos, J. L.R.; Gonçalves, C.; Ferreira, M. V. D.; Lopes, L. G. O.; Lira, W. W. M.; Araújo, J. P. N.; Silva, T. B.; Gouveia, L. P. Uma ferramenta para detectar anomalias de produção utilizando aprendizagem profunda e árvore de decisão. *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 2020.
- Turan, E. M.; Jascheke, J. Classification of undesirable events in oil well operation. *Internacional Conference on Process Control (PC)*, Slovakia, 2021.
- Vargas, R. E. V.; Munuro, C. J.; Ciarelli, P.M.; Medeiros, A. G. M.; Amaral, B. G. do; Barrionuevo, D. C.; Araújo, J. C. D. de; Ribeiro, J. L.; Magalhães, L. P. A realistic and public dataset with rare undesirable real events in oil wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 181, 2019.
- Yiakopoulos, C. T.; Gryllias, K. C.; Antoniadis, I. A. Rolling element bearing fault detection in industrial environments based on a K-means clustering approach. *Expert Systems with Applications*, 38, 2011.

Problemas matemáticos em MILP de dois níveis aplicado a biologia de sistemas.

Autores: Guilherme Ohira^{*}; Galo Antonio Carrillo Le Roux

Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: ^{*}guilhermeohira@gmail.com

Resumo

É possível aumentar a performance de microrganismos, quanto à sua função objetivo industrial, por meio da deleção de genes. Apesar de existir uma miríade de técnicas para se atingir esse fim, são poucas as estratégias para amparar decisões de quais genes devem ser silenciados. É possível abordar esse problema por técnicas de fluxômica e modelos baseados em restrições (CBM). A fim de captar a fisiologia do microrganismo (i.e., função objetivo biológica), ao passo que se melhora a performance do bioprocessamento (i.e., função objetivo industrial), é possível formular um problema de dois níveis misto-inteiro linear (BMILP). O primeiro algoritmo sugerido na literatura, fazendo uso de um BMILP, foi chamado de OptKnock (Burgard *et al.*, 2003). Os autores explicitaram as condições de otimalidade, obtendo assim um problema de programação matemática com restrições complementares (MPCC). A fim de eliminar o termo complementar, os autores sugeriram o uso da teoria da dualidade, descrevendo o problema como um MILP. No entanto nunca foi provado que o MILP resultante possui o mesmo resultado ótimo que o BMILP inicialmente sugerido. Foram realizados alguns experimentos a fim de comparar as duas abordagens. Foi selecionado um modelo genômico de *E. coli* (iAF1260), cujas funções objetivo industriais foram: Succinato, Hidrogênio e Treonina. Foram aplicados algoritmos modificados do OptKnock e sua versão sequencial. Os resultados mostram que, apesar das condições Karush–Kuhn–Tucker (KKT) (Biegler, 2010, p.70) serem respeitadas (para o problema interno), os fenótipos possíveis, no ótimo da função objetivo industrial, de ambos os resultados, são diferentes. É razoável propor que o uso de variáveis duais, como variáveis de otimização, pode alterar a região viável do MILP resultante quando comparado ao BMILP inicialmente sugerido. Esse comportamento pode, ainda, conduzir, erroneamente, à busca na árvore binária (BST), produzindo assim resultados subótimos.

Palavras-chave

Biologia de Sistemas, Fluxômica, BMILP, MPCC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte do RCGI – *Research Centre for Gas Innovation*, sediado pela Universidade de São Paulo (USP), fomentado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e pela Shell Brasil. Essa pesquisa foi desenvolvida ainda com suporte do Processo nº 2023/09130-6, fomentada, também, pela FAPESP. Galo Antonio Carrillo Le Roux agradece ao CNPq pela sua bolsa de produtividade à pesquisa (311550/2022).

Referências

BIEGLER, Lorenz T. **Nonlinear programming: concepts, algorithms, and applications to chemical processes**. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2010.

Burgard, A. P., Pharkya, P., & Maranas, C. D. (2003). Optknock: a bilevel programming framework for identifying gene knockout strategies for microbial strain optimization. *Biotechnology and bioengineering*, 84(6), 647-657.

On the impact of process variables in biodiesel fuel quality in a dual-reactor biodiesel production process

Authors: Gustavo Leite Dias Pereira; Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani; Caliane Bastos Borba Costa^{*};

Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá

Corresponding Author: ^{*}cbbcosta@uem.br

Abstract

The transesterification of triglycerides is a common way of producing biodiesel (BD), a renewable alternative to petrol fuels. In this work, a dual-reactor setup for soybean oil transesterification (SBO-Trans) was studied and assessed in terms of biodiesel cetane number, density, higher heating value, lower heating value, and fatty-acid methyl ester (FAME) molar fraction. By employing analyses of variance (ANOVAs), it was verified that the presented flowsheet can produce BD within the specifications detailed by ASTM D 6751 and SEI/ANP 1607120, still low variable significance herein presented indicates that possible changes can be beneficial. One possibility is to use a single-reactor setup, nevertheless, single- and multiple-reactor setups need to be economically assessed simultaneously for better process understanding.

Keywords

Biodiesel, transesterification, biofuels, biodiesel quality, analysis of variance.

1. Introduction

The 2020s marked the recognition of key factors shaping global energy dynamics by 2040, including population growth, climate change, and advancements in renewable energies (Ghasemian *et al.*, 2020). Despite the reliance on coal and oil for nearly 61% of global energy in 2018 (Kober *et al.*, 2020), the escalating use of fossil fuels is projected to contribute to a significant increase in CO₂ emissions, potentially raising global temperatures by 1 °C by 2050 (Ghosh and Ghosh, 2020). This dilemma underscores the urgency for alternative energy sources like biodiesel, which can be produced through transesterification, offering promise in mitigating CO₂ emissions (Long *et al.*, 2021).

Regulated by entities such as ASTM International and the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas, and Biofuels (ANP), biodiesel production, particularly B100 (100% biodiesel), adheres to specific standards ensuring quality and compliance (ANP, 2021; ASTM, 2023). Evaluating process variables in simulated dual-reactor soybean oil transesterification plants, this study aims to assess their influence on biodiesel quality within the prescribed regulatory framework, focusing on parameters like cetane number, density, higher heating value, lower heating value, and molar fraction of fatty-acid methyl ester (%FAME) (Di Vito, Gallucci, and Rossi, 2021).

2. Methodology

Experimental data are fitted to the Arrhenius Equation (1), which is used to determine the reaction rate constant $k(T)$ for different temperatures.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\left[\frac{E_a}{RT}\right]\right) \quad (1)$$

In Equation 1, T is the absolute temperature, E_a is the activation energy, R is the ideal gas constant, A is a fitting parameter, and k is the reaction rate constant. The Arrhenius equation has been fitted to experimental data obtained by Nouredini and Zhu (1997) in soybean oil (SBO) transesterification (SBO-Trans) with methanol (MeOH) for 0.2% (w/w) of NaOH catalyst and 6:1 MeOH:SBO. This data is shown in Table 1.

Table 1: Kinetic parameters of SBO transesterification for 0.2% (w/w) of NaOH catalyst and 6:1 MeOH:SBO

Reaction	A [L/(mol·min)]	E _a [kcal/mol]
TG + MEOH → DG + FAME	$3.7 \cdot 10^7$	13.14
DG + FAME → TG + MEOH	$9.4 \cdot 10^5$	9.93
DG + MEOH → MG + FAME	$5.82 \cdot 10^{12}$	19.9
MG + FAME → DG + MEOH	$1.06 \cdot 10^{10}$	14.6
MG + MEOH → GL + FAME	$5.33 \cdot 10^3$	6.42
GL + FAME → MG + MEOH	$9.16 \cdot 10^3$	9.59

Source: Nouredini and Zhu (1997)

2.1. Process flowsheet

The biodiesel production process has been simulated in ASPEN Plus (Figure 1), with a mass flow rate of SBO (99.5% of triolein and 0.05% of water by weight) of 71.36 kg/h (or 100 mol/h) and a MeOH:SBO molar ratio of 6:1. In this flowsheet, cold soybean oil (C-SBO at 25 °C and 1 atm) enters the system and goes directly through the heat exchanger HEX-1, which results in an SBO stream at 55 °C. The SBO then enters the splitter block S1, separating the incoming soybean oil into streams SBO-1 and SBO-2. Both methanol and NaOH (25 °C and 1 atm) are mixed in block M1 and go through a heat exchanger (block HEX-2). The resulting stream (MEOHCAT2) is then mixed with stream SBO-1 and the recovered methanol (OUT-COND) in block M2 to produce stream IN-P1. This mixture goes through pump P1 (pressure is risen to 3 bar) and then is fed into CSTR-1. Next, the reactor products are subjected to a pressure drop of 1 bar through the blocks PV-1 and FLASH-1, with the liquid products being fed into the decanter DEC-1. The organic phase (IN-2) is separated and fed into CSTR-2 along with SBO-2 (which is previously subjected to a pressure rise of 1 bar in pump P2).

Similarly, the reactor products are subjected to another pressure drop of 1 bar through the blocks PV-2 and FLASH-2, with the liquid products being fed into the decanter DEC-2. The organic phase separated in DEC-2 (IN-DC1) feeds the distillation column DC-1 with a partial condenser (15 stages). The bottom product (FAME) is rich in methyl-oleate. Meanwhile, the polar liquid products, PLP-1 and PLP-2, separated in decanters DEC-1 and DEC-2, respectively, are combined in block M3 and fed into the neutralization reactor (NEU-CSTR), along with preheated H₂SO₄. The neutralization products are then fed into a second distillation column (DC-2, with 10 stages and a partial condenser), and its bottom product (GL-1) is then fed into a third distillation column (DC-3, with 10 stages and a partial condenser), which produces the final crude glycerol (GL-2). The vapor products obtained in blocks FLASH-1, FLASH-2, DC-1, and DC-2 are combined in M4, 5 wt.% of the resulting stream is purged, with the remaining methanol being condensed in block COND-1 and then fed back into M2.

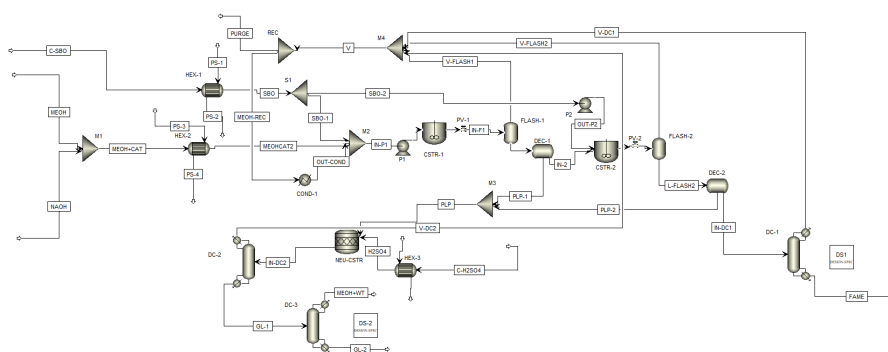


Figure 1: Process flowsheet

This process flowsheet assumes that only three utilities are used: low-pressure steam (or LPS at 1 barg), cooling water (or CW), and electricity (or ELEC). It is also assumed that all the homogeneous catalyst

(NaOH) is neutralized by sulfuric acid. As for impurities, water-soluble salts are not separated from the crude glycerol byproduct. As for the manipulation blocks DS-2 and DS-1 present in Figure 1, they are used to manipulate the reflux ratios (RR) of DC-1 and DC-3 (range of 0.01 to 15) to maximize the concentrations of methyl-oleate in the FAME stream and of glycerol in the GL-2 stream, respectively.

2.2. Analyses of variance

The computer used for the simulations utilizes a 64-bit Windows 10 operating system, has a tetracore Intel(R) i5-2400 CPU at 3.10 GHz, 16 GB of RAM, a NVIDIA GeForce GTX 760 GPU, and a 480 GB SSD. All process variables are shown in Table 2. The bounds for the process variables were determined by trial and error. N-way analyses of variance (ANOVAs) with a 95% confidence level were performed by employing a random population of 415 individuals with converging mass and energy balance. The properties studied through ANOVAs were fitted to models of degree one, with the best models being used to investigate variable significance. With 95% confidence, p-values below 0.01 are classified as highly significant, p-values between 0.01 and 0.05 as significant, and p-values above 0.05 as nonsignificant.

Table 2: Process variables

Variable	Lower bound	Upper bound
CSTR-1 residence time (min) – τ_1	1	240
CSTR-2 residence time (min) – τ_2	1	240
DC-2 reflux ratio – RR2	0.01	15.00
DC-2 distillate to feed ratio – D:F2	0.01	0.99
FLASH-1 vapor fraction – VF1	0.01	0.99
FLASH-2 vapor fraction – VF2	0.01	0.99
SBO split ratio – SPLIT	0.01	0.99

3. Results

The root-mean-square error (RMSE) and the properties tested are shown in Table 3. Tables 4 to 8 display the ANOVA results for the cetane number, the BD density, the higher and lower heating values, and the molar fraction of FAME in BD, respectively.

Table 3: Properties studied through analyses of variance

Property	RMSE
Cetane number (CN)	0.181934
Density	0.042895
Higher heating value (HHV)	1.421267
Lower heating value (LHV)	1.32665
Molar fraction of FAME in the biodiesel (%FAME)	0.072111

As shown in Table 3, all models obtained display low RMSE, thus they can be used to evaluate the significance of the process variables tested. Table 4 displays the ANOVA results for the CN. It can be noticed that all terms are highly significant apart from τ_1 , τ_2 , and RR2. In this scenario, it can be noted that terms related to the separation phases (flash separators and distillation columns) are strongly correlated with the CN, which directly influences BD quality. In this context, the reaction phases are secondary when compared to the other operation units. In Table 5 a different behaviour to the CN can be observed, with only τ_1 , τ_2 , and VF2 being significant to BD density. This can be explained through the changes in stream composition due to transesterification, as indicated by the low p-values obtained

for the CSTR residence times. Further analysis is still needed in order to justify the high significance of VF2.

Table 4: ANOVA for the biodiesel cetane number (CN)

Process variable	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Squares	F-value	p-value
τ_1	0.024	1	0.0244	0.74	0.3903
τ_2	0.01	1	0.0098	0.3	0.5856
RR2	0.083	1	0.0826	2.5	0.1141
D:F2	6.005	1	6.0049	181.54	0
VF1	24.238	1	24.2383	732.79	0
VF2	39.437	1	39.4373	1192.29	0
SPLIT	25.712	1	25.7118	777.33	0
Error	95.592	2890	0.0331		
Total	172.462	2897			

Table 5: ANOVA for the biodiesel density

Process variable	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Squares	F-value	p-value
τ_1	0.00845	1	0.00845	4.58	0.0324
τ_2	0.02067	1	0.02067	11.2	0.0008
RR2	0.00074	1	0.00074	0.4	0.5277
D:F2	0.00072	1	0.00072	0.39	0.5322
VF1	0.00072	1	0.00072	0.39	0.5309
VF2	0.0646	1	0.0646	35.01	0
SPLIT	0.00007	1	0.00007	0.04	0.8409
Error	5.3318	2890	0.00184		
Total	5.44132	2897			

As for Tables 6 and 7, the ANOVAs for the HHV and LHV are documented, respectively. Both HHV and LHV exhibit the same tendency, with all terms being significant, apart from RR2 (nonsignificant). The HHV and LHV, as well as the CN number and BD density, are important properties that need to match the specifications presented in ASTM D 6751. As a result, given that the process variables chosen are correlated with these quantities, it is possible to optimize them for such specifications. Table 8 shows the ANOVA regarding the molar fraction of FAME in the biodiesel product. Considering that the only nonsignificant term is RR2, the results show that the process variables studied are highly associated with the BD FAME fraction. Since the FAME fraction influences not only the CN but also the density, such behaviour was also present in Tables 6 and 7. Given that a high FAME fraction is preferred, this indicates that fuel specifications should also vary accordingly. The non-significance of RR2 is also present in the previous properties related to BD quality (CN, BD density, HHV, and LHV).

Table 6: ANOVA for the biodiesel higher heating value (HHV)

Process variable	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Squares	F-value	p-value
τ_1	20.6	1	20.58	10.18	0.0014
τ_2	12.9	1	12.89	6.38	0.0116
RR2	7.3	1	7.3	3.61	0.0575
D:F2	1049	1	1048.99	519.12	0
VF1	4044	1	4043.96	2001.25	0
VF2	7261.1	1	7261.09	3593.32	0
SPLIT	3112	1	3111.95	1540.02	0
Error	5825.7	2883	2.02		
Total	17877.1	2890			

Table 7: ANOVA for the biodiesel lower heating value (LHV)

Process variable	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Squares	F-value	p-value
τ_1	14.73	1	14.73	8.36	0.0039
τ_2	7.75	1	7.75	4.4	0.0361
RR2	5.69	1	5.69	3.23	0.0725
D:F2	882.02	1	882.02	500.56	0
VF1	3442.99	1	3442.99	1953.96	0
VF2	6277.18	1	6277.18	3562.42	0
SPLIT	2635.96	1	2635.96	1495.96	0
Error	5092.33	2890	1.76		
Total	15418.03	2897			

Tables 4 to 8 reveal that RR2 insignificantly affects biodiesel quality. The influence of flash separators, given by the p-values, suggests their potential exclusion from further quality analyses. Notably, τ_1 , τ_2 , and VF2 significantly impact biodiesel density, within SEI/ANP 1607120 standards, indicating room for process modifications while maintaining compliance. Significant variables, including D:F2, VF1, VF2, and SPLIT, hold importance in refining biodiesel, emphasizing the role of specific operating units in enhancing quality by removing contaminants. Despite meeting ASTM D 6751 and SEI/ANP 1607120 standards, the reduced significance of τ_1 and τ_2 for CN suggests the potential benefits of a single-reactor setup. However, economic evaluation of single- versus dual-reactor setups is crucial to understand the trade-offs between refining steps and capital investment.

Table 8: ANOVA of the molar fraction of FAME in the biodiesel product (%FAME)

Process variable	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean Squares	F-value	p-value
τ_1	0.0525	1	0.0525	10.11	0.0015
τ_2	0.0501	1	0.0501	9.65	0.0019
RR2	0.0001	1	0.0001	0.02	0.8767
D:F2	2.7346	1	2.7346	526.28	0
VF1	8.595	1	8.595	1654.15	0
VF2	16.4554	1	16.4554	3166.9	0
SPLIT	8.5562	1	8.5562	1646.67	0
Error	15.0166	2890	0.0052		
Total	43.9695	2897			

4. Conclusion

In this work, a dual-reactor setup for transesterification has been assessed in terms of biodiesel cetane number, density, higher heating value, lower heating value, and molar fraction of FAME. By using analyses of variance, it was verified that the refining process through distillations, flash separations, and decantation operations can improve biodiesel quality, even though changes can be made to the process flowsheet to diminish costs, such as the use of a single-reactor setup. Nevertheless, such changes need to be economically analysed.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and Process number 88887.834635/2023-00. The authors also gratefully thank the financial support from the National Council for Scientific and Technological Development – CNPq (Brazil), processes 311807/2018-6, 428650/2018-0, 307958/2021-3, and 309026/2022-9.

References

- S. Ghasemian, A. Faridzad, P. Abbaszadeh, A. Taklif, A. Ghasemi, and R. Hafezi: An overview of global energy scenarios by 2040: identifying the driving forces using cross-impact analysis method, *International Journal of Environmental Science and Technology*. Springer: 2020. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02738-5>.
- T. Kober, H. Schiffer, M. Densing, and E. Panos: Global energy perspectives to 2060 – WEC's World Energy Scenarios 2019, *Energy Strategy Reviews*, 100523. Elsevier: 2020 Available at: <https://doi.org/10.1016/j.esr.2020.100523>.
- S. Ghosh and B. Ghosh: Fossil Fuel Consumption Trend and Global Warming Scenario: Energy Overview, *Global Journal of Engineering Sciences*, 5(2), 1-5. Iris Publishers: 2020 Available at: <https://doi.org/10.33552/GJES.2020.05.000606>.
- F. Long, W. Liu, X. Jiang, Q. Zhai, X. Cao, J. Jiang, and J. Xu: State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 148. Elsevier: 2021 Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111269>.
- ANP. SEI/ANP – 1607120: Especificações Nacionais do Biodiesel (B100), ANP: 2021. Available at: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/arquivos/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf> (Accessed: 14 of March 2024).
- ASTM: ASTM Biodiesel Specifications - U.S. Department of Energy, ASTM: 2023. Available at: https://afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_specifications.html (Accessed: 14 of March 2024).

G. Di Vito, K. Gallucci, and L. Rossi: Green diesel production by catalytic hydrodeoxygenation of vegetable oils, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. MDPI: 2021. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijerph182413041>.

H. Nouredini and D. Zhu: Kinetics of transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), pp. 1457–1463. AOCS: 1997 Available at: <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>.

Diagnóstico de falhas em caldeira de recuperação Kraft

Autores: Felipe Barbuda Gradin^{1*}; Gustavo Ryuji Taira²; Henrique Camargo de Araújo Venturelli³; Song Won Park¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

² Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil

³ Unichem Processos, São Caetano do Sul, Brasil

Autor Correspondente: *felipe.gradin@usp.br

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo analisar o uso de métodos de Machine Learning como ferramenta para detecção de falhas em processos químicos. A indústria química possui uma série de regulações ambientais e de segurança, as quais tornam o gerenciamento dos processos químicos uma tarefa complexa. Por conseguinte, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de um sistema de monitoramento de processo integrado e diagnóstico de anormalidades. Diante dessa questão, surge a possibilidade do uso de modelos preditivos a partir da análise de dados, que servem como uma alternativa de baixo custo para o diagnóstico dos processos.

Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo Support Vector Clustering (Ben-Hur et al., 2001), baseado nas Support Vector Machines, para analisar os dados de uma caldeira de recuperação Kraft. Os dados da caldeira foram medidos em situações normais de funcionamento, e em situações com formação de incrustações. Depois, foram utilizados para treinar o algoritmo. Os testes apontam um bom funcionamento do programa, com eficiência maior que 90% nas predições. Foram utilizadas como medidas de desempenho cross-validation, F1 score e AUC, e foi feita uma comparação do programa com os algoritmos de classificação Naïve Bayes e Support Vector Classifier.

Já houve diversas instâncias de uso de SVM para diagnóstico de falhas em processos industriais (Yin e Hou, 2016), e este trabalho mostra que é viável a utilização de Support Vector Clustering como alternativa para dados não supervisionados. Uma limitação do estudo é a análise da proximidade da falha em que um dado se encontra, que é uma possibilidade com esse tipo de algoritmo e seria uma adição crucial para, além de detectar falhas rapidamente, poder preveni-las.

Palavras-chave

Support Vector Machine, Support Vector Clustering, Machine Learning, Fault Detection, Kraft Recovery Boiler

1. Introdução

Em geral, os trabalhos de modelagem de processos são feitos com base em modelos matemáticos que representam as equações fenomenológicas em engenharia química, como balanços de massa e energia, cinética de reação e assim por diante. Ao longo de modelos de processos satisfatórios, diversas pesquisas incluem otimizações de processos. Se a modelagem fenomenológica não está disponível devido à falta do conhecimento do processo, ou porque a sua elaboração é custosa com alta incerteza, sempre se pode elaborar modelos substitutos, desde que se tenha uma grande quantidade de dados com qualidade (Almeida et al., 2022). No presente caso da operação de uma caldeira de recuperação química Kraft, é necessário criar diretamente a detecção de suas falhas, uma vez que o uso de modelos, fenomenológicos ou substitutos, conduz a métodos não eficientes de análise de residuais. Entende-se aqui como situação de falha aquela em que ocorre operação não desejada pelos operadores na fábrica, e não exclusivamente uma situação que exige parada de equipamento. O principal interesse é demonstrar a aplicação de *Support Vector Clustering* (Ben Hur et al; 2001), comparado com técnicas clássicas de SVM, *Support Vector Machines* (Yin e Hou; 2015; Glauner et al., 2017) e Naive Bayes (Wu e Kumar, 2009).

2. Caldeira de Recuperação Química Kraft

2.1. Funcionamento da Caldeira

A caldeira de recuperação Kraft é formada por uma fornalha, superfícies de convecção (superaquecedor, economizador e balões), e equipamentos auxiliares, como precipitador eletrostático e tanque de mistura. As principais atribuições da Caldeira de Recuperação Química (Vakkilainen, 2005) são: combustão da

fração orgânica do licor negro para reduzir poluentes, geração de vapor (possibilitando tanto o uso de vapor vivo de processo quanto a cogeração de energia elétrica em turbinas), produção de sulfeto de sódio a partir da redução de compostos inorgânicos de enxofre, gerando fundidos (*smelt*), e obtenção de licor verde, a partir do processamento da fração inorgânica (*smelt*) para recuperação de soda como licor branco fraco. Uma caldeira de recuperação de licor preto possui três regiões importantes: leito de carbonizado com fundidos de inorgânicos onde se tem a zona de redução, fornalha ou zona de combustão do licor, e parte superior da caldeira, região dos acessórios (superaquecedores, balões e economizadores) ou região de transferência de calor convectiva. Enquanto uma caldeira para gerar vapor e realizar co-geração de eletricidade, as duas últimas são mais importantes. A Figura 1 mostra um esquema representativo de uma caldeira de recuperação moderna ilustrando as principais regiões, o nariz da caldeira e a localização das entradas de ar e dos injetores de licor. A estrutura denominada nariz da caldeira, delimita a fronteira entre a fornalha e a região dos acessórios (Ribeiro et al., 2007, Ferreira et al, 2009). Nesta Figura 1 ilustra-se tipicamente a localização dos níveis de alimentação de ar para uma caldeira moderna.

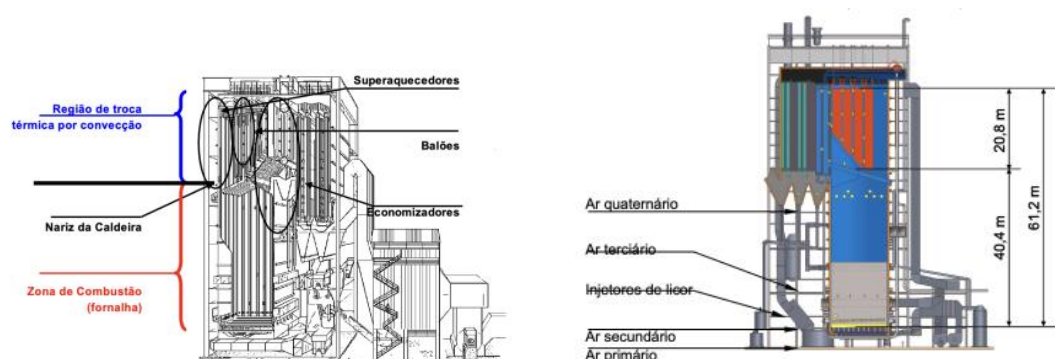


Figura 1: Representação esquemática de uma caldeira de recuperação química. Fonte: (Ribeiro *et al.* 2007, Ferreira et al. 2009).

2.2. Coleta de dados

Os dados utilizados são provenientes de um levantamento feito em 2020 na caldeira de recuperação Kraft. Foram feitas medições em intervalos de um minuto ao longo de dois dias: no primeiro, o cenário da caldeira era estável, e no segundo, verificou-se a formação de incrustações, totalizando 5760 instantes de tempo de operação (2880 por dia). Os dados apresentavam 88 variáveis do processo da caldeira, e foram marcadas 18 como as mais relevantes quanto à ocorrência ou não de incrustações. A Tabela 1 ilustra estas variáveis escolhidas a partir da experiência da operação. A incrustação é algo que chega a exigir parada de manutenção em casos críticos, porque a caldeira é um meio intensivo em particulados que podem até sinterizar nos bancos de tubos. A partir desses dados, foi feito um conjunto de treinamento, composto igualmente por casos de falha e funcionamento normal. Depois, foi separado um conjunto de testes, com casos escolhidos aleatoriamente para avaliar a performance do algoritmo em sua tarefa de classificação.

Tabela 1: Variáveis que definem a incrustação na caldeira

TAG	719FI870	719FI874	719FI878	719TI141	719TI138	719TI884
	Vazão ar primário	Vazão ar secundário	Vazão ar terciário	Temperatura água após econ/entrada balão	Temperatura vapor saída 2 estágio superaquecedor/ entrada dessuper	Temperatura gases entrada dos evaporadores - lado norte
	t/h	t/h	t/h	C	C	C
8/12/19 0:00	113,0645523	155,6368408	101,0911407	228,8026733	401,79776	380,0519714
8/12/19 0:01	112,9985352	155,6077728	100,7472076	228,8026733	401,79776	379,4382019
8/12/19 0:02	113,5181427	153,8927155	101,6950302	228,4162598	402,5596924	379,4382019

TAG	719TI885	719PI884	719PI885	719TI882A	719TI882B	719PI883	
	Temperatura gases entrada dos evaporadores - lado sul	Pressão gases saída evaporadores	Pressão gases saída evaporadores	Temperatura gases saída dos superaquecedores - lado esquerdo	Temperatura gases saída dos superaquecedores - lado direito	Pressão gases saída superaquecedores	
	C	mmH ₂ O	mmH ₂ O	C	C	mmH ₂ O	
8/12/19 0:00	386,072113	-11,21371365	-17,14185143	468,2584534	400,3595581	-58,79915619	
8/12/19 0:01	387,0224915	-11,36937714	-16,9276638	468,2584534	399,382019	-58,79915619	
8/12/19 0:02	387,0224915	-11,03347111	-17,7890892	468,2584534	399,382019	-58,79915619	
TAG	719PI882	719MVTCo04_I	719PCV881	719PCV882	719PI881	719FI879	
	pressão gases na região dos superaquecedores	Corrente motor do ventilador de tiragem PE/F	Abertura damper IDF PE/F	Abertura damper IDF PG	pressão fornalha	gas tq dissolvidor p/ ar secundário	Incrustação
	mmH ₂ O	A	%	%	mmH ₂ O	t/h	
8/12/19 0:00	7,275283337	160,7173462	25	63,49671173	-0,1130559295	19,95389175	1
8/12/19 0:01	8,79096508	160,7930756	25	63,39321136	-0,1762580872	21,4566803	1
8/12/19 0:02	9,341060638	158,4398499	25	62,44224167	1,385304809	23,68124008	1

3. Métodos

3.1. Naïve-Bayes

O método Naïve-Bayes é um algoritmo conhecido por ser fácil de construir, não necessitar de esquemas complicados de estimativa de parâmetros iterativos, ser aplicável para bases de dados de grande extensão, ser fácil de se interpretar e, ainda mais importante, apresentar bom desempenho. Ele pode não ser o melhor classificador para todas as aplicações, mas pode ser normalmente considerado um modelo confiável, robusto e com boa precisão. Omite-se a descrição por fórmulas aqui, por concisão das páginas, e recomenda-se ver em Wu e Kumar (2009). A ideia base do algoritmo Naïve Bayes é considerar que uma estimativa de probabilidade bayesiana $P(i|x)$, por si própria, seria um valor adequado para ser utilizado como regra de classificação. O núcleo do método Naïve Bayes está no método de estimar o $P(i|x)$. O método de Naïve Bayes assume que os componentes de x são independentes dentro de cada classe, sendo daí a origem do nome alternativo de "independence Bayes". Uma questão que chama muita a atenção do algoritmo Naïve Bayes é o fato de se assumir independência dos atributos dentro de uma classe e esta condição não ocorrer na maioria dos casos reais. A priori, seria esperado que, devido à suposição desta hipótese improvável, o método tivesse uma performance fraca. Entretanto, o que normalmente ocorre é que o modelo consegue realizar classificações relativamente precisas na maioria dos casos reais em que é aplicado. A razão pela qual a suposição de independência não é tão prejudicial quanto parece é que fatores relacionados à natureza do modelo e ao estado dos dados utilizados tornam esta suposição pouco relevante nos resultados do algoritmo.

3.2. Support Vector Machines

As *Support Vector Machines*, ou SVM, são algoritmos que utilizam vetores de suporte para tarefas de classificação e regressão, e estão entre os mais robustos e precisos métodos aplicados para mineração de dados. Compostas por classificadores de vetores suporte (*Support Vector Classifier – SVC*) ou regressores de vetores suporte (*Support Vector Regressor – SVR*), as SVM foram originalmente desenvolvidas por Vapnik em meados de 1990 com base teórica fundada na teoria de aprendizado estatístico, exigindo apenas um número reduzido de amostras para treinamento e apresentando grande eficiência em amostras com número elevado de dimensões. Aqui também será seguido o texto de Wu e Kumar (2009), omitindo-se muitas passagens.

3.2.1. Support Vector Classifier

Para uma base de dados com duas classes linearmente separáveis, o objetivo do *Support Vector Classifier* é achar um hiperplano capaz de separar as duas classes das amostras com uma margem máxima que possa

oferecer a melhor capacidade de generalização. Capacidade de generalização se refere à característica de um classificador não apenas ter um bom desempenho de classificação dos dados de treinamento, mas também garantir uma elevada precisão preditiva para dados futuros. Intuitivamente, a margem pode ser definida como a quantidade de espaço, ou separação, entre as duas classes definida por um hiperplano. Geometricamente, a margem corresponde a menor distância entre os pontos mais próximos a qualquer ponto do hiperplano.

3.2.2. Support Vector Clustering

Support Vector Clustering, também baseado nas *Support Vector Machines*, busca formar um limite de decisão (com a inclusão de uma margem para outliers) para a clusterização de dados multidimensionais. A diferença para o SVM é que em vez de utilizar um hiperplano, o SVC mapeia os pontos para um *feature space* de dimensão alta, onde procura a menor esfera que encapsule os dados. Para isso, é utilizado um kernel gaussiano, com parâmetro de largura q (para o SVC da caldeira, foi utilizado $q = 0,25$). Para diferenciar pontos de acordo com seus clusters, é feita uma matriz de adjacência, em que todos os pontos dentro de um raio menor que o da esfera recebem o valor de 1, e, fora desse raio, 0.

A ideia por trás do uso de um algoritmo de clustering neste projeto é aplicar métodos para dados não supervisionados, e extrapolar diferentes condições de operação do sistema para determinar a proximidade de falhas operacionais. Como os dados recebidos possuem classificação binária, decidiu-se testar se haveria a formação de dois clusters a partir deles. Isso ocorreu para uma parte dos dados, mas em outras porções houve formação de mais clusters, indicando que há diferenças mais sutis na operação, ou que existe a necessidade de ajustar os parâmetros do algoritmo.

4. Resultados

Diversas medidas de eficiência podem ser aplicadas para avaliar o desempenho de um modelo. Algumas delas incluem precisão: $\frac{VP}{(VP + FP)}$, revocação: $\frac{FP}{(VP + FN)}$ e F1-score: $\frac{2 \times \text{precisão} \times \text{revocação}}{\text{precisão} + \text{revocação}}$, sendo que VP = verdadeiro positivo, FP = falso positivo e FN = falso negativo. O F1-score é a média harmônica das duas medidas, e serve como uma medida unificada para avaliar os resultados. Como o algoritmo trata do diagnóstico de falhas, deve-se dar mais importância à revocação, já que seria mais prejudicial classificar uma operação anormal da planta como normal do que o contrário. Tais medidas foram incluídas dentro do código do SVC, e cada uma teve desempenho superior a 90%.

A fim de testar a eficiência do Support Vector Clustering em comparação a outros algoritmos, foram testados dois algoritmos diferentes com o mesmo conjunto de treinamento, sendo estes o *Naive-Bayes Gaussiano* e o *Support Vector Classifier*, ambos retirados da biblioteca SciKit-Learn. Como foi dito anteriormente, o *Support Vector Clustering* não manteve a formação de apenas dois clusters para todos os dados, então a presente análise foi feita considerando os primeiros 100 casos de falha e os primeiros 100 casos de operação normal.

O método *Naive-Bayes* apresentou uma alta taxa de revocação (em torno de 90%) e uma baixa precisão (em torno de 50%), ou seja, foi eficiente em diagnosticar falhas, mas acusou anomalias em muitos casos onde não existiam. O modelo SVM teve resultados similares. Mostrou-se perfeito no diagnóstico de falhas (revocação de 100%), mas acusou casos de anomalias que não existiram, obtendo precisão em torno de 70%.

Segue abaixo um exemplo de matriz de confusão para o *Naive-Bayes* e para o *Support Vector Classifier*.

Tabela 2: Matriz de Confusão

	Naïve Bayes		SVC	
	Predição SEM incrustação	Predição COM incrustação	Predição SEM incrustação	Predição COM incrustação
Real SEM incrustação	2%	47%	26%	22%
Real COM incrustação	10%	41%	0%	52%

Nenhum dos dois algoritmos teve o mesmo problema que o *Support Vector Clustering* ao adicionar mais dados ao conjunto de treinamento, e suas precisões aumentaram significativamente com o aumento de dados de treinamento.

5. Conclusão

O algoritmo escolhido se mostrou eficiente na tarefa de classificação apresentada, porém há uma possibilidade de que tenha ocorrido sobreajuste dos dados, já que não houve um volume grande de dados analisados. Além disso, o funcionamento do *Support Vector Classifier*, e do *Naïve-Bayes* para um conjunto maior de dados indica que o *Support Vector Clustering* precisa ter seus parâmetros ajustados, ou que há diferenças mais sutis nas operações da caldeira do que a classificação binária de falhas exige.

Em relação a sua aplicabilidade, existe outro ponto importante: o projeto foi feito com um conjunto de dados em batch, ou seja, os dados foram tratados offline. Sistemas de aprendizado em batch têm certas limitações, pois eles não aprendem de forma incremental, ou seja, devem ser treinados usando todos os dados disponíveis, depois destes terem sido coletados. Para acessar dados novos, então, o sistema deve ser descontinuado e atualizado para que a análise possa acontecer. Já que o modelo em questão deve diagnosticar falhas no processo em tempo real, isso pode-se mostrar trabalhoso.

A vantagem do uso de *Support Vector Clustering* é que, por ser um método de aprendizado não supervisionado (ou seja, não depende de classe previamente definidas para diagnóstico de falhas), é mais adequado para acompanhar PHD (*Process Historical Data*).

O presente trabalho não apresentou nenhum gráfico temporal porque, com 18 variáveis, um gráfico de uma variável por vez não reflete a situação da operação. Fica como a sequência, o desafio de apresentar as condições de falha em hiperespaço.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelos recursos de Processo 127195/2023-8.

Referências

- de Almeida, G. M., Park, S. W., & Lee, C. J. (2022). A Stochastic Optimization based on Sample Average Approximation for a Boiler Process. The 13th Dycops Dynamics and control of process systems. Busan, Jun, 14-17, 2022. Busan. Korea *IFAC-PapersOnLine*, 55(7), 550-555.
- de Almeida, G. M., Park, S. W., Kim, S. C., & Lee, C. J. (2020). A sampling-based stochastic optimization for a boiler process in a pulp industry. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 588-596.
- Ben-Hur, A., Horn, D., Siegelmann, H. T., & Vapnik, V. (2001). *Support vector clustering*. *Journal of machine learning research*, 2(Dec), 125-137.
- Ferreira, D. J. D. O., Cardoso, M., & Park, S. W. (2010). Gas flow analysis in a Kraft recovery boiler. *Fuel Processing Technology*, 91(7), 789-798.
- P. Glauner, M. Du, V. Paraschiv, A. Boytsov, I. Lopez Andrade, J. Meira, P. Valtchev, and R. State. The top 10 topics in machine learning revisited: A quantitative meta-study. In *Proceedings of the 25th European*

Symposium on Artificial Neural Networks, Computational Intelligence and Machine Learning (ESANN 2017), pages 299–304, 2017.

Ribeiro, R. N., Muniz, E. S., Lamarque, L. H. F., Mehta, R. K., & Park, S. W. (2007). Automação e sistemas de segurança em caldeiras de recuperação química. *Intech Brasil BLRBAC, no95*, 7-22.

Vakkilainen, E. *Kraft Recovery Boilers—Principles and Practice*. LUTpub Lappeenranta University of Technology, Finland. 2005

Wu, X., & Kumar, V. (eds.). (2009). *The top ten algorithms in data mining*. CRC press.

Yin, Z., & Hou, J. (2016). Recent advances on SVM based fault diagnosis and process monitoring in complicated industrial processes. *Neurocomputing*, 174, 643-650.

Análise Econômica de Biorrefinarias: ontologia para estimativa de custos e análise de riscos

Autores: Marília Gabriela Lopes Cavenaghi^{*}; Moises Teles dos Santos

^{*} Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Autor Correspondente: *marilia.cavenaghi@usp.br

Resumo

Algumas decisões tomadas nos estágios iniciais de desenvolvimento de processos exercem grande influência na performance financeira de uma nova planta industrial. A disponibilidade de estimativas de custos confiáveis, obtidas rapidamente a partir de informações limitadas sobre o processo, desempenha um papel fundamental na seleção do *design* com melhor desempenho econômico (Prifti et al., 2022). Tais decisões têm um impacto ainda mais significativo em biorrefinarias, uma vez que a necessidade de maiores equipamentos e mais etapas de *downstream*, aumentam os custos de capital de novas instalações. Os altos custos, aliados ao baixo ou médio nível de maturidade tecnológica, intensificam riscos e incertezas associados à construção e operação de novas biorrefinarias, limitando sua difusão. Portanto, modelos matemáticos e ferramentas computacionais para estimativa de custos e análise de riscos são especialmente importantes para a tomada de decisão em estudos de viabilidade tecno-econômicas de novas biorrefinarias. Este trabalho apresenta a concepção de uma ontologia computacional para avaliação econômica e análise de riscos em biorrefinarias. A ontologia, expressa por meio de um diagrama de classes UML (*Unified Modeling Language*), é empregada para representar um modelo visual da estrutura de desenvolvimento de uma ferramenta computacional destinada à estimativa de custos de Classe 4, com -15% a +50% de precisão (Tsagkari et al., 2012). Além disso, é apresentado um estudo de caso no qual o modelo geral é instanciado a um caso particular de biorrefinaria de resíduos agroindustriais.

Palavras-chave

Biorrefinarias, ontologia, análise econômica.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001

Referências

- K. Prifti, A. Galeazzi, M. Barbieri, F. Manenti: A CAPEX OPEX simultaneous robust optimizer: Process simulation-based generalized framework for reliable economic estimations, *Computer Aided Chemical Engineering* (51), 1321-1326, 2022.
- M. Tsagkari, J.-L. Couturier, A. Kokossis, J.-L. Dubois: Early-stage capital cost estimation of biorefinery processes: A comparative study of heuristic techniques, *ChemSusChem* (9), 2284-2297, 2016.

Multi-physics modeling of the thermal processing of a liquid food in a coiled tube under laminar flow

Authors: Jorge Andrey Wilhelms Gut^{1,2*}; Josip Simunovic³

¹ *Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*

² *FoRC - Food Research Center, Universidade de São Paulo*

³ *College of Agriculture and Life Sciences, NC State University*

Corresponding Author: *jorgewgut@usp.br

Abstract

Laminar flow thermal processing of a liquid food in a holding tube and in a cooling tube was numerically simulated for given conditions (0.5 L/min, 80 °C). Geometry is a coiled tube (length 1 m, diameter 9.30 mm, two coils with radius 10.7 cm. Simulation was done with finite element method in COMSOL Multiphysics. First straight tube was simulated as 2D axisymmetric, then as 3D geometry for comparison. Mesh independence studies were done for all cases. Structured meshes with hexahedral elements and boundary layers gave best results, while unstructured meshes with free tetrahedral elements failed to represent heat transfer and target inactivation. Coiled tube simulations showed the presence of the Dean vortices which improve mixing and heat transfer. The sterilization value in the holding tube increased from 5.3 to 6.7, while the heat transfer rate in the cooler almost doubled.

Keywords

COMSOL; food processing; inactivation; heat transfer.

1. Introduction

In the thermal processing of liquid foods, such as fruit and vegetable juices and purees, high temperature is used to inactivate microorganisms and enzymes that compromises food safety and shelf life. Thermal processing at high temperatures and short times favors quality retention; however, when in laminar flow, a long flow time is required to reach the processing temperature and also to cool down the product stream, which can be detrimental to quality (Awuah et al., 2007). The use of coiled tubes in laminar flow can improve mixing because of the curvature induced secondary flow structures called Dean vortices (Fortes et al., 2024). The objective of this study was to use the finite element method in a multi-physics modeling and simulation software to numerically analyze this phenomenon in thermal processing of a liquid food. Since mesh was adjusted as simulations progressed, results are presented with modeling in the same section.

2. Mathematical modeling and results

The model comprised a homogeneous fluid in developed laminar flow inside a tube with heat transfer through the walls and a chemical species subject to diffusion and reaction to represent the inactivation of a target microorganism or enzyme (active → inactive). Geometry was based on Fortes et al. (2024) with internal diameter 9.30 mm, coil radius 10.7 cm with two 360° turns (straight inlet and outlet segments), coil pitch 12.7 mm and length 1.0 m (internal volume 67.9 mL), which is the holding tube of a FT-43A lab-scale pasteurizer (Armfield, UK). Fluid properties were based on a glycerin-water 80% mixture (w/w) at 50 °C. Flow rate was 0.5 L/min (Reynolds = 98). Inactivation followed 1st order rate with $k_{70^\circ} = 0.13 \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 300 \text{ kJ/mol}$. Diffusion was set to $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The variables of interest were the mixing cup temperature T_{outlet} and mixing cup "concentration" of active target at the tube outlet. The sterilization value was calculated as $SV = \log(N_{\text{outlet}}/N_{\text{inlet}})$.

Model simulation was done using the finite element method in the software COMSOL Multiphysics 5.2a in a HP Z800 Workstation with 192 GB RAM. Two cases were considered: 1) isothermal holding tube at 80 °C and 2) cooling tube with inlet at 80 °C (after holding) and walls at 20 °C. Modeling was developed gradually increasing complexity to analyze grid dependency and simulation time.

2.1. Case 1: Straight tube, 2D axisymmetric geometry

For a given laminar velocity profile, model was solved only for heat (physics *ht* – heat transfer) and for mass transfer (physics *tds* – transport of diluted species). Structured quadrangular mesh with a finer mesh near the wall (reversed geometric sequence) was used. The theoretical $SV = 5.346$ for

isothermal tube at 80 °C (based on theoretical RTD – residence time distribution) was achieved with 250×10^3 elements in 24 s. More intense inactivation could be observed near the wall because of the high residence time.

For the cooling tube, a mesh dependency study showed that 250×10^3 elements were also sufficient to obtain $SV = 1.118$ and $T_{out} = 65.49$ °C with 85 s simulation time. The combined effect of cooling near the wall and higher velocity near the center produced a peak of inactivation in the SV radial profile. Since cooling in laminar flow is challenging, inactivation continued to happen in this 1-meter cooler. A faster cooling is expected for the curved tube, but this geometry cannot be simulated in 2D.

2.2. Case 2: Straight tube, 3D geometry

Before simulating the coiled tube, the straight tube was modeled in 3D for consistency verification with the 2D model. For a given laminar velocity profile, model was solved only for heat and for mass transfer. Two meshes were tested: 1) structured with hexahedral elements (extruded from inlet) and 2) unstructured with free tetrahedral elements. Five boundary layers were added. Element size was set to predefined parameters calibrated by the software for fluid dynamics (Fine, Finer, Extra fine, Extremely fine). Examples in Fig. 1.

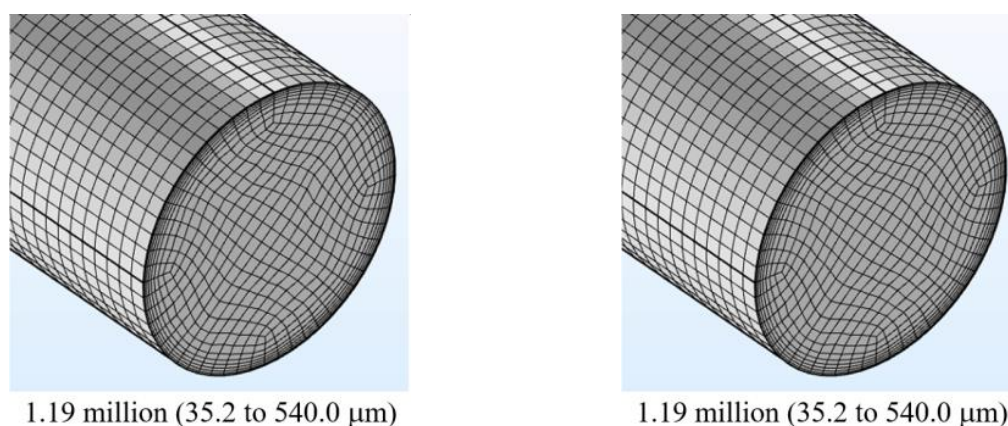


Figure 1: Meshes for 'Extra fine' predefinition, structured and unstructured.

For the isothermal tube, the correct SV was obtained only with the structured mesh with Extremely fine setting (5.0 million elements) after 13 h of simulation, against 24 s with the 2D model. With the unstructured mesh, solution did converge, but failed to provide the correct value of SV. With the Finer setting (2.1 million elements), further changing from non-conservative to conservative form and changing discretization from linear to quadratic, improved SV from 6.522 to 5.656, but the simulation time increased from 19 min to 3.7 h. Extremely fine mesh with 45.1 million elements did not converge after 26 h.

Examination of the SV radial profiles showed that the 3D models did not present good predictions near the wall as in the 2D model. Moreover, the tetrahedral mesh further provided an unrealistic flat SV profile near the tube center (Fig. 2, top). These results give strength to the claim that finite elements with hexahedral elements better represent fluid dynamics than finite elements with tetrahedral mesh. However, it must be noted that a very high precision is needed to calculate the number of decimal reductions in the concentration because of the logarithmic function, which would not be needed when simulating a chemical reaction in a tubular reactor. Since sterilization value is related to the microbiological risk of surviving pathogen, logarithmic precision is needed.

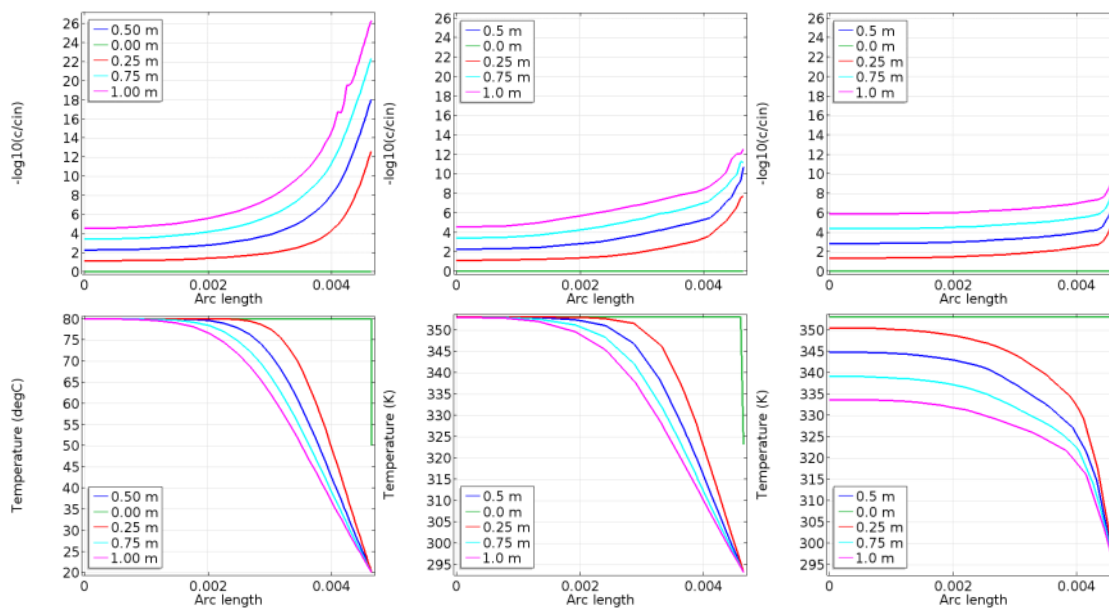


Figure 2: Radial profiles of SV in the isothermal holding tube (top) and T_{out} at the cooling tube (bottom) for the 2D, 3D with structured mesh and 3D with free tetrahedral mesh models (Extra fine mesh).

For the simulation of the cooling tube, first only heat exchange was simulated. Hexahedral mesh with Extremely fine setting provided an adequate prediction of the outlet temperature ($T_{out} = 65.41^{\circ}\text{C}$) in 32 min. However, from Extra fine to Extremely fine, there was a 0.28°C difference. The prediction from the free tetrahedral mesh with Extremely fine setting was $T_{out} = 61.27^{\circ}\text{C}$ after 14.6 h. The radial profiles of temperature in Fig. 2 (bottom) show an inadequate prediction from the unstructured mesh. The poor results obtained from the tetrahedral mesh are in accordance with findings from Mansour et al. (2020). To evaluate mixing in laminar flow, the authors simulated flow in a helical coil using different mesh topologies, including hexahedral (quadrangular extruded), free tetrahedral (automated mesh) and extruded tetrahedral (Fig. B.9). They verified that the free tetrahedral mesh strongly overestimated flow mixing due to numerical diffusion in axial and radial directions, which could not be eliminated with extreme mesh refinement. The numerical diffusion was lower with the extruded tetrahedral mesh because the cells were better aligned with flow direction and was the lowest with the hexahedral mesh (extruded quadrangular), which is the one selected herein.

Based on the results, the cooling tube with inactivation was solved using the Extra Fine and the Extremely fine structured meshes (PARDISO non-linear solver with segregated steps). To obtain a solution with Extremely fine mesh, the relative tolerance had to be changed from 0.001 to 0.01, otherwise there was no convergence for the concentration. The large increase in simulation time from Extra fine to Extremely fine was due to the asymptotic behavior of the concentration error. Different non-linear and iterative linear solvers were tested with the same behavior. Nevertheless, the Extremely fine mesh was sufficient to provide good predictions: $SV = 1.141$ and $T_{out} = 65.41^{\circ}\text{C}$ in 17.8 h (against $SV = 1.118$ and $T_{out} = 65.49^{\circ}\text{C}$ from the 2D model in 85 s) and coherent radial profiles.

2.3. Case 3: Coiled tube, 3D geometry

The coiled tube was simulated only with the hexahedral structured mesh (Fig. 3). The physics for laminar flow was included in the model since the velocity profile is not trivial in curves. To verify precision of results for velocity field, the numerical integrals of the velocity over the inlet and outlet surfaces were calculated and they should be the same and equal to the volumetric flow rate (verification of mass balance).

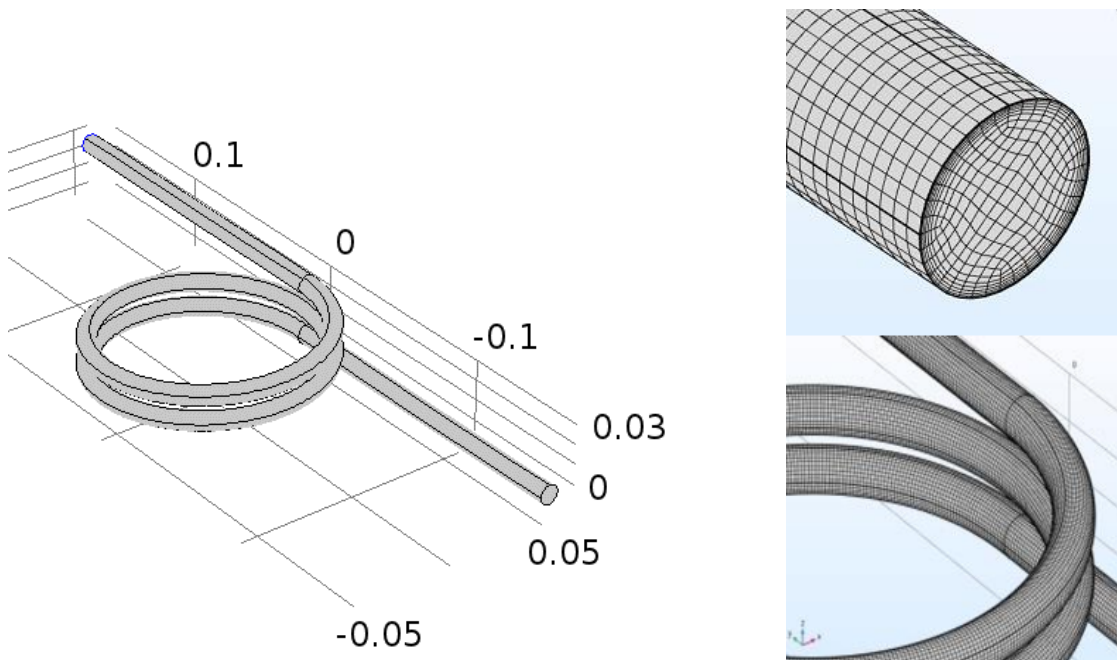


Figure 3: Geometry of the helical tube and details of the meshing for Extremely Fine setting (hexahedral structured mesh).

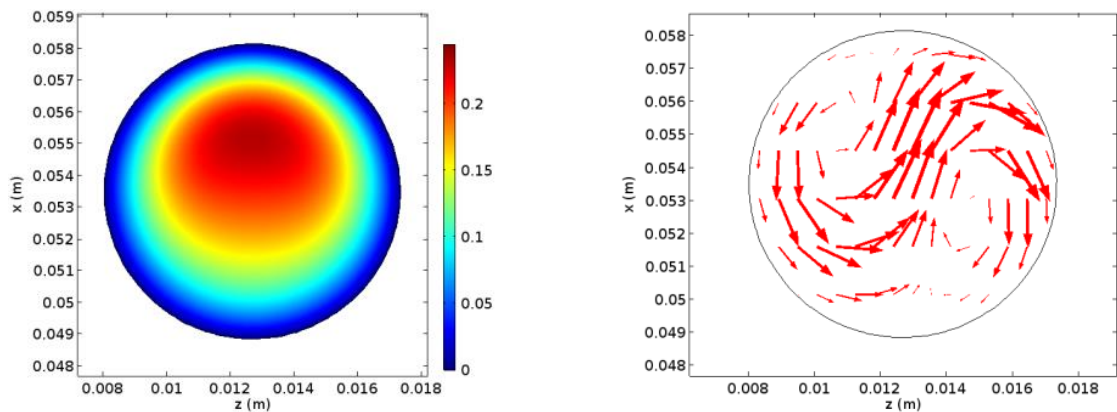


Figure 4: Velocity distribution at the inlet of the second curve for isothermal flow (5 million elements): axial v_y (left) and plane v_x and v_y (right).

The same predefined element sizes in Case 2 were used; however, the maximum and minimum element sizes generated by the software for these settings were 2.79 times smaller than the ones generated for the straight tube (Case 2). Consequently, refined versions of Extra fine and Extremely fine were also simulated, using the same minimum and maximum elements sizes in Case 2. A mesh dependency study for laminar flow physics only (Case 3a – holding tube) showed that the Extremely fine setting (393×10^3 elements) provided good results for mass balance with 1.0 h simulation time. The solution of the refined Extremely fine mesh (5.0×10^6 elements) further improved the solution, but with a high computation cost (2.3 days). For this mesh, Fig. 4 shows the velocity distribution at the inlet of the second curve. It can be seen that the maximum axial velocity (v_y) is dislocated outwards because of the centrifugal force, which causes the formation of the Dean vortices (v_x and v_z). Results in Fig. 4 are consistent with Vashisth et al. (2008).

In Case 3b, the t_d s physics was included for lethality calculation. Solution from Case 3a was used as initial guess and the PARDISO solver with segregated steps was employed. Since SV for the straight tube was 5.346, a higher value was expected for the curved tube because of secondary flow that reduces the spread in the RTD. Simulation with the refined Extra fine mesh (1.1 million elements) resulted in $SV = 6.712$. An important gain in lethality by simply curving the holding tube. As a reference for the improvement, for the limiting case of piston flow at the mean residence time of 8.15 s (turbulent flow

without axial diffusion), the sterilization value would reach 9.052.

The more refined mesh with 5.0 million elements could not be simulated because of memory limitations. Mesh dependency study suggests that solution could be further improved with more than 1.1 million elements. The same memory limitation happened with Case 3c – cooling tube with two physics: laminar flow and heat transfer. An intermediate mesh with 2.1 million elements also could not be solved.

The velocity solution from Case 3a was also used as initial guess for Case 3c. Because of the secondary flow, an outlet temperature lower than 65.5 °C (straight tube) was expected. Results with the 1.1 million elements mesh (8.8 h simulation) show that a heat exchange rate doubled by simply curving the cooling tube (temperature drop from 14.5 °C to 26.5 °C). It is also interesting to note that the prediction of the outlet temperature could be improved by multiplying the value in Kelvin by a correction factor: the ratio between specified inlet temperature and calculated mixing cup temperature at the inlet (Kelvin); as if compensating for a systematic numerical error at the cross section surfaces.

Finally, Case 3d includes the physics of transport of diluted species. Solution from Case 3c was used as initial guess. Figure 5 shows the distributions of temperature and sterilization value at the center cut plane (Fig. 3) and the mixing effect from the Dean vortices can be clearly noticed. In the SV plot, the circle to the left represents the end of the inlet straight tube; a ring of maximum SV can be noted (light green), as was observed in the simulation of the straight tube in Case 1. Solution was obtained in 8.0 h with the refined Extra fine mesh with 1.1 million elements.

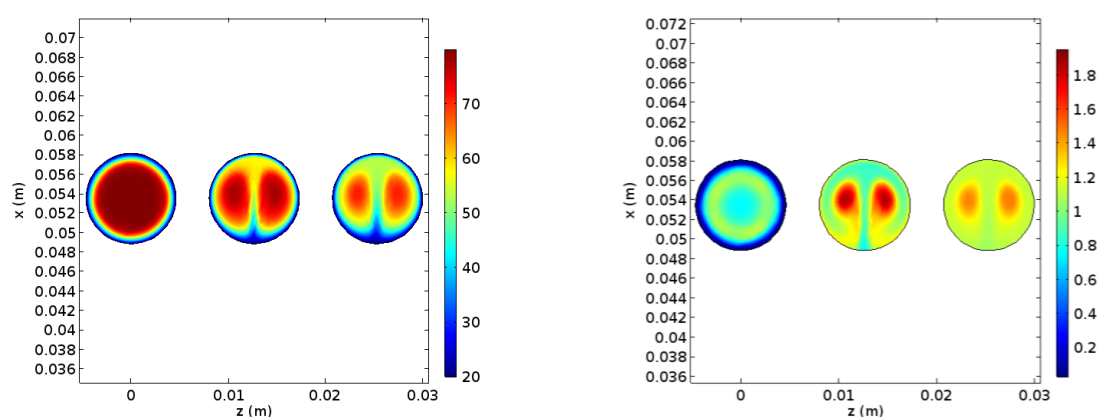


Figure 5: Distributions of T (°C) (left) and SV (right) at the $y = 0$ cut plane for Case 3d (cooling section) with 1.1 million elements.

For the straight tube, the outlet variables for the cooling section were $SV = 1.118$ and $T = 65.49$ °C. Since secondary flow improves mixing, a lower temperature is expected for the curved tube, as verified in the solution of Case 3c. However, two opposing effects act on the thermal inactivation; the faster cooling reduces the reaction rate, while the reduction on the spread of the RTD improves reaction yield. In fact, there was a small change in the outlet sterilization value for the coiled tube, because of these opposing effects: $SV = 1.209$. Anyway, this difference might change in the following length of the cooling tube, since the simulation only covers the first 1 meter.

3. Conclusions

Simulations of the thermal processing of a liquid food in a straight tube and in a coiled tube using multi-physics software revealed the effect of the secondary flow on heat transfer and inactivation of a target (microorganism or enzyme). Since the Dean vortices improve mixing and reduce the spread of the residence time, there was an increase in inactivation in the holding tube and in heat transfer in the cooling tube. In practice, long tubes are required for holding and cooling steps in thermal processing; this model considering a length of 1 m required refined meshes and long simulations times. Experimental results for the 2.85 tube with nine turns are reported by Fortes et al. (2024), in which a simplified 2D model is proposed. Nevertheless, the results herein could clearly show the improvements of using coiled tubes instead of straight tubes. Numerical solution using finite volume method instead of finite element method would be interesting for comparison regarding computational time and mesh dependence.

Acknowledgements

Prof. K.P. Sandeep (NCSU) for the support. FAPESP (2013/07914-8, 2019/21965-0, 2023/13161-4); CNPq (316388/2021-1), and CAPES (001) for financial support.

References

- G.B. Awuah, H.S. Ramaswamy, & A. Economides: Thermal processing and quality: Principles and overview. *Chem. Eng. Proc.*, 46(6), 584-602, 2007.
- N.H.M. Fortes, A. Plana-Fattori, & J.A.W. Gut: Representation of 3D phenomena of laminar flow and heat transfer in a helically coiled tube using a 2D geometry. *Int. J. Thermal Sci.* (200), 108943, 2024.
- M. Mansour, P. Khot, P. Kováts, D. Thévenin, K. Zähringer, & G. Janiga: Impact of computational domain discretization and gradient limiters on CFD results concerning liquid mixing in a helical pipe. *Chem. Eng. J.* (383), 123121, 2020.
- S. Vashisth, V. Kumar, & K.D.P. Nigam: A review on the potential applications of curved geometries in process industry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(10), 3291–3337, 2008.

Introduction to cold atmospheric air plasma modeling for food and agriculture

Authors: Jorge Andrey Wilhelms Gut^{1,2*}; Deepti Salvi³

¹ *Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*

² *FoRC - Food Research Center, Universidade de São Paulo*

³ *College of Agriculture and Life Sciences, NC State University*

Corresponding Author: *jorgewgut@usp.br

Abstract

The chemistry of cold atmospheric pressure air plasma (CAPAP) makes it suitable for applications in food and agriculture; however, a high degree of empiricism is observed, mainly because of the large complexity behind plasma modeling. The chemistry of CAPAP involves hundreds of electron impact and chemical reactions that happen in different time scales and depend on the electron energy distribution function. Global models can evaluate complex chemistry, while multi-fluid models can further evaluate the drift and diffusion transport of neutral and ionized species as well as electric field distribution. Since these models are addressed in the field of plasma physics, an introduction is presented herein for the chemical or food engineering professional.

Keywords

COMSOL, cold plasma, electron density.

1. Introduction

Cold plasma is a partially ionized gas that can be obtained in high electric fields. It is not in thermodynamic equilibrium since the gas is at room temperature and the electrons are at high (10^4 K). Cold plasma generated from air at atmospheric pressure has interesting applications in food and agriculture industries because of its properties, lower cost and high throughput when compared to low-pressure plasmas obtained from industrial gases. It contains reactive oxygen and nitrogen species (RONS) and free electrons and can be generated directly on the surface, vented over the surface, or even blown in water to create plasma-activated water (PAW). The physics and chemistry of cold atmospheric pressure air plasma (CAPAP) make it suitable for surface disinfection of equipment, foods, and packaging materials, fixation of nitrogen for fertilization, chemical structure modification, degradation of toxins and pesticides, inactivation of enzymes and treatment of seeds (Misra et al., 2016; Laroque et al., 2022).

Cold plasma can be generated if enough energy is applied between two electrodes with an insulating layer, leading to the gas breakdown and the following "electron avalanche". As the electrons are accelerated, they collide with particles producing ions or excited species, as well as more electrons, constituting the dynamic plasma chemistry. Voltage to excite plasma is pulsed or alternated with frequencies in the kilohertz or megahertz range. One of the limitations of working with air is the difficulty to precisely control or predict the plasma chemistry because it strongly depends on the varying levels of humidity and on the presence of impurities in the air. Moreover, the plasma chemistry also largely depends on the type of discharge, such as glow, streamer, or corona, and polarity (Ghosh, 2014; Misra et al., 2016; Laroque et al., 2022).

The large complexity of the CAPAP physics and chemistry makes modeling and simulation incredibly challenging, even in the field of plasma physics. The purpose of this work is to introduce the reader from the fields of chemical or food engineering to the modeling and simulation approaches used for cold plasma description, considering CAPAP applications, and available simulation codes and software.

2. Modeling the chemistry and physics of cold plasma

Modeling of plasma is challenging because it involves a large number of physical and chemical processes that happen over a wide range of time scales. Electron impact reactions such as ionization, excitation and dissociation happen in the nanoseconds time scale along with pulse excitation, while chemical reactions happen in the milliseconds scale, and gas diffusion in the seconds scale. Plasma generation comprises physical kinetics, chemical reactions, fluid flow, electromagnetics, heat transfer, and mass transfer. Modeling has to capture the essential elements of the phenomena in a computationally efficient

way. After the gas breakdown, chemistry can be modeled considering the impact processes, the electron energy distribution and the chemical reactions amongst a large number of ionized, excited, and neutral species. The transport of the species can be modeled considering diffusion and drift within the electric field, which can cause the “ionic wind”. Air plasma has a more intricate chemistry because it starts mainly with oxygen, nitrogen, and water. Surface reactions at the electrodes can take place, such as secondary electron emission or de-excitation (Sakiyama et al., 2012; Turner, 2016; Whitehead, 2016).

After breakdown, the plasma region can reach a time-periodic state (pseudo-stationary), when an oscillating field (100 kHz to 100 MHz) is used. Because of the high non-linearity of the phenomena, plasma simulation has to start at gas breakdown under given initial conditions, following the temporal evolution until a steady state is observed, rather than solving for steady state conditions. Usually steady-state solution is not unique, and results depend on the initial conditions. Regarding space, zero-, one-, two- and three-dimensional models have been proposed to represent the distribution of species densities, electric field, electron temperature and velocity within plasmas (Turner, 2016).

Due to the numerous practical applications of plasma (thermal and non-thermal), various modeling approaches can be found in literature with different levels of complexity. Alves et al. (2018) present four main descriptions of plasma:

- Multi-fluid or drift-diffusion models - based on the solution to the hydrodynamic equations for drift and diffusion transport;
- Global models - based on the spatially-average solution to particle and energy balances, including a very complete species and reaction chemistry;
- Kinetic models - based on either a statistical particle-in-cell/Monte-Carlo approach or the solution of the Boltzmann equation to describe electron kinetics;
- Mesoscopic models - for the interaction of plasma with surfaces, adopting either a deterministic approach or a stochastic Monte-Carlo approach.

For weakly ionized gases with low electron density (under $1.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$) and sufficiently high electron temperature ($\varepsilon \approx 1 \text{ eV}$), the dominant interactions are electron-neutral and ion-neutral collisions described using scattering cross sections. The plasma dynamics is governed by the particle distribution functions for all species. Electrons constitute the most important species since their energy distribution is responsible for the selection of the main reaction channels. Consequently, the particle distribution function is usually computed only for the electrons, while other species are treated through simple balance equations. This simplification of the Kinetic model is used in the Multi-fluid and Global models. However, the solution of the Boltzmann equation for the electrons is highly complicated due to multiple dimensions and non-linearities, and simplifications are needed (Alves et al., 2018).

Considering CAPAP applications in food processing, the spatial and temporal evolution of the target plasma species are the main variables, especially the RONS are of main interest, such as H_2O_2 , OH, O_3 , O, and NO_2 . The two main modeling approaches for CAPAP are the global or oD models, in which the temporal evolution of space-averaged quantities is computed, and drift-diffusion models (one-, two- and three-dimensional), in which spatial variations of the quantities are taken into account. Both approaches depend on the electron energy distribution function (EEDF).

2.1. EEDF - Electron energy distribution function

Acceleration of electrons results in collisions, which can be elastic (heating) or inelastic (excitation, ionization, dissociation, recombination, attachment and detachment) past a given energy threshold. Superelastic collision is also possible in a de-excitation process (electron gains energy). For example, the dissociation of molecular oxygen is an inelastic electron impact process:



The reaction rates depend on the particle energy distributions (Maxwell-Boltzmann probability). The strength of interaction between any pair of particles is characterized by the “collision cross section”, $\sigma (\text{m}^2)$, which measures the probability of a specific process happening, depending on the excitation energy level. Cross section data can be provided by NIST – National Institute of Standards and Technology, by LXCat – Plasma Data Exchange Project, or by the Quantemol-DB Database. In plasma physics, the electron temperature T_e (K) is often expressed as energy ε (eV), multiplying T_e by the Boltzmann constant

($k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K). Minimum threshold values for inelastic dissociation or ionization are around 10 to 20 eV (Ghosh, 2014; Turner, 2016).

The EEDF depends on the intensity of the electric field and the set of possible inelastic cross sections, and it can be obtained from the numerical solution of the Boltzmann transport equation for the electrons. The Boltzmann equation describes the probability density function of particles in a fluid as affected by external forces, such as drift in an electric field, by diffusion and by collision. Simplified EEDFs can also be assumed based on Maxwellian or Druyvesteyn analytical distributions, if conditions allow (Turner, 2016).

The main use of solving the Boltzmann equation to generate the EEDF is to obtain the electron transport coefficients (diffusion D_e m²/s and mobility μ_e m²/(V.s)), the rate coefficients for the electron impact processes, and the mean electron energy $\bar{\epsilon}$ (eV), all as functions of the electric field. The reaction rate constants for electron impact (dependent on electron temperature) and chemical reactions (dependent on gas temperature) are needed to build a set of ordinary differential equations that represent the mass balances for the densities of all the species (Ghosh, 2014; Turner, 2016).

There are two free tools available for the computation of the EEDF and the corresponding transport, rate, and energy variables: BOLSIG+ from Univ. of Toulouse and LoKI-B from IFPN. There are two approximations regarding the EEDF often used in the plasma models (Alves et al., 2018).

- Local Field Approximation (LFA): homogeneous discharge, EEDF does not depend on the position. Valid for high-pressure situations ($\approx 10^5$ Pa) in which the input power compensates for the power lost in elastic and inelastic electron collisions.
- Local Energy Approximation (LEA): non-homogeneous discharge at intermediate pressures (≈ 100 Pa), EEDF depends on the position and this dependence is introduced in the model through the electron energy balance.

2.2. Global models

In global modeling, the temporal evolution of spatially averaged quantities is computed (zero-dimension model). Usually, plasma modeling starts globally before moving to a drift-diffusion model that evaluates spatial variations. For a plasma jet, the 0D model can be used to create a pseudo-1D model assuming plug flow (Van Gaens & Bogaerts, 2013). The global model allows analyzing plasma chemistry and it can become very complex considering all possible chemical species and excited states, as well as all chemical and impact reactions. It is challenging to model the chemistry of CAPAP because air is a complex mixture with variable humidity. For instance, Sakiyama et al. (2012) used 53 species and 624 reactions to model air plasma chemistry. However, while global models have the advantage of short computation times solving for thousands of chemical reactions, they naturally cannot be self-consistent and, therefore, require close correlation to experimental measurements and/or verification by space-resolved models.

Methods to reduce the chemistry sets of cold plasma are available; however, some species with low density might represent important transition routes between species with high densities (Graef, 2012). In the other hand, often-neglected molecular vibrational states should be included in the plasma chemistry for a more accurate computation of RONS. For a He/N₂/O₂ mixture, the numbers of species and reactions increase from 41 and 516 to 138 and 11,733 when including the 57 vibrational states of N₂ and the 40 vibrational states of O₂ (He et al., 2021).

The main equations of the global model are the continuity equations, or mass balance equations, for all the species present in the plasma, including electrons:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = R_i \quad (1)$$

where N_i is the particle density and R_i is the source term that combines all the consumption and destruction reaction rates, which depend on the particle densities. For electron impacts, rates depend on the EEDF and scattering cross sections. Usually, these continuity equations are written separately for electrons, positive ions, negative ions and heavy species. For the electron balance, the time variation can be assumed null if the plasma is considered to be electrically neutral (balance between ionization and recombination) and the electron density can be obtained from the electron energy balance. As initial condition, a density of electrons is needed to ignite the plasma ($10^{12} - 10^{15}$ m⁻³). Although the

model is solved for zero-dimension, the geometry of the plasma is important because of surface or wall reactions.

2.3. Drift-diffusion or fluid models

Most cold plasma applications can be described by the fluid approximation because the gas is weakly ionized and the electric field is not high. In this case, the plasma is treated macroscopically with a dominant background gas in which each species is assumed to be in a local equilibrium and can be described locally by density, velocity, and temperature, as in a multi-fluid system. The temporal evolution of these quantities is determined by equations analogue to those used in fluid dynamics (Ghosh, 2014):

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mu_i \cdot E \cdot N_i - D_i \cdot \nabla N_i) + u \cdot \nabla N_i = R_i \quad (2)$$

where u is the background gas velocity vector (m/s), μ_i is the mobility of the charged particle in the field, E is the electric field, and D_i is the diffusion coefficient. The flux vector takes into account the transport due to drift in the electric field and due to diffusion. The electron energy density equation has one more term on the left side, to compute the energy gained from the electric field, while the source term considers energy lost or gained in inelastic collisions (Ghosh, 2014).

Convection can be introduced in the model through the Navier-Stokes equation or momentum balance equation to represent the pressure and velocity fields. The convection effect on electrons is negligible because of the fast drift transport. The electric field within the plasma depends on the charge separation in the discharge and can be computed through Poisson's equation, which is also solved for the dielectric regions of the system.

3. Simulating the chemistry and physics of CAPAP

The description of the plasma chemistry of dry and humid air is fundamental for the modeling and simulation of CAPAP. The large number of species and reactions in a mixture of N_2 , O_2 , and H_2O after electric breakdown can be intimidating (even without considering other minor components, such as Ar, Ne, He or CO_2). Complex chemistries, such as this one, are usually modeled using global models, while 1D, 2D and 3D models mostly rely on simpler chemistries for the sake of computational costs. Model validation can also be challenging since only a few of the species can be measured (Lietz & Kushner, 2016; Alves et al., 2018).

3.1. Plasma simulation codes and software

Research groups on plasma simulation often develop their own simulation codes and some are available as open-source or commercial software. The modelling complexity varies largely, from 0D models to fully coupled 3D models. These are some of the known codes (alphabetical order):

- Afivo-Streamer: open-source plasma fluid code from CWI for 1D, 2D and 3D simulations of streamer discharges.
- ARCoS: open-source code from CWI for the simulation of streamer discharges based on the plasma fluid model
- COMSOL Multiphysics: well-known commercial simulation package for finite element analysis that couples several physics interfaces, including a Plasma Module.
- GlobalKin: code from Univ. of Michigan (Prof. Mark Kushner) for global 0D simulation of plasmas.
- LoKI-C: MATLAB code from IFPN for the global 0D simulation of plasma developed. Makes use of the Boltzmann solver LoKI-B.
- MCPlas toolbox: MATLAB/COMSOL interface from INP to model DBD, eliminating some restrictions of the COMSOL Plasma Module.
- nonPDPSIM: Fortran code from Univ. of Michigan (Prof. Mark Kushner) for 2D plasma modeling and simulation (Arakoni, 2007).
- PLASIMO: commercial package from Plasma Matters for cold plasma simulation developed at TUE.
- Quantemol-VT: commercial software for simulation of non-equilibrium low pressure plasma based on codes from Univ. of Michigan.

- Zapdos: open-source code developed from NCSU (Prof. Steven Shannon). Makes use of the MOOSE framework.
- ZDPlasKin: Fortran open-source code for the global oD simulation from Univ. of Toulouse. Includes the BOLSIG+ Boltzmann equation solver

To get started in plasma simulation and modeling, ZDPlasKin with BOLSIG+ is an interesting free option. BOLSIG+ can directly read the cross-section files generated by LXCat and provide the EEDFs, as well as useful parameters, such as electron mobility and rate coefficients. ZDPlasKin is code that needs to be adapted and compiled, which brings flexibility to its use but requires programming skills. It solves the global model considering electron impact rates from BOLSIG+ and reaction rates from the user.

The electric field is a required input and it can be assumed constant or calculated in the user code for each time interaction. If the electron temperature is provided, then a Maxwellian EEDF is assumed and the reduced field is calculated to satisfy the electron energy balance. There are sets of tutorial videos available on YouTube that are useful for the first-time user. It is possible to plot the results using QtPlasKin, which is a free software from IAA. PumpKin is an open-source code from CWI and IAA that treats QTPlasKin files to find the principal pathways in the plasma chemistry to understand the main sources of production and destruction of the species, and eventually reduce complex chemistry models.

COMSOL Multiphysics is a well-known simulation software for finite element analysis that couples different physics interfaces and has an intuitive and user-friendly interface. There are several plasma applications in the software library and website, such as "Oxygen Boltzmann Analysis" (oD stationary), "Global Model Coupled with Two-Term Boltzmann Equation" (oD time-dependent), and "Dielectric Barrier Discharge" (1D time-dependent). There are three main interfaces: Boltzmann Equation (oD), Plasma (all dimensions), and Plasma Time Periodic (1D, 2D axisymmetric). COMSOL also accepts Maxwellian and Druyvesteyn EEDFs. Coupling Boltzmann with a space dependent model is computationally expensive because Boltzmann needs to be solved for each point of the mesh at each time step. As a modeling strategy, it is advised to solve Boltzmann individually and compare the results with the analytical EEDFs, then solve the plasma model starting with oD global, then 1D, before higher dimensions.

4. Concluding remarks

Cold plasma research in food science and engineering shows a high degree of empiricism that can be justified by the large complexity behind cold air plasma modeling. The area of plasma physics is vast and brings important advances in the simulation of cold plasma, from which food and agriculture industries can benefit. As shown herein, software and codes are available, but a multidisciplinary approach for collaboration between chemical or food engineering and plasma physics is advised.

Acknowledgements

Prof. K.P. Sandeep (NCSU) for the support. FAPESP (2013/07914-8, 2019/21965-0, 2023/13161-4); CNPq (316388/2021-1), and CAPES (001).

References

- L.L. Alves, A. Bogaerts, V. Guerra, & M.M. Turner: Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas. *Plasma Sources Sci Tech*, 27, 23002, 2018.
- B. Ghosh: *Basic Plasma Physics*. Alpha Science, 2014.
- W.A.A.D. Graef: Zero-dimensional models for plasma chemistry. PhD Thesis. Eindhoven University of Technology, 2012.
- Y. He et al.: Zero-dimensional and pseudo-one-dimensional models of atmospheric-pressure plasma jets in binary and ternary mixtures of oxygen and nitrogen with helium background. *Plasma Sources Sci Tech*, 30, 105017, 2021.
- D.A. Laroque et al.: Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application. *J Food Eng*, 312, 110748, 2022.
- A.M. Lietz, & M.J. Kushner: Air plasma treatment of liquid covered tissue: Long timescale chemistry. *J Physics D*, 49(42), 425204, 2016.

N.N. Misra, O. Schlüter, & P.J. Cullen: Plasma in food and agriculture. In Misra et al. Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications. Elsevier.

Y. Sakiyama et al.: Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species. J Physics D, 45(42), 425201, 2012.

M. Turner: Physics of Cold Plasma. In Misra et al. Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications. Elsevier, 2016.

W. Van Gaens, & A. Bogaerts: Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. J Physics D, 46, 275201, 2013.

J.C. Whitehead: The Chemistry of Cold Plasma. In Misra et al. Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications. Elsevier, 2016.

Aplicação de Otimização Distribuída Utilizando o Algoritmo Modificado de Relaxação Lagrangiana

Autores: Alvaro Marcelo Acevedo Peña¹; Galo Antonio Carrillo Le Roux²

¹ *Gerencia de Servicios, YPFB Refinación S.A., Cochabamba, Bolívia*

² *Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*

Resumo

Estratégias de otimização matemática são utilizadas para avaliar e determinar as condições ótimas de operação de uma planta em estado estacionário, maximizando assim a utilidade da empresa sujeita a restrições operativas e de qualidade dos produtos. Esse tipo de problemas engloba toda a planta e pode ser resolvido utilizando um só modelo para todo o processo, com o objetivo de maximizar ou minimizar a função objetivo. Na prática, essa abordagem muitas vezes não pode ser aplicada, devido ao tamanho e complexidade do problema de otimização. Uma solução é utilizar uma estrutura distribuída, na qual, o problema de otimização é decomposto em subproblemas com reduzida complexidade numérica.

Neste trabalho, é apresentada uma aplicação real da técnica de otimização econômica distribuída denominada "Modification of the Lagrangean Relaxation Algorithm", a uma planta de Recuperação de Líquidos do tipo Improved Overhead Recycle (IOR) de Ortloff Honeywell UOP, na qual foram obtidos os set-points ótimos para a operação e os preços dos produtos intermediários considerando uma estrutura centralizada e posteriormente uma estrutura distribuída.

Palavras-chave

Otimização de processos, Otimização distribuída, Otimização econômica.

1. Introdução

O problema de otimização econômica abrange toda a refinaria, porém a modelagem de uma refinaria completa é muito complexa para ser feita, sendo então mais vantajoso utilizar otimizações locais (modelos para cada divisão) do que otimizar toda a refinaria considerando apenas um modelo (Friedman, 1995; Ungar e Rinaldo, 2000). Para esse propósito, podem-se utilizar técnicas de decomposição para problemas de otimização de processos.

É nesse sentido que o presente trabalho foca em uma aplicação real da técnica de otimização econômica distribuída denominada "Modification of the Lagrangean Relaxation Algorithm", a uma planta de Recuperação de Líquidos do tipo Improved Overhead Recycle (IOR) de Ortloff Honeywell UOP, na qual se evidencia que a técnica utilizada permite decompor efetivamente o processo real estudado, é nesse sentido que foram obtidos os set-points da operação ótima que gera maior lucro econômico para a empresa e também foram definidos os preços sombra dos produtos intermediários.

2. Modification of the Lagrangean Relaxation Algorithm (MLRA)

A técnica de Modification of the Lagrangean Relaxation Algorithm (MLRA) foi proposta para ser utilizada em problemas de otimização de processos da indústria petroleira de grande porte, para o qual é preciso utilizar técnicas de otimização distribuída (A.M. Acevedo P., et al., 2015).

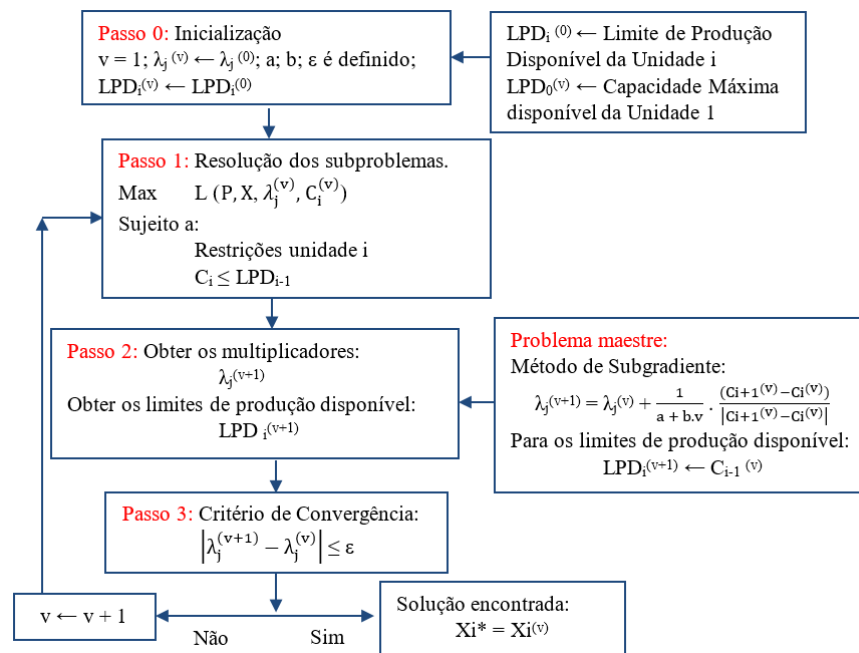


Figura 1: Esquema MLRA (A.M. Acevedo P., et al., 2015).

Nesta técnica de otimização distribuída o algoritmo LR clássico é modificado para superar o problema de convergência e de coerência económica referente ao preço dos produtos intermediários observado nas técnicas clássicas de otimização distribuída. Por esse motivo, é adicionada ao algoritmo LR uma variável chamada de Limite de Produção Disponível (LPD) que na prática é o produto intermédio (produto de uma unidade de processo e carga de outra) entre as unidades a serem otimizadas. As modificações do algoritmo LR clássico podem ser definidas da seguinte forma: no passo 0, as estimativas iniciais para todos os λ são especificadas e as variáveis LPD são inicializadas como a vazão de alimentação máxima que pode ser processada em cada unidade de processo; no passo 1, no problema de otimização, uma restrição de recursos é adicionada ao fluxo de alimentação de cada divisão e todos os subproblemas são resolvidos de forma independente, o número de iterações é denominada como (v) ; no passo 2, além da atualização dos multiplicadores (λ 's), são atualizados os LPD's. Isso garante que na próxima iteração a vazão de alimentação de cada divisão esteja fisicamente disponível; além disso, no passo 3 é verificado o critério de convergência, então, se a diferença entre os λ 's de duas iterações consecutivas for menor que uma tolerância arbitrária (ϵ) a solução foi encontrada, caso contrário retorna-se ao passo 1. (A. M. Acevedo P., 2015).

Na figura 1 mostra-se o esquema de otimização utilizando o método MLRA, Onde: i = # de Unidade; j = # de multiplicador de Lagrange; v = # de iteração; P = preço de produto; X = produto; λ = Multiplicador de Lagrange; C = Produto Intermediário.

3. Unidade de Recuperação de Líquidos.

A unidade de Recuperação de Líquidos na planta ou processo de recuperação de propano estudado tem um esquema do tipo Improved Overhead Recycle (IOR), mesmo que consta de duas colunas, incorporando uma Absorvedora (7 estágios teóricos) (T-310) e uma Demetanizadora (32 estágios teóricos) (T-320). O vapor superior da Demetanizadora é resfriado e parcialmente condensado, com os líquidos resultantes fornecendo refluxo para ambas as colunas. O resfriamento necessário para condensar parcialmente o vapor superior da Demetanizadora é fornecido pelos vapores superiores da Absorvedora. As duas colunas normalmente operam aproximadamente à mesma pressão, com bombas fornecendo a energia necessária para a transferência dos líquidos entre as colunas conforme a figura 2. (W. Elhefnawy, et al., 2017).

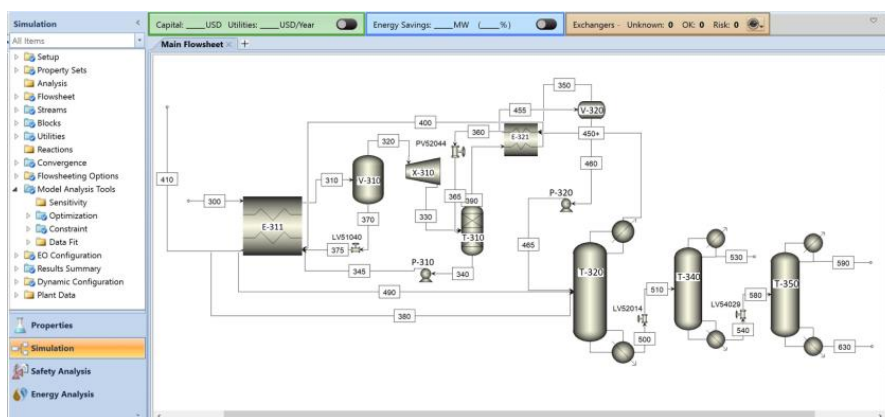


Figura 2: Esquema Unidade de Recuperação de Líquidos. (Elaboração Própria).

Posteriormente o produto de fundo é enviado à unidade de fracionamento, que se encarrega de separar o GLP das Gasolinas. Para esse propósito a unidade de fracionamento consta de 2 colunas, a primeira é a Depropanizadora (27 estágios teóricos) que produz o GLP pelo topo, e posteriormente se encontra a coluna Estabilizadora de Gasolinas (12 estágios teóricos) a partir da qual se obtém Gasolina Estabilizada pelo topo e Gasolina Rica em Iso-pentanos pelo fundo.

4. Aplicação na Unidade de Recuperação de Líquidos

A modelagem Orientada a Equações (EO) é uma estratégia que reúne todas as equações do modelo e as resolve ao mesmo tempo, é por esse motivo que é mais efetiva para resolver problemas de otimização.

Para a otimização desta unidade foram considerados os preços dos produtos finais, por questões de confidencialidade, estes preços foram multiplicados por uma constante, criando assim uma moeda fictícia (Cruzeiro) e respeitando a ordem dos valores, estes preços são: Gás Natural ($P_c = 3,41 \text{ Cr\$/MMscfd}$), Gás Residual ($Pr_1 = 2,92 \text{ Cr\$/MMscfd}$), GLP ($Pr_2 = 4,25 \text{ Cr\$/MMscfd}$), Gasolina Rica em Isopentanos ($Pr_3 = 3,72 \text{ Cr\$/MMscfd}$) e Estabilizada Gasolina ($Pr_4 = 3,94 \text{ Cr\$/MMscfd}$).

A função objetivo é maximizar a receita operacional bruta econômica da planta, e as restrições operacionais unitárias são lineares e não lineares. Para a otimização foi utilizado o solucionador Successive Quadratic Programming (SQP) disponível no Aspen Plus V10.

O problema de otimização com uma estrutura centralizada é o seguinte:

$$\text{Maximizar } Pr_1 * GR + Pr_2 * GLP + Pr_3 * GRI + Pr_4 * GE - P_c * GN$$

Sujeito a:

$$\text{Restrições Operacionais da Unidade de Recuperação de Líquido} \quad (S-1)$$

$$\text{Restrições Operacionais da Unidade de Depropanização} \quad (S-2)$$

$$\text{Restrições Operacionais da Unidade Estabilizadora de Gasolina} \quad (S-3)$$

Onde, GR é gás residual em MMscfd, GLP é gás liquefeito de petróleo em MMscfd, GRI é gasolina rica em isopentano em MMscfd, GE é gasolina estabilizada em MMscfd e GN é gás natural de alimentação em MMscfd.

De acordo a metodologia mostrada no ponto 2, o problema pode ser decomposto em subproblemas para cada uma das divisões, sendo S-1 para a Unidade de Recuperação de Líquido com a corrente intermediária "500" como restrição complicadora que é relaxada, S-2 para a Unidade Depropanizadora com a corrente intermediária "540" como restrição complicadora que é relaxada e S-3 para a Unidade Estabilizadora de Gasolina, portanto, também é necessário adicionar e/ou especificar novas variáveis e equações ao modelo descrito anteriormente, estas variáveis também correspondem aos produtos intermediários de cada uma das unidades, mesmo que se dá um sentido real de limite disponível de carga a ser processada.

Subproblema para a Unidade de Recuperação de Líquidos (S-1):

$$\text{Max } Pr_1 * GR - Pc * GN + \lambda_1(v) * 500S_1(v)$$

Sujeito a:

Restrições Operacionais da Unidade de Recuperação de Líquidos (S-1)

Subproblema para a Unidade Despropanizadora (S-2):

$$\text{Max } Pr_2 * GLP + \lambda_2(v) * 540S_2(v) - \lambda_1(v) * 500S_2(v)$$

Sujeito a:

Restrições Operacionais da Unidade Depropanizadora (S-2)

$$500S_2 \leq LPD_1(v)$$

Subproblema para a Unidade de Estabilização de Gasolinas (S-3):

$$\text{Max } Pr_3 * GRI + Pr_4 * GE - \lambda_2(v) * 540S_3(v)$$

Sujeito a:

Restrições Operacionais da Unidade de Estabilização de Gasolinas (S-3)

$$540S_3 \leq LPD_2(v)$$

As doze variáveis de decisão da planta (variáveis que foram especificadas para simulação e liberadas para otimização) são mostradas na tabela a seguir:

Tabela 1: Variáveis de decisão.

#	Corrente-Equipeto./ Variável	Inf.	Super.	#	Corrente-Equipeto./ Variável	Inf.	Super.
1	T-320 / Boilup Ratio	0	10	7	T-340 / Reflux Ratio	0	2
2	490 / Temp. [F]	2	19	8	T-340 / Boilup Ratio	0	20
3	410 / Temp. [F]	74	90	9	LV52014/Press. [psig]	165	210
4	380 / Temp. [F]	74	84	10	T-350 / Reflux Ratio	0	5
5	360 / Temp. [F]	-100	-90	11	T-350 / Boilup Ratio	0	3
6	455 / Temp. [F]	-37	-27	12	LV54029/Press.[psig]	75	110

Para a otimização com estrutura centralizada, foi utilizado um computador Intel® Core™ i5-6360U CPU @ 2,00 GHz.

Seguindo a metodologia apresentada no ponto 2 obtiveram-se na tabela 2 são apresentados os resultados. Os preços sombra dos produtos intermediários são 2,931 Cr\$/MMscfd para o produto intermediário 500S_{1/2} e 2,536 Cr\$/MMscfd produto intermediário 540S_{2/3}.

Tabela 2: Resultados das iterações.

Iteração	λ_1	λ_2	500S1 (MMscfd)	500S2 (MMscfd)	540S2 (MMscfd)	540S3 (MMscfd)
1	2,800	5,000	6,736	9,000	0,673	0,420
2	3,709	4,091	7,079	6,736	0,504	0,420
3	2,876	3,258	6,736	7,079	0,532	0,504
4	3,645	2,488	7,079	6,736	0,504	0,532
5	2,931	3,203	7,079	7,079	0,532	0,504
6	2,931	2,536	7,079	7,079	0,532	0,532
7	2,931	2,536	7,079	7,079	0,532	0,532

Também se obtiveram os set-points ótimos para a operação das unidades de processo, sendo as restrições ativas a porcentagem molar de Etano no fundo da coluna Deetanizadora ($< 0.00276\%$); a porcentagem molar do Pentano e pesados na composição do GLP ($< 0.02\%$); a porcentagem molar de Etano na composição do GLP ($< 0.03\%$); e o TVR da Gasolina Estabilizada (< 12). É importante ressaltar que o operador da planta pode chegar a esses valores, sendo de comprimento de qualidade dos produtos e ao ter uma cromatografia em linha é possível fazer seguimento em tempo real de ditas variáveis de qualidade dos produtos.

Tabela 3: Resultados da Otimização da Produção Centralizada vs. Distribuída.

Unidade	Produto	Unidades	Otim. Centr.	Otim. Dist.
S-1	GR	MMscfd	192,9	192,9
S-2	GLP	MMscfd	6,5	6,5
S-3	GRI	MMscfd	0,112	0,104
	GE	MMscfd	0,417	0,428

Na tabela 3 pode-se observar os resultados da produção, considerando uma estrutura centralizada versus uma estrutura distribuída, existe uma pequena diferença, que se deve ao fato do problema estudado ser altamente não linear, o que significa que as respostas encontradas são consideradas ótimos locais. É nesse sentido que se valida o algoritmo de otimização distribuída MLRA, é importante mencionar que os resultados são coerentes e similares à operação real otimizada.

5. Conclusões

Neste trabalho descrevemos uma aplicação exitosa do método "Modification of the Lagrangean Relaxation Algorithm (MLRA)" para unidades que tenham uma estrutura sequencial num fluxograma de processos, neste caso, numa planta de Recuperação de Líquidos do tipo Improved Overhead Recycle (IOR) da tecnologia Ortloff Honeywell UOP. Mostra-se que se obtiveram resultados coerentes, os set-points ótimos são alcançáveis na operação real da planta e os preços sombra dos produtos intermediários são obtidos para toma de decisões econômica e também para poder realizar a otimização isolada de cada unidade de processo.

Devido a condições de confidencialidade, os resultados reais obtidos não podem ser divulgados, mas são da ordem de um incremento de 4% a 6% na produção de GLP, sendo este produto o que tem maior preço de mercado.

Como sugestão de trabalhos futuros, devem ser testados outros métodos de atualização dos multiplicadores de Lagrange, para chegar a uma convergência com menos iterações. Também é importante testar abordagens que não tenham uma estrutura sequencial num fluxograma de processos, mas a reso-

lução com o método MLRA é promissora, por que este método inclui a restrição do Limite de Produção Disponível, mesmo que esteja em função da qualidade dos produtos terminados.

Agradecimentos

Alvaro Marcelo Acevedo Peña agradece a gerencia de YPF Refinação S.A., pelo apoio no desenvolvimento do presente trabalho.

Galo Antonio Carrillo Le Roux agradece ao CNPq pela sua bolsa de produtividade à pesquisa (311550/2022).

Referências

A.M. Acevedo P. Avaliação de técnicas de decomposição para a otimização em tempo real de uma unidade de produção de propeno. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2015.

A.M. Acevedo P.; J.E.A. Graciano; F.S. Liporace; A.S. Vianna JR.; G.A.C. Le Roux. Decomposition techniques for the real-time of a propylene production unit, 12th PSE and 25th ESCAPE, Copenhagen, Dinamarca, 2015.

Friedman, Y. Z. What's wrong with unit closed loop optimization? Hydrocarbon Processing-Section 1, v. 74, n. 10, p. 107–116, 1995.

W. Elhefnawy, F. Gad, N. Elsayed, W. Shehata. Simulation and Optimization Analysis of Natural Gas Liquid (NLG) Recovery Process from Natural Gas. Journal of Petroleum and Mining Engineering, 2017.

COMPOSED IN CORBEL USING THE L^AT_EX TYPESETTING SYSTEM
COVER DESIGN AND CONFERENCE ARTWORK BY PRISCILA MARQUES DA PAZ
BOOK DESIGN AND TYPESETTING BY PEDRO CALLIL-SOARES

ISBN: 978-65-01-16146-4

CDL



9 786501 161464