



UFPG - UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CCT - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

MINIMIZAÇÃO DA TAXA DE GERAÇÃO DE ENTROPIA EM SISTEMAS REATIVOS: APLICAÇÕES E ANÁLISE

Heleno Bispo da Silva Junior

Campina Grande - PB, Abril de 2014

MINIMIZAÇÃO DA TAXA DE GERAÇÃO DE ENTROPIA EM SISTEMAS REATIVOS: APLICAÇÕES E ANÁLISE

Heleno Bispo da Silva Junior

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos complementares de créditos para obtenção do título de Doutor em engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. João Teotônio Manzi

Campina Grande - PB, Abril de 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586m Silva Junior, Heleno Bispo da.

Minimização da taxa de geração de entropia em sistemas reativos : aplicações e análise / Heleno Bispo da Silva Junior – Campina Grande, 2014.

147 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. João Teotônio Manzi".

Referências.

1. Entropia. 2. Reatores Químicos. 3. Controladores. 4. Otimização.
I. Manzi, João Teotônio. II. Título.

CDU 544.322(043)

MINIMIZAÇÃO DA TAXA DE GERAÇÃO DE ENTROPIA EM SISTEMAS REATIVOS: APLICAÇÕES E ANÁLISE

Heleno Bispo da Silva Junior

Tese apresentada em 16/04/2014

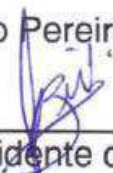
Banca Examinadora

Prof. João Teotônio Manzi M. de Araújo (Doutor)




(Orientador)

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)




(Presidente da Comissão)

Prof. Luiz Stragevitch (Doutor)



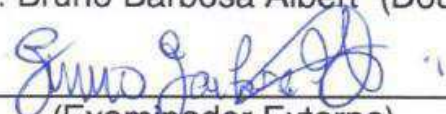
(Examinador Externo)

Prof. Darci Odloak (Doutor)



(Examinador Externo)

Prof. Bruno Barbosa Albert (Doutor)



(Examinador Externo)

Dedicatória

À minha família e a todos que estiverem ao meu lado durante essa jornada, em especial ao meu filho Arthur Bispo, à minha companheira de todas as horas e amada esposa Gabriela Bispo, aos meus queridos Pais Heleno Bispo e Marta Brito, aos meus segundos Pais Arnaldo Gouveia e Josélia Brito, ao grande irmão Luiz Bispo, dedico.

Agradecimentos

Em primeiro lugar ao meu bom e generoso Deus por ter me amparado durante toda a vida, me dando forças e sustentado nos momentos que pareciam difíceis;

À minha amada esposa Gabriela Bispo por estar sempre ao meu lado e por ter me dado o maior presente da minha vida, meu filho e eterno companheirinho Arthur;

Aos meus pais, Heleno Bispo e Marta Brito, pela permanente torcida e amor incondicional.

Ao meu irmão Luiz Bispo, e família, Gabriela Menezes, Maria Luísa e João Gabriel, por mesmo longe sempre estarem presentes;

Aos meus segundos pais Josélia Brito e Arnaldo Gouveia por todo apoio e alegria;

À minha querida avó, Leonila Rodrigues, por ser um exemplo de vida e determinação;

Ao meu grande amigo e orientador, não só acadêmico, mas da vida como um todo, Prof. Dr. João Manzi, por acreditar e me incentivar a sempre procurar o melhor, me orientando nos trabalhos e no rumo de minha vida;

Ao Prof. Dr. Romildo Brito pelo entusiasmo e alegria de viver, sendo um exemplo de determinação e profissionalismo;

Aos meus grandes amigos José Nilton, Sidinei Kléber, Thassio Gomes e Antônio Tavernard, por estarem continuamente ao meu lado, pelos momentos descontraídos de conversas e os inúmeros cafezinhos nos intervalos de trabalho;

À Universidade Federal de Campina Grande, em especial ao DEQ e a todos os grandes professores que tive oportunidade de conviver durante essa etapa de minha vida, pelo apoio e por todo o conhecimento que me foi passado;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus grandes amigos de outrora Celso Marques, Eduardo Souto e Gleice Valéria pelas horas de conversas e momentos de descontração relembrando alegres histórias;

A todos os amigos que fiz na UFCG, por tudo que eles representaram e representam em minha vida;

A todos aqueles cujos nomes não estão aqui citados, mas que sempre me ajudaram com carinho e incentivo, contribuindo para a concretização deste trabalho.

“Never give in. Never give in. Never, never, never, never - in nothing, great or small, large or petty - never give in, except to convictions of honor and good sense. Never yield to force, never yield to the apparently overwhelming might of the enemy.”

"Nunca desista. Nunca desista. Nunca, nunca, nunca - em nada, grande ou pequeno, importante ou não - nunca desista, exceto à convicções de honra e bom senso. Nunca se renda à força, nunca se renda ao poder aparentemente esmagador do inimigo".

Winston Churchill

Resumo

Este trabalho teve por objetivo principal a análise e aplicação da metodologia de otimização de sistemas reativos baseada na minimização da taxa de geração de entropia. A utilização do procedimento de otimização mostra que a taxa mínima é alcançada quando uma determinada relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação, bem como o tempo de residência, é satisfeita. A metodologia que está fundamentada em balanços de massa, entalpia e entropia, é aplicada a um sistema reativo conduzido em um reator do tipo CSTR, o qual serviu como base para o desenvolvimento de estruturas de controle de processo não-lineares. A utilização de tais controladores mantém o processo nas condições ótimas operacionais determinadas pela metodologia acima citada, que está intrinsecamente inserida na estrutura dos mesmos, conduzindo o processo para a condição onde a máxima taxa de conversão pode ser verificada. A aplicação da metodologia, bem como dos controladores desenvolvidos em simuladores comerciais também fez parte do escopo do trabalho. Tais afirmações sobre o desempenho superior do processo, quando operando sob a condição de geração mínima de entropia foram ainda comprovadas através da análise da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann, onde a relação entre a conversão máxima e a geração mínima de entropia é observada. Sendo assim, tal procedimento mostrou-se simples, de fácil aplicação e com baixo custo de implementação e operação.

Palavras - chave: Entropia, Reatores Químicos, Controladores, Otimização.

Abstract

This work deals with the analysis and application of an optimization methodology for reactive systems based on the minimization of the entropy generation rate. The use of the optimization procedure shows that the minimum rate is reached when a specified relationship between the inlet and reaction temperatures, as well as the residence time, is reached. The methodology is based on mass, enthalpy and entropy balances applied to a reactive system conducted in a CSTR reactor. Such a system was used as a basis for the development of nonlinear control structures. The developed methodology, that is closely inserted in the control law, will maintain the optimal operating conditions. Then, the process will be lead to the condition where maximum conversion rate can be observed. The application of the methodology and the developed control structures in commercial simulators also is part of the scope of such work. The superior performance of the process, when operating under the condition of minimum entropy, has been shown by analyzing the classical Maxwell-Boltzmann distribution, where maximum conversion is obtained when the minimum entropy generation is observed. Thus, this procedure proves to be simple, easy to use and low cost of implementation and operation.

Keywords: Entropy, Chemical Reactors, Controllers, Optimization.

Lista de Notações e Símbolos

A	Área de troca térmica [m^2]
A_t	Área de troca térmica calculada para o novo tempo de residência [m^2]
C_i^e	Concentração de entrada das espécies i [mol L^{-1}]
C_i	Concentração das espécies i [mol L^{-1}]
c_{p_i}	Capacidade calorífica das espécies i [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]
E	Energia de ativação [J mol^{-1}]
F^e	Vazão volumétrica de entrada [L s^{-1}]
F	Vazão volumétrica [L s^{-1}]
\tilde{F}_{op}^e	Vazão molar do óxido de propileno [mol s^{-1}]
H	Entalpia do sistema [J]
\tilde{H}	Entalpia molar parcial [J mol^{-1}]
\dot{H}	Fluxo entálpico [$\text{J g}^{-1} \text{s}^{-1}$]
h^e	Entalpia específica na entrada [J g^{-1}]
h	Entalpia específica [J g^{-1}]
k_0	Fator pré-exponencial de Arrhenius [s^{-1}]
k	Constante de Boltzmann [J K^{-1}]
m	Massa do sistema reativo [g]
n_i	Número de mols das espécies [mol]

\dot{Q}	Calor transferido [J s^{-1}]
r	Taxa de reação [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
S	Entropia do sistema [J K^{-1}]
\tilde{S}	Entropia molar parcial [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
\dot{S}	Vazão entrópica [$\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1}$]
s^e	Entropia específica na entrada [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]
s	Entropia específica [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]
T^e	Temperatura de entrada [K]
T	Temperatura do reator [K]
T_c	Temperatura do refrigerante [K]
T_r	Temperatura de referência [K]
t	Tempo [s]
U	Coefficiente de transferência de calor [$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
V	Volume do reator [L]
X	Conversão [-]

Letras Gregas

ρ^e	Massa específica de entrada [g L^{-1}]
ρ	Massa específica [g L^{-1}]
τ	Tempo de residência [s]

$\dot{\sigma}$	Taxa de geração de entropia [$\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$]
Θ_i	Razão entre as vazões molares das espécies [-]
$\Delta\tilde{G}_R$	Variação da energia livre de Gibbs no sistema reativo [J mol^{-1}]
$\Delta\tilde{H}_R$	Calor de reação [J mol^{-1}]
$\Delta\tilde{S}_R$	Variação de entropia no sistema reativo [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

Subscritos

A	Reagentes
B	Produtos
c	Refrigerante
e	Entrada
m	Metanol
op	Óxido de propileno
p	Pressão
pg	Propileno glicol
R	Reação
r	Referência
w	Água

Siglas

<i>CSTR</i>	"Continuous Stirred Tank Reactor" - Reator tanque continuamente agitado
<i>PID</i>	Proporcional Integral Derivativo
<i>GMC</i>	"Generic Model Control"
<i>sp</i>	"Setpoint"
k_c	Ganho proporcional do controlador PI
τ_I	Tempo integral do controlador PI
k_1	Ganho proporcional do controlador GMC
k_2	Ganho integral do controlador GMC

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Configuração de um CSTR genérico.	41
Figura 3.2 - Configuração do CSTR encamisado para produção de propileno glicol.	53
Figura 3.3 – Comportamento dinâmico da conversão (Temperatura de reação entre 300K e 324,8K).	69
Figura 3.4 – Calor gerado e calor removido para temperatura de entrada igual a 297,2 K.	70
Figura 3.5 – Diferença de temperatura ($T^e - T$) em função da temperatura para o processo de produção de propileno glicol.	71
Figura 3.6 – Comportamento da Eq. (3.52) para diversos valores de tempo de residência (τ) e temperatura de reação (T)	72
Figura 3.7 – Comportamento da Eq. (3.80) para quando $T = 324,8$ K	73
Figura 3.8 – Comportamento da Eq. (3.52) para o sistema otimizado, com $\tau = 1,62$ h	74
Figura 3.9 – Comportamento da Eq. (3.76) para o sistema otimizado (linha contínua), com $T = 324,6$ K e $\tau = 1,62$ h, e o sistema originalmente proposto (linha tracejada), $T = 313$ K e $\tau = 0,123$ h.	74
Figura 3.10 – Processo de produção de propileno glicol desenvolvido na plataforma ASPEN PLUS.....	75
Figura 3.11 – Processo de produção de propileno glicol desenvolvido na plataforma ASPEN PLUS DYNAMICS.....	77
Figura 3.12 – Comportamento da taxa de geração de entropia na forma quadrática	82
Figura 3.13 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann.....	84

Figura 4.1 – Estrutura básica para aplicação do controlador PI e Entrópico Puro	87
Figura 4.2 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador PI Clássico submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.	87
Figura 4.3 – Estrutura para aplicação dos controladores PI e GMC baseado em Modelagem Entrópica.	88
Figura 4.4 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador PI baseado em modelagem entrópica submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.	89
Figura 4.5 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador GMC baseado em modelagem entrópica submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.	91
Figura 4.6 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador Entrópico Puro submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.	92
Figura 4.7 – Resposta do índice de desempenho IAE para os controladores no ambiente MatLab.	94
Figura 4.8 – Comportamento da temperatura de reação frente a um distúrbio de ± 5 K na temperatura de alimentação com a atuação do controladores: I - PI Clássico, II - PI Entrópico, III - Entrópico Puro e IV - GMC Entrópico.	95
Figura 4.9 – Comportamento da Temperatura de reação e da conversão do óxido de propileno no processo reativo utilizando um controlador PI Clássico.	99
Figura 4.10 – Comportamento da Temperatura de reação e da conversão do óxido de propileno no processo reativo utilizando um controlador PI baseado em modelagem entrópica.	99

Figura 4.11 – Resposta do índice de desempenho IAE para os controladores no simulador ASPEN PLUS DYNAMICS.	100
Figura 4.12 – Diferença entre a temperatura de reação e alimentação durante o processo de produção de propileno glicol no simulador ASPEN PLUS DYNAMICS.	101
Figura 4.13 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann para diferentes temperaturas de reação.	102
Figura 4.14 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann aplicada ao processo de produção de propileno glicol	103
Figura 4.15 – Perfil da Distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura de reação ótima ($T = 324.6$ K).....	104
Figura 4.16 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann normalizada para as condições de operação originais e otimizadas pela minimização da taxa de geração de entropia.	106

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros e condições de operação para o reator CSTR, aplicados à produção de propileno glicol.....	53
Tabela 3.2 – Dados básicos para simulação.....	76
Tabela 3.3 – Componentes utilizados na simulação	76
Tabela 4.1 – Resultados das vazões molares de entrada e saída do sistema reativo.....	96
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para as condições de operação para o sistema reativo.....	96
Tabela 4.3 – Resultados obtidos pela análise de sensibilidade do processo reativo.....	97
Tabela 4.4 – Análise da largura total a meio pico, velocidade média e velocidades mais provável das partículas para o sistema otimizado e não otimizado.	105

**MINIMIZAÇÃO DA TAXA DE GERAÇÃO DE ENTROPIA EM SISTEMAS
REATIVOS: ANÁLISE E APLICAÇÕES**

Índice

Dedicatória	v
Agradecimentos	vi
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Notações e Símbolos	xi
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xviii
Capítulo 1	22
Introdução	22
1.1. Contextualização	23
1.2. Justificativas	24
1.3. Objetivos e Organização da Tese	26
I. Geral	26
II. Específicos	26
III. Estrutura da Tese	26
1.4. Contribuições da Tese	27

Capítulo 2	29
Revisão Bibliográfica.....	29
2.1. Estado da Arte	30
Capítulo 3	40
Fundamentação Teórica e Metodologia	40
3.1. Modelagem Matemática.....	41
3.1.1. Balanço de Massa por Componente.....	41
3.1.2. Balanço de Entalpia.....	42
3.1.3. Balanço de Entropia	47
3.1.4. Energia Livre de Gibbs e a Relação Gibbs-Helmholtz.....	49
3.2. Controladores Não-Lineares Baseados em Modelagem Entrópica	51
3.2.1. Sistema Reativo.....	52
I. Balanço de Massa por Componente.....	54
II. Balanço de Entalpia.....	54
III. Balanço de Entropia	55
3.2.2. Controladores Não-Lineares.....	57
I. Síntese do Sistema de Referência	58
II. Controlador PI baseado em Modelo Entrópico	61
III. Controlador GMC não Linear.....	63
IV. Controlador Entrópico Puro	64

3.3. Aplicação da Modelagem Entrópica em Simuladores.....	66
3.3.1. Análise e Otimização Entrópica	67
3.3.2. Aspen Plus TM	75
3.4. Análise do Sistema Reativo	78
3.4.1. Análise Termodinâmica	78
3.4.2. Distribuição de Maxwell-Boltzmann	83
Capítulo 4	85
Resultados e Discussões	85
4.1. Aplicação de Modelagem Entrópica em Simuladores.....	86
4.1.1. MatLab.....	86
I. Controlador PI Clássico	86
II. Controlador PI baseado em Modelagem Entrópica	88
III. Controlador GMC baseado em Modelagem Entrópica	89
IV. Controlador Entrópico Puro	91
V. Análise do Desempenho dos Controladores.....	92
4.1.2. ASPEN PLUS	96
4.1.3. ASPEN PLUS DYNAMICS	98
4.2. Análise do Sistema Reativo	101
Capítulo 5	107
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	107

5.1. Conclusões	108
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	110
Referências Bibliográficas	111
Apêndices	116
a. Publicações em Revistas.....	116
b. Publicações em Congressos	130

Capítulo 1

Introdução

1.1. Contextualização

A busca por metodologias para a determinação de pontos operacionais ótimos em processos químicos tem sido uma das maiores preocupações, tanto no meio acadêmico quanto industrial. De um modo geral, para que uma metodologia de análise e otimização seja considerada eficiente, ela deve ser estruturada em função dos custos, benefícios, restrições do processo, bem como, as restrições impostas pelas agências regulatórias ambientais. Mesmo considerando todo avanço científico e tecnológico, do ponto de vista prático, tal formulação é um grande desafio durante o processo de desenvolvimento e também implementação.

As metodologias clássicas propostas são baseadas unicamente na 1ª Lei da Termodinâmica, resultando, em alguns casos, condições sub-ótimas e até mesmo insatisfatórias. Uma vez que tais metodologias estão fundamentadas somente nos balanços de massa e entalpia, a direcionalidade da transformação energética do processo não pode ser bem definida, resultando assim, em vários estados de equilíbrios, ou seja, diferentes pontos de ótimos locais.

Segundo Andresen (2011), vários estudos demonstram que quando informações sobre a eficiência termodinâmica são incluídas na estrutura da metodologia de análise e otimização, melhores resultados podem ser obtidos. Ou seja, através do uso conjunto das 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, a direcionalidade das transformações energéticas são adequadamente tratadas, de modo que pontos operacionais, dentre os quais o ótimo global, podem ser encontrados. Tal fato se deve a capacidade da 2ª Lei da Termodinâmica de mensurar, através da entropia, a tendência da energia fluir em uma direção particular para que uma distribuição de energia mais uniforme seja alcançada, tornando-se uma propriedade de fundamental importância em análises de sistemas reativos.

Tendo em vista que em uma reação química o aumento da concentração de sub-produtos ou até mesmo a degradação do produto principal está diretamente associada ao aumento da taxa de geração de entropia, se faz necessário que informações a respeito da citada taxa sejam inseridas na estrutura da metodologia de análise, otimização e controle, uma vez que, tal aumento certamente acarretará

em um gasto adicional de energia nos processos subsequentes de separação, tratamento e descarte dos subprodutos. Nesse contexto, a eficiência do sistema pode então ser otimizada a partir da minimização da taxa da geração de entropia do processo sob análise, reduzindo-se, assim, as perdas energéticas e maximizando-se a eficiência reacional do processo. Sendo assim, a otimização termodinâmica de processos tem sido amplamente aplicada para a determinação das condições ótimas operacionais de processos e equipamentos da indústria química, tais como, trocadores de calor, colunas de destilação, cristalizadores, reatores químicos, dentre outros.

Já a análise e otimização de sistemas reativos, em particular os reatores continuamente agitados (CSTR), baseada na minimização direta da entropia tem apresentado resultados promissores (MANZI E CARRAZZONI, 2008; MANZI *et al.*, 2009), mostrando-se eficiente para a determinação das condições ótimas operacionais de tais processos. Uma vez que ela é desenvolvida a partir dos balanços de massa, entalpia e entropia, levando em consideração as relações cinéticas das reações químicas envolvidas, bem como relações termodinâmicas clássicas, como a energia livre de Gibbs, uma relação para a taxa de geração de entropia pode ser então obtida, onde os resultados ótimos são alcançados quando a citada taxa é minimizada.

A metodologia, quando aplicada ao processo de produção do propileno glicol (MANZI *et al.*, 2009), tem produzido resultados satisfatórios, evidenciando o potencial analítico dessa ferramenta para determinação de condições ótimas operacionais, salientando-se ainda a flexibilidade e facilidade de sua utilização aplicada a sistemas reativos e não reativos.

1.2. Justificativas

De um modo geral, sabe-se que a geração de entropia, ou a perda exergética (trabalho reversível disponível) em sistemas reativos é grande (NUMMEDAL *et al.*, 2003; NIELSEN, 1995), sendo considerado por alguns autores

até mesmo como inevitável (SORIN E PARIS, 1999). Contudo, a possibilidade de redução dessas perdas com o emprego da 2ª lei da termodinâmica, a estrutura de análise e otimização tem sido cada vez mais salientada na literatura.

Desse modo, vários estudos tem abordado o comportamento da taxa de produção de entropia em equipamentos da indústria química, tais como: trocadores de calor, sistemas de armazenamento, cristalizadores e colunas de destilação (BEJAN, 1982; SCHÖN E ANDRESEN, 1996; HALVORSEN E SKOGESTAD, 2001; JOHANNESSEN *et al.*, 2002; LAVRIC *et al.*, 2003; NUMMEDAL *et al.*, 2003; JOHANNESSEN E KJELSTRUP, 2004; GOMES *et al.*, 2013).

Contudo, dado que a aplicação da metodologia de minimização ainda tem sido pouco explorada para a análise, otimização e controle entrópico de sistemas reativos, faz-se necessário uma abordagem mais detalhada, bem como a ampliação na aplicação da metodologia a tais sistemas.

Desse modo, o desenvolvimento do trabalho pode ser justificado da seguinte forma:

- 1- Redução do custo energético global da planta implicando melhor custo/benefício;
- 2- Maximização da conversão dos reagentes em produtos desejados, conseqüentemente, a redução das perdas no sistema de purificação e recuperação e custo de tratamento com a aplicação de controladores baseados em modelagem entrópica;
- 3- Detalhamento do método de minimização direta de entropia via distribuição clássica de velocidade de partículas de Maxwell-Boltzmann;
- 4- Geração de conhecimento na área de otimização e controle avançado não lineares de processos reativos;
- 5- Possível transferência de conhecimento obtido para a indústria.

1.3. Objetivos e Organização da Tese

I. Geral

Ampliar o conceito de minimização entrópica para sistemas reativos, aplicando-o no desenvolvimento de controladores de processo, em ambiente MatLab e Aspen Dynamics. Analisar através da distribuição clássica de energia de Maxwell-Boltzmann a relação de conversão máxima e geração mínima de entropia.

II. Específicos

- a) Simular o modelo para o processo de produção do propileno glicol em ambiente MatLab, na plataforma Aspen Plus e Aspen Plus Dynamics;
- b) Desenvolver e simular estratégias de controle baseadas na modelagem entrópica;
- c) Analisar os resultados e compará-los com o desempenho obtido proveniente das metodologias clássicas;
- d) Analisar sob a ótica da equação clássica de Maxwell-Boltzmann o comportamento das moléculas sob a condição de geração mínima de entropia.

III. Estrutura da Tese

A estrutura desta Tese é constituída por esta introdução, das justificativas e dos objetivos para o desenvolvimento deste trabalho.

Um breve relato do atual estado da arte da minimização da taxa de geração de entropia em processos será apresentado no capítulo 2.

No capítulo 3 será abordada a modelagem matemática para obtenção da equação que representará a taxa de geração de entropia para um reator tanque continuamente agitado (CSTR) genérico. As estruturas de controle baseada na produção mínima de entropia serão apresentadas, bem como o desenvolvimento do processo de produção, originalmente proposto na literatura, no pacote de simulação Aspen Plus. Em seguida, o modelo será exportado para o Aspen Plus Dynamics, e po Então, a estruturação da equação de Maxwell-Boltzmann para que os sistemas otimizado e não otimizado sejam analisados será apresentada.

No capítulo 4 os resultados obtidos a partir da aplicação das estruturas de controle irão ser aplicadas em ambiente MatLab, as quais serão comparadas a estrutura de controle PID clássica através do IAE (“Integral of the Absolute Error”), sendo estes explorados e discutidos. A aplicação dos pontos operacionais ótimos determinados pela metodologia de minimização da taxa de geração de entropia será feita no modelo do Aspen Plus, e a estrutura de controle desenvolvida poderá ser testada e comparada a estrutura clássica de controle PI no modelo exportado para o Aspen Plus Dynamics. O sistema reativo será então avaliado de acordo com a distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann.

E, por fim, no capítulo 5, as conclusões obtidas serão apresentadas, sendo ainda sugeridas as possibilidades de trabalhos futuros.

1.4. Contribuições da Tese

Esta Tese representa uma contribuição aos métodos de análise, otimização e controle de sistemas reativos através da minimização da taxa de geração de entropia.

Apresenta o desenvolvimento de controladores não lineares baseados na minimização da citada taxa, os quais conduzem o processo reativo a operar na máxima conversão possível.

As estruturas de controle foram satisfatoriamente aplicadas a simuladores de processos e os resultados ótimos foram reproduzidos, revelando as relações entre as variáveis chaves do processo reativo sob análise.

Por fim, a análise do sistema através da distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann comprova a relação entre a mínima taxa de geração de entropia e a máxima conversão do processo, tal relação não havia ainda sido estabelecida, e os resultados obtidos demonstram claramente as razões para obtenção de resultados tão significativos quando o sistema reativo opera sob a condição de mínima taxa de geração de entropia.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Estado da Arte

A crise energética no ano de 1973 foi um divisor de águas da história contemporânea entre um período de energia abundante e barata e outro de energia escassa e cara, devido, basicamente, aos novos patamares do preço internacional do petróleo. Essa época foi marcada pela interrupção do suprimento dessa rica fonte energética, sendo causada por relações políticas mal sucedidas, as quais visavam o controle dos preços dos combustíveis, o que acabou elevando-os às alturas. Foi então que se iniciou a busca por métodos de análise e otimização de processos cada vez mais eficazes, como forma de contornar a escassez, tornando o uso da energia mais racional.

Em geral, a análise clássica de sistemas reativos é conduzida através de balanços de massa e entalpia (EDGAR *et al.*, 2001; FOGLER, 1999), sendo considerada uma metodologia bem estabelecida e consolidada do ponto de vista de otimização, possuindo ferramentas de cálculo e análise bem definidas, mas não utiliza, em sua estrutura, a 2ª lei da termodinâmica. Tal fato resulta em um método que, em alguns casos, é ineficiente para definir os pontos ótimos de operação. Vale ressaltar que a primeira lei não impõe restrições na direção da transformação energética, sendo a segunda lei a responsável por determinar tais restrições, bem como a direção das transformações. Desse modo, a 2ª Lei da Termodinâmica passou a integrar vários métodos de análise e otimização de processos, tais como: termoeconômica, exérgica, termodinâmica do tempo finito (“finite-time thermodynamics”), minimização da geração de entropia (“entropy generation minimization”), dentre outros.

Apesar de ocupar um lugar de destaque recente nas metodologias de análise e otimização, a termodinâmica teve marco inicial estabelecido com os trabalhos desenvolvidos por Sadi Carnot, em 1824, sobre a maximização de processos cíclicos, os quais serviram de base para os estudos de Clausius que em 1865 utilizou o termo entropia, de origem grega: $\epsilon\nu\tau\rho\pi\acute{\iota}\alpha$ (*entropía*: transformação), para expressar a relação entre o calor reversível e a temperatura. Em seguida, a base da mecânica estatística foi desenvolvida no ano de 1877 por Maxwell e

Boltzmann, ampliando a conceituação entrópica a nível molecular em termos estatísticos.

Em 1901, o trabalho de Willard Gibbs consolidou o enfoque estatístico através dos conceitos desenvolvidos por Maxwell e Boltzmann, relacionando, nesse caso, a entropia com o grau de desordem, ou como denominado por Gibbs, capacidade de mistura. Em meados do século XX, a entropia foi inserida na teoria da informação por Shannon, baseada em uma forma idêntica à de Boltzmann, a qual trata de mensurações de incertezas e distúrbios em sistemas de informações. Nesse mesmo período, Lorentz, Plank, Einstein, dentre outros, estiveram envolvidos na formulação de princípios físicos, baseados nas leis da termodinâmica, particularmente acerca da entropia da radiação dos corpos negros, onde uma variação de volume, de acordo com a mesma lei da entropia de um gás ideal, pode ser observada. Porém, foi através da aplicação dos trabalhos de Prigogine, nos anos 70, que a termodinâmica dos processos irreversíveis teve seu maior impulso, sendo a base para o desenvolvimento de estudos relacionados a análise da geração de entropia.

De acordo com Bauman (1966), a entropia de um determinado sistema isolado tende a aumentar, aproximando-se de um valor máximo, sendo esta uma medida da probabilidade de um dado arranjo de massa e energia. E, quando utilizada na estrutura de análise e otimização de processos fornece informações fundamentais para a determinação de condições ótimas globais operacionais. Tal metodologia, conhecida por “Minimização da Geração da Entropia”, consiste no desenvolvimento e minimização da função taxa de geração de entropia, que representa a medida do afastamento do trabalho máximo reversível expresso pelo teorema de Gouy-Stodola, como apresentado pela equação abaixo:

$$\dot{W}_{rev} - \dot{W} = T_0 \dot{\sigma} \geq 0 \quad (2.1)$$

onde \dot{W} , T_0 e $\dot{\sigma}$, representam o trabalho produzido, a temperatura de operação e a taxa de geração de entropia, respectivamente. O subscrito (*rev*) é a abreviação do termo reversível.

A análise consiste basicamente da resolução de um sistema acoplado composto por modelagem e otimização de funções termodinâmicas aplicadas a equipamentos e/ou sistemas reais. Sendo assim possível investigar e minimizar as irreversibilidades dos sistemas em relação a taxa de geração de entropia do processo.

Do ponto de vista industrial, o aumento de subprodutos ou mesmo a decomposição ou degradação dos produtos de interesse está relacionado com o aumento da taxa de geração de entropia do sistema, a sua determinação, bem como a minimização de sua taxa, torna-se de fundamental importância para que um melhor desempenho dos sistemas seja obtido.

Vale lembrar que nesse mesmo período, década de 70, a busca por novas metodologias para análise e otimização de processo estava em ascensão, culminando assim em um grande avanço neste campo de estudo, onde trabalhos significativos foram publicados.

No início dos anos 80, um “workshop” intitulado “Second Law Analysis of Energy Devices and Processes” (Análise da Segunda Lei em Equipamentos Energéticos e Processos), em Washington, reuniu vários pesquisadores dessa área, estimulando e impulsionando ainda mais o desenvolvimento de metodologias para tratamento de processos baseados na análise da 2ª lei da termodinâmica (“Second Law Analysis”). Sendo assim, alguns desses trabalhos, desenvolvidos nessa nova área de pesquisa, serão considerados para análise.

Contribuições significativas foram feitas por diversos pesquisadores dos mais diversos centros de pesquisa do mundo. Um dos autores que se destaca pelo pioneirismo no desenvolvimento e aplicação dos conceitos que enfocam os princípios básicos para o entendimento da análise entrópica aplicada a processos é Adrian Bejan.

Em seus trabalhos, Bejan descreve como a análise da geração de entropia pode ser efetivamente utilizada, através de um tratamento consistente da primeira e segunda leis da termodinâmica (BEJAN, 1982; BEJAN, 1987). Aborda

ainda tópicos como otimização e irreversibilidade termodinâmicas, sendo este um bom início para o entendimento da utilização da segunda lei, em sistemas de engenharia, aplicada principalmente a sistemas térmicos.

Em seguida, Bejan apresentou um trabalho intitulado: *“Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes”* (BEJAN, 1996), onde uma abordagem sobre os conceitos de troca térmica, mecânica dos fluidos e termodinâmica é feita, os quais são aplicados a modelos de sistemas físicos reais com o objetivo de otimizar o trabalho a partir da minimização da geração de entropia. Sendo assim, o desenvolvimento da função objetivo torna-se a tarefa mais árdua, sendo esta realizada através do uso de modelos matemáticos, sujeita a restrições operacionais. Os resultados obtidos revelam condições onde a taxa de geração de entropia é mínima, especificando também onde e como está sendo gerada e revelando o impacto no desempenho termodinâmico do processo.

Bejan também afirma que a otimização termodinâmica deve ser utilizada nos estágios preliminares, ou seja, durante o desenvolvimento do projeto dos processos. Com isso, pode-se identificar as possíveis tendências e/ou existência de oportunidades de melhoria no processo (BEJAN, 2002), visto que é através de uma análise termodinâmica que se faz possível a identificação das ineficiências dos equipamentos ou etapas do processo.

Outra contribuição valerosa foi feita pelos autores De Groot e Mazur, ambos da Universidade de Leyden, fundaram o Instituto Lorentz, marcando o início de uma grande expansão científica no desenvolvimento das bases da "non-equilibrium thermodynamics", inicialmente no âmbito da mecânica clássica (a partir da equação de Boltzmann para gases ou a equação de Fokker-Planck para o movimento browniano), posteriormente expandindo para a mecânica quântica. Esta pesquisa culminou em 1962 na publicação do livro *“Non-Equilibrium Thermodynamics”*, o qual foi reeditado em 1984 (DE GROOT E MAZUR, 1984). Neste livro, há uma descrição da base estatística e tópicos relacionados à teoria macroscópica dos processos irreversíveis, onde os autores tratam dos

procedimentos apropriados para a medida da entropia, bem como dos fenômenos de transporte no ponto de vista entrópico. De acordo com os autores, os processos químicos e físicos não podem alcançar o equilíbrio termodinâmico desejado por si só. Visto que em sistemas que envolvem vazões, a taxa de entropia depende de um potencial, denominada forças motrizes (“driving forces”), as quais podem ser claramente definidas através do equilíbrio termodinâmico.

A partir de então, pode-se observar, ao longo dos anos, uma crescente busca por melhores resultados através da aplicação da 2ª Lei da Termodinâmica a estruturas de análise e otimização de processos. Como por exemplo, os resultados de estudos apresentados por Schön e Andresen sobre a otimização de uma reação química do tipo $nA \rightleftharpoons mB$ realizada num reator batelada, (SCHÖN E ANDRESEN, 1996), os quais revelam que se uma relação entre o processo de produção e o consumo mínimo de trabalho (ou a geração mínima de entropia) for estabelecida, a perda mínima possível do produto desejado pode ser alcançada. Já Sauar *et al.* (1996) apresentaram uma metodologia de análise baseada no princípio de equipartição de forças, que trata de uma combinação da "non-equilibrium thermodynamics" com o procedimento de otimização de Cauchy-Lagrange. Os autores concluíram que as soluções ótimas entre a produção de entropia e a área de transferência nos processos de transporte são obtidas quando as forças motrizes termodinâmicas são uniformemente distribuídas através da área de transferência, as quais são dadas pela relação entre a variação da energia livre de Gibbs e a temperatura, $\Delta G_r / T$.

Em 1999, Kjelstrup *et al.*, com o intuito de minimizar o trabalho perdido em reatores químicos, desenvolvem estudos sobre a distribuição das forças motrizes através de um procedimento matemático baseado princípio de equipartição de forças (SAUAR *et al.*, 1996). A metodologia utiliza como base a análise gráfica do sistema desenvolvida por Sauar *et al.*, 1997, tornando possível através do mapeamento a localização dos pontos onde a distribuição das forças motrizes apresentam a produção mínima de entropia. Tal metodologia foi aplicada para a determinação das forças motrizes presentes na reação de oxidação do SO_2 em um reator tubular

(KJELSTRUP E ISLAND, 1999), resultando em um perfil onde a taxa mínima de produção de entropia pode ser observada.

Em 2001, a conclusão de um trabalho apresentado por Halvorsen e Skogestad enriquece ainda mais a área de estudo envolvendo a utilização da 2ª lei da termodinâmica. Os autores apresentaram um estudo sobre aplicabilidade da 2ª lei da termodinâmica para otimização de torres de destilação, e concluíram que o uso isolado da 1ª lei da termodinâmica é insuficiente para que o desempenho ótimo seja alcançado. Para tal, se faz necessário a utilização da 2ª lei para que uma análise mais detalhada seja obtida. Através da metodologia proposta, os autores obtiveram configurações e associações de equipamentos onde o consumo de energia foi menor que as configurações convencionais, relatando ainda que se os sistemas forem ótimos em relação à taxa mínima de produção de entropia, ou seja, se forem projetados para operar de acordo com as condições propostas pela análise, uma diminuição ainda maior deverá ser observada.

Lavric *et al.* (2003), utilizando um método de integração energética de processos conhecido por análise “pinch”, demonstraram através de uma combinação entre a primeira e segunda leis, a possível redução entrópica em reatores químicos utilizando uma rede de trocadores de calor. E, ainda em 2003, Nummedal *et al.*, apresentaram um método numérico para a minimização da taxa de produção de entropia em um modelo matemático para a representação da reação de produção de amônia em um reator tubular. Os autores demonstraram a possibilidade da redução da taxa de geração de entropia através de um procedimento de otimização, o qual possui, em sua estrutura, um modelo matemático que descreve o comportamento entrópico para o sistema reativo. Como resultado, novos pontos de operação, onde as perdas exergéticas mínimas puderam ser observadas, foram apresentados. Contudo, apesar de Lavric *et al.* (2003) e Nummedal *et al.* (2003) proporem novas condições de operação, observando uma influência da temperatura de alimentação com a temperatura de reação, nenhum procedimento sobre a quantificação ou análise de tal observação foi sugerida, não produzindo efeitos práticos desejáveis.

Devido a limitações no uso do princípio de equipartição de forças, a teoria de controle ótimo foi utilizada por Johannessen e Kjelstrup (2004), com o intuito de fortalecer a base analítica dos trabalhos até então desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do qual fazem parte. O procedimento foi utilizado para a otimização da reação de oxidação do SO_2 em reatores tubulares. Foram utilizados como parâmetros de análise a temperatura de processo e o comprimento do reator. Quando tais parâmetros são bem estabelecidos, uma redução na taxa de produção de entropia pode ser observada. Contudo, apesar do método apresentar resultados satisfatórios, o procedimento adotado necessita de estimativas muito boas para os valores iniciais para que a convergência seja alcançada, tornando o procedimento complicado e de difícil implementação.

Desde então, vários trabalhos tem sido propostos utilizando e/ou adaptando as mais variadas técnicas de análise e otimização disponíveis, tais como, o uso conjunto da análise “pinch”, redes de reatores químicos, integração energética de reatores químicos e redes de trocadores de calor, sendo ainda defendido o uso de trocadores de calor virtuais (LAVRIC *et al.*, 2005). Contudo, os resultados são difíceis de serem alcançados, principalmente pelo grande problema relacionado com a convergência, tornando os métodos apresentados limitados e de difícil aplicação industrial. Tais resultados demonstram a necessidade de estudos avançados nessa área, principalmente os que envolvem reatores químicos, pois, muito embora tais resultados apresentem alguns ganhos teóricos significativos, em geral, as metodologias são de difícil mensuração e/ou implementação prática.

Devido a essas dificuldades, uma outra corrente de pensamento tem sido apoiada pela comunidade científica. Dentre as afirmações encontradas, podemos observar casos onde pesquisadores afirmam que, principalmente em reatores químicos, a taxa de geração de entropia é muito alta, e que esse fato é inevitável (SORIN E PARIS, 1999). Outros pesquisadores afirmam haver inconsistências, fragilidades e até mesmo que a entropia é inadequada para caracterizar um determinado estado estacionário (LANDAUER, 1975; BERTOLA *et al.*, 2008), sendo ela limitada a uma aproximação.

Em contrapartida, um grupo de pesquisadores, com o intuito de contornar tais limitações, apresentaram uma nova entidade termodinâmica denominada por "Entransy", cujo papel é descrever a habilidade de troca térmica do processo. Aliado a esse novo conceito, um novo princípio de análise de processos foi criado: EDE - "Entransy Dissipation Extremum", Guo *et al.* (2007).

Em 2009, Chen *et al.* (2009), apresentaram resultados de um estudo comparativo entre os dois princípios, EDE e MEG ("Minimum Entropy Generation"), e concluíram que cada um tem melhor campo de atuação a depender do processo alvo de análise e otimização. De acordo com os autores, o EDE é mais indicado quando o objetivo da otimização é a maximização do desempenho da transferência térmica, enquanto que o MEG é indicado quando o objetivo é maximizar a conversão de calor em trabalho, tais resultados foram mais uma vez analisados, e através de exemplos numéricos, demonstram as afirmações acima mencionadas (CHENQ E LIANG, 2013).

Dessa forma, visto que em um sistema reativo ocorrem essencialmente interações moleculares, bem como as rupturas de suas ligações químicas para a formação de produtos de interesse industrial através da transformação da energia cinética das moléculas em trabalho de quebra das ligações, então se pode concluir que o princípio da geração mínima de entropia é o mais adequado para a análise e otimização de tais sistemas (CHEN *et al.*, 2009; CHENQ E LIANG, 2013). É ainda importante mencionar que as observações feitas por Halvorsen e Skogestad (2001), foram recentemente retratadas em um artigo que demonstra a necessidade dos sistemas serem projetados para que a redução nas forças motrizes do sistema, as quais estão diretamente correlacionadas com a taxa de geração de entropia, seja alcançada (THIEL *et al.*, 2014).

Apesar de alguns autores se posicionarem contrários ao princípio da geração mínima de entropia, o fato de se ter uma boa aproximação, a torna uma ferramenta extremamente útil para a formulação e resolução do problema de otimização em sistemas reativos, devido ao alto grau de complexidade dos mesmos (NUMMEDAL *et al.*, 2003; JOHANNESSEN E KJELSTRUP, 2004), sendo utilizada

como ferramenta de análise e otimização por diversos pesquisadores (ANDRESEN, 2011).

Em 2008, estudos apresentados por Manzi e Carrazzoni (2008) revelaram uma nomeada por "*Minimização Direta da Entropia*", a qual leva em consideração a utilização de um procedimento de otimização que apresenta em sua estrutura a 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, sendo capaz de determinar condições ótimas operacionais do processo, onde uma maior conversão foi alcançada com um problema de otimização de dimensões reduzidas.

Os citados autores demonstram a utilização da metodologia em reatores CSTR ("Continuous Stirred Tank Reactor"), através da análise de sistemas reacionais por balanços de massa e entalpia associado ao balanço de entropia, bem como relações termodinâmicas clássicas (MANZI E CARRAZZONI, 2008; MANZI *et al.* 2009). Como resultado, um modelo capaz de descrever o comportamento da taxa de geração de entropia do sistema reativo em consideração foi desenvolvido, e utilizando procedimentos clássicos de otimização, foi possível a obtenção de uma relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação, para determinado tempo de residência ótimo, que fornece a temperatura ótima de operação através de análise gráfica, onde a taxa mínima de geração de entropia foi observada.

Portanto, este trabalho tem por objetivo consolidar a metodologia originalmente proposta por Manzi e Carrazzoni (2008) e Manzi *et al.* (2009), propondo-se, de um modo geral a:

- Desenvolver estruturas de controle capazes de realizar a otimização termodinâmica do processo dinamicamente, maximizando eficiência reacional do processo;
- Aplicar os pontos ótimos operacionais previamente determinados na modelagem do processo de produção do propileno glicol nos simuladores MatLab, Aspen Plus e Aspen Plus Dynamics para

reprodução dos resultados obtidos e aplicar as leis de controle desenvolvidas;

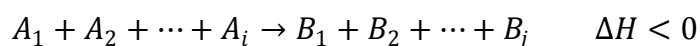
- Demonstrar através da curva de distribuição de velocidade das partículas, distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann, o comportamento do sistema reativo quando operando sob a condição de taxa mínima de geração de entropia.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica e Metodologia

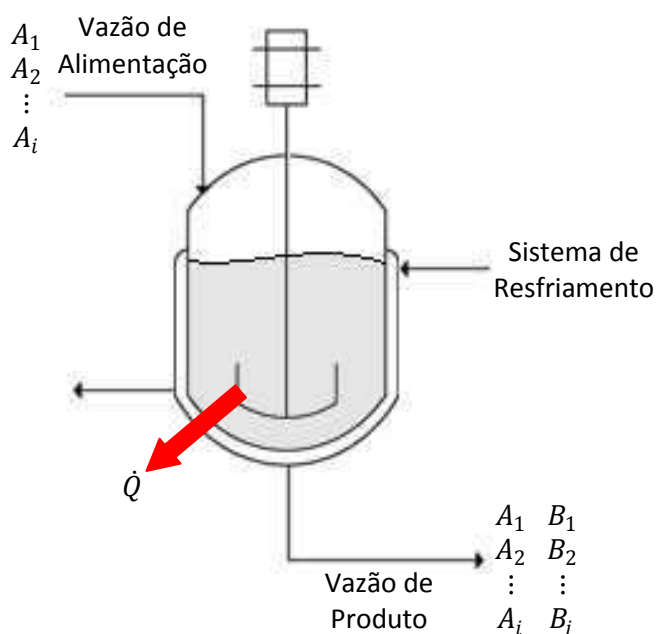
3.1. Modelagem Matemática

O desenvolvimento da metodologia está baseada em um sistema reacional genérico conduzido num reator contínuo de mistura perfeita (CSTR), Figura 3.1. A reação genérica exotérmica é dada pela equação abaixo, e os reagentes e produtos são representados por A e B , e \dot{Q} o calor removido pelo sistema de resfriamento:



O modelo matemático é obtido através dos balanços de massa, entalpia, entropia e os dados cinéticos do processo, conforme a configuração dada abaixo.

Figura 3.1 - Configuração de um CSTR genérico.



3.1.1. Balanço de Massa por Componente

Considerando o sistema reativo apresentado pela Figura 3.1, onde estão presente vazões de entrada e de saída, os componentes (reagentes e produtos), bem como os dados sobre a cinética da reação do processo em questão, os seguintes balanços podem ser escritos para os reagentes a Equação (3.1) e para os produtos a Equação (3.2):

$$\frac{dn_{A_i}}{dt} = F^e C_{A_i}^e - FC_{A_i} - rV \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_{B_i}}{dt} = -FC_{B_i} + rV \quad (3.2)$$

onde n , F , C , V e r , representam o números de mols, a vazão volumétrica, a concentração, o volume e a taxa de reação química. O sobrescrito (e) indica a alimentação no reator, e os subscritos (A) e (B) representam os reagentes os produtos da reação.

Uma vez que a taxa de reação química, considerando-se uma reação de 1ª ordem, é dada por:

$$r = k_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} C_A \quad (3.3)$$

sabendo-se que os termos k_0 , E , R e T representam o fator pré-exponencial de Arrhenius, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura.

3.1.2. Balanço de Entalpia

O balanço de energia total do sistema reativo em consideração, Figura 3.1, pode ser representado por:

$$E = U + E_c + E_p \quad (3.4)$$

onde, U , E_c e E_p representam, respectivamente, a energia interna, energia cinética e energia potencial para o sistema reativo sob análise.

Uma vez que o reator não produz ou acumula energia na forma cinética, logo, a Eq. (3.4), resultará em,

$$E = U + E_p \quad (3.5)$$

Dado que a energia potencial do sistema é igual a:

$$E_p = mgh, \text{ onde, } F_p = mg \quad (3.6)$$

onde F_p é a força peso da massa reacional e g a gravidade. Sendo assim, multiplicando e dividindo a Eq. (3.6) pela área da base do reator, e sabendo que a força aplica pela área equivale a pressão exercida, logo:

$$E_p = PV \quad (3.7)$$

Substituindo-se a Eq. (3.7) na Eq. (3.5), tem-se:

$$E = U + PV \quad (3.8)$$

E, sabendo-se que a entalpia (H) é dada por:

$$H = U + PV \quad (3.9)$$

Pode-se então concluir que para o sistema em consideração a energia total do sistema é equivalente a entalpia, Eq. (3.9), sendo assim, pode-se afirmar que em sistemas líquidos a variação da energia sistema, dE , pode ser considerada igual à variação da entalpia, dH . Logo, a seguinte afirmação pode ser feita (STEPHANOPOULOS, 1984):

$$dE = dH \quad (3.10)$$

Sendo assim, o balanço de entalpia para o sistema reativo pode ser dado por:

$$\frac{dH}{dt} = F^e \rho^e h^e_{(T^e)} - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \quad (3.11)$$

onde ρ , h , e \dot{Q} representam a massa específica, a entalpia específica e a taxa de calor transferido, sendo esta última dada por:

$$\dot{Q} = UA(T - T_c) \quad (3.12)$$

Sendo U , A e T_c , respectivamente, o coeficiente global de transferência de calor, área de troca térmica do sistema de resfriamento e a temperatura do refrigerante.

Uma vez que a entalpia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) que compõem o sistema reativo, e aplicando-se o conceito de diferencial total, a seguinte equação pode ser obtida:

$$\begin{aligned} H(T, n_{A_1}, n_{A_2} \cdots n_{A_i}, n_{B_1}, n_{B_2} \cdots n_{B_j}) \Rightarrow \frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} \\ + \frac{\partial H}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \cdots + \frac{\partial H}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\ + \frac{\partial H}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \cdots + \frac{\partial H}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Substituindo a Equação (3.13) na (3.11), têm-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \cdots + \frac{\partial H}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\ + \frac{\partial H}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \cdots + \frac{\partial H}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} = \\ F^e \rho^e h^e_{(T^e)} - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \rho V c_p \quad (3.15)$$

Utilizando a Eq. (3.15) e considerando-se o c_p constante, tem-se então:

$$\begin{aligned}
\rho V c_p \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial H}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\
+ \frac{\partial H}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial H}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} = \\
F^e \rho^e [h^e_{(T)} - c_p(T - T^e)] - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \quad (3.16)
\end{aligned}$$

Considerando-se:

$$F^e \rho^e h^e_{(T)} =$$

$$\begin{aligned}
F^e \left(C_{A_1}^e \frac{\partial H}{\partial n_{A_1}} + C_{A_2}^e \frac{\partial H}{\partial n_{A_2}} + \dots + C_{A_i}^e \frac{\partial H}{\partial n_{A_i}} \right) = \\
F^e (C_{A_1}^e \tilde{H}_{A_1} + C_{A_2}^e \tilde{H}_{A_2} + \dots + C_{A_i}^e \tilde{H}_{A_i}) \quad (3.17)
\end{aligned}$$

e

$$F \rho h_{(T)} =$$

$$\begin{aligned}
F C_{A_1} \left(\frac{\partial H}{\partial n_{A_1}} + C_{A_2} \frac{\partial H}{\partial n_{A_2}} + \dots + C_{A_i} \frac{\partial H}{\partial n_{A_i}} \right. \\
\left. + C_{B_1} \frac{\partial H}{\partial n_{B_1}} + C_{B_2} \frac{\partial H}{\partial n_{B_2}} + \dots + C_{B_j} \frac{\partial H}{\partial n_{B_j}} \right) = \\
F (C_{A_1} \tilde{H}_{A_1} + C_{A_2} \tilde{H}_{A_2} + \dots + C_{A_i} \tilde{H}_{A_i} \\
+ C_{B_1} \tilde{H}_{B_1} + C_{B_2} \tilde{H}_{B_2} + \dots + C_{B_j} \tilde{H}_{B_j}) \quad (3.18)
\end{aligned}$$

Substituindo as Equações (3.17) e (3.18) na Equação (3.16), têm-se:

$$\begin{aligned}
\rho V c_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_{A_1} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \tilde{H}_{A_2} \frac{dn_{A_2}}{dt} \\
+ \dots + \tilde{H}_{A_i} \frac{dn_{A_i}}{dt} + \tilde{H}_{B_1} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \tilde{H}_{B_2} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \tilde{H}_{B_j} \frac{dn_{B_j}}{dt} = \\
F^e (C_{A_1}^e \tilde{H}_{A_1} + C_{A_2}^e \tilde{H}_{A_2} + \dots + C_{A_i}^e \tilde{H}_{A_i}) \\
- F^e \rho^e [c_{p_{A_1}} (T - T^e) + c_{p_{A_2}} (T - T^e) \\
+ \dots + c_{p_{A_i}} (T - T^e)] - F (C_{A_1} \tilde{H}_{A_1} \\
+ C_{A_2} \tilde{H}_{A_2} + \dots + C_{A_i} \tilde{H}_{A_i} + C_{B_1} \tilde{H}_{B_1} \\
+ C_{B_2} \tilde{H}_{B_2} + \dots + C_{B_j} \tilde{H}_{B_j}) - \dot{Q} \quad (3.19)
\end{aligned}$$

Substituindo os balanços de massas dados pelas Equações (3.1) e (3.2) na Equação (3.19), obtêm:

$$\begin{aligned}
\rho V c_p \frac{dT}{dt} + rV [\tilde{H}_{B_1} + \tilde{H}_{B_2} + \dots + \tilde{H}_{B_j} - (\tilde{H}_{A_1} + \tilde{H}_{A_2} + \dots + \tilde{H}_{A_i})] = \\
- F^e \rho^e [c_{p_{A_1}} (T - T^e) + c_{p_{A_2}} (T - T^e) \\
+ \dots + c_{p_{A_i}} (T - T^e)] - \dot{Q} \quad (3.20)
\end{aligned}$$

Visto que a entalpia da reação é dada por:

$$\Delta \tilde{H}_R = \tilde{H}_{B_1} + \tilde{H}_{B_2} + \dots + \tilde{H}_{B_j} - (\tilde{H}_{A_1} + \tilde{H}_{A_2} + \dots + \tilde{H}_{A_i}) \quad (3.21)$$

Então, a seguinte equação, que representa o comportamento dinâmico da temperatura no sistema reativo, é obtida:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e \rho^e (\Sigma c_{p_{A_i}}) (T - T^e) - \dot{Q} + (-\Delta \tilde{H}_R) rV \quad (3.22)$$

3.1.3. Balanço de Entropia

Uma vez que, o balanço de entropia para o sistema reativo pode ser expresso por:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e_{(T^e)} - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \quad (3.23)$$

Dado que a entropia é função da temperatura (T) e do número de mols (n) de cada componente da reação, a aplicação do conceito de diferencial total resulta na relação abaixo:

$$\begin{aligned} S(T, n_{A_1}, n_{A_2} \dots n_{A_i}, n_{B_1}, n_{B_2} \dots n_{B_j}) \Rightarrow \frac{dS}{dt} = & \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} \\ & + \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\ & + \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Substituindo a Equação (3.24) na (3.23), tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\ + \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} = \\ -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e_{(T^e)} - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Dado que,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\rho V c_p}{T} \quad (3.26)$$

Logo,

$$\begin{aligned}
& \frac{\rho V c_p dT}{T dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{dt} \\
& \quad + \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{B_j}} \frac{dn_{B_j}}{dt} = \\
& \quad - \frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s^e_{(T^e)} - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \quad (3.27)
\end{aligned}$$

Considerando-se:

$$F^e \rho^e s^e_{(T)} =$$

$$\begin{aligned}
& F^e \left(C_{A_1}^e \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} + C_{A_2}^e \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} + \dots + C_{A_i}^e \frac{\partial S}{\partial n_{A_i}} \right) = \\
& \quad F^e (C_{A_1}^e \tilde{S}_{A_1} + C_{A_2}^e \tilde{S}_{A_2} + \dots + C_{A_i}^e \tilde{S}_{A_i}) \quad (3.28)
\end{aligned}$$

e

$$F \rho s_{(T)} =$$

$$\begin{aligned}
& F \left(C_{A_1} \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} + C_{A_2} \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} + \dots + C_{A_i} \frac{\partial S}{\partial n_{A_i}} + C_{B_1} \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \right. \\
& \quad \left. + C_{B_2} \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} + \dots + C_{B_i} \frac{\partial S}{\partial n_{B_i}} \right) = \\
& \quad F (C_{A_1} \tilde{S}_{A_1} + C_{A_2} \tilde{S}_{A_2} + \dots + C_{A_i} \tilde{S}_{A_i} \\
& \quad \quad + C_{B_1} \tilde{S}_{B_1} + C_{B_2} \tilde{S}_{B_2} + \dots + C_{B_i} \tilde{S}_{B_i}) \quad (3.29)
\end{aligned}$$

Substituindo as Equações (3.28) e (3.29) na Equação (3.27), a Equação (3.30) foi obtida:

$$\begin{aligned}
& \frac{\rho V c_p}{T} \frac{dT}{dt} + \tilde{S}_{A_1} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \tilde{S}_{A_2} \frac{dn_{A_2}}{dt} \\
& + \dots + \tilde{S}_{A_i} \frac{dn_{A_i}}{dt} + \tilde{S}_{B_1} \frac{dn_{B_1}}{dt} \\
& + \tilde{S}_{B_2} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \tilde{S}_{B_j} \frac{dn_{B_j}}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} \\
& + F^e (C_{A_1}^e \tilde{S}_{A_1} + C_{A_2}^e \tilde{S}_{A_2} + \dots + C_{A_i}^e \tilde{S}_{A_i}) \\
& + F^e \rho^e [c_{p_{A_1}} \ln(T^e/T) + c_{p_{A_2}} \ln(T^e/T) \\
& + \dots + c_{p_{A_i}} \ln(T^e/T)] \\
& - F (C_{A_1} \tilde{S}_{A_1} + C_{A_2} \tilde{S}_{A_2} \\
& + \dots + C_{A_i} \tilde{S}_{A_i} + C_{B_1} \tilde{S}_{B_1} \\
& + C_{B_2} \tilde{S}_{B_2} + \dots + C_{B_j} \tilde{S}_{B_j}) + \dot{\sigma} \quad (3.30)
\end{aligned}$$

Rearranjando e introduzindo os balanços de massa dados pelas Equações (3.1) e (3.2) na Equação (3.30), resulta em um modelo que descreve a taxa de produção de entropia para o sistema reativo genérico representado pela Figura 1, como mostra a Eq. (3.31) abaixo.

$$\dot{\sigma} = \frac{\rho V c_p}{T} \frac{dT}{dt} + (\Delta \tilde{S}_R) r V + \frac{\dot{Q}}{T} - F^e \rho^e \left(\sum c_{p_{A_i}} \right) [\ln(T^e/T)] \quad (3.31)$$

3.1.4. Energia Livre de Gibbs e a Relação Gibbs-Helmholtz

A espontaneidade de uma reação é um critério para análise de extrema importância na otimização de sistemas reativos. Tal critério é claramente abordado pela função termodinâmica clássica conhecida por: energia livre de Gibbs. Esta é baseada nas combinações das entalpias e entropias padrões de um dado sistema, e é de grande importância para análise de reações químicas realizadas a pressão

constante (BAUMAN, 1966). Sendo assim, é através desta relação que se faz possível a observação do critério de espontaneidade do processo químico, sendo esta definida, para a reação química em consideração, como:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S} \quad (3.32)$$

Dado que $\Delta\tilde{S} = -(\partial\Delta\tilde{G}/\partial T)_p$, logo:

$$T\left(\frac{\partial\Delta\tilde{G}}{\partial T}\right)_p = \Delta\tilde{G} - \Delta\tilde{H} \quad (3.33)$$

Em seguida, através da derivada de $\Delta\tilde{G}/T$ em relação à temperatura a seguinte equação pode ser obtida:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\tilde{G}}{T}\right)_p = \frac{1}{T^2}\left(-\Delta\tilde{G} + T\left(\frac{\partial\Delta\tilde{G}}{\partial T}\right)_p\right) \quad (3.34)$$

Substituindo-se, então, a Equação (3.34) na equação (3.33) e rearranjando-a, obtém-se a relação clássica de Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta\tilde{G}}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta\tilde{H}}{T^2} \quad (3.35)$$

Desse modo, através da equação (3.35), o termo $-\Delta\tilde{G}/T$, conhecido como força motriz (“driving force”), pode ser introduzido na equação resultante da substituição da Equação (3.22) na (3.31), a qual resulta em:

$$\dot{\sigma} = -F^e \rho^e \left(\sum c_{pA_i}\right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln\left(\frac{T^e}{T}\right)\right] + rV\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_R}{T}\right) \quad (3.36)$$

3.2. Controladores Não-Lineares Baseados em Modelagem Entrópica

O desenvolvimento de estruturas de controle capazes de regular o processo em condições ótimas, previamente estabelecidas, é um pré-requisito fundamental para as indústrias no atual cenário econômico e ambiental. Controlar um processo significa atuar sobre ele de modo que um alvo desejado seja alcançado (OGATA,1967). O principal objetivo, então, é manter tal processo o mais próximo possível de um determinado alvo pré-estabelecido (“setpoint”), mesmo que efeitos externos (distúrbios) tentem desviá-lo desta condição. Este “setpoint” pode ser escolhido por atender melhor algum requisito de qualidade, segurança, redução do impacto ambiental, adaptação às restrições, otimização ou economia do processo.

A busca por novas metodologias de controle, onde uma melhor relação da função custo/benefício seja alcançada, tem sido sempre estimulada pelo setor industrial. Contudo, o desenvolvimento desta função associada a um método de análise e otimização tem como base, usualmente, considerações heurísticas, tornando a sua formulação uma etapa árdua.

De um modo geral, as estratégias de controle proposta para a aplicação prática de metodologias de otimização desenvolvidas, dependem de uma estrutura de controle descentralizado, a qual faz uso da simplicidade dos reconhecidos controladores PID (Proporcional, Integral, Derivativo) (SVRCEK *et al.*, 2006). Porém, é notório também que este tipo de controlador não apresenta resultados satisfatórios quando aplicados a processos fortemente não-lineares. Entretanto, uma classe de controladores baseados em modelos denominados por GMC (“Generic Model Control”), os quais usam uma trajetória de referência a ser seguida pelo processo, tem se mostrado muito eficiente quando aplicado a tais sistemas não lineares (BARTUSIAK *et al.*, 1989; MANZI *et al.*, 1998; MANZI E ODLOAK, 1998).

Uma vez que a utilização conjunta das duas leis da termodinâmica para a análise e otimização de processos tem apresentado resultados promissores, faz-se necessário o desenvolvimento de estruturas de controle capazes de manter os valores ótimos especificados durante o processo de operação. Para isso, os estudos

desenvolvidos por Manzi *et al.* (2008 e 2009) serviram como base para o desenvolvimento de controladores baseados em modelos entrópicos. Tais resultados apresentam condições operacionais ótimas para sistemas reativos, onde a mínima taxa de geração de entropia será observada. Como consequência, um aumento do rendimento do processo e a minimização do consumo de energia foram alcançados. Tais estudos apresentam-se como uma forma adequada de assegurar o comportamento ótimo do processo, em relação a minimização da citada taxa.

Como os modelos entrópicos revelam claramente as condições ótimas operacionais, através de relações intrínsecas entre as variáveis e parâmetros do sistema, a sua introdução nos controladores PI (Proporcional-Integral), PID ou GMC, tornar-se uma opção muito atraente. Tal aplicação poderá resultar em um desempenho melhor do processo em malha fechada. Sendo assim, uma nova classe de controladores não-lineares será apresentada, utilizando o modelo entrópico de um sistema reativo para o desenvolvimento das leis de controle.

Sendo assim, a aplicação da modelagem matemática apresentada na seção anterior será utilizada para a determinação das condições ótimas operacionais no processo de produção do propileno glicol. Uma vez definidas, tais condições foram utilizadas para o desenvolvimento das estruturas de controle acima citadas.

3.2.1. Sistema Reativo

A produção de propileno glicol foi utilizada como estrutura básica para o desenvolvimento e aplicação dos controladores baseados em modelos entrópicos. Sendo este um processo industrial com restrições operacionais, cujos dados são facilmente obtidos através da literatura (FOGLER, 1999). O propileno glicol é um diálcool de significativo interesse industrial, com aplicações diversas na indústria química, alimentícia, farmacêutica e cosmética. Uma das rotas de produção é através da hidratação do óxido de propileno, a qual é conduzida em um reator CSTR, representado pela Figura 3.2 abaixo, e de acordo com a seguinte reação:

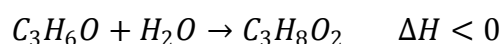


Figura 3.2 - Configuração do CSTR encamisado para produção de propileno glicol.

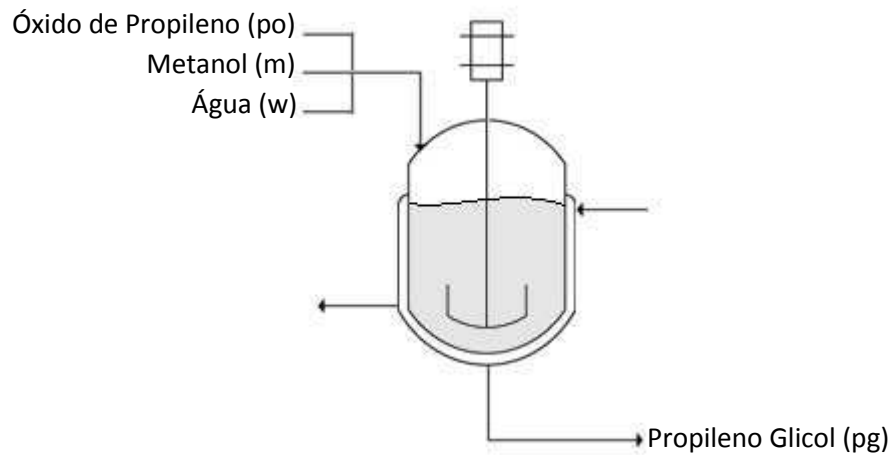


Tabela 3.1 – Parâmetros e condições de operação para o reator CSTR, aplicados à produção de propileno glicol.

Parâmetro ou Condição de Operação	Valor
F^e	2,567 L/s
τ	442,44 S
C_{op}	2,12 mol/L
V	1.135,36 L
T^e	297,2 K
T_r	298 K
T^c	302,8 K
Θ_w	18,65 -
Θ_m	1,67 -
$c_{p_{op}}$	146,54 J/mol.K
c_{p_w}	75,36 J/mol.K
$c_{p_{pa}}$	192,59 J/mol.K
c_{p_m}	81,64 J/mol.K
k_0	$47,11 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
E	75.320 J/mol
R	8,314 J/mol.K
U	567,83 J/s.m ² .K
A	3,716 m ²
$\Delta H_{R_r}(298K)$	-84.589,11 J/mol
$\Delta G_{R_r}(298K)$	-68.274,08 J/mol

Fonte: Fogler (1999) e Lide (2000).

A reação ocorre em um reator CSTR, de volume igual a 1.135,36 L, cuja vazão de alimentação é composta de uma mistura equivolúmica de óxido de

propileno e metanol igual a 1320,3 L/h, e uma vazão volumétrica de água igual a 6601,4 L/h. Vale salientar que metanol atua como um inerte na reação. A temperatura das correntes de alimentação é de 287,5 K. Mas, devido à entalpia de reação, a temperatura sobe rapidamente para 297 K. O resfriamento é feito através da camisa de resfriamento do reator cujo volume é considerado desprezível se comparado ao volume total do reator. Para que o processo ocorra satisfatoriamente, faz-se necessário a imposição de uma restrição operacional de temperatura de reação, que não pode ultrapassar 324,8 K, devido às perdas registradas. Os dados necessários à simulação são apresentados na Tabela 3.1 (FOGLER, 1999).

De acordo com a modelagem apresentada na seção 3.1, os seguintes balanços de massa, de energia e de entropia, foram obtidos:

I. Balanço de Massa por Componente

$$\frac{dn_{op}}{dt} = C_{op}^e F^e - C_{op} F - rV \quad (3.37)$$

$$\frac{dn_w}{dt} = C_w^e F^e - C_w F - rV \quad (3.38)$$

$$\frac{dn_m}{dt} = C_m^e F^e - C_m F \quad (3.39)$$

$$\frac{dn_{pg}}{dt} = -C_{pg} F + rV \quad (3.40)$$

II. Balanço de Entalpia

Tomando como base o balanço de entalpia desenvolvido na seção 3.1.2 e aplicando-o a produção de propileno glicol, a seguinte equação foi obtida, a qual descreve o comportamento dinâmico da temperatura no citado processo.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e (T - T^e) \left(C_{op}^e C_{p_{op}} + C_w^e C_{p_w} + C_m^e C_{p_m} \right) - rV \left(\tilde{H}_{pg(T)} - \tilde{H}_{op(T)} - \tilde{H}_{w(T)} \right) - \dot{Q} \quad (3.41)$$

Dado que a concentração pode ser dada por $C = \tilde{F}/F$, e que a variação de entalpia de reação no sistema é igual a $\Delta\tilde{H}_R = \tilde{H}_{pg(T)} - \tilde{H}_{op(T)} - \tilde{H}_{w(T)}$, obtém-se a partir da Eq. (3.41) o seguinte resultado:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e (T - T^e) \left(\frac{\tilde{F}_{op}^e}{F^e} C_{p_{op}} + \frac{\tilde{F}_w^e}{F^e} C_{p_w} + \frac{\tilde{F}_m^e}{F^e} C_{p_m} \right) + (-\Delta\tilde{H}_R)rV - \dot{Q} \quad (3.42)$$

rearranjando-se a Eq. (3.42),

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -\tilde{F}_{op}^e (T - T^e) \left(\frac{\tilde{F}_{op}^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_{op}} + \frac{\tilde{F}_w^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_w} + \frac{\tilde{F}_m^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_m} \right) + (-\Delta\tilde{H}_R)rV - \dot{Q} \quad (3.43)$$

considerando-se $\frac{\tilde{F}_{op}^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_{op}$, $\frac{\tilde{F}_w^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_w$, $\frac{\tilde{F}_m^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_m$, logo:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\tilde{F}_{op}^e (\sum \Theta_i C_{p_i})}{\rho V c_p} (T - T^e) + \frac{(-\Delta\tilde{H}_R)r}{\rho c_p} - \frac{\dot{Q}}{\rho V c_p} \quad (3.44)$$

onde \dot{Q} representa a taxa de calor removido.

III. Balanço de Entropia

$$\frac{\rho V c_p}{T} \frac{dT}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \left(C_{op}^e C_{p_{op}} + C_w^e C_{p_w} + C_m^e C_{p_m} \right) - rV \left(\tilde{S}_{pg(T)} - \tilde{S}_{op(T)} - \tilde{S}_{w(T)} \right) + \dot{\sigma} \quad (3.45)$$

Sabendo-se que $C = \tilde{F}/F$ e $\Delta\tilde{S}_r = \tilde{S}_{pg(T)} - \tilde{S}_{op(T)} - \tilde{S}_{w(T)}$, e substituindo na Eq. (3.45), obtém-se a Eq. (3.46) abaixo:

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i C_{p_i} \right) \frac{(T - T^e)}{T} - \tilde{F}_{op}^e \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \left(\frac{\tilde{F}_{op}^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_{op}} + \frac{\tilde{F}_w^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_w} + \frac{\tilde{F}_m^e}{\tilde{F}_{op}^e} C_{p_m} \right) + rV \left(\Delta\tilde{S}_R - \frac{\Delta\tilde{H}_R}{T} \right) \quad (3.46)$$

Considerando $\frac{\tilde{F}_{op}^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_{op}$, $\frac{\tilde{F}_w^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_w$, $\frac{\tilde{F}_m^e}{\tilde{F}_{op}^e} = \Theta_m$, logo:

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i C_{p_i} \right) \frac{(T - T^e)}{T} - \tilde{F}_{op}^e \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \left(\sum \Theta_i C_{p_i} \right) + rV \left(\Delta\tilde{S}_R - \frac{\Delta\tilde{H}_R}{T} \right) \quad (3.47)$$

Inserindo a Equação (3.33):

$$T \left(\frac{\partial \Delta\tilde{G}}{\partial T} \right)_p = \Delta\tilde{G} - \Delta\tilde{H} \quad (3.33)$$

na Equação (3.47), resulta na Equação (3.48), que representa o comportamento da taxa de geração de entropia para o processo de produção do propileno glicol.

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i C_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left(-\frac{\Delta\tilde{G}_R}{T} \right) \quad (3.48)$$

Dado que a temperatura de referência seja igual a $T_{ref} = 298$ K, logo a força motriz do sistema reativo será igual a:

$$\frac{\Delta\tilde{G}}{T} = \frac{\Delta\tilde{G}_{R,ref}}{T_{ref}} - \Delta\tilde{H}_R \left(\frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \quad (3.49)$$

Substituindo-se então a Equação (3.49) na (3.48), tem-se:

$$\dot{\sigma} = -F^e \left(\sum C_i^e c_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left(-\frac{\Delta G_{R,ref}}{T_{ref}} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_{ref}}{TT_{ref}} \right) \right) \quad (3.50)$$

Considerando-se o estado estacionário da Eq. (3.37), e assumindo-se que não há variação de nível no reator, a Eq. (3.50) pode ser então reescrita:

$$\dot{\sigma} = -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + \tilde{F}_{op}^e \left(\frac{\tau k_0 \exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} \right) \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_{ref}}{T T_{ref}} \right) \right) \quad (3.51)$$

De acordo com o processo de otimização proposto por Manzi *et al.* (2008 e 2009), as condições necessárias para que a taxa mínima de geração de entropia seja alcançada requer que $\partial \dot{\sigma} / \partial T$ e $\partial \dot{\sigma} / \partial \tau$ sejam iguais a zero (MANZI *et al.* 2009).

Então, o valor mínimo de $\dot{\sigma}$ somente será alcançado quando as seguintes relações forem satisfeitas:

$$\frac{\partial \dot{\sigma}}{\partial T} = (T - T^e) + \frac{\tau k_0}{\sum \Theta_i c_{p_i}} + \left\{ \frac{(E/R) \exp(-E/R)}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_r}{T_r} + \frac{\Delta H_r}{T_r} \right) + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \right\} = 0 \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial \dot{\sigma}}{\partial \tau} = \left\{ \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{T T_r} \right) \right) \tilde{F}_{op}^e k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right\} \left(\frac{1}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right) = 0 \quad (3.53)$$

3.2.2. Controladores Não-Lineares

A determinação de malhas de controle adequadas a um dado processo pode envolver várias e diversificadas estratégias que variam conforme suas características. Se o processo apresenta um comportamento linear ou próximo da linearidade, todo o ferramental de controle desenvolvido para sistemas lineares oferecem a adequada infraestrutura, facilitando assim, o alcance dos objetivos especificados. Quando, porém, o processo apresenta características complexas (não-linearidades, atrasos, perturbações estocásticas e/ou determinísticas), ou mesmo quando a linearização em torno do ponto de operação não se revela uma

estratégia plenamente aceitável, o procedimento torna-se mais elaborado, sendo indicado o uso de controladores não lineares (ASTROM, 1987).

Os controladores não lineares caracterizam-se pelo ajuste automático de sua estrutura para corrigir mudanças ocorridas no processo, ou em suas condições de operação, a partir de um modelo capaz de minimizar as não linearidades do processo. A utilização de tais controladores em reatores químicos torna-se uma opção bastante atraente, em virtude das características complexas e não-linearidades dos processos reativos neles conduzidos. A seguir, serão apresentadas estratégias de desenvolvimentos de controladores não lineares para o processo de produção de propileno glicol.

I. Síntese do Sistema de Referência

Seja o modelo de um processo descrito pela seguinte estrutura:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, d, p) \quad (3.54)$$

onde x , u , d e p representam, respectivamente, o vetor da variável de estado, a variável manipulada, o distúrbio e os parâmetros do modelo, sendo a resposta do sistema dado pela variável de saída y , representada pela Equação (3.55).

$$y = g(x) \quad (3.55)$$

As estruturas de controle baseadas na trajetória de um modelo de referência são projetadas quando se deseja obter um melhor desempenho do controlador quando aplicados a processos altamente não lineares. Nesse caso, a resposta do controlador será determinada pela trajetória do modelo de referência, o qual reflete o comportamento desejado em malha fechada. Então, a variável manipulada pode ser ajustada de tal forma que a diferença entre a saída do processo e do modelo de referência seja minimizada, sendo utilizado para tal algum critério de desempenho.

Dessa forma, na síntese de sistemas de referência ("Reference System Synthesis" - RSS) (BARTUSIAK *et al.*, 1989), a variação temporal da saída do processo é comparada com a variação temporal da saída do sistema de referência, sendo esta diferença entre eles minimizada. Em seguida o modelo é invertido para que a variável manipulada, u , possa ser determinada.

A especificação do modelo de referência é considerada como o passo mais criativo deste procedimento, podendo ter em sua estrutura formas clássicas de controle, tais como a de retroação ("feedback"), a antecipatória ("feedforward") ou ainda ambas as estruturas. Esta síntese é conhecida como a síntese de três passos, os quais são descritos nas seguintes etapas:

Passo 1: Definição do Modelo.

$$\frac{dy}{dt} = G_x f(x, u, d, p, t) \text{ onde } G_x = \frac{\partial g}{\partial x} \quad (3.56)$$

Passo 2: Especificação do sistema de referência.

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{ref} = G_x f(x^{\bullet}, x, p, l, t) \quad (3.57)$$

onde x^{\bullet} representa o "setpoint" especificado e l os parâmetros do controlador.

Passo 3: Minimização da diferença entre a variação temporal da saída do modelo e do sistema de referência.

$$\min \left[\frac{dy}{dt} - \left. \frac{dy}{dt} \right|_{ref} \right] \rightarrow u = h(x^{\bullet}, x, d, p, l, t) \quad (3.58)$$

Para que a resposta ótima seja obtida, se faz necessário que a trajetória do modelo de referência seja definida, de forma que quando o processo estiver distante do valor de "setpoint", x^{\bullet} , o sistema retorne a este valor desejado. É importante também que o sistema de referência não apresente "offset", ou seja, esteja sempre o mais próximo possível do valor esperado para o processo.

Diversas trajetórias podem ser consideradas na especificação do sistema de referência, podendo-se assim combinar características previamente observadas pelo desenvolvedor. No entanto, uma trajetória geralmente adotada na especificação do sistema de referência é dada pela Equação (3.59) que contempla as características requeridas pelo objetivo de controle.

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{\text{ref}} = k_1(y^{\text{set}} - y) + k_2 \int_0^t (y^{\text{set}} - y) dy \quad (3.59)$$

onde k_1 e k_2 são os parâmetros do controlador os quais serão ajustados para que a resposta desejada em malha fechada seja alcançada.

Vale salientar que é desejável que as imprecisões entre o modelo e o processo possam ser compensadas de alguma forma, nesse caso, de acordo com a Equação (3.59), tais diferenças são compensadas pelo termo integral da lei de controle.

Sendo assim, utilizando as Equações (3.59) e (3.56), sob a condição que:

$$\min \left[\frac{dy}{dt} - \left. \frac{dy}{dt} \right|_{\text{ref}} \right] = 0 \quad (3.60)$$

A seguinte relação, conhecida como estrutura de controle GMC (“Generic Model Control”) pode ser então obtida:

$$G_x f(x, u, d, p, t) = k_1(y^{\text{set}} - y) + k_2 \int_0^t (y^{\text{set}} - y) dy \quad (3.61)$$

É importante salientar que a aplicação da estratégia de controle GMC tem sido implementada em sistemas onde fortes não linearidades podem ser observadas, tais como os processos de neutralização (MANZI *et al.*, 1998; MANZI E ODLOAK, 1998).

II. Controlador PI baseado em Modelo Entrópico

A estrutura de controle PID é a forma mais comum de controle em malha fechada (ASTROM, 1996; SVRCEK, 2006). Tal estrutura consiste na determinação da ação de controle através do cálculo dos parâmetros proporcional, integral e derivativo. Em virtude da dinâmica rápida do processo em estudo somente será considerada a estrutura de controle PI, que, por sua vez, será aplicada para a determinação da vazão de fluido refrigerante para o controle da reação exotérmica de produção de propileno glicol. Uma vez que a taxa de transferência de calor \dot{Q} , que pode ser obtida através da seguinte equação (Fogler, 1999):

$$\dot{Q} = \dot{m}_c c_{p_c} (T - T^c) \left(1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c c_{p_c}}} \right) \quad (3.62)$$

onde \dot{m}_c , c_{p_c} e T^c são a vazão mássica, capacidade calorífica e a temperatura do fluido refrigerante. O coeficiente global de transferência de calor e a área de troca térmica são dados por U e A .

Pela Equação (3.62), observa-se que o cálculo do \dot{m}_c depende da linearização da citada equação, a qual foi realizada através da técnica baseada na expansão da função através de uma série de Taylor. Então, truncando todos os termos após as primeiras derivadas parciais, a Equação (3.62) em sua forma linearizada será dada por:

$$\begin{aligned} \dot{Q}(\dot{m}_c, T) = \dot{m}_c (T^e - T^c) & \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] \\ & + UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} + \dot{m}_c^e c_{p_c} (T - T^e) \left[1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] \end{aligned} \quad (3.63)$$

onde \dot{m}_c^e é o valor da vazão mássica do fluido refrigerante quando o sistema opera no estado estacionário, sendo assim, a Equação (3.44) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e \left(\sum C_i^e c_{p_i} \right) (T - T_e) + (-\Delta H_R) rV$$

$$-\dot{m}_c (T^e - T^c) \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right]$$

$$-UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - \dot{m}_c^e c_{p_c} (T - T^e) \left[1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] \quad (3.64)$$

De acordo com o princípio de mínima taxa de geração de entropia proposto por Manzi *et al.* (2008 e 2009), o sistema reativo deve operar isotermicamente, ou seja, $T^e = T$. E no caso do desenvolvimento da estrutura de controle a temperatura de alimentação, T^e , pode ser escolhida como a temperatura de referência do processo no estado estacionário. Sendo assim, inserindo-se na Equação (3.64) as variáveis de desvio definidas por $\bar{T} = T - T^e$ e $\bar{m}_c = \dot{m}_c - \dot{m}_c^e$, tem-se:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e \left(\sum C_i^e c_{p_i} \right) \bar{T} + (-\Delta H_R) rV$$

$$-\bar{m}_c (T^e - T^c) \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right]$$

$$-UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - \dot{m}_c^e c_{p_c} \bar{T} \left[1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] \quad (3.65)$$

Em seguida, utilizando-se a síntese do sistema de referência para a formulação da lei de controle PI, a seguinte trajetória de referência pode ser especificada:

$$\begin{aligned}
\rho V c_p \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{ref}} &= -F^e \left(\sum C_i^e c_{p_i} \right) \bar{T} + (-\Delta H_R) r V \\
&- \left[k_c (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) + \frac{k_c}{T_I} \int (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) dt \right] (T^e - T^c) \\
&\quad \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] \\
&\quad - UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - \dot{m}_c^e c_{p_c} \bar{T} \left[1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right]
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Igualando-se as Equações (3.65) e (3.66), a seguinte lei de controle foi determinada,

$$\dot{m}_c = \dot{m}_c^e + k_c (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) + \frac{k_c}{T_I} \int (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) dt \tag{3.67}$$

A Equação (3.67) descreve uma lei de controle PI. E uma vez que a variável de processo, $\bar{T} = T - T^e$, está diretamente relacionada com o comportamento entrópico do sistema por meio da taxa de geração de entropia, que é uma relação claramente não-linear, evidencia-se assim que a lei de controle desenvolvida trata-se de uma lei de controle PI não linear.

III. Controlador GMC não Linear

O desenvolvimento da lei de controle GMC segue os mesmos passos da lei de controle desenvolvida. Desse modo, a trajetória de referência especificada será dada pela seguinte equação:

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{ref}} = \frac{1}{\rho V c_p} \left[k_1 (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) + k_2 \int (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) dt \right] \tag{3.68}$$

Sendo assim, utilizando a Equação (3.68) e os passos previamente relatados para a síntese de sistemas de referência, a lei de controle GMC pode ser expressa por:

$$\bar{m}_c =$$

$$\frac{\left\{ \begin{aligned} & -F^e (\sum C_i^e c_{p_i}) \bar{T} + (-\Delta H_R) r V - UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \\ & -\dot{m}_c^e c_{p_c} \bar{T} \left[1 - e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right] - \left[k_1 (\bar{T} - \bar{T}^{set}) + k_2 \int_0^t (\bar{T} - \bar{T}^{set}) dt \right] \end{aligned} \right\}}{(T^e - T^c) \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\dot{m}_c^e c_{p_c}}} \right]} \quad (3.69)$$

IV. Controlador Entrópico Puro

Utilizando os conceitos apresentados pela síntese de sistemas de referência, o desenvolvimento de uma lei de controle onde informações sobre a taxa de geração de entropia do sistema reativo foi obtida de uma forma direta, se apresenta como uma forma bastante atraente para se tratar o problema de otimização dinâmica da citada taxa.

Desse modo, levando-se em consideração os modelos desenvolvidos, e tomando como base o comportamento dinâmico da temperatura do sistema reativo dado pela Eq. (3.44).

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\tilde{F}_{op}^e (\sum \Theta_i C_{p_i})}{\rho V c_p} (T - T^e) + \frac{(-\Delta \tilde{H}_R) r}{\rho c_p} - \frac{\dot{Q}}{\rho V c_p} \quad (3.44)$$

E uma vez que o sistema reativo esteja projetado para operar segundo o princípio da mínima taxa de geração de entropia, o objetivo do controlador é manter a temperatura com a mínima variação possível, logo o ideal para o processo é que $dT/dt = 0$, garantindo assim o regime estacionário do sistema reativo. Então, utilizando-se a Equação (3.44) e considerando que a taxa de transferência de calor \dot{Q} seja igual a $\dot{Q} = \dot{m}_c c_{p_c} (T - T_c)$, tem-se que a vazão do fluido refrigerante será igual a:

$$\dot{m}_c = \frac{\tilde{F}_{op}^e (\sum \Theta_i C_{p_i}) (T^e - T) + (-\Delta\tilde{H}_R) rV}{c_{p_c} (T - T_c)} \quad (3.70)$$

De modo similar, para que a reversibilidade do sistema seja obtida, faz-se necessário levar em consideração a relação dada pela Equação (3.52):

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{\sigma}}{dT} = (T - T^e) + \frac{\tau k_0}{\sum \Theta_i c_{p_i}} + \left\{ \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_r}{T_r} + \frac{\Delta H_r}{T_r} \right) \right. \\ \left. + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.52)$$

ou seja, $d\dot{\sigma}/dT = 0$, logo, substituindo a expressão que representa a diferença entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação, $(T^e - T)$, na Equação (3.70), a lei de controle para o controlador entrópico puro será dada por:

$$\dot{m}_c = \frac{\tilde{F}_{op}^e (\sum \Theta_i C_{p_i}) \left[\frac{\tau k_0}{\sum \Theta_i c_{p_i}} + \left\{ \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_r}{T_r} + \frac{\Delta H_r}{T_r} \right) + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \right\} \right] + (-\Delta\tilde{H}_R) rV}{c_{p_c} (T - T_c)} \quad (3.71)$$

É importante ressaltar que em nenhuma das leis de controle baseadas em modelagem entrópica apresentadas se faz necessário a especificação da temperatura de operação do processo, uma vez que a mesma será implicitamente especificada pela condição de mínima taxa de geração de entropia, direta ou indiretamente, inserida nas leis de controle acima citadas.

3.3. Aplicação da Modelagem Entrópica em Simuladores

A simulação de processos tem se mostrado como uma ferramenta cada vez mais importante no contexto industrial. Através dela passos cruciais, tais como a viabilidade de um determinado processo e/ou metodologia, podem ser estabelecidos, sendo esta uma exploração técnica e econômica de baixíssimo custo. Tal procedimento vem sendo cada vez mais utilizado na indústria química, devido ao grande avanço tecnológico e disponibilidade de ferramentas computacionais poderosas para o desenvolvimento, a análise e a otimização de processos químicos.

Vários softwares estão hoje disponíveis para a simulação de modelos, e dois dos softwares mais utilizados na indústria servirão de base para a aplicação das metodologias desenvolvidas por Manzi *et al.* (2009), bem como a aplicação das leis de controle desenvolvidas na seção 3.2, sendo eles:

- A. Mathworks - MatLab[®] - linguagem de alto nível em ambiente interativo para resolução de problemas numéricos. Permite a análise de dados, desenvolvimento de algoritmos, criação de modelos e aplicações. Possui uma grande diversidade de “toolboxes” e funções matemáticas embutidas permitindo múltiplas abordagens com soluções rápidas, quando comparada a linguagens de programação tradicionais, como C, C++ ou Java[™]. Sendo amplamente utilizados na academia e indústria como linguagem de computação técnica (LYSHEVSKI, 2003).

- B. Aspentech - Aspen Plus[™] – é um software projetado para simular modelos de processos. O pacote Aspen em si, é um conjunto abrangente de modelos e ferramentas de análise destinados a ajudar ao usuário a alcançar seus objetivos através da simulação de processos. A sua utilização se faz em duas etapas: a primeira é responsável pelo desenvolvimento do

processo no estado estacionário e, a segunda, a aplicação do modelo desenvolvido na forma dinâmica. A principal vantagem está na facilidade de mudanças nas configurações dos processos e parâmetros, permitindo assim, uma grande variedade de testes para a fase de projeto, análise e/ou otimização de processos.

Dessa forma, os resultados obtidos por Manzi *et al.* (2009) poderão ser reproduzidos, para que a base do procedimento de minimização seja exemplificada. Inicialmente foi utilizado o ambiente MatLab e as leis de controle desenvolvidas, apresentadas na seção 3.2, foram simuladas. Em seguida, já no pacote de simulação Aspen, o processo objeto de estudo de Manzi *et al.* (2009) foi desenvolvido, como também as propostas de otimização as quais foram utilizadas e comparadas com os resultados da literatura (FOGLER, 1999). A análise dinâmica do processo foi realizada no Aspen Plus Dynamics, possibilitando a aplicação do Controlador PI baseado em Modelagem Entrópica. Tais resultados serão apresentados no próximo capítulo.

3.3.1. Análise e Otimização Entrópica

Os resultados do procedimento denominado por Minimização Direta da Entropia (MANZI E CARRAZZONI, 2008), os quais foram aplicados para a reação de produção de propileno glicol (MANZI *et al.*, 2009), serão apresentados e uma breve análise do procedimento realizada. Sendo assim, a simulação do processo levou em consideração os balanços demonstrados na seção 3.2.1, dados pelas Equações (3.37), (3.44), (3.52) e (3.53).

A. Balanço de Massa por Componente, dado pela Equação (3.37):

Uma vez que a análise do sistema é realizada através dos balanços de massa as quais foram re-escritas em termos de conversão, tem-se:

$$V \frac{dC_{op}}{dt} = F^e (C_{op}^e - C_{op}) - rV \quad (3.72)$$

$$C_{op}^e - C_{op} = C_{op}^e X \quad (3.73)$$

$$r = kC_{op}^e (1 - X) \quad (3.74)$$

onde X representa a taxa de conversão do óxido de propileno, logo:

$$-\frac{dX}{dt} = \frac{F^e}{V} X - k(1 - X) \quad (3.75)$$

onde a velocidade de reação é dada por: $k = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$, e o tempo de residência, $\tau = V/F^e$. Sendo assim, a Equação (3.75) pode ser re-escrita como:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau} X + k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} (1 - X) \quad (3.76)$$

B. Balanço de Entalpia, dado pela Equação (3.44):

Neste caso, a taxa de reação química foi tratada de acordo com a seguinte relação,

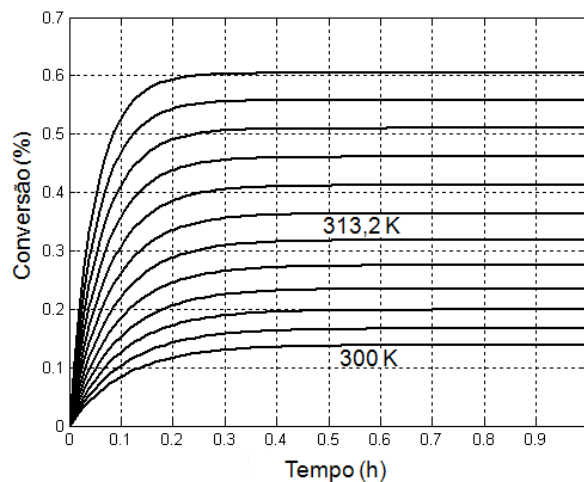
$$r = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} C_{op}^e (1 - X) \quad (3.77)$$

Substituindo a Equação (3.77) na (3.44), o comportamento dinâmico da temperatura, levando-se em consideração a taxa de conversão do processo reativo pode ser expresso por:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right) (T - T^e) + (-\Delta\tilde{H}_R) k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} C_{op}^e (1 - X)V - \dot{Q} \quad (3.78)$$

A análise do sistema reativo foi realizada utilizando as Equações (3.76) e (3.78). Para a conversão do óxido de propileno, os dados e condições e operacionais foram fornecidos pela Tabela 3.1. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.3, variando-se a temperatura de 300 K até a temperatura restrição, 324,8 K, com incrementos de 2,2 graus.

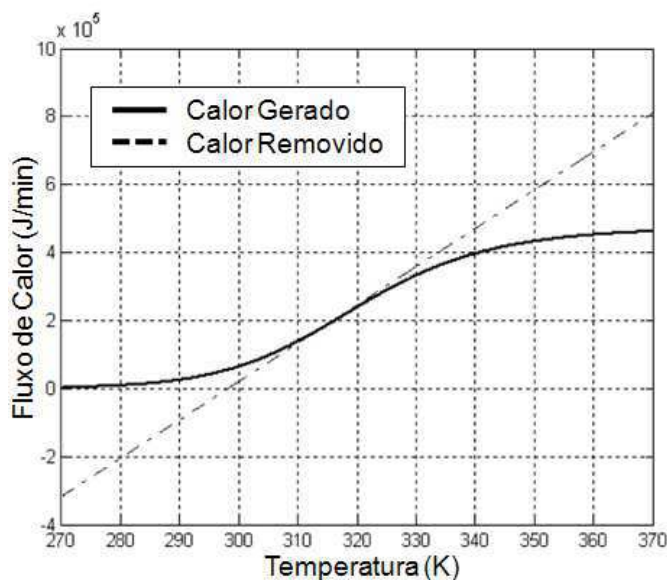
Figura 3.3 – Comportamento dinâmico da conversão (Temperatura de reação entre 300K e 324,8K).



Observa-se que o aumento da temperatura de reação resulta na obtenção do estado estacionário mais rapidamente, e, conseqüentemente, um aumento significativo da conversão, como mostrado na Figura 3.3. Porém, de acordo com o trabalho publicado por Manzi *et al.* (2009), o processo, nas condições propostas originalmente pela literatura (FOGLER, 1999), apresenta apenas um ponto de operação. Tal conclusão foi obtida através das curvas de calor gerado e calor removido do sistema, utilizando a Equação (3.78), como mostra a Figura 3.4. O ponto operacional indica a temperatura de reação em torno de 313 K, com

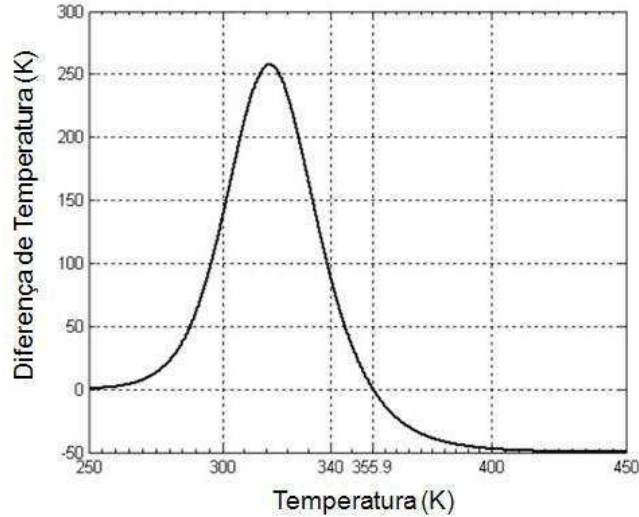
conversão aproximada de 36,5%, reproduzindo assim os resultados obtidos por Fogler (1999).

Figura 3.4 – Calor gerado e calor removido para temperatura de entrada igual a 297,2 K.



Contudo, com o intuito de analisar o sistema reativo sob a ótica da taxa de geração de entropia, o procedimento proposto por Manzi e Carrazzoni (2008) foi aplicado ao processo de produção do propileno glicol, sendo observado que o sistema originalmente proposto pela literatura não poderia operar sob a condição de taxa mínima de geração de entropia (MANZI *et al.*, 2009), dado que o sistema não apresentava os requisitos mínimos necessários para que a referida taxa fosse minimizada. Inicialmente foi analisado o comportamento da relação entre as temperaturas de alimentação e reação, Equação (3.52), verificando-se que a taxa mínima somente poderia ser alcançada se a temperatura de reação estivesse em torno de 356 K, Figura 3.5, temperatura essa muito superior a restrição imposta pelo processo.

Figura 3.5 – Diferença de temperatura ($T^e - T$) em função da temperatura para o processo de produção de propileno glicol.



O ponto de operação apresentado pode ser verificado através da seguinte análise: dado que a Equação (3.51) é função da temperatura de alimentação (T^e), então a derivada da equação em relação a T^e , $d\dot{\sigma}/dT^e = 0$, para que a condição de taxa mínima de geração de entropia seja alcançada, resultando em:

$$\frac{d\dot{\sigma}}{dT^e} = \frac{\tilde{F}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right)}{T} - \frac{\tilde{F}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right)}{T^e} = 0 \quad (3.79)$$

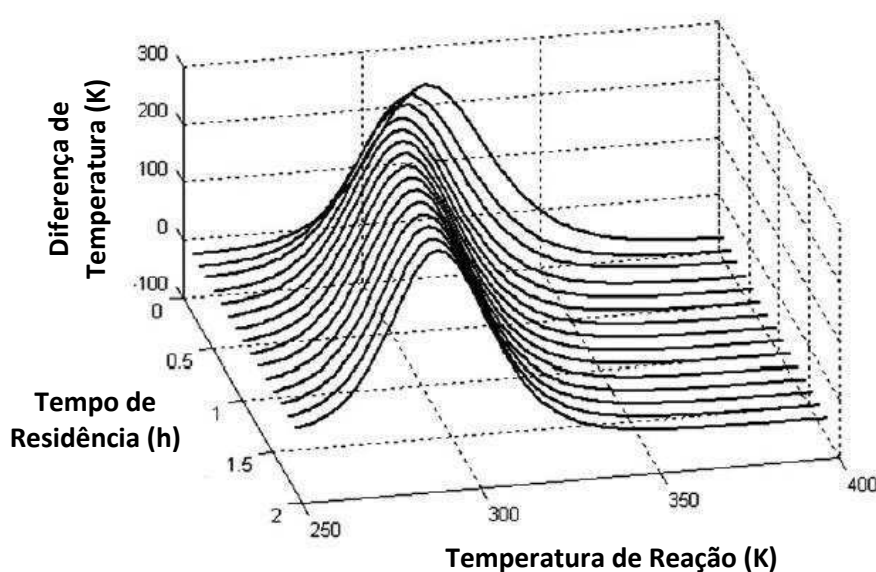
Podendo-se assim verificar que o processo alcançará a taxa mínima quando $T^e = T$, sendo esta a condição ótima global para a faixa de temperatura aplicada.

Além disso, do ponto de vista termo-econômico, é desejável que a temperatura de operação do reator seja a menor possível. Logo, a análise da Figura 3.5 revela que a temperatura mais baixa ocorre quando $T^e - T = 0$, ou seja, $T^e = T$, concordando com o resultado anterior, e salientando-se também que quando o comportamento da diferença de temperatura, $(T^e - T)$, é positivo, indicando $T^e > T$, o resultado não tem significado físico, dado que a reação em questão é exotérmica.

Como mencionado anteriormente, Manzi *et al.* (2009) observaram uma grande diferença entre os pontos operacionais obtidos da literatura ($T = 313$ K) e o

da metodologia de mínima taxa de geração de entropia ($T^e = T = 355.9 \text{ K}$). Dessa forma, os autores concluíram que do ponto de vista de otimização, a Equação (3.51) é função de duas variáveis: T (temperatura de reação) e τ (tempo de residência), sendo possível analisar graficamente o comportamento da Equação (3.52) como função de τ e T , como mostrado pela Figura 3.6:

Figura 3.6 – Comportamento da Eq. (3.52) para diversos valores de tempo de residência (τ) e temperatura de reação (T)



Pela Figura 3.6 é possível observar que existe uma conexão entre o tempo de residência e a temperatura de reação, visto que o aumento do τ corresponde a uma redução na temperatura de reação, T . O aumento de temperatura de reação resulta em um aumento na conversão do sistema reativo, mas devido ao baixo ponto de ebulição, a temperatura de operação deve ficar abaixo de $324,8 \text{ K}$, para que perdas por vaporização do reagente sejam evitadas.

Então, baseado na Equação (3.53), os autores obtiveram o tempo de residência ótimo para que a condição de mínima taxa de geração de entropia fosse alcançada (Manzi *et al.*, 2009).

$$\frac{d\phi}{d\tau} =$$

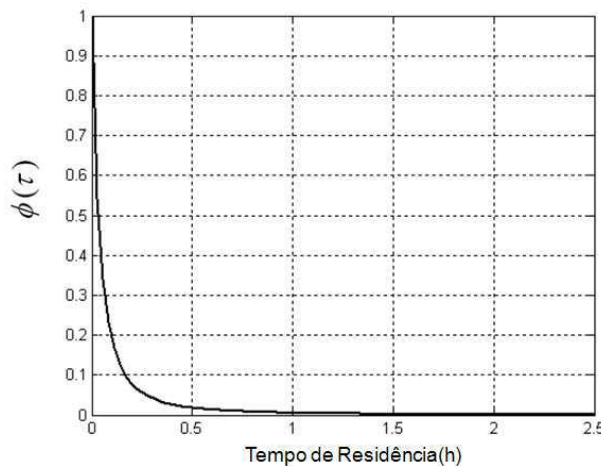
$$\left\{ \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{TT_r} \right) \right) \tilde{F}_{op}^e k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right\} \left(\frac{1}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right) = 0 \quad (3.53)$$

Uma vez que os termos entre chaves são diferentes de zero, a solução da Equação (3.53) pode ser obtida através da determinação das raízes da Equação (3.80) abaixo,

$$\Phi(\tau) = \left(\frac{1}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right) = 0 \quad (3.80)$$

Salientando-se que a solução trivial, ou seja, $\tau = \infty$, não tem interesse prático, uma análise gráfica da Equação (3.80) permite uma boa estimativa para o tempo de residência ótimo, como se pode observar pela Figura 3.7. O valor obtido foi $\tau = 1.622\text{h}$, o qual satisfaz as restrições e as condições de operação do sistema reativo.

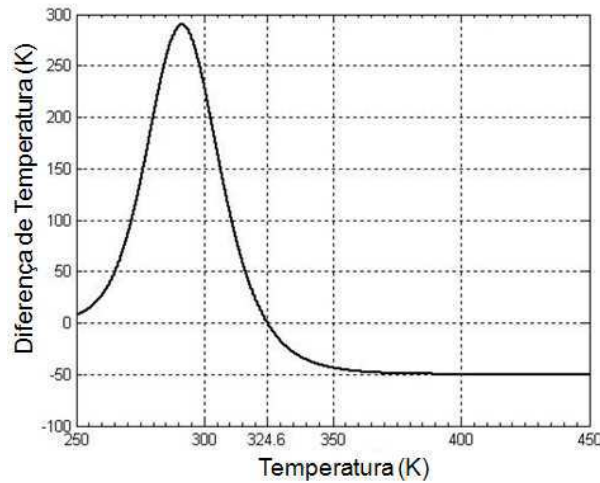
Figura 3.7 – Comportamento da Eq. (3.80) para quando $T = 324,8\text{ K}$



A Figura 3.8 apresenta o comportamento da Eq. (3.52) quando o sistema obedece ao critério de mínima taxa de geração de entropia, para o tempo de residência ótimo dado por $\tau = 1,62\text{h}$. Uma vez que a interseção da curva com o eixo da temperatura indica a solução ótima para o problema, um novo ponto de operação para a temperatura de reação pode ser observado, resultando em um processo

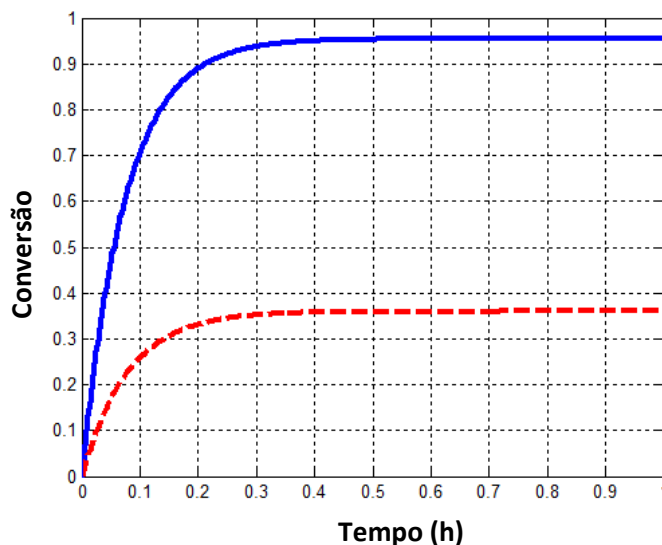
isotérmico, uma vez que se faz necessário que a temperatura de alimentação seja igual à temperatura de reação, ou seja, $T^e = T = 324,6$ K.

Figura 3.8 – Comportamento da Eq. (3.52) para o sistema otimizado, com $\tau = 1,62$ h



Sob essas condições ótimas operacionais em relação ao tempo de residência e à temperatura do processo, o sistema reativo apresenta uma conversão do óxido de propileno de aproximadamente 95%, superior aos 36% apresentado pela literatura, conforme mostra a Figura 3.9 abaixo.

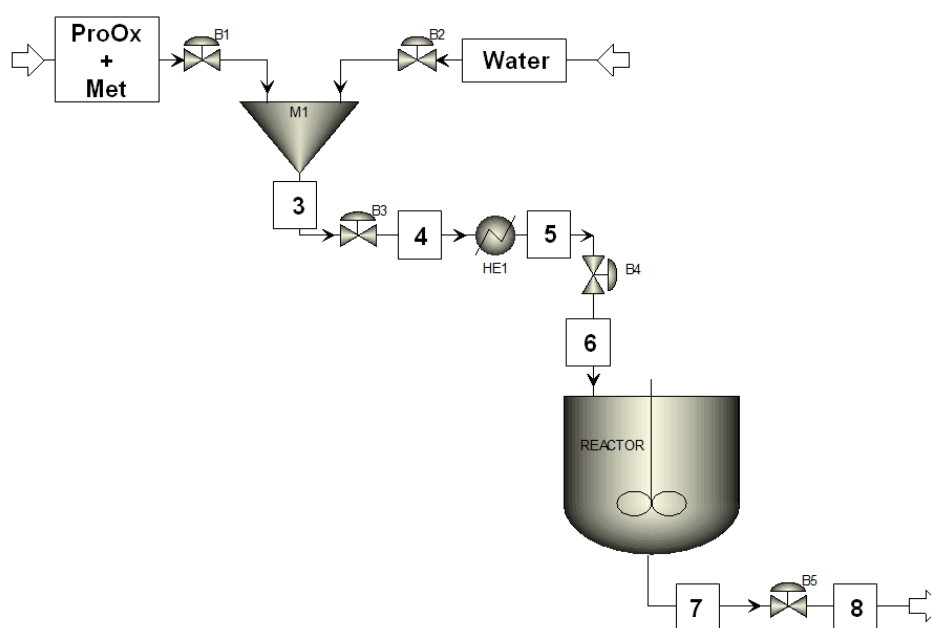
Figura 3.9 – Comportamento da Eq. (3.76) para o sistema otimizado (linha contínua), com $T = 324,6$ K e $\tau = 1,62$ h, e o sistema originalmente proposto (linha tracejada), $T = 313$ K e $\tau = 0,123$ h.



3.3.2. Aspen Plus™

Como já mencionado anteriormente, o pacote de simulação de processos ASPEN PLUS é considerado como uma ferramenta importante para simulação, análise e otimização de processos, sendo amplamente utilizado nas indústrias. Se, por um lado, os resultados de simulações não garantem 100% da exatidão quando comparado aos dados dos processos reais, por outro lado, são a partir desses resultados que condições iniciais podem ser melhor estabelecidas, possibilitando ainda testes de equipamentos e/ou sistemas reativos em um curto período de tempo e em um ambiente seguro. Pode-se ainda afirmar que é através das simulações de processos que alguns resultados que não poderiam ser verificadas experimentalmente devido a restrições operacionais e/ou econômicas, podem ser obtidos. Além disso, o software possui um banco de dados de propriedades físico-químicas, associado a um consolidado banco de dados termodinâmicos, possibilitando a obtenção de resultados com um alto grau de precisão (SCHEFFLAN, 2011).

Figura 3.10 – Processo de produção de propileno glicol desenvolvido na plataforma ASPEN PLUS



O processo reativo para produção de propileno glicol, Figura 3.10, foi utilizado para reproduzir os resultados obtidos na literatura (FOGLER, 1999) e as

condições ótimas mencionados por Manzi *et al.* (2009). A primeira etapa da análise foi realizada no ASPEN PLUS, onde o modelo estacionário foi desenvolvido e as condições propostas testadas, apresentadas pela Tabela 3.1, bem como as condições de operação para que o sistema alcance a condição de mínima geração de entropia, apresentadas neste Capítulo na seção 3.3.1. A descrição dos componentes, bem como os blocos e os respectivos dados presentes no modelo são descritos na Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Dados básicos para simulação

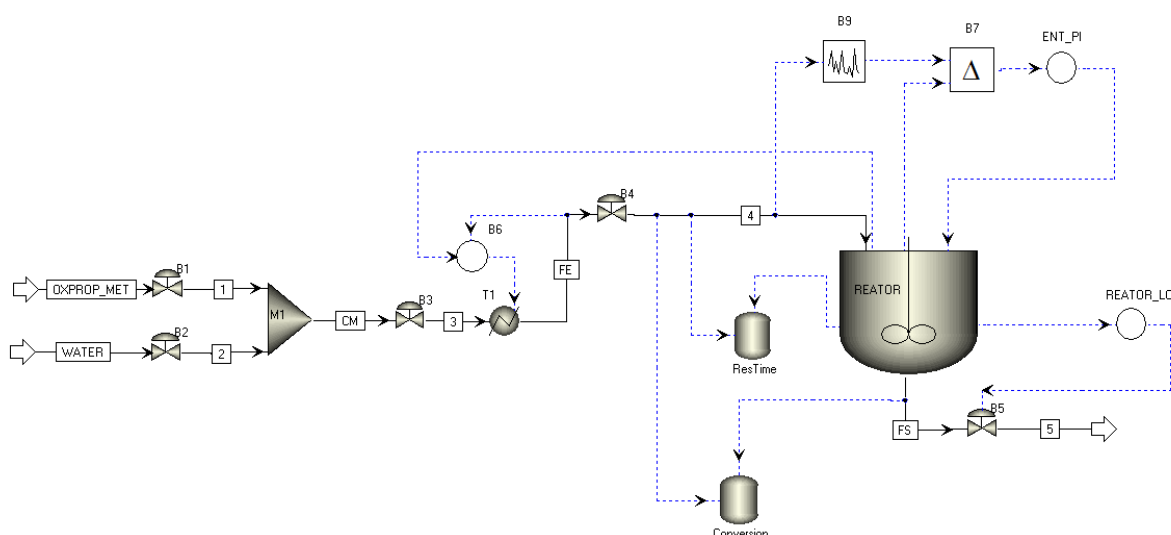
Matéria-prima	Óxido de Propileno, Metanol e Água	
Processo de produção	Produção de Propileno Glicol pela hidrólise do Óxido de Propileno	
Tipo de Reator	RCSTR	
	Condição Otimizada pela Minimização Entrópica	Condição Originalmente Proposta pela Literatura
Tempo de Residência	1.62 h	0.12h
Carga térmica (sistema de resfriamento)	-1514409 BTU/h	-954409,7 BTU/h
Temperatura na alimentação	324.6 K	297.2 K
Pressão	1 atm	
Modelo Termodinâmico	UNIQUAC	

Tabela 3.3 – Componentes utilizados na simulação

ID	Tipo	Fórmula	Nome
PROPY-01	CONV	PROPYLENE-OXIDE	C3H6O-4
WATER	CONV	WATER	H2O
PROPA-01	CONV	PROPANEDIOL-1,2	C3H8O2-2
METHA-01	CONV	METHANOL	CH4O

Na segunda etapa da análise, o modelo estacionário foi exportado para o dinâmico, utilizando assim, a ferramenta de simulação ASPEN PLUS DYNAMICS. As malhas básicas de controle foram adicionadas, a saber: nível do reator e temperatura de saída do trocador de calor. A análise possibilitou o estabelecimento de uma comparação entre os controladores PI Clássico e o PI baseado em modelagem entrópica, os quais serão apresentados no próximo capítulo. Através da Figura 3.11 pode-se observar o fluxograma exportado a partir do ASPEN PLUS.

Figura 3.11 – Processo de produção de propileno glicol desenvolvido na plataforma ASPEN PLUS DYNAMICS



3.4. Análise do Sistema Reativo

De um modo geral, pode-se afirmar que existe uma equivalência entre a taxa mínima de geração de entropia e a taxa de conversão máxima em um sistema reativo. Tal equivalência pode ser alcançada quando os pontos operacionais ótimos globais são determinados levando-se em consideração a segunda lei da termodinâmica na estrutura de análise e otimização do processo. Como já mencionado anteriormente, um desempenho superior para o processo de produção de propileno glicol, (FOGLER, 1999), foi obtido após a aplicação de condições ótimas operacionais determinadas através da estratégia de otimização denominada de Minimização Direta da Entropia (MANZI E CARRAZZONI, 2008; MANZI *et al.*, 2009). Sendo assim, nesta seção, serão abordados os efeitos das variáveis chave e restrições do processo sobre o domínio de validade da citada metodologia de otimização termodinâmica.

3.4.1. Análise Termodinâmica

A otimização de processos através do uso conjunto da 1^a e 2^a Leis da Termodinâmica tem se apresentado como uma alternativa para a determinação de condições ótimas globais de operação em sistemas reativos. Uma vez que nos procedimentos clássicos verifica-se a ausência de funções de estado diretamente relacionadas com as condições de equilíbrio ou reversibilidade, tais como a energia livre de Gibbs e/ou entropia, e os resultados encontrados, e classificados como ótimos, não revelam o desempenho esperado.

Na verdade, a reversibilidade é um conceito termodinâmico, enquanto que a estacionariedade do processo é um conceito físico e relaciona-se com tempo, ou seja, quando não há variação das propriedades ao longo do tempo (Mauri, 2013). Como os procedimentos clássicos levam em consideração apenas o estado estacionário para que as condições ótimas sejam estabelecidas, os resultados obtidos na verdade tratam-se de pontos operacionais os quais resultarão em condições sub-ótimas, uma vez que o ótimo global deve ser verificado em ambos estados. Dessa forma, a inclusão da segunda lei da termodinâmica aos procedimentos clássicos é uma estratégia apropriada para contornar esse problema, tornando o procedimento mais completo para a análise e otimização de processos

reativos, e contribuindo para que condições ótimas globais possam ser alcançadas através da minimização da taxa de geração de entropia.

Sabendo-se que para que ocorra uma determinada reação química é essencial que haja a conversão de calor (a partir da reação ou de uma fonte externa) em trabalho, então ocorrerão as quebras das ligações moleculares. Dessa forma, para que o produto de interesse seja produzido, esta energia convertida deve ser suficiente para quebrar ligações específicas. Porém, quando essa energia é convertida em excesso, ou de forma incompleta, as quebras das ligações são feitas de forma desordenada, favorecendo a produção de produtos indesejados ou mesmo o consumo do produto de interesse. Do ponto de vista microscópico, quando as energias cinéticas das moléculas são próximas a conversão em trabalho é feita de forma adequada e as quebras das ligações químicas específicas são realizadas, favorecendo assim a produção do produto de interesse. Por esse motivo, o princípio da mínima produção de entropia tem sido considerado como uma estratégia de otimização apropriada para análise de sistema reativos, uma vez que trata justamente da conversão da energia disponível pelas moléculas em trabalho, ou seja, $\Delta E_c = W$ (CHEN *et al.*, 2009; CHENQ E LIANG, 2013). Como já apresentada nas seções 3.1 e 3.2, a metodologia de análise e otimização de processos químicos apresentada por Manzi *et al.* (2008 e 2009) incorpora as duas Leis da Termodinâmica resultando em condições ótimas de operação, quando a taxa de produção de entropia é minimizada.

O comportamento da taxa de geração de entropia pode ser descrito pela equação resultante da análise termodinâmica do processo, que é composta por forças motrizes e fluxos termodinâmicos, os quais podem ser representados pela seguinte notação vetorial:

$$\dot{\sigma}(X_i) = \sum_i J_i X_i \quad (3.81)$$

onde, $J_i = \sum_k L_{ik} X_k$ representa os vetores de fluxos e forças termodinâmicas, e L_{ik} é a matriz dos coeficientes cinéticos independentes de J e X .

Considerando-se que a minimização da taxa de geração de entropia conduz o processo ao estado de reversibilidade, a determinação do mínimo da Equação (3.81) revelará as condições ótimas operacionais para o sistema reativo. Contudo, nos processos reais, atingir este estado de reversibilidade é muito difícil, sendo assim, tais processos operam na maioria das vezes em um estado de não-equilíbrio ("nonequilibrium"), ou, na melhor das hipóteses, em um estado muito próximo da reversibilidade, normalmente denominado por estado de quase-equilíbrio ("quasi-equilibrium") (EVANS E MORRISS, 2008). O ramo da termodinâmica que trata desses sistemas é denominado por "Non-equilibrium thermodynamics" (DE GROOT E MAZUR, 1984).

Do ponto de vista macroscópico e temporal, os estados de reversibilidade e estacionariedade podem ocorrer. E, uma vez que o estado estacionário certamente pode ser alcançado, a análise e otimização termodinâmica do sistema tem o papel de determinar em que condições a reversibilidade (ou quase-equilíbrio, em uma situação muito favorável) pode ser atingida. Tais condições foram formuladas inicialmente por Prigogine (1947), e reavaliada por Martyushev *et al.* em 2007. E, conforme proposto por Onsager (1953), em estudos sobre a mínima dissipação de energia, um mínimo pode ser determinado ao aplicar a metodologia a um sistema de dissipação linear com dois fluxos. O sistema é representado pela seguinte função cônica quadrática.

$$\dot{\sigma}(X_1, X_2) = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \quad (3.82)$$

Sendo assim, pode-se assumir que a Equação (3.82) possui um mínimo, o qual poderá ser determinado. Para verificar o comportamento do sistema reativo sob análise, deve-se levar em consideração a Eq. (3.51).

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & -\tilde{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i c_{p_i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] \\ & + \tilde{F}_{op}^e \left(\frac{\tau k_0 \exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} \right) \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{TT_r} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.51)$$

E de acordo com a teoria proposta por Onsager, quando aplicada ao sistema reativo, a qual pode ser representada pela função quadrática, como mostra a Equação (3.83).

$$\dot{\sigma}(T) = \frac{1}{T} (B_1 T^2 + B_2 T + B_3) + B_4 T + B_5 \quad (3.83)$$

onde os parâmetros B_1 , B_2 , B_3 , B_4 e B_5 são dados por,

$$B_1 = \frac{\tilde{F}^e (\sum \Theta_i c_{p_i})}{T_0} + \left\{ \frac{E \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)} \tilde{F}^e}{RT_0^2 \left[1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)}\right]^2} \right\} \frac{\Delta H_{R_{ref}}}{T_{ref}} \quad (3.84)$$

$$B_2 = -\tilde{F}^e (\sum \Theta_i c_{p_i}) + \tilde{F}^e \left(\frac{\tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}} \right) \frac{\Delta H_{R_{ref}}}{T_{ref}} + \left\{ \frac{E \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)} \tilde{F}^e}{RT_0^2 \left[1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)}\right]^2} \right\} \left(\frac{T_0}{T_{ref}} - 1 \right) \Delta H_{R_{ref}} \quad (3.85)$$

$$B_3 = \tilde{F}^e (\sum \Theta_i c_{p_i}) T^e - \tilde{F}^e \left(\frac{\tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}} \right) \Delta H_{R_{ref}} + \left\{ \frac{E \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)} \tilde{F}^e}{RT_0^2 \left[1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)}\right]^2} \right\} \Delta H_{R_{ref}} T_0 \quad (3.86)$$

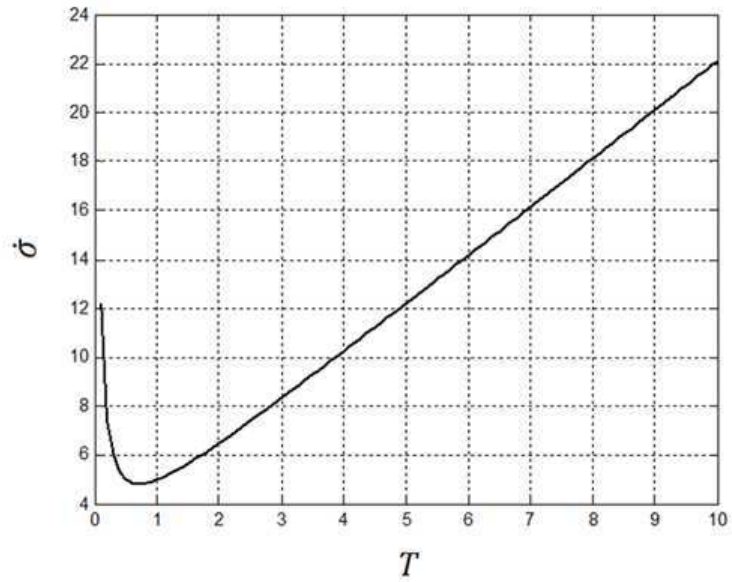
$$B_4 = \left\{ \frac{E \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)} \tilde{F}^e}{RT_0^2 \left[1 + \tau k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_0}\right)}\right]^2} \right\} \left(-\frac{\Delta G_{R_{ref}}}{T_{ref}} \right) \quad (3.87)$$

Uma vez que os valores dos parâmetros são constantes, a Equação (3.83) pode ser representada, sem perda de generalidade pela Eq. (3.88):

$$\dot{\sigma}(T) = \frac{1}{T} (T^2 + T + 1) + T + 1 \quad (3.88)$$

A análise gráfica da Equação (3.88) é apresentada na Figura 3.12 na qual um ponto de mínimo pode ser claramente observado, podendo assim ser determinado.

Figura 3.12 – Comportamento da taxa de geração de entropia na forma quadrática



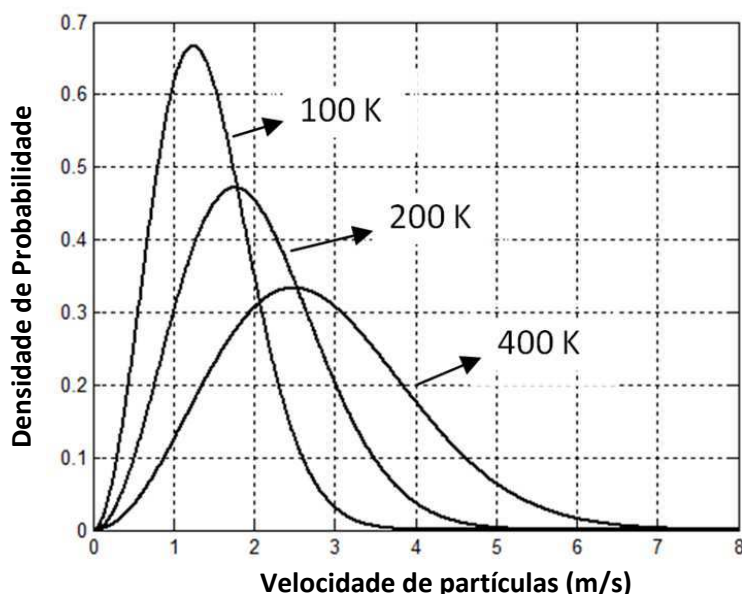
3.4.2. Distribuição de Maxwell-Boltzmann

A distribuição de Maxwell-Boltzmann foi inicialmente desenvolvida na década de 1870, sendo aplicada a sistemas compostos por moléculas, ou conjuntos de moléculas, para que a energia do sistema fosse definida. A distribuição trata da análise do comportamento de uma variável contínua, a saber: energia ou velocidade de moléculas, tornando-se possível a determinação dessa grandeza em um dado intervalo (FROST E PEARSON, 1952).

Uma vez que as moléculas constituintes de um sistema reativo interagem entre si através de colisões, pode-se facilmente verificar através da distribuição de Maxwell-Boltzmann os grupos de moléculas que têm uma determinada energia ou velocidade. Tal distribuição pode ser matematicamente descrita como uma função de T , m e v pela seguinte equação:

$$f(T, m, v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(-\frac{mv^2}{2\pi kT} \right)} v^2 \quad (3.89)$$

onde v representa a velocidade das partículas, T a temperatura de operação, k a constante de Boltzmann e a massa, que representará a massa do sistema reativo, que pode ser dada por $m = \rho \tau F^e$. Se a massa for mantida constante, a distribuição pode ser definida como função de duas variáveis, T e v . Para exemplificar o comportamento da velocidade de partículas com o aumento da temperatura, Figura 3.13 abaixo foi elaborada:

Figura 3.13 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Embora a distribuição de Maxwell-Boltzmann tenha sido desenvolvida originalmente para a análise de sistemas gasosos, os conceitos e conclusões fundamentais podem ser expandidos, sem perder generalidade, a sistemas envolvendo líquidos (ROWLINSON, 2005).

Dessa forma, neste capítulo foi apresentada toda a base da fundamentação teórica para que a metodologia de minimização da taxa de geração de entropia aplicada ao processo de produção de propileno glicol seja simulada, em ambiente MatLab e no pacote de simulação ASPEN PLUS. Também foram apresentados os controladores baseados em modelagem entrópica, bem como a análise do sistema reativo pela distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann.

No próximo capítulo, a simulação do processo será realizada, permitindo uma análise das estruturas de controle propostas, bem como a análise do processo reativo utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pela aplicação da metodologia de análise e otimização desenvolvidos por Manzi *et al.* (2008 e 2009), no Capítulo 3, referentes a aplicação dos controladores baseados em modelagem entrópica em simuladores e a análise termodinâmica do sistema reativo, serão analisados, avaliados e discutidos neste capítulo.

4.1. Aplicação de Modelagem Entrópica em Simuladores

4.1.1. MatLab

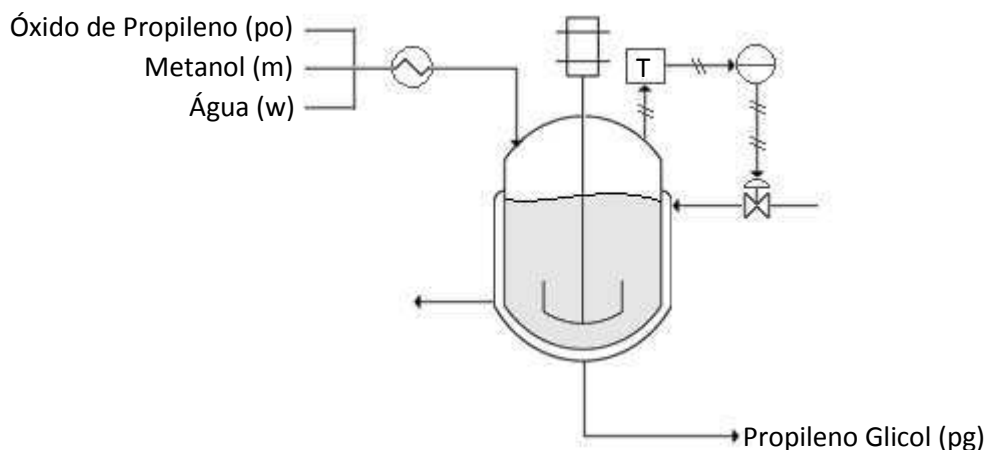
Para manter o processo nos pontos operacionais especificados, as leis de controle apresentadas na Capítulo 3 seção 3.2 foram utilizadas. Inicialmente toda estrutura foi desenvolvida para que a simulação do processo, em ambiente MatLab, fosse realizada e acompanhada dinamicamente.

I. Controlador PI Clássico

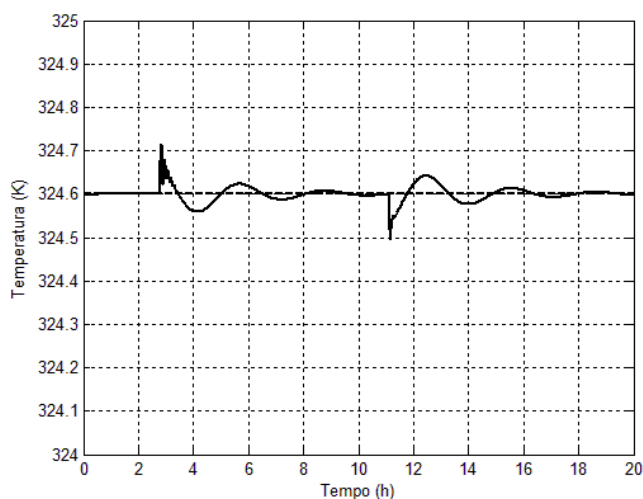
O controlador PID é a forma mais utilizada de controle de malha fechada, devido basicamente a sua simplicidade de concepção, aplicação e compreensão por parte dos operadores. Sendo assim, a lei de controle PI, dada pela Equação (4.1), será utilizada para manter a especificação de temperatura, nesse caso, $T^e = T = T^{set} = 324,6$ K, assumindo-se que o reator possua o tempo de residência ótimo, $\tau = 1,62$ h.

$$\dot{m}_c = \dot{m}_c^e + k_c(T - T^{set}) + \frac{k_c}{\tau_I} \int (T - T^{set}) dt \quad (4.1)$$

A Figura 4.1 mostra a estrutura necessária para que a lei de controle PI seja aplicada ao controle da temperatura de reação para produção do propileno glicol.

Figura 4.1 – Estrutura básica para aplicação do controlador PI e Entrópico Puro

Tendo como objetivo a análise da estratégia de controle quando submetido a perturbações, um distúrbio de $\pm 5 K$ tem sido introduzido na temperatura de alimentação. O comportamento da temperatura de reação do processo reativo utilizando o controlador PI Clássico é apresentado na Figura 4.2. Vale ressaltar que o mesmo distúrbio foi aplicado às outras estruturas de controle apresentadas no capítulo 3 seção 3.2.

Figura 4.2 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador PI Clássico submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.

II. Controlador PI baseado em Modelagem Entrópica

Esta estrutura de controle utiliza como medida para o sinal do erro a equação não linear dada pela Equação (3.52), a qual expressa a relação existente entre as temperaturas de alimentação e reação.

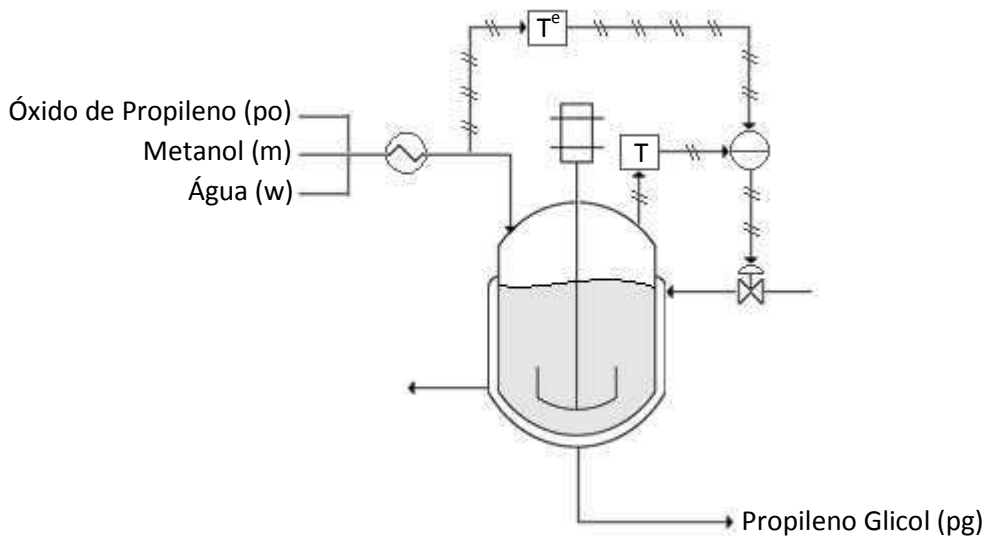
$$\frac{d\dot{\sigma}}{dT} = (T - T^e) + \frac{\tau k_0}{\sum \Theta_i c_{p_i}} + \left\{ \frac{(E/R)\exp(-E/R)}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_r}{T_r} + \frac{\Delta H_r}{T_r} \right) + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R)\exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \right\} = 0 \quad (3.52)$$

Uma vez que a temperatura do sistema reativo, sob a condição de mínima taxa de geração de entropia, requer $T^e = T$, então o dado de entrada para o controlador será expresso por $\bar{T} = T - T^e$, cujo “setpoint” deverá ser igual a: $\bar{T}^{\text{set}} = 0$, como pode ser verificado na Equação (3.67).

$$\dot{m}_c = \dot{m}_c^e + k_c (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) + \frac{k_c}{T_I} \int (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) dt \quad (3.67)$$

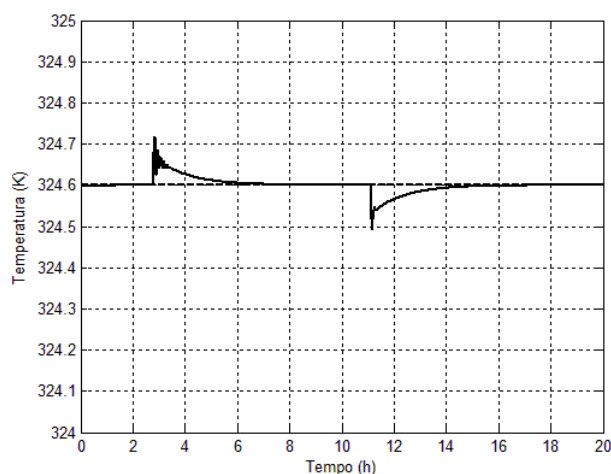
A Figura 4.3 abaixo representa a estrutura necessária para que o citado controlador possa relacionar as temperaturas de alimentação e reação.

Figura 4.3 – Estrutura para aplicação dos controladores PI e GMC baseado em Modelagem Entrópica.



É importante ressaltar que não é necessário especificar a temperatura de “setpoint” para a operação do controlador, visto que a temperatura é determinada implicitamente por $\bar{T}^{\text{set}} = 0$, sendo esta a solução ótima para sistema reativo de produção de propileno glicol. Nesse caso, o controlador irá determinar a vazão de fluido refrigerante para que a temperatura ótima, que corresponda a mínima taxa de geração de entropia, seja mantida, como mostra a Figura 4.4.

Figura 4.4 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador PI baseado em modelagem entrópica submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor.



III. Controlador GMC baseado em Modelagem Entrópica

Do mesmo modo que o controlador PI baseado em modelagem entrópica, o dado de entrada para o controlador GMC está baseado na equação não linear dada pela Equação (3.52), sendo também relacionado à mínima taxa de geração de entropia.

Assim, utilizando os mesmos dados de entradas do controlador anteriormente apresentado, os quais foram empregados na Equação (3.69), o controlador GMC foi aplicado ao sistema reativo através da estrutura apresentada pela Figura 4.3.

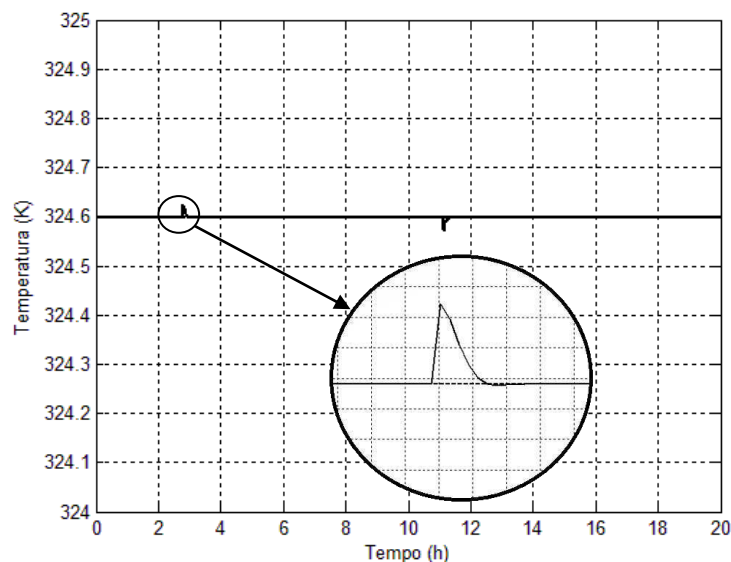
$\bar{m}_c =$

$$\left\{ \frac{-F^e (\sum C_i^e c_{p_i}) \bar{T} + (-\Delta H_R) rV - UA(T^e - T^c) e^{-\frac{UA}{\bar{m}_c^e c_{p_c}}} - \bar{m}_c^e c_{p_c} \bar{T} \left[1 - e^{-\frac{UA}{\bar{m}_c^e c_{p_c}}} \right] - \left[k_1 (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) + k_2 \int_0^t (\bar{T} - \bar{T}^{\text{set}}) dt \right]}{(T^e - T^c) \left[c_{p_c} - c_{p_c} e^{-\frac{UA}{\bar{m}_c^e c_{p_c}}} - (UA/\bar{m}_c^e) e^{-\frac{UA}{\bar{m}_c^e c_{p_c}}} \right]} \right\} \quad (3.69)$$

É importante notar que a lei de controle GMC, Equação (3.69), possui em sua estrutura as configurações básicas de controle: antecipatória e retroação. Isso quer dizer que não somente a diferença entre a variável de processo e o "setpoint" será levada em consideração na ação de controle, bem como perturbações nas variáveis, tais como, temperatura de alimentação, variações nas vazões e ou temperatura de resfriamento, as quais podem ser medidas contribuindo para uma ação de controle mais efetiva.

Uma outra característica para esta estrutura de controle é a ausência explícita do valor de "setpoint" para a variável controlada, uma vez que tal valor é imposto pela condição de mínima entropia. Além disso, os distúrbios não medidos podem ser eficazmente tratados pela configuração retroativa presente na estrutura do controlador. Dessa forma, o controlador GMC entrópico contribuirá para que o sistema reativo alcance seu melhor desempenho, ou seja, para que a taxa de geração de entropia no processo seja mínima. O comportamento do sistema com a atuação do controlador GMC entrópico é apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador GMC baseado em modelagem entrópica submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor



Pode-se observar que o controlador GMC produz uma lei de controle eficiente, a qual minimiza eficazmente na temperatura de reação. Ele apresenta também resultados significativos em relação aos distúrbios introduzidos no sistema, além de levar ao sistema reativo para a temperatura ótima determinada pela condição de mínima taxa de geração de entropia, mesmo sem a determinação de informação explícita na lei de controle.

IV. Controlador Entrópico Puro

A otimização termodinâmica do sistema reativo pode também ser realizada de uma forma direta com a aplicação do controlador entrópico puro, tendo em vista que ele leva em consideração duas características essenciais para que o ótimo global do processo reativo seja alcançado, ou seja:

- I. A estacionariedade do sistema, garantida por $dT/dt = 0$;
- II. A reversibilidade do processo reativo, garantida por $d\dot{\sigma}/dT = 0$, nesse caso, a relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação, $(T^e - T)$, que apresenta o resultado ótimo quando igual a zero.

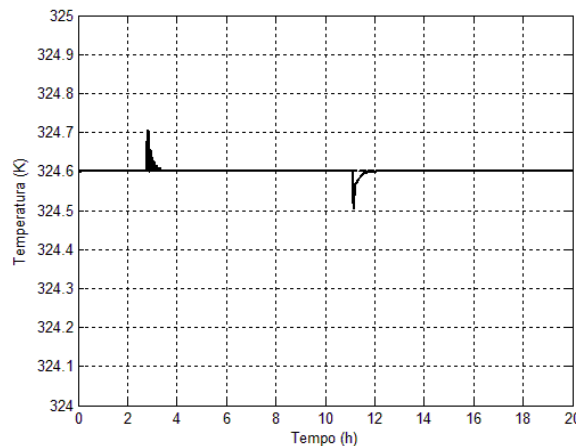
Tal estrutura de controle foi apresentada pela Equação (3.71).

$\dot{m}_c =$

$$\frac{\tilde{F}_{op}^e (\sum \Theta_i C_{p_i}) \left[\frac{\tau k_0}{\sum \Theta_i C_{p_i}} + \left\{ \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_r}{T_r} + \frac{\Delta H_r}{T_r} \right) + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \right\} \right]}{C_{p_c} (T - T_c)} + (-\Delta \tilde{H}_R) r V \quad (3.71)$$

Para essa lei de controle, a estrutura corresponde a apresentada pela Figura 4.1, sem a necessidade de informações sobre a temperatura de alimentação do processo. Nesse caso, a temperatura ótima de operação é determinada diretamente pela condição de mínima geração de entropia do processo reativo, como pode ser verificado pela Figura 4.6.

Figura 4.6 – Comportamento da temperatura de reação com a atuação do controlador Entrópico Puro submetido a perturbações na temperatura de alimentação do trocador de calor



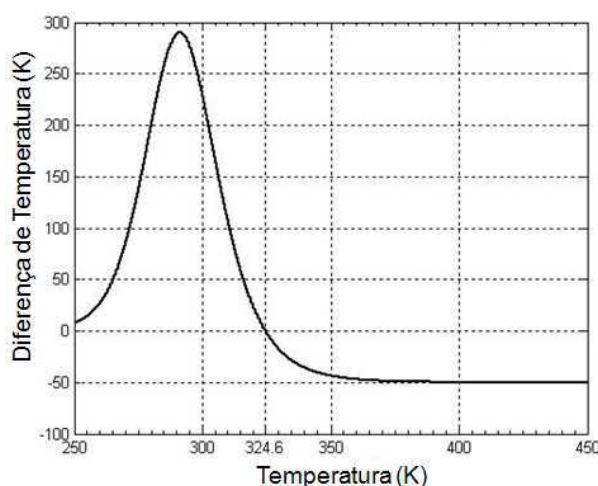
V. Análise do Desempenho dos Controladores

De um modo geral, todos os controladores apresentaram um comportamento bastante satisfatório, uma vez que o processo utilizado foi desenvolvido levando em consideração as condições ótimas operacionais propostas por Manzi *et al.* (2009).

A comparação, entre os controladores, revela que aqueles baseados em modelagem entrópica exibem um comportamento oscilatório muito menos pronunciado, quando comparados ao controlador PI clássico. Outra vantagem se

mostra no fato de não ser necessário a especificação do valor de “setpoint”, uma vez que este é determinado pela relação intrínseca entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação, Figura 3.8.

Figura 3.8 – Comportamento da Eq. (3.52) para o sistema otimizado, com $\tau = 1,62\text{h}$



Quando operando sob a condição de mínima taxa de produção de entropia, os controladores baseados em modelagem entrópica sempre conduzem o sistema para o melhor desempenho como um todo, diferente do controlador clássico que atua de forma única e exclusiva com a variável de saída do controlador, ou seja, a temperatura de reação.

Dessa forma, o critério de avaliação de desempenho de controladores tem sido frequentemente estabelecido pelo uso dos índices de desempenho, tais como ISE (Integral do Quadrado do Erro), IAE (Integral do Valor Absoluto do Erro) e ITAE (Integral do Valor Absoluto do Erro Ponderado no Tempo). Tais índices são utilizados como medidas quantitativas as quais descrevem o desempenho do controlador frente a perturbações. Além disso, os controladores podem utilizar os índices mencionados em suas estruturas com o intuito de um melhor ajuste para alcançar especificações ou restrições exigidas pelo processo.

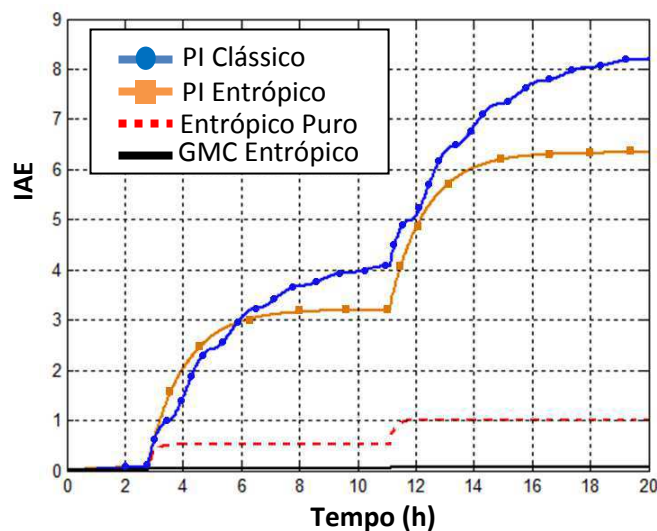
Dessa forma, a qualidade das respostas dos controladores apresentados no Capítulo 3 seção 3.2.2, serão avaliadas utilizando o índice de desempenho IAE, sendo este índice definido como:

$$IAE = \int_0^{\infty} |e(t)| dt \quad (4.2)$$

Os resultados obtidos quando o índice de desempenho IAE foi aplicado para os controladores são apresentados na Figura 4.7, revelando os seguintes comportamentos:

Figura 4.7 – Resposta do índice de desempenho IAE para os controladores no ambiente

MatLab

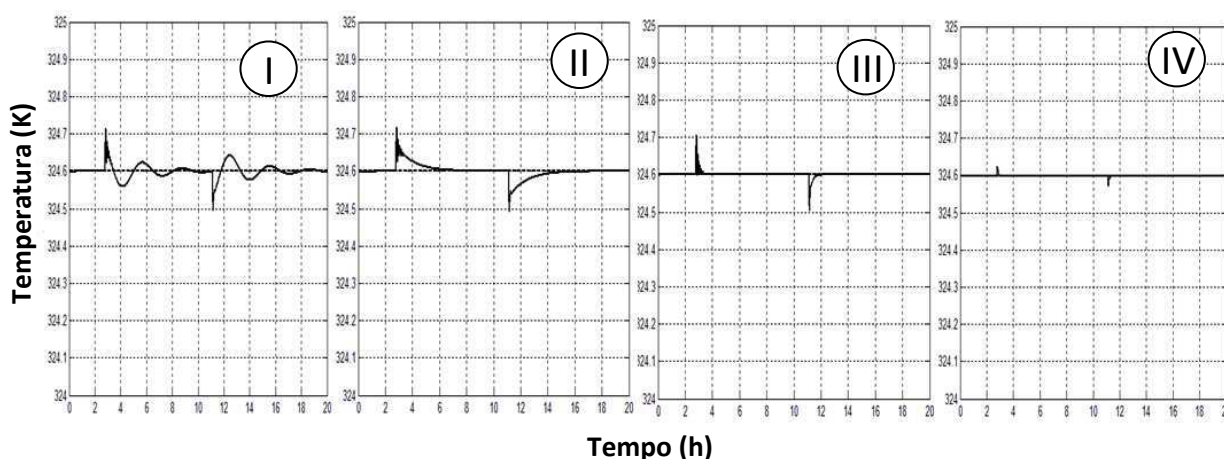


O controlador PI Clássico apresentou o maior valor segundo o critério de desempenho devido ao comportamento oscilatório em torno da temperatura ótima de operação (“setpoint”), o qual necessita que haja uma perturbação do processo para que ele atue, e por não possuir nenhuma informação que o auxilie na manutenção do ponto ótimo de operação. Como os controladores baseados em modelagem entrópica trazem consigo informações inerentes à condição de reversibilidade do sistema, ou seja, quando o processo está operando de acordo com a mínima taxa de geração de entropia, e naturalmente eles apresentaram melhores resultados.

Analisando-se os resultados dos controladores baseados em modelagem entrópica, os quais podem ser comparados pela Figura 4.8, verifica-se que o controlador PI baseado na metodologia de mínima produção de entropia, revela um comportamento superior ao PI Clássico. Isso se deve ao fato de que este controlador opera de acordo com os conceitos da mínima taxa de geração de entropia, ou seja,

busca manter o processo operando de forma isotérmica, levando assim o processo a uma condição ótima global, entretanto, dado que sua estrutura está baseada em uma configuração “feedback”, então somente após a detecção do distúrbio no processo é que ocorrerá a ação de controle.

Figura 4.8 – Comportamento da temperatura de reação frente a um distúrbio de ± 5 K na temperatura de alimentação com a atuação dos controladores: I - PI Clássico, II - PI Entrópico, III - Entrópico Puro e IV - GMC Entrópico



O controlador entrópico puro, por sua vez, se caracteriza como um controlador antecipatório aos distúrbios, tais como, temperatura de reação, variações nas vazões e ou temperatura de resfriamento, e por esta razão, possui em sua estrutura informações sobre o processo como um todo, permitindo assim uma melhor ação de controle, e como pode ser observado, apresentou um resultado superior às duas estruturas mencionadas. Já o controlador GMC baseado em modelagem entrópica, por possuir tanto uma estrutura de retroação (“feedback”) quanto a antecipatória (“feedforward”), as ações de controle são estabelecidas através das informações obtidas pelo processo, e ainda, remove de uma forma eficaz as perturbações, que não puderam ser antecipadas, através da estrutura de retroação.

Portanto, devido às características do controlador GMC, os resultados indicam que esta lei de controle é suficientemente adequada para manter o processo na condição ótima operacional em relação a taxa de geração de entropia, mostrando uma resposta muito apropriada quando distúrbios são introduzidos no sistema.

4.1.2. ASPEN PLUS

O modelo desenvolvido no pacote de simulação ASPEN PLUS, tem mostrado um comportamento consistente, uma vez que foi capaz de reproduzir todos os resultados disponíveis na literatura (FOGLER, 1999; MANZI *et al.*, 2009). Tais resultados são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Resultados das vazões molares de entrada e saída do sistema reativo

Componentes	Corrente 6 (lbmol/h)	Corrente 7 (lbmol/h) (Manzi <i>et al.</i> , 2009)	Corrente 7 (lbmol/h) (Fogler, 1999)
PROPY-01	41,25	1,90	26,54
WATER	806,20	766,85	791,49
PROPA-01	0	39,36	14,71
METHA-01	72,16	72,16	72,16

Tabela 4.2 – Resultados obtidos para as condições de operação para o sistema reativo

Parâmetro	Manzi <i>et al.</i> (2009)	Fogler (1999)
T	324.6 K	313 K
τ	1.62 h	0.12 h
X	95 %	36 %

De acordo com os dados obtidos, pode-se observar que quando operando sob a condição de mínima taxa geração de entropia, o sistema reativo apresenta uma taxa de conversão muito superior, quando comparada à conversão obtida com as condições originalmente propostas, Tabela 4.2. Observa-se também que a temperatura de reação prevista por Manzi *et al.* (2009) foi obtida, e o reator passou a operar isotermicamente, além de respeitar a restrição imposta pelo sistema reativo.

Uma vez que o processo reativo sofreu uma modificação no tempo de residência, para que a condição de mínima taxa de geração de entropia seja alcançada, faz necessária a determinação de uma carga térmica para o sistema de resfriamento. Para tal, foi utilizada a ferramenta para análise de sensibilidade do pacote ASPEN PLUS (SCHEFFLAN, 2011).

A análise de sensibilidade é um estudo de como as variáveis de saída, de um modelo matemático ou sistema, podem ser afetadas por diferentes fontes de incerteza em suas variáveis de entrada. Então, para observar o efeito das alterações no tempo de residência e carga térmica do sistema de resfriamento nas variáveis de saída (temperatura de reação e conversão do processo) a ferramenta acima citada foi utilizada.

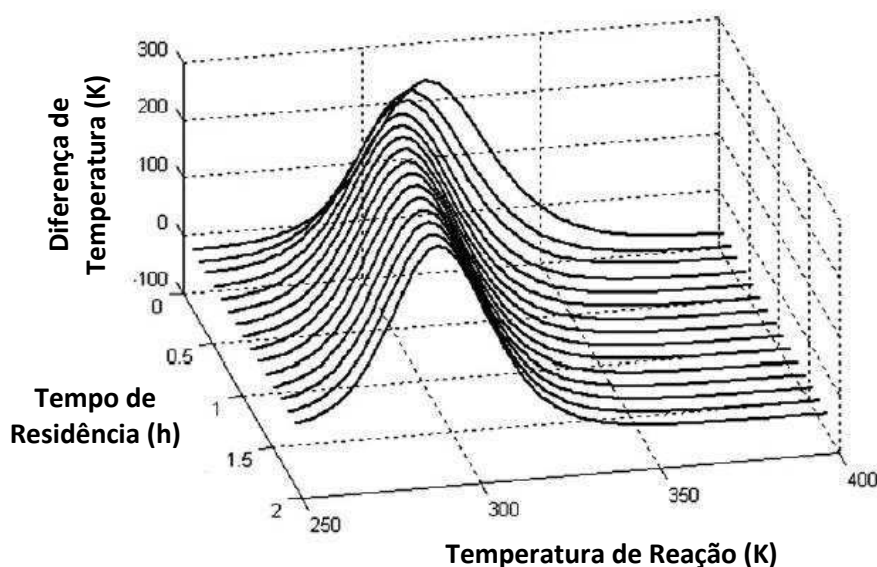
Tabela 4.3 – Resultados obtidos pela análise de sensibilidade do processo reativo

Tempo de Residência (h)	Carga Térmica (BTU/h)	Temperatura de Reação (K)	Conversão
0,1	-1600000	272,4	0,006
0,1	-1405000	279,5	0,014
0,1	-1210000	286,6	0,030
0,1	-1015000	295,2	0,072
0,1	-820000	330,7	0,674
0,475	-1600000	273,9	0,033
0,475	-1405000	283,2	0,092
0,475	-1210000	329,2	0,896
0,475	-1015000	337,9	0,946
0,475	-820000	344,6	0,967
0,85	-1600000	275,6	0,069
0,85	-1405000	323,4	0,904
0,85	-1210000	332,0	0,951
0,85	-1015000	338,8	0,971
0,85	-820000	345,5	0,982
1,225	-1600000	316,6	0,882
1,225	-1405000	325,4	0,942
1,225	-1210000	332,8	0,968
1,225	-1015000	339,3	0,981
1,225	-820000	345,8	0,988
1,6	-1600000	317,7	0,915
1,6	-1405000	324,9	0,952
1,6	-1210000	332,9	0,975
1,6	-1015000	339,6	0,985
1,6	-820000	345,9	0,991

Através da Tabela 4.3, observa-se que o aumento no tempo de residência, τ , corresponde a uma redução na temperatura de reação, e um aumento na conversão do sistema reativo.

Tal análise revela uma concordância com os resultados obtidos por Manzi *et al.* (2009), onde os autores afirmam que a relação entre o τ e as temperaturas alimentação e reação, deve ser satisfeita para que a condição de mínima taxa de geração de entropia seja alcançada, Figura 3.6.

Figura 3.6 – Comportamento da Eq. (3.52) para diversos valores de tempo de residência (τ) e temperatura de reação (T)



Os resultados apresentados mostram que não só a temperatura de reação, mas especialmente o tempo de residência, desempenha um papel fundamental para alcançar a conversão máxima do sistema reativo, onde estão presentes restrições operacionais. Esse resultado será melhor discutido através da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann.

4.1.3. ASPEN PLUS DYNAMICS

Com o intuito de verificar o comportamento dinâmico do processo desenvolvido no tópico anterior, foi utilizado o simulador dinâmico ASPEN PLUS DYNAMICS, através de um processo de exportação existente no software. Sendo assim, a estrutura de controle PI baseado em modelagem entrópica foi aplicada e comparada a estrutura de controle PI Clássica.

O distúrbio foi introduzido na corrente de alimentação, na qual ocorreu uma modificação da temperatura de 287 K para 291 K, para em seguida retornar ao valor original. O comportamento do processo diante de cada controlador é apresentado nas Figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.9 – Comportamento da Temperatura de reação e da conversão do óxido de propileno no processo reativo utilizando um controlador PI Clássico

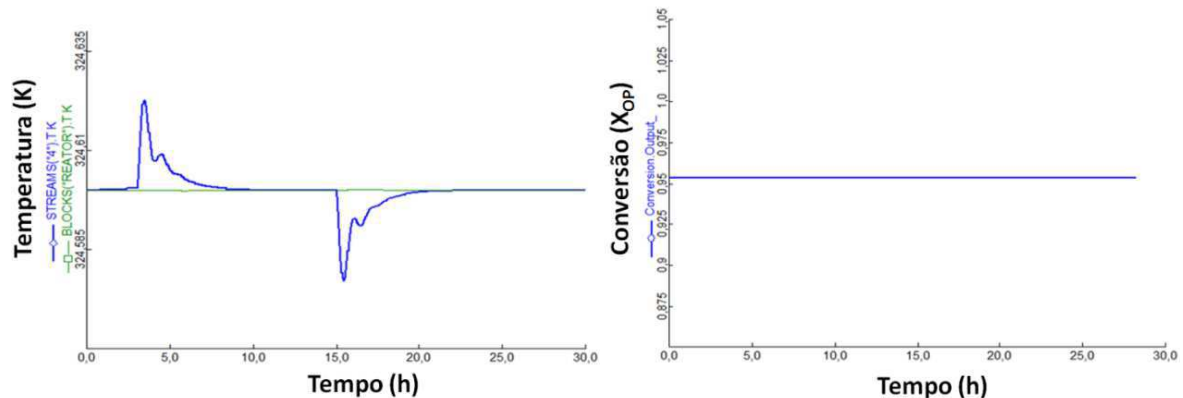
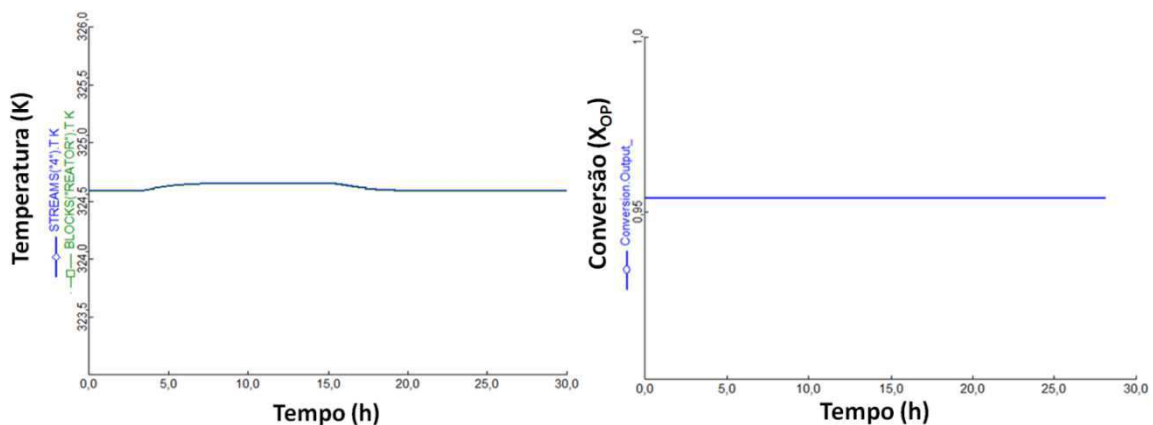


Figura 4.10 – Comportamento da Temperatura de reação e da conversão do óxido de propileno no processo reativo utilizando um controlador PI baseado em modelagem entrópica

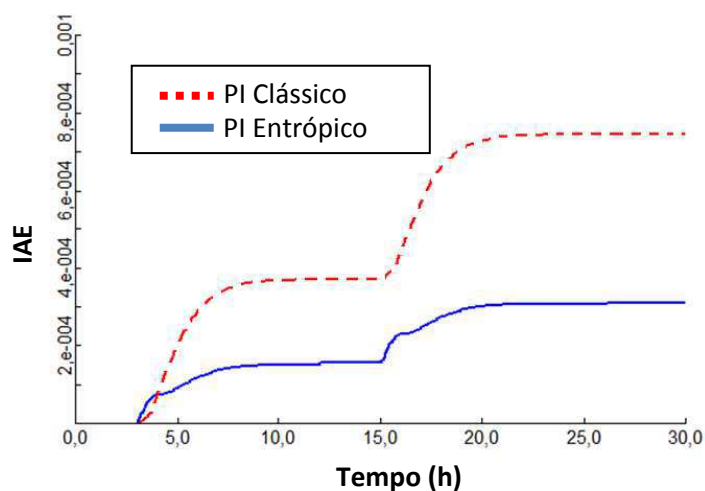


Observa-se que apesar do controlador PI apresentar um comportamento mais oscilatório, não afeta diretamente a conversão do sistema. Tal comportamento se deve ao fato de que o reator foi projetado de acordo com as condições ótimas operacionais, ou seja, com um tempo de residência igual a 1,62 h e operando isotermicamente, mantendo a temperatura de alimentação igual a temperatura de operação, $T^e = T$, conforme mostrado na Figura 4.9. De maneira similar o comportamento do controlador PI baseado em modelagem entrópica foi aplicado,

Figura 4.10, apresentando um bom desempenho em relação aos distúrbios. A baixa variabilidade na temperatura de reação demonstra o alto desempenho do controlador, salientando-se também que não foi inserida nenhuma informação sobre o "setpoint" da temperatura de reação, sendo este último mantido pela estrutura de controle em sua condição ótima de operação em relação a mínima taxa de geração de entropia.

Porém, devido ao comportamento mais oscilatório, o PI Clássico, Figura 4.9, obteve um maior valor no critério de desempenho IAE, Figura 4.11. Mesmo não afetando consideravelmente a conversão do sistema, como anteriormente mostrado pela Figura 4.9, apresenta uma maior dificuldade em ajustar o processo no ponto ótimo operacional especificado pela metodologia de minimização da taxa de geração de entropia, ou seja, manter a condição de $T^e - T = 0$, como pode ser observado na Figura 4.12.

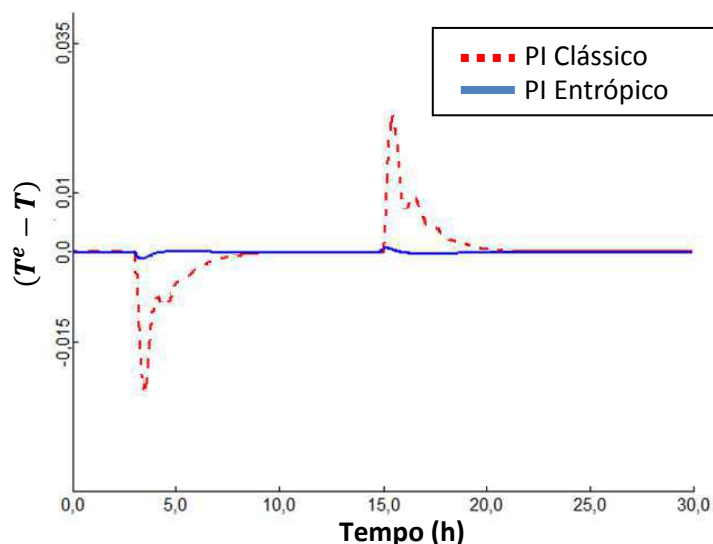
Figura 4.11 – Resposta do índice de desempenho IAE para os controladores no simulador ASPEN PLUS DYNAMICS.



Já o controlador baseado em modelagem entrópica teve uma resposta superior, visto que apresenta um menor valor no critério de desempenho na Figura 4.11. Além disso, por possuir em sua estrutura a informação de que é necessária a manutenção da diferença entre as temperaturas de reação e alimentação igual a zero, o comportamento da temperatura de reação é praticamente insensível aos distúrbios na alimentação, verificando-se assim que o controlador é capaz de manter $T^e - T$ praticamente igual a zero, Figura 4.12. É importante ressaltar que os

resultados apresentados concordam com obtidos no ambiente MatLab, apresentados na seção 4.1.1 deste Capítulo.

Figura 4.12 – Diferença entre a temperatura de reação e alimentação durante o processo de produção de propileno glicol no simulador ASPEN PLUS DYNAMICS.

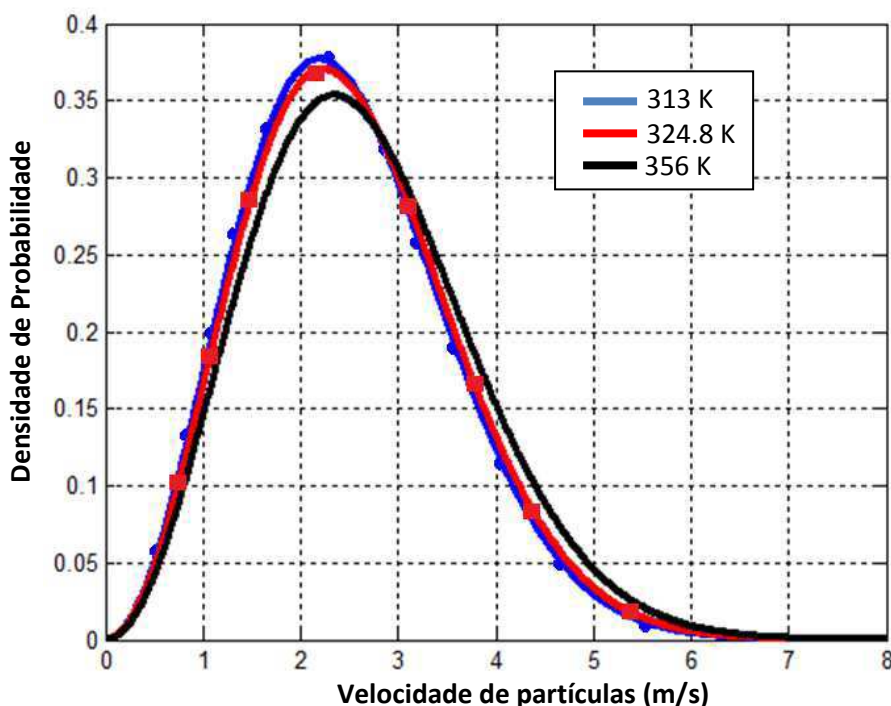


4.2. Análise do Sistema Reativo

Como apresentado no Capítulo 3 seção 3.4, a análise do sistema reativo considera a distribuição de velocidades das moléculas segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann. A análise consiste na determinação da distribuição energética do grupo de partículas envolvidas no processo reativo para uma determinada configuração, ou seja, condições operacionais.

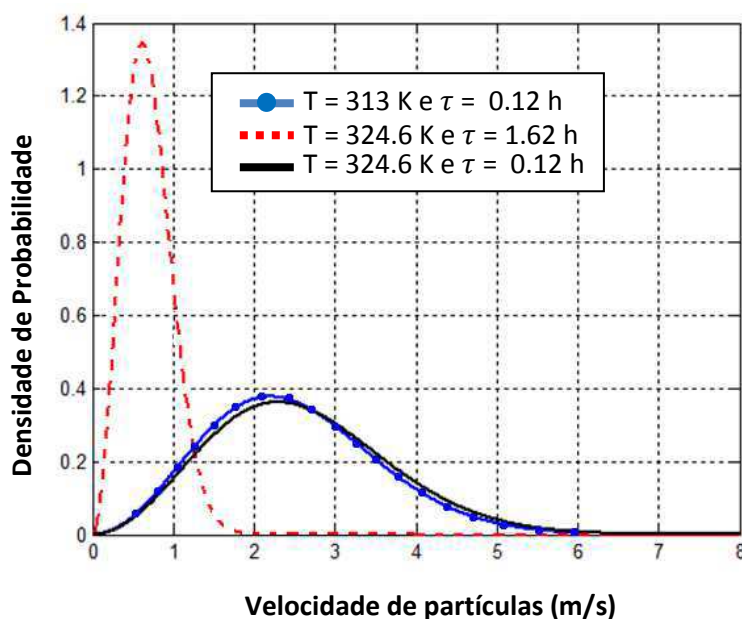
Analisando-se apenas a variação da temperatura de reação, através da Figura 4.13, observa-se que a distribuição de velocidades das moléculas presentes no meio reativo apresenta uma dispersão significativa em torno das velocidades médias quando a temperatura da reação assume os valores de 313 K, 324,8 K e 356 K, que correspondem, respectivamente, à temperatura de operação originalmente proposta, a temperatura de restrição e a temperatura obtida pela metodologia de minimização da taxa de geração de entropia.

Figura 4.13 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann para diferentes temperaturas de reação.



Os resultados comprovam mais uma vez as conclusões apresentadas por Manzi *et al.* (2009), onde afirmam que tempo de residência tem influência direta na determinação da mínima taxa de geração de entropia, concordando também com a análise de sensibilidade realizada no ASPEN PLUS DYNAMICS, Tabela 4.3. Uma vez que a influência do tempo de residência já foi salientada, o procedimento de minimização deve levar em consideração ambos os parâmetros: tempo de residência e temperatura de reação. Uma vez que tais parâmetros sejam definidos para o processo de produção de propileno glicol, cujos valores ótimos são $T = 324,6$ K e $\tau = 1,62$ h, é essencial para a comparação das distribuições de Maxwell-Boltzmann entre o sistema otimizado e o originalmente proposto pela literatura. Tais considerações estão presentes na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann aplicada ao processo de produção de propileno glicol



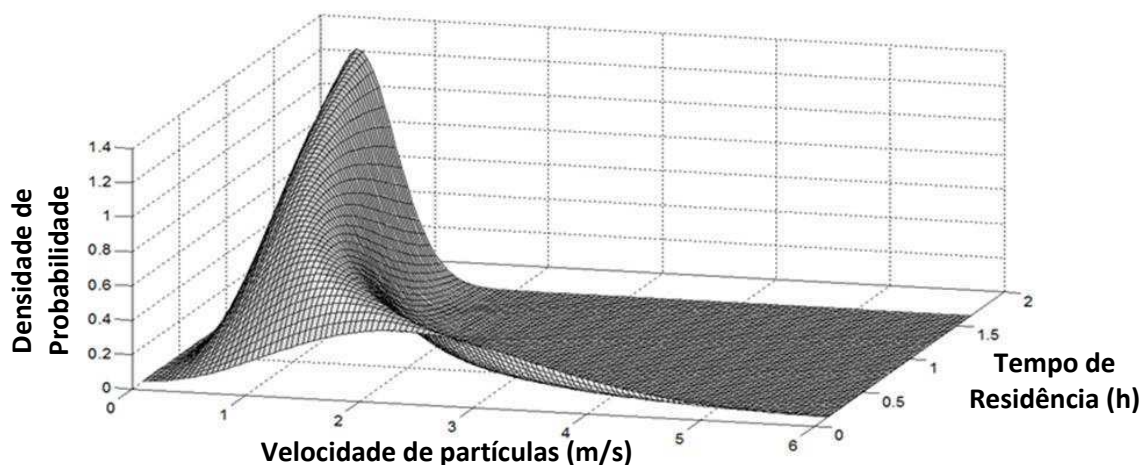
Na Figura 4.14, as curvas contínua pontilhada, tracejada e contínua representam, respectivamente, o processo de produção de propileno glicol operando com as condições operacionais obtidas pela metodologia de minimização da taxa de geração de entropia, as condições originalmente propostas pela literatura e o processo operando com a temperatura ótima, mas com o tempo de residência original. Sendo assim, na curva tracejada as moléculas do sistema reativo sob a condição de mínima taxa de geração de entropia apresentam uma distribuição de energia com uma dispersão reduzida resultando, do ponto de vista teórico, em uma melhor qualidade de colisão entre as moléculas, elevando, assim, a taxa de conversão química. Dessa forma, o trabalho disponível é suficiente e adequadamente utilizado para quebrar as ligações químicas desejadas, otimizando a produção do produto desejado.

Já as curvas: contínua pontilhada e a contínua, apresentaram um espectro amplo, onde moléculas com diferentes velocidades estão presentes, ou seja, há uma quantidade de moléculas com velocidades muito altas, bem como, moléculas com velocidades baixas, e como resultado das colisões tem-se produtos fora de especificação, diminuindo a produção.

Dessa forma, quando o processo apresenta uma distribuição de velocidades com uma dispersão mais reduzida, significa que a mensuração do trabalho disponível para quebra das ligações químicas desejadas possui valores suficientemente próximos, otimizando a qualidade da colisão entre as moléculas, resultando no produto de interesse. Isso quer dizer que se a condição ideal for considerada, na qual o sistema alcança um estado termodinamicamente reversível, o desempenho do sistema reativo apresentará uma taxa de conversão máxima em torno de 95%. Vale lembrar que em um sistema reativo o aumento da taxa de geração de entropia esta associada ao aumento de sub-produtos ou a degradação do produto de interesse. O desempenho superior obtido indica claramente que houve uma redução significativa na taxa de geração de entropia do sistema reativo.

Verifica-se então que a determinação do tempo de residência ideal tem um papel fundamental na busca da condição onde a mínima taxa de geração de entropia possa ser observada, e não somente a temperatura de reação. Tal consideração resultará um livre caminho médio ideal, onde o gasto elevado de energia pode ser minimizado e a quebra as ligações das moléculas melhor conduzidas. A Figura 4.15 demonstra o perfil do processo reativo para os diferentes valores de tempo de residência, mantendo-se a temperatura de reação fixa em seu valor ótimo.

Figura 4.15 – Perfil da Distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura de reação ótima ($T = 324.6$ K).



Uma outra análise pode ser realizada considerando o conceito de largura total a meio pico (Full Width at Half Maximum - FWHM) da distribuição de

velocidades (ERNST *et al.*, 1993). Dado que o sistema reativo seja otimizado pela condição de mínima taxa de geração de entropia, uma redução no FWHM pode ser claramente observada, e uma vez que nem todas partículas têm a mesma velocidade, uma análise mais completa pode feita através das relações de velocidade média (V_M) e da velocidade mais provável (V_{MP}), as quais são dadas pelas seguintes equações:

$$\langle v_m \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

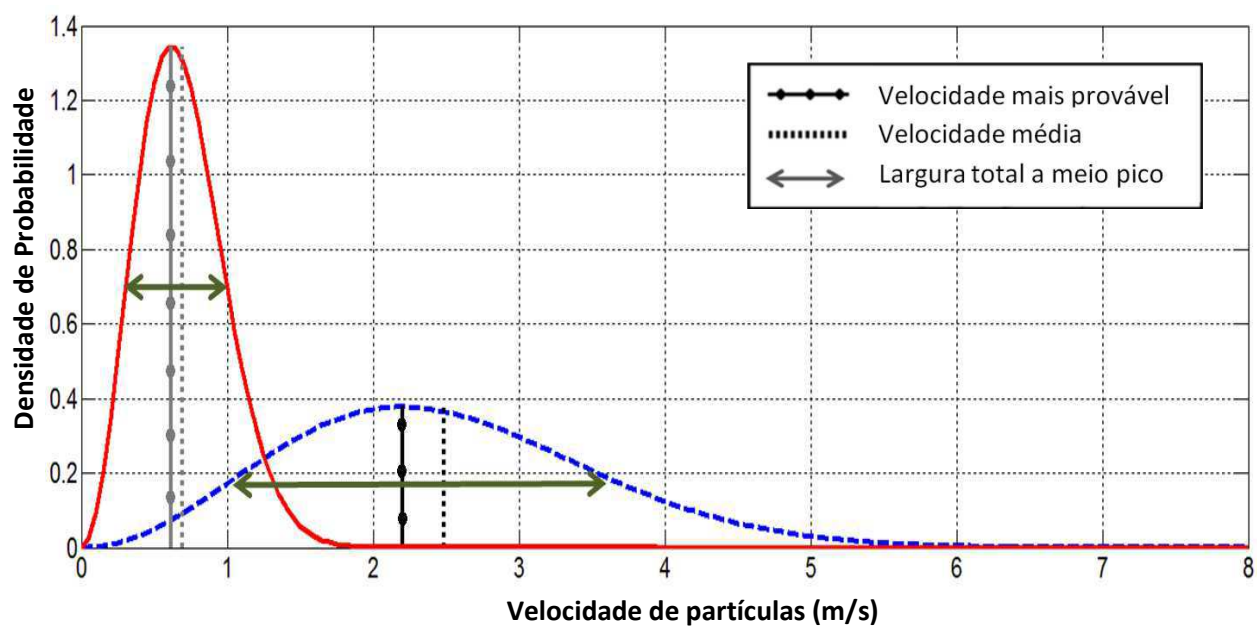
$$\langle v_{mp} \rangle = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Quando operando de acordo com as condições ótimas em relação a entropia, os valores das velocidades mais provável e média são mais próximos, resultando num melhor rendimento do sistema reativo, como pode ser observado pela curva contínua na Figura 4.16. Porém, quando operando com as condições originais, curva tracejada, o FWHM mostra um maior número de partículas com diferentes velocidades, resultando no baixo rendimento do processo. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.4 e Figura 4.16.

Tabela 4.4 – Análise da largura total a meio pico, velocidade média e velocidades mais provável das partículas para o sistema otimizado e não otimizado.

	FWHM (m/s)	Velocidade Média (m/s)	Velocidade Mais Provável (m/s)
Condições Originais	2.5	2.48	2.2
Condições de mínima taxa de geração de entropia	0.7	0.7	0.62

Figura 4.16 – Distribuição de Maxwell-Boltzmann normalizada para as condições de operação originais e otimizadas pela minimização da taxa de geração de entropia.



Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

O modelo desenvolvido por Manzi *et al.* (2009) para representação da taxa de produção de entropia em sistemas reativos foi utilizado para o desenvolvimento de uma classe de controladores não lineares baseados em modelagem entrópica: PI entrópico, GMC entrópico e Entrópico Puro.

Os controladores desenvolvidos foram aplicados ao processo de produção de propileno glicol, permitindo que o mesmo alcance e mantenha as condições ótimas de operação determinada pela condição de taxa mínima de geração de entropia.

Dado que tais informações foram introduzidas nas estruturas de controle, a ação de controle visa manter o processo na taxa mínima de geração de entropia, satisfazendo um dos requisitos necessários, isto é, $T^e = T$, desde que o sistema seja projetado de acordo com o tempo de residência ideal.

Tais estruturas de controle são capazes de manter o sistema reativo nas condições ótimas operacionais, sem a necessidade de especificar a condição ideal de operação, ou seja a temperatura de reação. As leis de controle desenvolvidas, baseada na taxa mínima de geração de entropia, possuem um papel decisivo na otimização do processo como um todo, sendo esta a principal vantagem dessa nova classe de controladores.

Um estudo comparativo, realizado em ambiente MatLab, entre as estruturas propostas, foi feito através do critério de desempenho: Integral do erro absoluto (IAE). Como resultado, o controlador GMC apresentou o melhor desempenho, uma vez que tal controlador possui tanto a estrutura de retroação quanto a antecipatória, além de informações inerentes à condição de mínima geração de entropia. Seguindo a ordem de desempenho, após o controlador GMC entrópico, o controlador entrópico puro obteve um melhor desempenho do que o PI entrópico, que por sua vez apresentou um desempenho superior ao PI Clássico.

A aplicação do procedimento, denominado de minimização direta da entropia, no simulador comercial ASPEN PLUS, permitiu a reprodução dos

resultados obtidos por Manzi *et al.* (2009), e as conclusões sobre as variáveis chaves puderam ser verificadas.

O controlador PI entrópico desenvolvido foi aplicado ao modelo dinâmico exportado a partir do ASPEN PLUS e comparado com a estrutura clássica de controle PI. A análise do desempenho do processo foi realizada utilizando o critério IAE, reproduzindo os resultados obtidos na simulação no ambiente MatLab. Como era previsto, o controlador PI Entrópico mostrou-se superior ao PI Clássico apresentando um comportamento menos oscilatório e mantendo o processo na condição ótima em relação a taxa de geração de entropia.

Neste trabalho tem sido estabelecida, a equivalência entre a mínima taxa de geração de entropia relacionada à máxima conversão do processo reativo através da distribuição de velocidade de moléculas de Maxwell-Boltzmann. Tal análise tem explicado claramente o resultado tão expressivo para a conversão do sistema reativo.

Várias condições operacionais foram apresentadas e analisadas, especialmente, a condição onde a taxa de geração de entropia é mínima. Para tal condição, a distribuição de Maxwell-Boltzmann exibe uma largura a meio pico mais estreita, quando comparada a condição originalmente proposta, indicando que as energias das moléculas são suficientemente próximas favorecendo a quebra de ligações específicas, as quais favorecem o rendimento máximo do processo, e aumentando, conseqüentemente, a probabilidade de produção do produto desejado, pelo menos do ponto de vista teórico.

Do ponto de vista de controle de processos, os resultados apresentados permitem concluir que o controlador GMC baseado em modelagem entrópica requer um esforço computacional baixo com um custo reduzido de execução e funcionamento, resultando numa capacidade promissora para aplicações industriais.

Sendo assim, a metodologia apresentada por Manzi *et al.* (2009) pode ser utilizada para a análise e otimização de sistemas reativos, para o desenvolvimento de controladores não lineares, bem como para o desenvolvimento de projeto de

reatores, mostrando-se ser simples, de fácil de implementação e requerendo pouco esforço computacional.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Para aplicações em trabalhos futuros, os seguintes tópicos poderão ser considerados:

- Aplicação da metodologia de minimização direta da entropia a reações múltiplas: competitivas e consecutivas;
- Desenvolvimento e aplicação das leis de controle GMC entrópico e Entrópico Puro no simulador comercial ASPEN PLUS DYNAMICS, através de interface de comunicação com o MatLab;
- Desenvolvimento de leis de controle baseado em modelagem preditiva utilizando o conceito de minimização de entropia;
- Ampliar a análise de mínima taxa de geração de entropia aplicando o trabalho de agitação ao modelo do processo;
- Considerar o trabalho de agitação na distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann;
- Realização de estudo termo-econômico do processo de produção de propileno glicol;
- Estender a metodologia de análise, otimização e controle para outros tipos de reatores químicos: PFR e Batelada;
- Desenvolvimento de uma análise de robustez e estabilidade dos controladores baseados em modelagem entrópica.

Referências Bibliográficas

ANDRESEN, B., Current Trends in Finite-Time Thermodynamics, **Angewandte Chemie International Edition**, v.50, p. 2690-2704, 2011.

ÅSTRÖM, K., Adaptive Feedback Control, **Proceedings of Institute of Electrical and Electronics Engineers**, v.75, p. 185-217, 1987.

ÅSTRÖM, K., HÄGGLUND, T., **PID Control: The Control Handbook**, CRC Press, 1996.

BARTUSIAK, R., GEORGAKIS, C., REILLY, M., Nonlinear feedforward/feedback control structures designed by reference system synthesis, **Chemical Engineering Science**, v. 44, p. 1837-1851, 1989.

BAUMAN, R.P., **An Introduction to Equilibrium Thermodynamics**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1966.

BEJAN, A., Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes, **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1191 – 1218, 1996.

BEJAN, A., **Advanced Engineering Thermodynamics**, New York: John Wiley, 1987.

BEJAN, A., **Entropy Generation through Heat and Fluid Flow**, New York: John Wiley, 1982.

BEJAN, A., Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture, **International Journal of Energy Research**, v. 26 (7), p. 0 - 43, 2002.

BERTOLA, V., CAFARO, E., A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, p. 1907 – 1912, 2008.

CHEN, Q., WANG, M., PAN, N., GUO, Z., Optimization principles for convective heat transfer, **Energy**, v. 34(9), pp, 1199-1206, 2009.

CHENG, X., LIANG X., Analyses of entropy generation and heat entransy loss in heat transfer and heat-work conversion, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 64, p. 903–909, 2013.

DE GROOT, S., MAZUR, P., **Non-Equilibrium Thermodynamics**, London: Dover, 1984.

EDGAR, T.F, HIMMELBLAU, D.M., LASDON, L.S., **Optimization of Chemical Processes**, McGraw-Hill, 2001.

ERNST, N., BOZDECH, G., SCHMIDT, H., SCHMIDT, W., LARKINS, GROVER L., On the full-width-at-half-maximum of field ion energy distributions, **Applied Surface Science**, v. 67(1), p. 111 – 117, 1993.

EVANS, D., MORRISS, G., **Statistical Mechanics of NonEquilibrium Liquids**, Academic Press, London, 1990.

FOGLER, H. S., **Elements of Chemical Reaction Engineering**, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

FROST, A., Pearson, R., **Kinetics and Mechanism, A Study of Homogeneous Chemical Reactions**, Wiley, New York, 1953

GOMES, T., BISPO, H., SILVA, N., MANZI, J., Analysis of the Monochloroacetic Acid Crystallization Process by Entropic Modeling, **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 2071 - 2076, 2013.

GUO, Z., ZHU, H., LIANG, X., Entransy - a physical quantity describing heat transfer ability, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, p. 2545-2556, 2007.

HALVORSEN, I. J., SKOGESTAD, S., Integrated Column Designs for Minimum Energy and Entropy Requirements in Multicomponent Distillation, **Nordic Control Workshop**, Abo Finland, August 2001.

JOHANNESSEN, E., KJELSTRUP, S., Minimum Entropy Production Rate in Plug Flow Reactors: An Optimal Control Problem solved for SO₂ Oxidation, **Energy**, v. 29, p. 2403 - 2423, 2004.

JOHANNESSEN, E., NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., Minimizing the entropy production in heat exchange, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 45, p. 2649 - 2654, 2002.

KJELSTRUP, S., ISLAND, T. V., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in a Chemical Reactor Close to and Far from Equilibrium. 2. Oxidation of SO₂, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 3051 - 3055, 1999.

KJELSTRUP, S., SAUAR, E., BEDEAUX, D., VAN DER KOOL, H., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in Chemical Reactors Close to and Far from Equilibrium. 1. Theory, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 3046 - 3050, 1999.

LANDAUER, R., Inadequacy of entropy and entropy derivatives in characterizing the steady state, **Physical Review A**, v. 12, p. 636 - 638, 1975.

LAVRIC, V., BAETENS, D., PLES V., DE RUYCK, J., Entropy generation reduction through chemical pinch analysis, **Applied Thermal Engineering**, v. 23, p. 1837 - 1845, 2003.

LAVRIC, V., PLES, V., DE RUYCK, J., Chemical reactors energy integration through virtual heat exchangers - benefits and drawbacks, **Applied Thermal Engineering**, v. 25, p. 1033 - 1044, 2005.

LIDE, D. R., **Handbook of Chemical and Physics**, 81^o Ed., CRC, 2000.

LYSHEVSKI, S., **Engineering and Scientific Computations Using MATLAB**, John Wiley & Sons, 2003.

MANZI, J., CARRAZZONI, E., Analysis and optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 41, n. 3, p. 194 - 199, March 2008.

MANZI, J., ODLOAK, D., Control and Stability Analysis of the GMC Algorithm Applied to pH Systems, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15 (3), p. 247-264, 1998.

MANZI, J., ODLOAK, D., LANGER, O., Control of the Neutralization Process with the Generic Model Algorithm, **Chemical Engineering and Technology**, v. 21 (4), p. 369-376, 1998.

MANZI, J., VIANNA, R., BISPO, H., Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol, **Chemical Engineering & Processing**, v. 48, p. 470–475, 2009.

MARTYUSHEV, L., NAZAROVA, A., SELEZNEV V., On the problem of the minimum entropy production in the nonequilibrium stationary state. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, v. 40, p. 371 – 380, 2007.

MAURI, R., **Non-Equilibrium Thermodynamics in Multiphase Flows**, Springer, 2013.

NIELSEN, A., **Ammonia Catalysis and Manufacture**, Springer-Verlag, Berlin, 1995.

NUMMEDAL, L., KJELSTRUP, S., COSTEA, M., Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with a constant heat-transfer coefficient: the ammonia reaction, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42 (5), p. 1044-1056, May 2003.

OGATA, K., **Modern Control Engineering**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1967.

ONSAGER, L., MACHLUP, S., Fluctuations and Irreversible Processes, **Physical Review**, v. 91, p. 1505-1512, 1953.

PRIGOGINE, I., **Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles**, Paris, Dunod, 1947.

ROWLINSON S., The Maxwell–Boltzmann distribution, **Molecular Physics**, v. 103, p. 2821 – 2828, 2005.

SAUAR, E., KJELSTRUP, S., LIEN, K. M., Equipartition of Forces - Extension to Chemical Reactors, **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, p. S29 - S34, 1997.

SAUAR, E., KJELSTRUP, S., LIEN, K., Equipartition of forces: A New Principle for Process Design and Optimization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 4147-4153, 1996.

SCHEFFLAN, R., **Teach Yourself the Basics of Aspen Plus**, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.

SVRCEK, W., MAHONEY, D., Young, B., **A Real-Time Approach to Process Control**, John Wiley & Sons, England, 2006.

SCHÖN, J., ANDRESEN, B., Finite-Time Optimization of Chemical Reactions: $nA \rightleftharpoons mB$, **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p. 8843-8853, 1996.

SORIN, M., PARIS, J., Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. **Computers & Chemical Engineering**, v. 23, p. 497, 1999.

STEPHANOPOULOS, G., **Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice**, Prentice-Hall, New Jersey, 1984.

THIEL, G., MCGOVERN, R., ZUBAIR S., LIENHARD, J., Thermodynamic equipartition for increased second law efficiency, **Applied Energy**, v. 118, p. 292–299, 2014.

Apêndices

a. Publicações em Revistas

I. Chemical Engineering Science - 2011

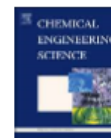
Chemical Engineering Science 66 (2011) 530–537



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces



Designing control system with entropic modeling

J. Manzi*, R. Brito, H. Bispo

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Av Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, Campina Grande – PB, 58109-970 Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 May 2010
Received in revised form
13 October 2010
Accepted 11 November 2010
Available online 18 November 2010

Keywords:
Modeling
Entropy
Control
Optimization
Nonlinear controller
Feedback control

ABSTRACT

Contributions of entropic modeling to the performance of reactive process control have been investigated. Modeling has been developed based on mass, energy and entropy balances and thermodynamic relations, resulting in a model for the entropy production rate. Using the conventional optimization technique, a minimum for the entropy production rate was found when a given relationship between the temperatures of the inlet stream and of the reaction is satisfied for a particular residence time in the reactor. A new class of nonlinear controller is proposed by means of introducing entropic models into the classical algorithms designed from a synthesis of the reference system. The results indicate that such a controller yields a superior performance when compared with classical feedback control strategies.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Continuously operating under pressures from the market, the environmental regulatory agencies and consumers, industry is always looking for new methodologies and control devices which can be introduced into its processes so as to improve the cost-benefit function. Constructing a cost-benefit function as a method for process optimization can typically involve heuristic considerations and its formulation is not always obvious.

The use of models developed from a mechanistic (first-principles or phenomenological) point of view for the design, analysis and control of chemical processes is a very powerful, underlying tool in process system engineering, and considering such approaches as well-defined for the calculations is common place. However, the thermodynamic treatment of such models is essentially based on the first law of thermodynamics, and does not usually consider the importance of the second law of thermodynamics as the limit factor on the direction of energy transformation.

Simultaneous use of the two laws of thermodynamics on the model building process has been the focus of important research studies, some of which have used such models to propose optimization strategies based on exergy analysis (Bejan, 1988), or minimum entropy generation (MEG) (Bejan, 1982), applied to thermal systems. However, it is important to emphasize that due to inconsistencies, intrinsic weaknesses and especially as it is

considered entropy is inadequate in characterizing the steady state, the principle of minimum entropy production is limited to an approximation (Landauer, 1975; Bertola et al., 2008).

Despite of these considerations, the application of this approach can be still valuable, and when applied to reactive systems, represents a challenge due to the complexity of formulating the problem (Nummedal et al., 2003; Johannessen and Kjelstrup, 2004). Recently, a procedure which incorporates the concepts of the Direct Minimization Entropy Production has been proposed (Manzi and Carrazzoni, 2008), as it can contribute greatly to optimizing chemical process operations. In fact, an analysis of the reactive systems reveals that an increase in the production of by-products or even self-degradation can be associated with the entropy production rate. Hence, the use of the concept of energy, solely, for optimizing the reactive process, may well need additional energy for separation, reuse, treatment and disposal, but without ensuring the global minimum of energy required.

Guo et al. (2007) have newly developed and introduced a thermodynamic quantity deemed "Entransy", which describes the heat-transfer ability, resulting in a new concept called the Entransy Dissipation Extremum (EDE) Principle. More recently, Chen et al. (2009) presented a successful comparative study, applied to the Principles of both EDE and MEG. The results obtained indicate that EDE is more appropriate for maximizing the heat-transfer performance while MEG is more suitable for maximizing the heat-work conversion. Since the main focus of a reactive system essentially consists of the interactions between molecules and their ruptures with the formation of new chemical species, to do which consequently requires the conversion of heat (of reaction or from an external source) into work of breaking the molecular bonds, then, in

* Corresponding author. Tel.: +55 83 3310 1115; fax: +55 83 3310 1114.
E-mail addresses: manzi@deq.ufg.edu.br (J. Manzi),
romildo.brito@deq.ufg.edu.br (R. Brito), helenobispo@yahoo.com.br (H. Bispo).

such a case, the use of minimum entropy production principle shows itself the best choice, according to Chen et al. (2009).

The implications are such that operation at the minimum entropy level can increase process yield while adequately minimizing energy consumption. Furthermore, from a computational standpoint, the dimension of the optimization problem may also be reduced.

Despite the advanced control strategies for tackling industrial processes having been proposed, the practical implementation of optimization policies, as in many other situations in the area of process engineering, usually relies upon the design of a decentralized control structure which makes use of the simplicity and recognized skills of Proportional-Integral-Derivative (PID) controllers. However, on the one hand, it is well-known that these configurations do not yield satisfactory results in closed-loop for highly nonlinear processes when based on linear PID controllers, and, on the other hand, synthesis (Lee and Sullivan, 1988) of the Generic Model Control (GMC) has proven to be very appropriate for tackling nonlinear systems.

Since entropic models can clearly reveal the optimal behavior and intrinsic relationships between the variables and parameters of the system, their introduction into Proportional-Integral (PI), PID or also Generic Model Control (GMC) algorithms designed by synthesis of the reference system, resulting in a nonlinear counterpart can become a very attractive option so as to enhance closed-loop performance. This article describes the design of a class of nonlinear controllers for reactive systems using an entropic model to generate the control law.

2. Entropic modeling

Let a reactive system be represented by the following generic reaction which takes place in a continuous well-stirred tank reactor (CSTR) operated under constant pressure, as shown in Fig. 1.

Since enthalpy (H) is given by $H=U+PV$, it is easy to show for a liquid system that the term PV corresponds to the potential energy (E_p), H being equivalent to $H=U+E_p$, where U denotes the internal energy. Therefore the balance of the total energy ($E=U+E_p+E_{cv}$) can be reduced to the enthalpic balance ($H=U+E_p$), in view of the kinetic energy being equal to zero because, of course, the reactor does not move, as was reported by Stephanopoulos (1984). Secondly, such a reactive system can be mathematically described by means of the following equations which represent the mass and enthalpy balances, respectively, besides kinetic considerations.

$$\frac{dn_A}{dt} = F^0 C_A^0 - FC_A - rV \quad (1)$$

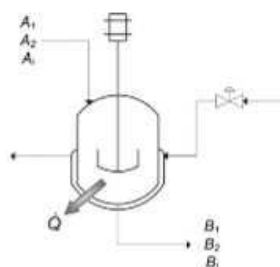


Fig. 1. Diagram of a generic reactive system.

$$\frac{dn_B}{dt} = -FC_B + rV \quad (2)$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -F^0 \left(\sum C_i^0 c_{pi} \right) (T - T^0) + (-\Delta H_R) rV - \dot{Q} \quad (3)$$

where r and \dot{Q} are, respectively, the rate of the reaction and the rate of the heat transferred from or to the process.

Additionally, the entropy balance can be derived from the second law of thermodynamics applied to a control volume in accordance with Moran and Shapiro (2008).

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^0 \rho^0 s^0(T^0) - F \rho s(T) + \dot{\sigma} \quad (4)$$

Since entropy can be expressed as a function of temperature and of the number of moles of the constituent species of the system, the following equation can be derived based on the concept of the differential total

$$S(T, n_{A_1}, n_{A_2}, \dots, n_{A_n}, n_{B_1}, n_{B_2}, \dots, n_{B_m}) \Rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{A_n}} \frac{dn_{A_n}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{B_m}} \frac{dn_{B_m}}{dt} \quad (5)$$

Substituting Eq. (5) into Eq. (4) results in

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_1}} \frac{dn_{A_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{A_n}} \frac{dn_{A_n}}{dt} \\ + \frac{\partial S}{\partial n_{B_1}} \frac{dn_{B_1}}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_{B_2}} \frac{dn_{B_2}}{dt} + \dots + \frac{\partial S}{\partial n_{B_m}} \frac{dn_{B_m}}{dt} \\ = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^0 \rho^0 s^0(T^0) - F \rho s(T) + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (6)$$

Consider the temperature dependence of entropy besides the specific entropy of a solution given by Eqs. (7) and (8)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\rho V C_p}{T} \quad (7)$$

$$s = v \sum C_i \bar{S}_i \quad (8)$$

where \bar{S}_i and C_i denote the partial molar entropy and concentration of i . Thus, by introducing the mass balances given by Eqs. (1) and (2), as well as, Eqs. (7) and (8) into Eq. (6), the following equation can be derived:

$$\dot{\sigma} = \frac{\rho V C_p}{T} \frac{dT}{dt} + (\Delta S_R) rV + \frac{\dot{Q}}{T} - F^0 \left(\sum C_{A_i}^0 c_{pA_i} \right) \left[\ln \left(\frac{T^0}{T} \right) \right] \quad (9)$$

where $\dot{\sigma}$ denotes the entropy generation rate for the system considered.

Taking into account that ΔG_R represents the Gibbs free energy change of the reactive system, it is easy to show that the introduction of Eq. (3) into Eq. (9) results in its alternative form, given below, which reveals the behavior of the entropy generation rate.

$$\dot{\sigma} = -F^0 \left(\sum C_{A_i}^0 c_{pA_i} \right) \left[\frac{(T - T^0)}{T} + \ln \left(\frac{T^0}{T} \right) \right] + rV \left(-\frac{\Delta G_R}{T} \right) \quad (10)$$

On the right side of Eq. (10), the first term is related to the entropy production due to the entropy transfer rates while the second represents the entropy production associated with the chemical reaction.

The so-called driving force ($-\Delta G_R/T$) is a function of temperature and of the number of species present in the system, in addition to which the heat reaction shows a weak dependency on temperature and can be assumed to be constant (Fogler, 1999; Ott and Boerio-Goates, 2000). A change in the ΔG_R resulting from a

change in the temperature can be calculated using the classical Gibbs–Helmholtz relationship expressed by

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_R/T)}{\partial T} \right] = -\frac{\Delta H_R}{T^2} \quad (11)$$

Since ΔG_R changes as a function of the species present in the reaction, then it can be calculated by the following equation:

$$\frac{\Delta G_R}{T} = R(\ln \Pi X_i^{\nu_i}) - \ln K_{eq} \quad (12)$$

Or even a combination of both relationships. According to Bejan (1988), if the process is in the equilibrium condition, that is, $\Delta G_R = 0$, no production of entropy related to the chemical reaction is verified, resulting in $\Delta G_R^0/RT = \ln K_{eq} = \ln \Pi X_i^{\nu_i}$. Since maximum conversion is a strongly desirable condition, the process should be led towards the reversible state of minimal entropy. In such a case, Eq. (12) does not, in practice, present an appreciable contribution when compared with temperature (Manzi and Bispo, 2009).

3. Synthesis of the nonlinear control algorithms

3.1. Synthesis of the reference system

Consider a model of the plant described by the following state-space structure:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, d, p) \text{ and } y = g(x) \quad (13)$$

where x , u , d and p denote the state variable vector, the manipulated input, the disturbance and the model parameters, respectively. y represents the output variable.

Classical control structures based on the trajectory of the model reference are designed to get a closed-loop response performance close to a given model trajectory, which reflects the desired closed-loop behavior. Therefore, the unknown controller parameters can be adjusted such that the error signal between the output of the process and the model reference will be minimized by some performance criterion.

In the reference system synthesis (RSS) (Bartusiak et al., 1989) the time derivative of the model output is compared with the time derivative of the output of a given reference system and the difference is then minimized, leading to a set of equations which can be solved for the manipulated variable, u . The specification of the model reference represents, for some designers, the most creative step of this procedure and its form determines the types of the control law, which can imbed the feedforward or feedback or also both structures. The synthesis, also known as the three steps synthesis, can be outlined in the following stages:

Step 1: deriving the model.

$$\frac{dy}{dt} = G_y f(x, u, d, p, t) \text{ where } G_y = \frac{\partial g}{\partial x} \quad (14)$$

Step 2: specifying the reference system.

$$\frac{dy}{dt}_{ref} = G_y f(x^*, x, p, l, t) \quad (15)$$

where l denotes the controller parameters.

Step 3: minimizing the difference.

$$\min \left[\frac{dy}{dt} - \frac{dy}{dt}_{ref} \right] \rightarrow u = h(x^*, x, d, p, l, t) \quad (16)$$

In order to achieve an optimum response, a model reference trajectory can be proposed such that when the process is away from the desired set point x^* , the system should return toward its set point. Moreover, it is also desirable that the system is free of offset

and that the inaccuracies between the model and the process can, in some way, be compensated.

Several trajectories can be considered, combining the characteristics previously observed. However, one suitable reference trajectory that can be specified is as follows:

$$\frac{dy}{dt}_{ref} = k_1(y^{set} - y) + k_2 \int_0^t (y^{set} - y) dy \quad (17)$$

k_1 and k_2 are the controller parameters which are tuned to obtain a desirable close-loop response.

Using Eqs. (13) and (16) under the premise that

$$\min \left[\frac{dy}{dt} - \frac{dy}{dt}_{ref} \right] = 0 \quad (18)$$

the following control algorithm can be obtained:

$$G_y f(x, u, d, p, t) = k_1(y^{set} - y) + k_2 \int_0^t (y^{set} - y) dy \quad (19)$$

The resulting algorithm is known as the Generic Model Control (GMC)

3.2. Nonlinear PI controller

Consider the arrangement shown in Fig. 1. Since the rate of heat transferred \dot{Q} derived from the energy balance applied to the cooling medium can be given by

$$\dot{Q} = \dot{m}_c c_{p,c} (T - T^c) (1 - e^{-UA/m_c^c c_{p,c}}) \quad (20)$$

or even by its linearized form

$$\begin{aligned} \dot{Q}(\dot{m}_c, T) = \dot{m}_c (T^c - T^s) & \left[c_{p,c} - c_{p,c} e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - (UA/m_c^c) e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \\ & + UA(T^c - T^s) e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} + \dot{m}_c^c c_{p,c} (T - T^s) \left[1 - e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

where \dot{m}_c^c is the value of the flow rate of the cooling medium in the steady state, then Eq. (3) can be rewritten as

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^c \left(\sum C_i^c c_{p,i} \right) (T - T_c) & + (-\Delta H_R) rV \\ - \dot{m}_c (T^c - T^s) & \left[c_{p,c} - c_{p,c} e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - (UA/m_c^c) e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \\ - UA(T^c - T^s) & e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - \dot{m}_c^c c_{p,c} (T - T^s) \left[1 - e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

In accordance with the principle of minimum entropy production, the reactor must behave isothermally, which implies $T^c = T$, and the inlet temperature, T^s , can be chosen as the temperature of reference in the steady state. Thus rewriting Eq. (22) as a function of the deviation variables defined by $\bar{T} = T - T^s$, $\bar{m}_c = \dot{m}_c - \dot{m}_c^c$, result in

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^c \left(\sum C_i^c c_{p,i} \right) \bar{T} & + (-\Delta H_R) rV \\ - \bar{m}_c (T^c - T^s) & \left[c_{p,c} - c_{p,c} e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - (UA/m_c^c) e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \\ - UA(T^c - T^s) & e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - \dot{m}_c^c c_{p,c} \bar{T} \left[1 - e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Aiming at the formulation of the PI control law based on the reference system synthesis, the following reference trajectory can be specified:

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt}_{ref} = -F^c \left(\sum C_i^c c_{p,i} \right) \bar{T} & + (-\Delta H_R) rV - \left[k_c (\bar{T} - T^{ref}) + \frac{k_i}{\tau_I} \int (\bar{T} - T^{ref}) dt \right] \\ \times (T^c - T^s) & \left[c_{p,c} - c_{p,c} e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - (UA/m_c^c) e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \\ - UA(T^c - T^s) & e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} - \dot{m}_c^c c_{p,c} \bar{T} \left[1 - e^{-UA/m_c^c c_{p,c}} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

Then using the reference system synthesis-based approach, the control algorithm can be expressed as

$$\dot{m}_c = \dot{m}_c^e + k_c(\bar{T} - \bar{T}^{set}) + \frac{k_i}{\tau_i} \int (\bar{T} - \bar{T}^{set}) dt \quad (25)$$

It is evident that Eq. (25) describes the PI control law. Since the $\bar{T} = T - T^e$ is related to the entropic behavior by means of the entropy production rate, which is clearly nonlinear, the algorithm developed is in fact a nonlinear PI controller.

3.3. Nonlinear GMC controller

To obtain a control algorithm which is derived from GMC synthesis, the reference trajectory can be specified by an equation similar to Eq. (17) given by

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{1}{\rho V c_p} \left[k_1(\bar{T} - \bar{T}^{set}) + k_2 \int (\bar{T} - \bar{T}^{set}) dt \right] \quad (26)$$

Using the Eq. (22) and the sequential steps previously related to GMC synthesis, the GMC algorithm can be expressed by

$$\bar{m}_c = \frac{\left\{ \begin{array}{l} -F^e (\sum C_i^e c_{p,i}) \bar{T} + (-\Delta H_R) r V - UA(T^e - T^c) e^{-UA/m_c^e c_{p,i}} \\ -\dot{m}_c^e c_{p,i} \bar{T} [1 - e^{-UA/m_c^e c_{p,i}}] - [k_1(\bar{T} - \bar{T}^{set}) + k_2 \int (\bar{T} - \bar{T}^{set}) dt] \end{array} \right\}}{(T^e - T^c) [c_{p,i} - c_{p,i} e^{-UA/m_c^e c_{p,i}}] - (UA/\dot{m}_c^e) e^{-UA/m_c^e c_{p,i}}} \quad (27)$$

4. Results and discussion

To illustrate the analysis of such a control system when the process is submitted to a minimum entropy generation rate, consider for simulation purposes the production process of propylene glycol basically presented by Fogler (1999) and rearranged in Fig. 2.

Since the heat of reaction presents a weak dependency on temperature as previously mentioned, thus, $\Delta H_{reaction}$ is assumed to be constant. It should also be emphasized that the temperature is the key variable in the optimization procedure.

Table 1 shows the physical and chemical properties and the base steady state operating conditions applied to the system. The reactive process occurs as per the following reaction in which sulfuric acid has been used as a catalyst while the maximum temperature should not exceed 324.8 K due to the excessive loss of propylene oxide by vaporization through the vent.



4.1. Entropy production rate

Let us consider Eq. (11) assuming the temperature of reference is equal to $T_r = 298$ K. Then the driving force can be given by

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} - \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{TT_r} \right) \quad (29)$$

Substituting Eq. (29) into Eq. (10) results in

$$\dot{\sigma} = -F^e \left(\sum C_i^e c_{p,i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + rV \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{TT_r} \right) \right) \quad (30)$$

which can be rewritten as

$$\dot{\sigma} = -\dot{F}_{op}^e \left(\sum \Theta_i c_{p,i} \right) \left[\frac{(T - T^e)}{T} + \ln \left(\frac{T^e}{T} \right) \right] + \dot{F}_{op}^e \left(\frac{\tau k_0 \exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} \right) \left(-\frac{\Delta G_{R,r}}{T_r} + \Delta H_R \left(\frac{T - T_r}{TT_r} \right) \right) \quad (31)$$

Taking into account that the necessary condition for the minimum entropy production rate requires $d\dot{\sigma}/dT$ to be equal to

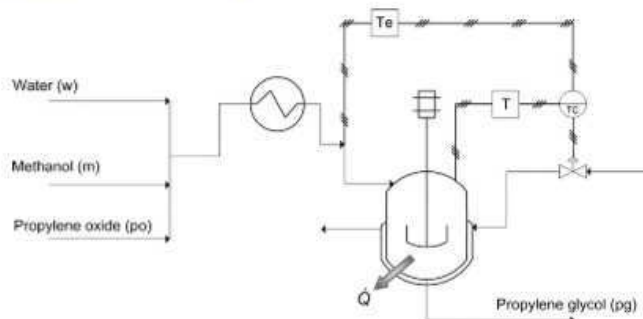


Fig. 2. Schematic diagram for producing of propylene glycol.

Table 1
Operating conditions and parameters for the CSTR applied to the production of propylene glycol.

Variable or parameter	Value	Variable or parameter	Value
F^e	2.567 L/s	$c_{p,c}$	192.59 J/mol K
τ	442.44 s	$c_{p,u}$	81.64 J/mol K
C_{op}	2.12 mol/L	k_0	47.11 1/s
T_r	298 K	E	75320 J/mol
T^e	302.8 K	R	8.314 J/mol K
Θ_w	18.65 -	U	567.83 J/s.m ² K
Θ_m	1.67 -	A	35.7 m ²
$c_{p,o}$	146.54 J/mol K	ΔH_R (298K)	-84589.11 J/mol
$c_{p,v}$	75.36 J/mol K	ΔG_R (298K)	68274.08 J/mol

zero, the minimum value of $\dot{\sigma}$ only is achieved when the following relationships are satisfied:

$$(T^e - T) = \sum_{i \in C_p} \frac{\tau k_{0i}}{(1 + \tau k_{0i} \exp(-E_i/RT))^2} \left(-\frac{\Delta G_{Gr}}{T_r} + \frac{\Delta H_i}{T_r} \right) + \Delta H_r \left[\frac{\exp(-E/RT)}{1 + \tau k_0 \exp(-E/RT)} - \frac{(E/R) \exp(-E/RT)}{T(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right] \quad (32)$$

The behavior of the system, taking into account the data provided by Table 1 and used in Eq. (32), is presented in Fig. 3.

When the exothermic reaction given by Eq. (28) is considered, it can be seen from Fig. 3 that the range in which the temperature difference is positive indicates that T is lower than T^e , an unrealistic result from a practical point of view. The intersection point of the curve with the temperature axis reveals an optimal solution of Eq. (32), which corresponds to the minimal temperature of the reaction associated with the minimum entropy production rate. Therefore, the solution indicated is $T^e = T$, namely, $T^e = T = 355.9$ K.

Classical analysis, based on the heat generated and the heat removed has indicated that the temperature of the reactive system should be around 313 K (Fogler, 1999). Thus, a serious discrepancy is noted between the result obtained by the methodology of entropy generation minimization ($T^e = T = 355.9$ K) and that of classical analysis ($T = 313$ K). It can also be observed that the temperature obtained by the classical method is far from the restriction imposed. Therefore, such results suggest the need for a detailed analysis of the reactive system.

A significant improvement in the process has been verified when the temperature of the inlet stream is changed from 297.2 to 298.6 K, corresponding to a reaction temperature of 324.7 K (Manzi et al., 2009). It must be emphasized, however, that despite the improvement observed, the system still does not operate under the minimal entropy production.

From the optimization standpoint, it is easy to observe that Eq. (31) can be considered as a function of two variables: τ (the residence time) and T (temperature). Thus, illustrating Eq. (32) graphically as a function of τ and T , the following result can be obtained.

Fig. 4 shows clearly the connection between the residence time and reaction temperature, i.e., an increase in τ corresponds to a reduction in the reaction temperature T .

It has been previously shown that the entropy production rate can be assumed to be a function of two variables. However, in accordance with the Arrhenius equation, an increase in the temperature can lead to the increase in the chemical conversion which is highly desirable, and due to fact that the propylene oxide is

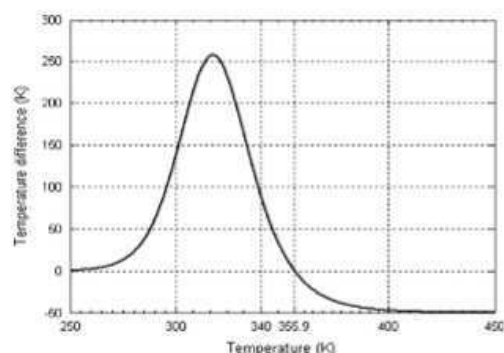


Fig. 3. Temperature difference ($T^e - T$) versus temperature

a low-boiling substance which can imply considerable losses by vaporization, the temperature limit must be kept equal to 324.6 K. Then having fixed the temperature due to the constraint imposed by the process, the following optimization problem, with only one variable, can be formulated.

$$\begin{aligned} \min \dot{\sigma} &= f(\tau) \\ \text{subject to } T &= 324.6 \end{aligned}$$

Differentiating Eq. (31) with respect to τ and setting $d\dot{\sigma}/d\tau = 0$, results in

$$\frac{d\dot{\sigma}}{d\tau} = \left\{ \left(-\frac{\Delta G_{Gr}}{T_r} + \Delta H_r \left(\frac{T - T_r}{T T_r} \right) \right) F_{w0} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right\} \left(\frac{1}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right) = 0 \quad (33)$$

In view of the terms within $\{ \}$ being different from zero, the solution of Eq. (33) can be obtained by determining the roots of $\Phi(\tau)$, which are given below

$$\Phi(\tau) = \left(\frac{1}{(1 + \tau k_0 \exp(-E/RT))^2} \right) = 0 \quad (34)$$

It is clear that when $\tau = \infty$ results $\Phi(\tau)$ equals zero. On the other hand, the graphical analysis from Eq. (34) can allow an appropriate evaluation of the possible solutions, as shown in Fig. 5.

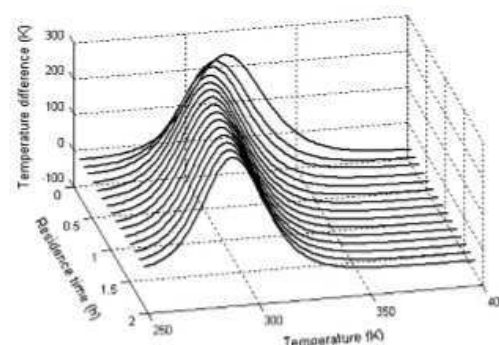


Fig. 4. Behavior of temperature difference for several values of residence time (τ) and reaction temperature (T).

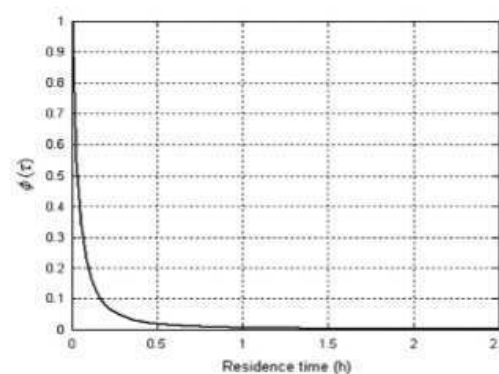


Fig. 5. Analysis of the behavior of function $\Phi(\tau)$, aiming at the optimal value for τ when $T = 324.6$ K.

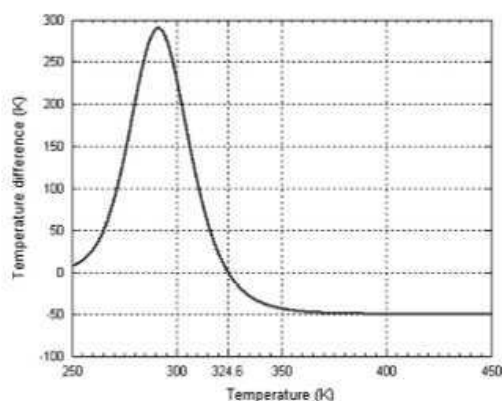


Fig. 6. Temperature difference ($T^* - T$) versus T for the system under the minimum entropy production rate when $\tau = 1.622$ h.

The main feature to be observed from Fig. 5 is that the response of $\Phi(\tau)$ is very close to zero when $\tau \geq 1.5$ h. With a few simulations and assuming a negligible error, the value of $\tau \geq 1.622$ h can be easily obtained, thus satisfying the constraint and the operating conditions.

For $\tau \geq 1.622$ h, Fig. 6 shows the behavior of the system submitted to the minimum entropy and expressed by temperature difference. Since the optimal condition is obtained when $T^* = T$, then the temperature of reactor is given by $T = 324.6$ K, resulting in a conversion rate of approximately 95%, which is much higher than under the classical approach.

Turning to the classical approach applied to the data shown in Table 1 while the $\tau \geq 1.622$ h, that is, when the system is under minimal entropy, the results can be confirmed in Fig. 7. In order to compensate for the additional energy increment required to raise the temperature to 324.6 K, significant use of the thermal energy from the outlet stream can be made.

4.2. PI controller

The control structure, the so-called “entropic-model-based PI controller”, results from Eq.(25) in which the signal extent of the error based on Eq. (32) is intrinsically related to the minimum entropy production rate. Since the temperature of the reactive system under the condition of the minimum entropy production rate requires $T^* = T$, then the input to the controller is given only by

$$\bar{m}_c = \frac{\left\{ -F^* (\sum C_p^* c_{p,i}) \bar{T} + (-\Delta H_R) r V - UA(T^* - T^c) e^{-UA/m_c^* c_{p,c}} - \bar{m}_c^* c_{p,c} \bar{T} \left[1 - e^{-UA/m_c^* c_{p,c}} \right] - [k_1 \bar{T} + k_2 \int_0^t \bar{T} dt] \right\}}{(T^* - T^c) [c_{p,i} - c_{p,c} e^{-UA/m_c^* c_{p,c}} - (UA/m_c^* c_{p,c}) e^{-UA/m_c^* c_{p,c}}]} \quad (36)$$

$\bar{T} = T - T^c$, that is, $\bar{T}^{\text{opt}} = 0$, which results in the following nonlinear control law:

$$\bar{m}_c = \bar{m}_c^* + k_c \bar{T} + k_c / \tau_i \int \bar{T} dt \quad (35)$$

It is meaningful to observe that it is not necessary to specify the temperature desired for operating the controller, because this temperature is implicitly determined by $\bar{T}^{\text{opt}} = 0$, depicted in Fig. 6, this being the unique solution for the data from Table 1. It can also be observed that the search for the temperature desired follows a strategy which corresponds to the search for the

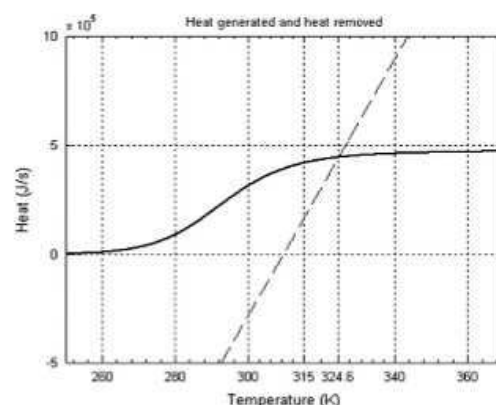


Fig. 7. Heat generated and heat removed when $\tau = 1.622$ h. The reaction temperature is equal to 324.6 K for the system submitted to the optimal condition for minimal entropy.

minimum entropy production rate, and since, in practice, $T - T^* \geq 0$ is reflected straightforwardly in the settling time of the controller.

Fig. 8 presents the comparative responses of the temperature of the reactive system when an entropic-model-based PI controller and a classical PI are used while a disturbance has been introduced into the inlet temperature of the heat exchanger. The results show that the entropic PI controller exhibits a much less pronounced oscillatory behavior, and has the lower value for the value of the integral of absolute error (IAE), with the response approaching its ultimate value asymptotically. It must also be emphasized that while the classical structure deals only with the controlled output, the entropic PI controller works under the condition of the minimum entropy production rate, and always yields the best performance for the whole reactive system.

4.3. GMC controller

Similarly to the PI controller previously developed, the input introduced in the GMC controller is also based on the Eq. (32) and consequently related to the minimum entropy production rate. Since the condition for minimum entropy requires the inlet temperature in the reactive system to have the same value as the reaction temperature, then the GMC control algorithm given by Eq. (27) can be rewritten as

It should be observed that the GMC controller expressed by Eq. (36) includes in the same algorithm, two highly desirable configurations, namely: feedforward and feedback. This means that disturbances in some variables, such as the inlet temperature or stream in the system or the cooling temperature, can be measured and take place in the control law, thus considerably improving the performance of the controller. One of the fundamental features of such a control system is that it operates without the explicit specification of the desirable value for the controlled variable, since such a value is imposed and determined by the minimum entropy

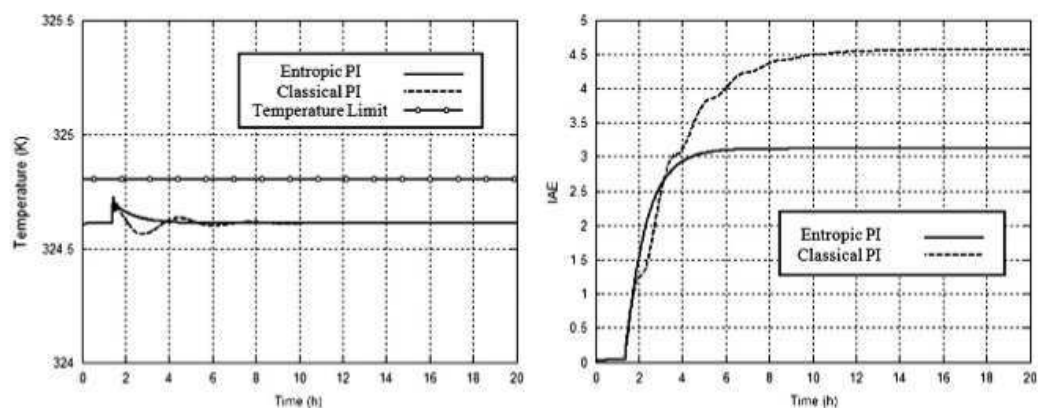


Fig. 8. Temperature and IAE profiles from classical and entropic PI controllers when submitted to a disturbance in the inlet temperature of the heat exchanger from 290 to 295 K.

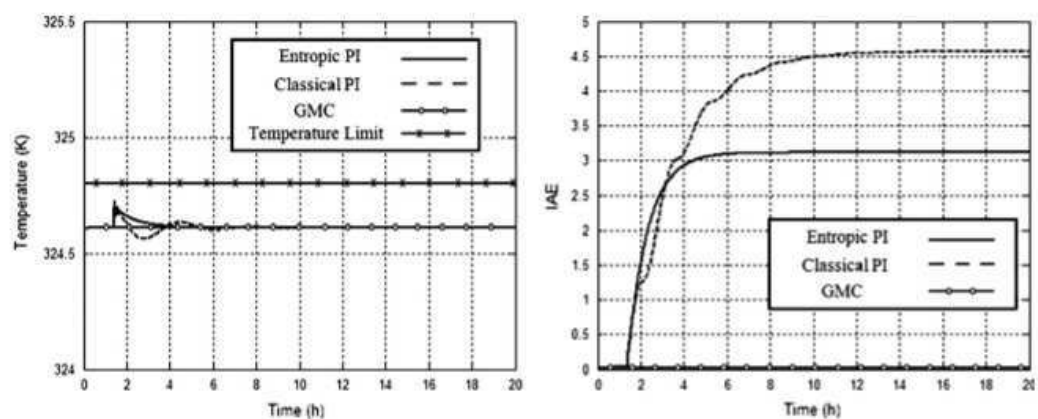


Fig. 9. Responses of the temperature and IAE profiles obtained by GMC, classical and entropic PI controller, submitted to a disturbance in the inlet temperature of the heat exchanger between 290 and 295 K.

condition, as per Fig. 6. Furthermore, any process model mismatch can be efficiently compensated for by the integral term, included in the control law. Therefore, the Entropic-Model-Based GMC controller, the so-called Entropic GMC, always works towards the minimum entropy production rate, thus contributing to keeping the reactive system at its best performance.

Fig. 9 depicts the temperature profiles as well as error analysis based on IAE criteria when the GMC, classical and entropic PI are subjected to a disturbance in the inlet temperature of the heat exchanger between 290 and 295 K. Due to the features of the resulting GMC controller, the results indicate that such a control law is sufficiently insensitive to variations in the key variable of the system, and it also shows very good stability for disturbances introduced into the system. In addition, it should be noted that the controller has led the reactive system to the optimal temperature according to Fig. 6, even without there being any source of explicit information contained in the control law. It can also be observed from Fig. 10 that the entropic GMC controller shows little

sensitivity to any process model mismatch, when additionally, a small disturbance is introduced into the inlet flow rate of process model.

Therefore, we can conclude that the entropic model based on the GMC controller yields the best results when compared with other controllers that have already been considered for study in the literature.

Furthermore, it must also be emphasized that, in all cases studied, the classical Ziegler–Nichols tuning procedure was applied with a fine adjustment based on trial and error in order to obtain the best set of tuning parameters.

5. Conclusion

A class of entropic-model-based controllers has been derived from relationships obtained by minimizing the entropy production rate. When applied to the production of a propylene glycol system, such a procedure can allow a reactive system to reach and to keep

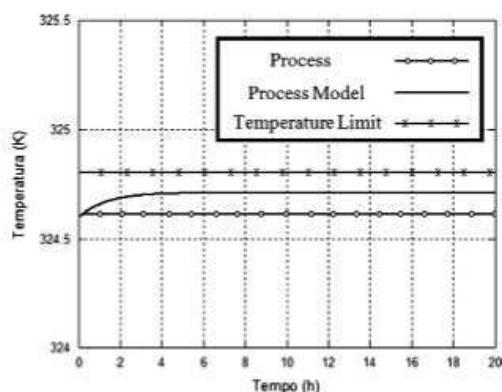


Fig. 10. System response when a small disturbance is additionally introduced in the inlet flow rate of the process model.

the best operating conditions, determined by minimum entropy generation, having in mind that such operating conditions do not represent the absolute optimum due to the minimum entropy production principle being limited to a useful but at best an approximation procedure. Since the most favourable conditions have been introduced in the control structure, the control action moves the system towards the minimum entropy production rate, satisfying the essential requirement, that is, $T = T^*$. Since the control structure can lead to the reactive system reaching the best operating values, such a system plays a decisive role in the process, hence, an advantage of the control structure considered due to the fact that it can make an appropriate contribution to the optimization of the whole process.

A comparative analysis of the results shows that the entropic GMC controller exhibits significantly little sensitivity either to disturbance, or, as expected, to plant model mismatch, as it does not display oscillatory behaviors and because it presents the lowest value for IAE. Thus, such results allow the conclusion to be reached that the entropic-model-basic GMC controller presents a superior performance when compared with the entropic PI controller, which, in turn, has yielded better responses than the classical PI one. Finally, the entropic GMC requires a low computational effort with a reduced cost of implementation and operation, resulting in a promising capability for industrial applications.

Nomenclature

A	cooling surface (m^2)
C_i^f	inlet concentration of species i (mol L^{-1})
C_i	concentration of species i (mol L^{-1})
$c_{p,i}$	specific heat of species i ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E	activation energy (J mol^{-1})
F^f	inlet volumetric flow rate (L s^{-1})
F_{op}^f	inlet molar flow rate of propylene oxide (mol s^{-1})
F	volumetric flow rate (L s^{-1})
V	specific volume (L mol^{-1})
K_{eq}	equilibrium constant
k_0	frequency factor (s^{-1})

k_1, k_2	tuning parameters of the entropic GMC controller
k_c, τ_I	tuning parameters of the entropic PI controller
\bar{m}_c	flow rate of cooling medium
\bar{m}_c^s	flow rate of cooling medium in the steady state
n_i	number of moles of species i (mol)
p	parameters
Q	heat transferred (J s^{-1})
r	rate of reaction (K)
S	entropy of the system (J K^{-1})
\bar{S}	partial molar entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
s^f	specific entropy of the feed stream ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
s	specific entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T^f	temperature of the feed stream (K)
T	temperature of the reactor (K)
T^c	temperature of the cooling medium (K)
T_r	temperature of reference (K)
t	time (s)
U	heat-transfer coefficient ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
V	reactor volume (L)
Y	output variable
y^{set}	set point of the output variable

Greek letters

ρ^f	specific gravity of the feed stream
ρ	specific gravity
τ	residence time (s)
σ	entropy production rate ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$)
v_i	stoichiometric coefficient of species i
Θ_i	ratio of the number of moles of species i initially to the number of moles of A initially.
ΔG_r	Gibbs free energy change of the reactive system (J mol^{-1})
ΔH_r	heat of reaction (J mol^{-1})

Acknowledgments

The financial assistance provided by the UFCCG and CAPES to the authors is gratefully acknowledged.

References

- Bejan, A., 1988. Advanced engineering thermodynamics. John Wiley, New York.
- Bejan, A., 1982. Entropy generation through heat and fluid flow. John Wiley, New York.
- Bertola, V., Cañero, E., Int., J., 2008. Heat Mass Transfer 51, 1907–1912.
- Bartusiak, R.D., Georgakis, C., Reilly, M.J., 1989. Chem. Eng. Sci. 44, 1837–1851.
- Chen, Q., Wang, M., Pan, N., Guo, Z.Y., 2009. Energy 34, 1199–1206.
- Fogler, H.S., 1999. Elements of chemical reaction engineering. Prentice Hall, New Jersey.
- Guo, Z.Y., Zhu, H.Y., Liang, X.G., Int., J., 2007. Heat Mass Transfer 50, 2554–2556.
- Johannessen, E., Kjelstrup, S., 2004. Energy 29, 2403–2423.
- Landauer, R., 1975. Phys. Rev. A 12 (2), 636–638.
- Lee, P.L., Sullivan, G.R., 1988. Comp. Chem. Eng. 12, 573–580.
- Manzi, J., Carrazzoni, E., 2008. J. Chem. Eng. Jpn. 41 (3), 194–199.
- Moran, M.J., Shapiro, H.N., 2008. Fundamentals of engineering thermodynamics, 6th ed. John Wiley & Sons, New York.
- Manzi, J., Bispo, H., 2009. Chem. Eng. Proc. 48 (7), 1276–1277.
- Manzi, J., Vianna, R., Bispo, H., 2009. Chem. Eng. Proc. 48 (1), 470–47.
- Nummedal, L., Kjelstrup, S., Costea, M., 2003. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 1044–1056.
- Ott, J.B., Boerio-Goates, J., 2000. Chemical thermodynamics: advanced applications. Elsevier Science & Technology Books.
- Stephanopoulos, G., 1984. Chemical process control: an introduction to theory and practice. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

II. Energy Conversion and Management – 2013

Energy Conversion and Management 76 (2013) 26–31



Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman



On the equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate for a reactive system



Heleno Bispo*, Nilton Silva, Romildo Brito, João Manzi

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Av Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2013
Accepted 13 July 2013

Keywords:

Entropy
CSTR
Modeling
Optimization
Maxwell–Boltzmann distribution

ABSTRACT

The analysis of the equivalence between the minimum entropy generation (MEG) rate and the maximum conversion rate for a reactive system is the main purpose of this paper. While being used as a strategy of optimization, the minimum entropy production was applied to the production of propylene glycol in a Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR) with a view to determining the best operating conditions, and under such conditions, a high conversion rate was found. The effects of the key variables and restrictions on the validity domain of MEG were investigated, which raises issues that are included within a broad discussion. The results from simulations indicate that from the chemical reaction standpoint a maximum conversion rate can be considered as equivalent to MEG. Such a result can be clearly explained by examining the classical Maxwell–Boltzmann distribution, where the molecules of the reactive system under the condition of the MEG rate present a distribution of energy with reduced dispersion resulting in a better quality of collision between molecules with a higher conversion rate.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of novel techniques and procedures which can improve the competitiveness of processes, from the economic and environmental standpoint, is an active area of research which has been strongly encouraged by industry. The optimum operating conditions of chemical reactive processes have normally been determined by using first-principles. At first glance, such a procedure is not new as it has been widely used to determine the operating conditions. It is therefore considered to be a well-defined tool and one that has a large number of toolboxes that can be used to analyze reactive systems. However, recent studies have shown that these are unable, partially or sometimes totally, to indicate global optimal operating conditions. The absence of thermodynamics state functions intrinsically related to equilibrium or reversibility, such as Gibbs free energy or entropy, in the classical procedure for determining operating conditions, has given rise to substantial discussions on the effectiveness of this procedure. In fact, reversibility in the strict sense is a thermodynamics concept, while the steady state is concerned with the time, in which properties do not change over time. Consequently the sole use of mass and energy balances applied to a stationary state for determining the best operating conditions related to a reactive system, in the sense of

the global minimum entropy, can lead to suboptimal results. Thus, an appropriate approach on the conditions necessary for the equilibrium can be made by applying the second law of thermodynamics together with the first principles. The use of such a conceptual set can contribute towards improving optimization strategies, based on the minimum entropy production principle (MEG).

In this context, several contributions have been favorably formulated while others place restrictions on the minimum entropy production principle, resulting in two currents of thinking. According to Andresen [1], a great number of researchers have considered MEG to be a valuable tool for optimization, and it is used successfully in equipment such as heat exchangers, storage systems, pipes and also in systems with a greater degree of complexity, e.g., distillation columns [2–5]. A study led by Martyushev et al. [6] presented a very appropriate approach for such discussion. On the other hand, an effective treatment for overcoming the difficulties related to its efficiency for the heat transfer process when submitted to the minimum entropy production principle has led to a new physical quantity being proposed, namely Entransy [7]. A comparative study carried out by Chen et al. [8] clearly showed that the MEG principle is more suitable for optimizing processes in which the heat-work conversion is the pivotal interest, while the Entransy Dissipation Extremum principle is more appropriate for maximizing heat-transfer performance. Since an essential requirement in reactive systems is the conversion of heat (from the reaction or from an external source) into work by breaking specific molecular bonds, choosing the MEG principle has been considered as the appropriate optimization strategy in accordance with Chen's

* Corresponding author. Tel.: +55 83 3310 1115; fax: +55 83 3310 1114.
E-mail addresses: helenobispo@deq.ufcg.edu.br (H. Bispo), nilton@deq.ufcg.edu.br (N. Silva), romildo.brito@deq.ufcg.edu.br (R. Brito), manzi@deq.ufcg.edu.br (J. Manzi).

Nomenclature

C	concentration (mol L^{-1})
c_p	specific heat ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E	activation energy (J mol^{-1})
F	volumetric flow rate (L s^{-1})
\dot{F}	molar flow rate (mol s^{-1})
k	Boltzmann constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
k_0	frequency factor (s^{-1})
n_k	number of mol of species k
Q	heat transferred (J s^{-1})
r	rate of reaction (K)
S	entropy of the system (J K^{-1})
S	partial molar entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
S	specific entropy ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T	temperature (K)
T	time (s)
U	heat-transfer coefficient ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
v	velocity of molecules (m s^{-1})
V	reactor volume (L)

Greek letters

ρ	specific gravity (–)
τ	residence time (s)
σ	entropy production rate ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Θ_i	ratio of the number of moles of species i initially to the number of moles of A initially
ΔG	Gibbs' free energy change (J mol^{-1})
ΔH	heat of reaction (J mol^{-1})
ΔS	entropy change ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Superscripts and subscripts

A	reactants
B	products
e	feed stream
i	inlet
j	outlet
opt	optimal operating point
c	cooling
ref	reference

results. Thus, this methodology has proven to be useful for determining the best operating conditions, and has resulted in considerable efficiency gains and also energy savings.

In fact, a methodology for analyzing and optimizing chemical processes that incorporates the direct entropy minimization technique has been successfully applied to reactive systems [9], and the results revealed optimal operating values in the sense that the entropy production rate was minimized [10]. It should be also emphasized that the results obtained by Manzi et al. [10] were validated by means of the classical methods, and shown to have very good agreement. This has contributed to justifying the use of the methodology for reactive systems.

This paper is basically concerned with the equivalence between the minimum entropy production and the maximal chemical conversion rate to be investigated, considering the role of constraints in the formulation of appropriate objective functions, as well as, the implications for the entropy production rate derived from distributing the energy of the chemical species present in the reactive system in the light of the Maxwell–Boltzmann distribution to validate the domain of MEG.

2. Reactive system

In accordance with Fig. 1, the reactive system consists of a well-mixed Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR), in which the production of propylene glycol is led by hydrolyzes of propylene oxide. The following chemical reaction occurs readily at room temperature when sulfuric acid is used as a catalyst:

The inlet stream of the reactor, originally conceptualized, consists of a mixture in equal volumes of propylene oxide and methanol equal to 1320.3 L/h for each stream plus water with a volumetric flow rate of 6601.4 L/h, containing 0.1 wt.% sulfuric acid, while the inlet temperature is 297 K. As reported by Fogler [11], an important constraint must be observed during the operation: the operating temperature of the reaction cannot exceed 324.8 K due to the excessive loss of propylene oxide by vaporization through the vent.

The data and the basic physical and chemical properties used to simulate the reactive system are summarized in Table 1.

3. Theoretical formulation

3.1. Entropic modeling

The mathematical representation of the reactive system described by Fig. 1 can be established by means of the mass and enthalpy balances, besides kinetic considerations, as shown by the following equations:

$$\frac{dn_A}{dt} = F^e C_A^e - FC_A - rV \quad (1)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -FC_B + rV \quad (2)$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = -F^e \left(\sum C_i c_{p_i} \right) (T - T^e) + (-\Delta H_{R_{opt}}) rV - \dot{Q} \quad (3)$$

where r and Q are respectively the reaction rate and the rate of the heat transferred from or to the process.

In addition, the entropy balance can be derived from the second law of thermodynamics applied to a control volume as per Ott and Boerio-Goates [12].

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s_{(T^e)}^e - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \quad (4)$$

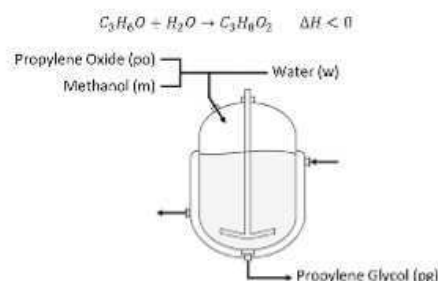


Fig. 1. Diagram of the reactive system for producing propylene glycol.

Having considered the entropy as a function of temperature and of the number of moles of the components of the reactive system, then based on the concept of total differential, and considering that ΔG_R represents the Gibbs free energy change of the reactive system, an equation that describes the entropy generation rate for the system can be obtained. This takes into account that temperature contributes much more effectively to the entropy production rate than the composition of the reactive system [13]. Hence, the term $(-\Delta G_R/T)$, a so-called driving force, has been considered as a function of temperature solely, being carried out by means of the classical Gibbs–Helmholtz relationship.

On re-working the set of previous equations, one obtains Eq. (5) expressed by Manzi et al. [10]:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & -\bar{F}^e \left(\sum_i \Theta_i c_{p_i} \right) \left[\frac{T - T^e}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^e} \right) \right] \\ & + \bar{F}^e \left(\frac{\tau k_0 e^{(-\frac{E}{RT})}}{1 + \tau k_0 e^{(-\frac{E}{RT})}} \right) \left(-\frac{\Delta G_{ref}}{T_{ref}} + \Delta H_{ref} \left(\frac{T - T_{ref}}{T T_{ref}} \right) \right) \end{aligned} \quad (5)$$

It may be noted that Eq. (5) consists of the driving forces and thermodynamics fluxes, so that the equation can be expressed by the following vector notation:

$$\dot{\sigma}(X_i) = \sum_i J_i X_i \quad (6)$$

where $J_i = \sum_k L_{ik} X_k$ and X_k are vectors of the thermodynamic flows and forces, respectively. L_{ik} is the matrix of kinetic coefficients independent of J and X . Since, from the theoretical standpoint, MEG leads the system towards the reversible state, and this is strongly desirable due to its well-known features, then determining the minimum of the function $\dot{\sigma}$ plays a pivotal role in establishing the optimal operating conditions for a reactive system.

In reality, it is very difficult to reach reversibility, and once so considered, real processes normally operate in a state of nonequilibrium or, at best, in quasi-equilibrium. Conceptual differences between reversible and stationary states are clear. However, from the macroscopic and temporal point of view, both these concepts seem to have occurred as they were sufficiently close. Consequently, since in practice, the stationary state can certainly be reached, then a key role in the context of thermodynamic optimization is to give evidence that MEG implies there will be a particular stationary state and vice versa. Such a proof was formulated by Prigogine [14] in his famous Theorem which later underwent a well-argued review by Martyushev et al. [6] of the strong and weak points of the principle. They concluded that the local minimum principle is correct according to the premises assumed in the theorem. Since the entropy production can be always led to the minimum, then when applied to the case of a linear dissipative system with two fluxes as per the Onsager theory, the following positive quadratic form of a conic function can be found.

$$\dot{\sigma}(X_1, X_2) = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \quad (7)$$

In order to verify the behavior of the reactive system under analysis, taking into account the MEG rate, Eq. (5) has been considered as not having the reactive term, bearing in mind the weak nonlinearity of the logarithmic term. Hence, since Eq. (5) is differentiable and a function solely of temperature, its derivative with respect to temperature (T) yields:

$$\frac{d\dot{\sigma}}{dT} = -F^e \left(\sum_i c_{p_i} \right) \left[\frac{T^e}{T^2} - \frac{1}{T} \right] \quad (8)$$

Thus, the application of the classical condition for obtaining the minimum rate results in $T^e = T$. This implies that the entropy production rate, when at the minimum, is equal to zero. In such a case, the correspondence between the MEG principle and the stationary state is incorrect, according to Bertola and Cafaro [15].

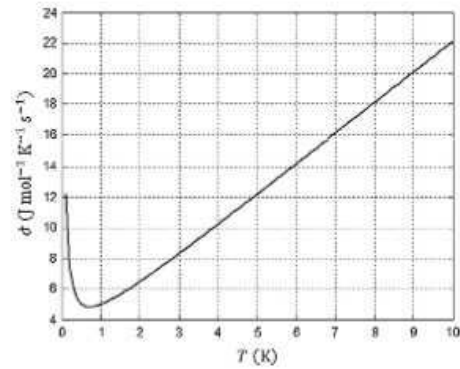


Fig. 2. Behavior of the entropy generation rate, in its quadratic form, for the reactive system.

However, if the reactive term is taken into account, it is easy to derive the form of $\dot{\sigma}$ by means of mathematical manipulation without loss of generality, which is given in Eq. (9) and to show that there is a minimum for the entropy production rate as represented in Fig. 2:

$$\dot{\sigma} = \frac{1}{T} (T^2 + T + 1) + T + 1 \quad (9)$$

3.2. The Maxwell–Boltzmann distribution

There follow some brief comments on certain features of the well-known Maxwell–Boltzmann distribution of energy or speeds. Since, in any system, the constituent particles can interact with each other by collision, it can be easily verified that they present a very wide range of kinetic energies. When the number of particles having a particular energy or speed is plotted on a diagram, this results in a so-called Maxwell–Boltzmann distribution of energy or speed. Such a distribution can be mathematically described as a function of T , m and v by the following equation:

$$f(T, m, v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{(-\frac{mv^2}{2kT})} v^2 \quad (10)$$

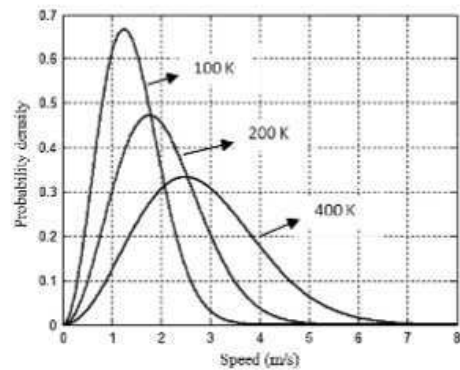


Fig. 3. The Maxwell–Boltzmann distribution.

where m , the mass of the system, can be given by $m = \rho \tau V$, v denotes speed, T , temperature, while k is the Boltzmann constant. If m is kept constant, the distribution can be defined as a function of two variables, T and v and graphically represented as in Fig. 3.

From Fig. 3, the effects of temperature on the shape of the distribution can be observed, for the mass constant. Although the Maxwell–Boltzmann distribution is applied to gases, it has been reported in the literature that without losing generality, it can also be applied to reactions involving liquids [16].

3.3. Removal of excess heat

It is not difficult to observe that the minimum entropy production rate expressed by Eq. (5) is not changed even when an additional heat transfer unity is introduced into the layout of the reactive system to remove the excess heat.

4. Results and discussion

In principle, assuming Eq. (5) is differentiable and a function of temperature (T) alone, then, based on the more traditional optimization technique, namely $d\sigma/dt = 0$, it can be easily verified that the minimum value of σ is obtained only when the following relationship is satisfied:

$$(T^* - T) = \frac{\tau k_0}{\left(\sum \theta_i c_{\theta_i} \left[1 + \tau k_0 e^{(-E/RT)} \right]^2 \right)} \left\{ \frac{E}{RT^2} \left(\Delta G_{R_{ref}}^* + \Delta H_{R_{ref}}^* \right) - \left[\frac{E}{RT} - \left(1 + \tau k_0 e^{(-E/RT)} \right) \right] \Delta H_{R_{ref}}^* \right\}$$

Using data from Table 1 and Fig. 4 shows the behavior corresponding to the temperature difference expressed by Eq. (11), as a function of temperature.

Since the reaction is exothermic, it can be observed from Fig. 3 that the behavior of $(T^* - T)$ makes sense only for $(T^* - T) \leq 0$, thus indicating that the best operating value is the intersection point between the curve with the temperature axis that corresponds to the minimal reaction temperature and the minimum entropy pro-

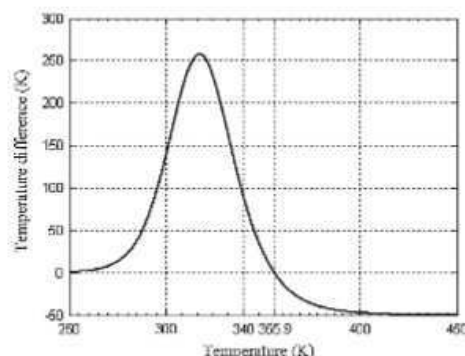


Fig. 4. The behavior of Eq. (11).

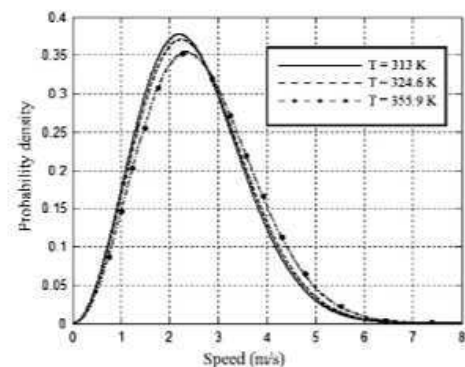


Fig. 5. The Maxwell–Boltzmann distribution for several values of reaction temperature (T).

Table 1
Operating conditions and parameters for the CSTR applied to producing propylene glycol.

Variable or parameter	Value
V^*	2.567 L/s
τ	442.44 s
τ_{opt}	5842.44 s
C_{op}	2.12 mol/L
V	1135.36 L
T^*	296.9 K
T_{opt}	324.6 K
T_c	298 K
T^*	302.8 K
θ_{cr}	18.65
θ_{cr}	1.67
C_{p_w}	146.54 J/mol K
C_{p_r}	75.36 J/mol K
C_{p_p}	192.59 J/mol K
C_{p_a}	81.64 J/mol K
k_0	$47.11 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
E	75,320 J/mol
R	8.314 J/mol
U	567.83 J/s m ² K
A	3.716 m ²
A_{opt}	35.7 m ²
$\Delta H_{R_c} (298 \text{ K})$	-84,589.11 J/mol
$\Delta G_{R_c} (298 \text{ K})$	-68,274.08 J/mol

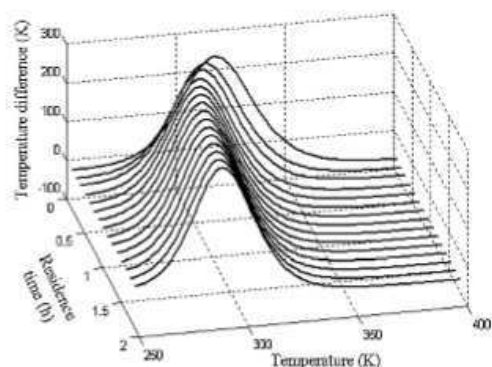


Fig. 6. Behavior of temperature difference $(T^* - T)$ for different values of residence time (τ) and reaction temperature (T).

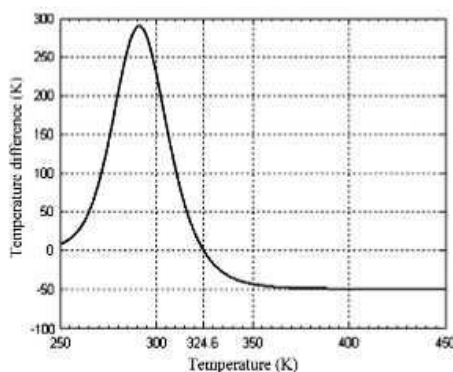


Fig. 7. Temperature difference ($T^* - T$) versus T for the system under the minimum entropy production rate, when $\tau = 1.662$ h.

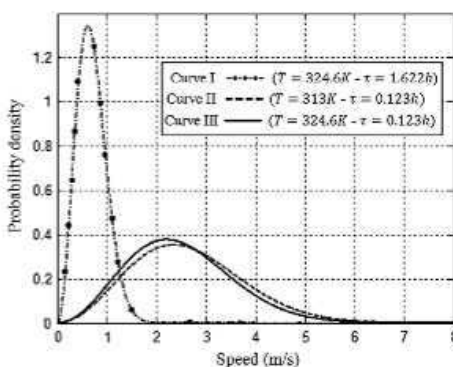


Fig. 8. The Maxwell-Boltzmann distribution for some operating conditions.

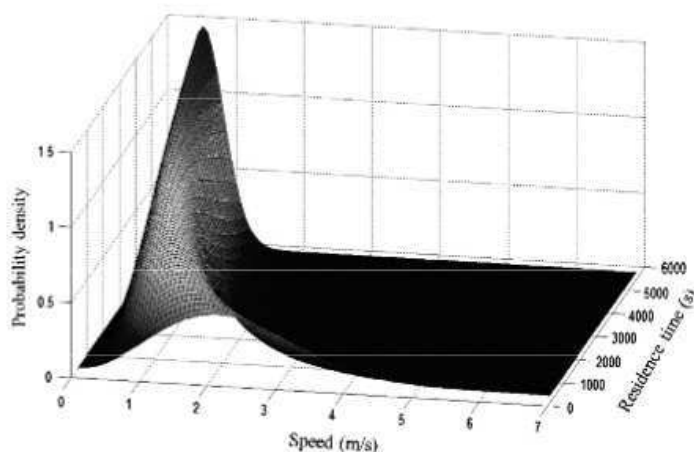


Fig. 9. A global profile of the behavior for the Maxwell-Boltzmann distribution for a constant $T = 324.6$ K.

duction rate. However, such a result $T^* = T \approx 356$ K shows a clear discrepancy when compared with the standard operating temperature, i.e., $T = 313$ K [11].

Taking the constraint of the system into account, it is relevant to observe the distribution of speeds of the chemical species present in the reactive medium, by using the Maxwell-Boltzmann distribution, when the temperature of reaction assumes the values of 313 K, 324.8 K and 356 K, which correspond to the standard operating temperature, the restriction condition, and the temperature obtained by minimum entropy production rate, while all the other variables are kept constant. The profile is depicted in Fig. 5.

Just as predicted, when the temperature increases, the highest point of the Maxwell-Boltzmann distribution is pushed towards the right and downwards. However, at first glance such results seem paradoxical. On the one hand, the entropy production rate has been minimized. On the other hand, the shape of the curve corresponding to the minimum entropy production rate ($T = 356$ K) is more broadly spread, and has a behavior which does not correspond to that expected. This is because one would expect there would be a spectrum of energies with a closer dispersion when the entropy production rate is minimized. Such a behavior would be strongly desirable due to the change of the kinetic energies, which corresponds to the magnitude of the work available for breaking the chemical bonds desired, and could possibly have values that are sufficiently close. Consequently, the quality of collision between molecules and their rupturing would be very appropriate, resulting, basically, in the product desired.

Such an approach suggests that the entropy production rate may not be a function of temperature alone. In fact, the dependency of the entropy production rate on the residence time (τ), a geometrical parameter, can be observed by analyzing Eq. (11).

From Fig. 6, it should be noted that an increase in τ corresponds to a reduction in the temperature of reaction. Thus, the process of calculating the minimum entropy production rate must be regarded as a function of two variables, namely, T and τ . However, given the restriction of temperature imposed on the system under study, the problem can be posed as:

$$\begin{aligned} \text{Min } \dot{\sigma} &= f(T, \tau) \\ \text{Subject to } T &\leq 324.6 \text{ K} \\ \tau &> 0 \end{aligned}$$

The appropriate analysis for this problem was given by Manzi et al. [10] resulting in $\tau = 1.662$ h and is illustrated in Fig. 7.

Since new operating conditions have been found for the system at the minimum entropy production rate, which correspond to $T = 324.6$ K and $\tau = 1.662$ h, then it is essential to compare the Maxwell–Boltzmann distributions with several sets of operating conditions, by explicitly taking the residence time into account, as shown in Figs. 8 and 9.

Fig. 8 shows the behavior of the Maxwell–Boltzmann distribution as a function of the variable τ and a constant temperature of reaction. Curve I relating to the optimal values in the sense of minimum entropy production presents a closer distribution of energy when compared with the other conditions. Thus, a reduction of dispersion is observed whenever the temperature moves towards lower values while the residence time increases. This means that, if the particles have approximately the same kinetic energy, the work resulting from the change of energy (ΔE_k) can be of a magnitude compatible with the chemical bonds that one wishes to break, which implies a better quality of collision and consequently results in the desired product.

In fact, on considering the optimal condition and the performance of the system under study using the criterion of minimal entropy production, studies led by Manzi et al. [10] have shown that the reactive process can reach up to 95% of the maximum conversion rate for the case in consideration.

Since, in a reactive system, entropy production can be associated with the generation of by-products or even self-degradation, then the improvement in performance as mentioned above clearly indicates that there has been a significant reduction in the entropy production rate.

The results presented have clearly revealed that not only temperature but especially the spatial factor has played a key role in reaching minimum entropy production, resulting in an appropriate mean free path. An inappropriate mean free path can imply a high expense of energy due to friction, which randomly breaks the molecule bonds, thus yielding a large range of undesirable chemical species.

5. Conclusion

The equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate has been presented, and the effects on the Maxwell–Boltzmann distribution for several operating conditions have been analyzed and discussed, particularly, for that condition resulting from the minimum entropy generation rate.

For such a condition, the Maxwell–Boltzmann distribution displays a narrow width when compared with others, thus indicating that the energies of the particles are very close. This happens because the behaviors of both the Maxwell–Boltzmann distribution and the minimum entropy production rate present a significant dependence on temperature and residence time, which can be tackled in order to reach the minimal value for entropy production, as shown in Figs. 5 and 8.

Acknowledgments

The financial assistance provided by the UFCG and CAPES to the authors is gratefully acknowledged.

References

- [1] Andresen B. Current trends in finite-time thermodynamics. *Angew Chem Int Ed* 2011;50:2690–704.
- [2] Bejan A. *Advanced engineering thermodynamics*. New York: John Wiley; 1988.
- [3] Bejan A. Entropy generation minimization. The method of thermodynamic optimization of finite-size systems and finite-time processes. New York: CRC Press; 1996.
- [4] Johannessen E, Kjelstrup S. Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with constant heat transfer coefficient: the ammonia reaction. *Ind Eng Chem Res* 2002;42:1044–56.
- [5] Gutiérrez F, Méndez F. Entropy generation minimization for the thermal decomposition of methane gas in hydrogen using genetic algorithms. *Energy Convers Manage* 2012;52:1–13.
- [6] Martyushev IM, Nazarova AS, Seleznev VD. On the problem of the minimum entropy production in the nonequilibrium stationary state. *J Phys A: Math Theor* 2007;40:371–80.
- [7] Guo ZY, Zhu HY, Liang XG. A physical quantity describing heat transfer ability. *Int J Heat Mass Transfer* 2007;50:2554–6.
- [8] Chen Q, Wang M, Pan N, Guo ZY. Optimization principles for convective heat transfer. *Energy* 2009;34:1199–206.
- [9] Manzi J, Carrarozzi E. Analysis and optimization of a CSTR by direct entropy minimization. *J Chem Eng Jpn* 2008;41:194–9.
- [10] Manzi J, Vianna R, Bispo H. Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol. *Chem Eng Proc* 2009;48:470–5.
- [11] Fogler HS. *Elements of chemical reaction engineering*. New Jersey: Prentice Hall; 1999.
- [12] Ott JB, Boerio-Goates J. *Chemical thermodynamics: advanced applications*. Elsevier Science & Technology Books; 2000.
- [13] Manzi J, Bispo H. Answers to the comments of Prof. Burghardt on Direct entropy minimization applied to the production of propylene glycol by J. Manzi, R. Vianna, H. Bispo. *Chemical Engineering & Processing* 48 (2009) 470–475. *Chem. Eng. Proc.* 2009;48:1276–7.
- [14] Prigogine Etude. *Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles*. Paris: Desoer, Liège, Dunod; 1947.
- [15] Bertola V, Cafaro E. A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow. *Int J Heat Mass Transfer* 2008;51:1907–12.
- [16] Rowlinson S. The Maxwell–Boltzmann distribution. *Mol Phys* 2005;103:2821–8.

b. Publicações em Congressos

I. Thermodynamik-Kolloquium 2013



Einladung/Programm

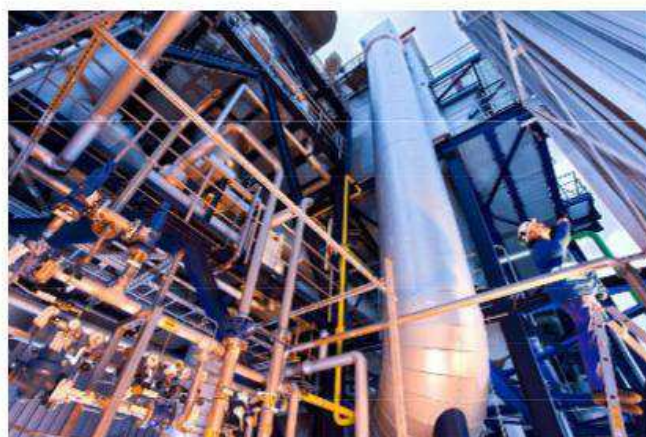
VDI-Expertenforum

7. - 9. Oktober 2013

Ort:

Technische Universität Hamburg-Harburg

Thermodynamik-Kolloquium 2013



Industrielle Anwendung der Thermodynamik (Foto: Thomas Ernsting / LAIF)

Das VDI-Expertenforum wird organisiert durch die VDI-Gesellschaft Energie und Umwelt in Zusammenarbeit mit

PROCESSNET
EINE INITIATIVE VON DECHEMA UND VDI-GVC

Entropic Analysis of Multiple Competing Reactions in a CSTR

Heleno Bispo, Nilton Silva, Romildo Brito and João Manzi

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/Brazil.

The reactive systems rarely involve a single and desired reaction, observing the occurrence of multiple reactions. Since the main purpose associated with the optimization of a chemical process is to minimize the undesired reactions or by-products, applying a procedure based on the minimization of entropy production rate has produced promising results in improved selectivity and overall conversion of reactive systems, when a set of multiple and competing reactions take place in a CSTR, as shown in Figure 1. The technique consists in minimizing the entropy production rate related to the main reaction while it allows increasing the entropy for all others reactions, promoting, therefore, the main reaction. Hence such a methodology lets finding the optimal operating conditions, establishing a particular relationship between the temperature difference given by $(T^e - T)$, the temperature (T) of reaction and the residence time (τ) resulting from the entropic analysis, considering also that it is always desired the occurrence of reactions at lowest temperature possible. Thus, the intersection of the Temperature Difference ($T^e - T$) curve with the axis of temperature reveals the optimal values as depicted in Fig. 2(I). By using the optimum values, a higher conversion from 79% to 92% of reactants has been reached with considerable increase in the selectivity and in the yield of the desired reaction, according to Fig. 2(II).

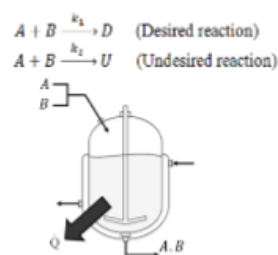


Figure 1 - Typical CSTR for the reactive process.

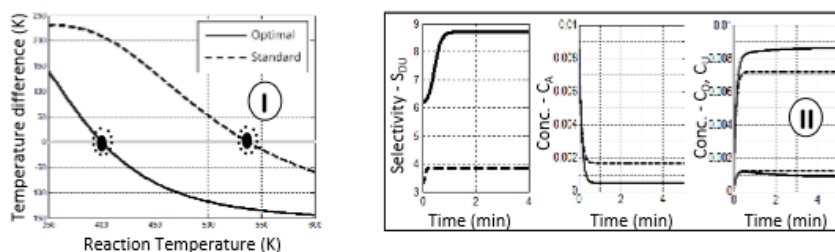


Figure 2 - (I) Temperature difference for the optimal and standard reactive process - (II) Selectivity and concentration of reactants, desired and undesired products

II. ACHEMA 2012



An Optimal Control Technique Based on Entropic Modeling Applied to the Production of Propylene Glycol

Heleno Bispo, Nilton Silva and João Manzi

*Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/Brazil.*

An optimal control technique based on the second law of thermodynamics has been proposed to lead and maintain a first order, irreversible and exothermic reaction of production of the propylene glycol in the optimum operating condition. The reactive system is carried out in a perfectly mixed continuously stirred tank reactor (CSTR), as shown in Figure A. The technique presented, generates an optimal control by applying a relationship that leads the reactive system to a condition of minimum entropy production rate, where the optimal value for the flow rate of cooling system for the especificed reaction process can be determined. Such a relationship has been derived from mass and enthalpy balances, associated to the entropy balance and important thermodynamic relations, thus the minimum entropy production rate is reached when the relation between the temperatures of the inlet stream and of the reaction, for a specific residence time of the chemical reactor, is satisfied. Since the technique is based on the optimum operating related to entropy production rate, it does not depend of any determination of set point input, such parameter is intrinsically determined by the cited relationship. The result shows an increase in the yield of the chemical process, bringing, consequently, an energy saving. In accordance with the Figure B and C, the temperatures profiles as well as error analysis based on integral of absolute error criteria indicate that a control strategy based on entropic modelling yields a superior performance when compared to classical PI controllers.

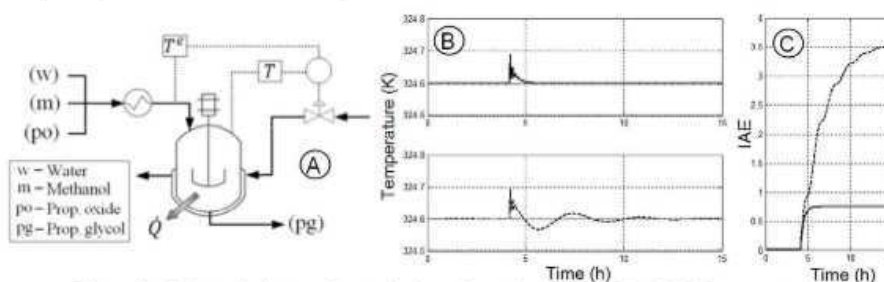


Figure: A - Schematic diagram for producing of propylene glycol, B and C - Responses of the temperature and IAE profiles obtained by an entropic (solid line) and a classical PI (dotted line) controllers, submitted to a disturbance in the inlet temperature of the heat exchanger of 290 to 295 K.

III. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012,



COBEQ 2012

XIX CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA

DE БИСЕИНУВІВ ОНІІІСУ

9 a 12 de setembro de 2012 – Búzios, RJ



COBEQ2012
XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

09 a 12 de setembro de 2012
Búzios, RJ

ANÁLISE ENTRÓPICA DE REAÇÕES MÚLTIPLAS COMPETITIVAS EM UM REATOR CSTR

H. BISPO, C. C. SOUZA, J. N. SILVA, J. T. MANZI

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química
E-mail para contato: helenobispo@yahoo.com.br

RESUMO – A aplicação de metodologias de análise e otimização a sistemas reativos pode ser considerada como fator decisivo para o crescimento e consolidação de um dado processo industrial. Tais metodologias são responsáveis pelo estabelecimento das condições ótimas de operação, bem como pelo desenvolvimento de processos e equipamentos com baixo impacto ambiental e maior rendimento industrial. Recentes estudos revelam que a utilização conjunta das 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, na metodologia de otimização, resulta num procedimento simples capaz de indicar condições ótimas operacionais onde uma maior taxa de conversão é observada. Dado que a reação de interesse é raramente a única a ocorrer no reator, e que o aumento da concentração de subprodutos ou degradação dos produtos finais pode estar intrinsecamente relacionado com o aumento da taxa de geração de entropia (TGE) do sistema, o presente trabalho foi desenvolvido para a análise de um sistema reacional composto por duas reações simultâneas e competitivas em um CSTR. Sendo assim, a aplicação da metodologia que visa à minimização da TGE, ao sistema em consideração, proporciona uma maior conversão dos reagentes em produtos, onde há uma maior seletividade da reação desejada e, por conseguinte um considerável aumento no rendimento do produto desejado pode ser observado.

Palavras-chave: minimização entrópica, reações competitivas, CSTR

1. INTRODUÇÃO

Devido às fortes pressões do mercado consumidor bem como as rígidas regulamentações ambientais impostas pelas agências reguladoras, a indústria tem direcionado suas ações na busca por novas metodologias de análise e otimização, onde a possibilidade real da melhoria da relação custo-benefício de seus processos possa ser alcançada. Uma vez que a construção de tal relação está muitas vezes baseada em metodologias clássicas, as quais utilizam modelos desenvolvidos a partir de princípios básicos e da 1ª lei da termodinâmica, a determinação dos pontos de operação pode, em alguns casos, apresentar resultados insatisfatórios. Tal fato é devido essencialmente a não utilização da 2ª lei da termodinâmica na estrutura de análise, visto que, a primeira lei não impõe restrições na direção da

IV. Thermodynamik-Kolloquium 2011



Thermodynamik-Kolloquium

DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main

4. - 6. Oktober 2011

Programm und Einladung zur Teilnahme

Der ProcessNet-Fachausschuss „Thermodynamik“ und der Fachausschuss „Thermodynamik“ der VDI-Gesellschaft Energie und Umwelt veranstalten vom 4. bis 6. Oktober im DECHEMA-Haus das Thermodynamik-Kolloquium 2011. Die Vorsitzenden der Ausschüsse, Frau Prof. Dr.-Ing. Gabriele Sadowski, Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse und Prof. Dr.-Ing. Roland Span, laden Sie herzlich zur Teilnahme ein.

Tagungsort

DECHEMA e.V.

Theodor-Heuss-Allee 25

60486 Frankfurt am Main

Details zur Anfahrt finden Sie unter www.dechema.de/lageplan

Geselliger Abend am Mittwoch, 5. Oktober 2011

Im schönen Ambiente der Sachsenhäuser Warte, einer der vier in Frankfurt erhalten gebliebenen mittelalterlichen Wachtürme, können Sie mit Kollegen einen fröhlichen Abend verbringen. Die Atmosphäre ist gemütlich, und die lokalen Spezialitäten sind herzhaft und delikats.

Kosten: Es wird pauschal 35 EUR inkl. MwSt pro Person mit 3-gängigem Menü, allen Getränken für 2 Stunden berechnet. Die Zahlung erfolgt durch die Teilnehmer vor Ort. (Eine Anmeldung ist unbedingt erforderlich; um frühzeitige Anmeldung wird gebeten, siehe Online-Anmeldeformular)

On Optimization and Analysis of the Propylene Glycol Production

Heleno Bispo, Nilton Silva, Romildo Brito and João Manzi

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/Brazil.

An optimization procedure based on the Principle of Minimum Entropy Production has been used to determine the best operating conditions for the production process of propylene glycol, which are obtained when a particular relationship between the inlet (T^o) and reaction (T) temperatures is satisfied for a specified residence time. Since a lower temperature of reaction leads always to a more favorable working condition, the intersection of the Temperature Difference ($T^o - T$) curve with the temperature axis reveals the optimal values of the cited parameters, according to Figure 1. Inserting such parameters in the Maxwell-Boltzmann distribution and comparing the results with those of the operating standard values, a strong narrowing in the spectrum range of molecules energies can be observed, as shown in Figure 2. Being highly desirable, the resultant narrower spectrum of energy has a meaningful physical interpretation. Since all of molecules have approximately the same energy, then, the change of the kinetic energy corresponding to the magnitude of the work available for breaking the essential chemical bonds can establish a higher quality of collision between molecules and its ruptures, yielding, basically, the product desired with a lower quantity of by-products, or in other words, a higher conversion. For the production process under consideration, the conversion rate of oxide to glycol has risen from 36.4% to 95%, showing that such a strategy appears to be a powerful tool for optimization and analysis of reactive processes.

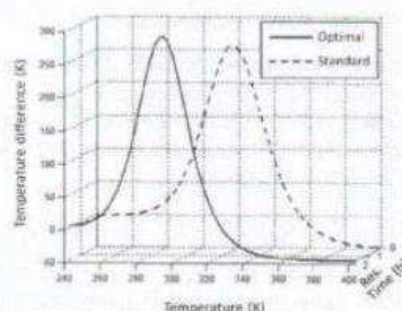


Figure 1 – Temperature difference behavior for optimal and standard operating conditions.

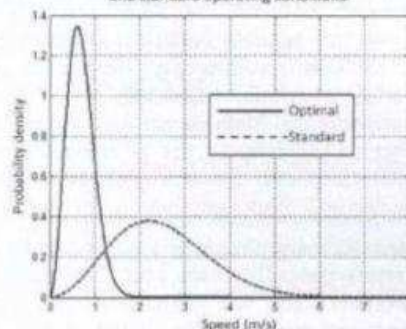
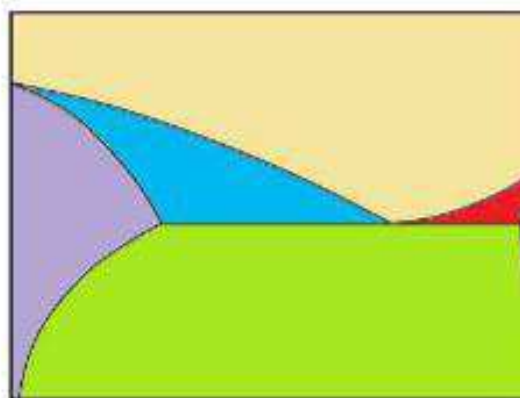
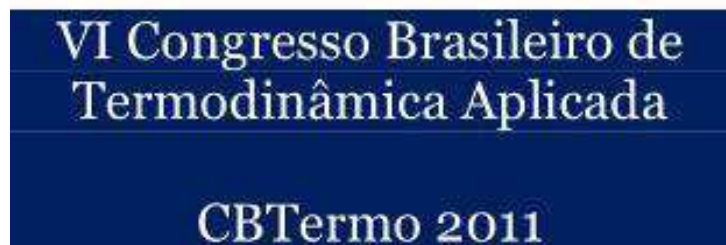


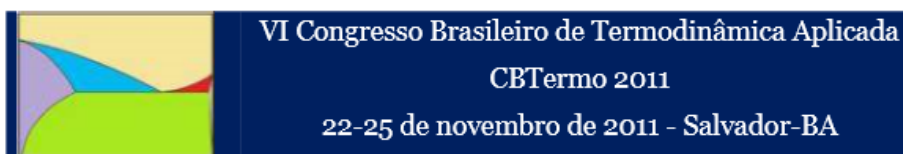
Figure 2 – Maxwell-Boltzmann distribution for optimal and standard operating conditions.

V. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2011



22 a 25 de novembro de 2011
Salvador, Bahia





ANÁLISE ENTRÓPICA E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA REATIVO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Helena Bispo, Nilton Silva, João Manzi

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil

Métodos de análise que incorporam os balanços de massa, energia e as relações termodinâmicas dirigidas à utilização sustentável de energia em processos reativos constituem em um diferencial necessário ao crescimento e consolidação industrial no competitivo cenário econômico mundial. Tais metodologias são responsáveis pelo estabelecimento das condições ótimas de operação, sendo consideradas como fatores determinantes para os processos industriais. Apesar de bem estruturada, e em muitos casos eficientes, a metodologia clássica, que está baseada unicamente na 1ª lei da termodinâmica associada ao balanço de massa, muitas vezes não é capaz de identificar os pontos ótimos globais de operação. Estudos recentes mostram que estruturas de análise baseadas no uso conjunto das 1ª e 2ª leis da termodinâmica resultam em uma maior eficiência analítica, visto que a 2ª lei da termodinâmica está diretamente associada às restrições inerentes a direção da transformação da energia, e a sua utilização na análise e otimização revela-se um poderoso instrumento para a determinação dos pontos ótimos globais de operação. Dessa forma, o trabalho apresentado trata da análise e simulação de uma reação exotérmica, reversível e de 2º ordem de transesterificação alcoólica, através dos balanços de massa e energia associados ao balanço de entropia, resultando na função da taxa de produção de entropia para o sistema reativo em questão. A aplicação dessa moderna metodologia, conhecida por minimização direta da entropia, ao processo reativo de transesterificação possibilitou a determinação dos pontos ótimos globais de operação, os quais proporcionaram uma conversão do sistema reativo de 80%, superior aos 51% obtido pelo método clássico. Este estudo também mostra que a estratégia de análise e otimização proposta, utilizando a minimização direta de entropia, apresenta-se como uma ferramenta simples, de fácil aplicação, requerendo para tanto, reduzido esforço computacional.

Palavras-chave: modelagem, transesterificação, entropia, otimização.

Introdução

Tendo em vista que a indústria química tem buscado por processos mais eficientes e ambientalmente benignos, observa-se que é na otimização de seus processos que tais organizações encontram a real possibilidade para soluções de seus problemas operacionais com excelente relação custo-benefício.

Visto que as metodologias clássicas de análise e desenvolvimento de sistemas reativos estão baseadas em balanços de massa e energia, ou seja, apenas na 1ª Lei da Termodinâmica, em muitos casos não são capazes de indicar os reais pontos ótimos de operação em determinados sistemas reativos. Uma vez que a 1ª Lei da Termodinâmica não impõe restrições na direção da

VI. DECHEMA- ProcessNet-Jahrestagung 2010

PROCESSNET
EINE INITIATIVE VON DECHEMA UND VDI-GVC

DECHEMA
Biotechnologie



PROGRAMM

21.–23. September 2010
Eurogress Aachen

**ProcessNet-
Jahrestagung 2010**

und

**28. DECHEMA-Jahrestagung
der Biotechnologen**

www.processnet.org/jt2010
www.dechema.de/jt2010

VERANSTALTER

 **DECHEMA**

 **VDI**

Die automatisierte Analyse von Papierfasern liefert einen wichtigen Beitrag zur Bewertung von Faserstoffen für die Papierherstellung. Zur Prozessüberwachung werden immer mehr Online-Systeme eingesetzt. Dabei erfassen Kamerasysteme die Gestalt von Fasern und werten diese hinsichtlich Faserlänge und Faserdicke aus. Ein entscheidendes Problem der klassischen Auswertemethoden liegt darin, dass wichtige technologische Eigenschaften in Häufigkeitsverteilungen nicht mehr erkennbar

sind. So treten z. B. bei der mechanischen Zerfaserung vereinzelt Faserbündel auf, die die Papierproduktion und den Druckprozess stören, aber in der Faserstatistik untergehen.

Der entwickelte Fuzzy-Klassifikator bewertet die Gestalt jeder einzelnen Faser und ordnet sie anteilig Faserklassen, wie z. B. Faserbündel oder fibrillierte Langfasern, zu. Die kumulierten Massenanteile in den einzelnen Faserklassen repräsentieren die Stoffprobe mit allen Besonderheiten. Die ermittelten

Massenverteilungen lassen sich zu Qualitätsparametern kombinieren, um Produkteigenschaften vorherzusagen. Eine Expertenrunde legte anhand technologischer Gesichtspunkte neun Fasertypen bzw. Faserklassen fest und ordnete ihnen Faserbilder als Prototypen zu. Die Analyse der zugrundeliegenden Messdaten lieferte nicht-lineare Zugehörigkeiten, die lognormale oder sigmoide Funktionen darstellen. Der entwickelte Fuzzy-Klassifikator wird erfolgreich in der Prozessüberwachung eingesetzt.

P3.17

Fortschritte in der entropischen Analyse bei der Anwendung in einem CSTR

Dr. J. Manzi¹⁾, M. Sc. H. Bispo¹⁾ (E-Mail: helenobispo@bol.com.br)

¹⁾Bundesuniversität Campina Grande, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, 58109-970, Brasil

DOI: 10.1002/cite.201050503

Die gemeinsame Verwendung von zwei Prinzipien der Thermodynamik war der Grundstein der phänomenologischen Modellierung, wobei erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von Optimierungsstrategien auf der Basis minimaler Entropieproduktionsraten unternommen wurden. Kürzlich wurde eine Optimierungsmethode, eine sog. direkte Entropie minimierung für reaktive Systeme, vorgeschlagen, in der eine Methode für eine Entropieproduktionsrate abgeleitet wird. Eine solche Methode wurde benutzt, um den Mindestwert der Entropieproduktionsrate zu bestimm-

men, wobei die Auswahlkriterien zwischen den Prozessvariablen und den konstruktiven Parametern, wie etwa die Verweilzeit, sichtbar wurden. Das Verfahren zeigte auch, dass die Mindestrate für die Entropieproduktion erreicht werden kann, wenn die Auswahlkriterien zwischen Eingangstemperatur und Reaktionstemperatur für eine vorgegebene Verweilzeit im Reaktor erfüllt werden. Bei allen Prozessen wurde beobachtet, dass sich die Reaktionstemperatur gegenläufig zu der Verweilzeit entwickelt, wenn die gleiche Reaktionsenthalpie berücksichtigt wird, was eine Zunahme

des Reaktorvolumens zur Folge hat, nachdem der Eingangstrom zeitunabhängig gehalten wurde. Im Prinzip erscheint die Zufuhr äußerer Wärme das gleiche Verhalten hervorzurufen, das sich bei der Massenzunahme des Volumens des Reaktors zeigt, jedoch deuten die Resultate darauf hin, dass die Auswirkungen auf die Entropieproduktionsrate durch zusätzliche Wärmeabfuhr nicht die gleichen sind, wenn die Verweilzeit oder das Volumen des Reaktors ebenfalls verändert werden.

P3.18

Einsatz von nanostrukturierten Beschichtungen in der Lebensmittelindustrie: Belagbildung, Reinigung und Alterung

C. Boxler¹⁾ (E-Mail: c.boxler@tu-bs.de), Dr.-Ing. W. Augustin¹⁾, Prof. Dr.-Ing. S. Scholl¹⁾

¹⁾Technische Universität Braunschweig, Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Langer Kamp 7, D-38106, Braunschweig, Germany

DOI: 10.1002/cite.201050510

Die Oberflächenbeschaffenheit spielt eine entscheidende Rolle bei der hygienegerechten oder auch reinigungsgerechten Gestaltung von Anlagen. Ziel ist es, einerseits unerwünschte Ablagerungen im Prozess zu erschweren und andererseits möglichst günstige Voraussetzungen für eine nachfolgende Reinigung zu schaffen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die foulingmindernde Wirkung von amorphen kohlenstoffbasierten Beschichtungen, nämlich DLC (Diamond Like Carbon), SICAN und SICON[®], als auch die Reinigbarkeit und der Einfluss der Alterung der Beschichtung auf die Belagbildung von Molkeprotein und Milchsäuren untersucht. Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab so-

wie in einem Technikums-Plattenwärmeübertrager zeigten ein Zusammenhang zwischen Beschichtungstyp, Art und Zusammensetzung der Verschmutzung und den Reinigungseigenschaften.

Die Ergebnisse belegen das Potenzial der untersuchten Beschichtungen für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie. Die mit SICAN und SICON[®] be-



An Event of the CAPE Working Party
EVENT Nr. 685

ESCAPE 20

www.aidic.it/escape20

Promoted & Organized by

AIDIC

The Italian Association of Chemical Engineering



20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20
S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors)
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Entropic-Model-Based Controller

J. Manzi*, A. Araújo, R. Brito and H. Bispo

Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, Av

Aprigio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, 58109-970, Brazil, Phone:

+55 83 3310 1115; Fax: +55 83 3310 1114. manzi@deq.ufg.edu.br

Abstract

Entropic modeling has been developed based on mass, energy and entropy balances and thermodynamic relations, resulting in a model for the entropy production rate. By means of a conventional technique, a minimum for the entropy production rate has been found when a given relationship between the temperatures of the inlet stream and of the reaction is satisfied for a particular residence time in the reactor. A new class of nonlinear controller has been proposed by means of the introducing of entropic models into the classical algorithms designed from reference system synthesis. The results indicate that such a controller yields a superior performance when compared to the classical feedback control strategies.

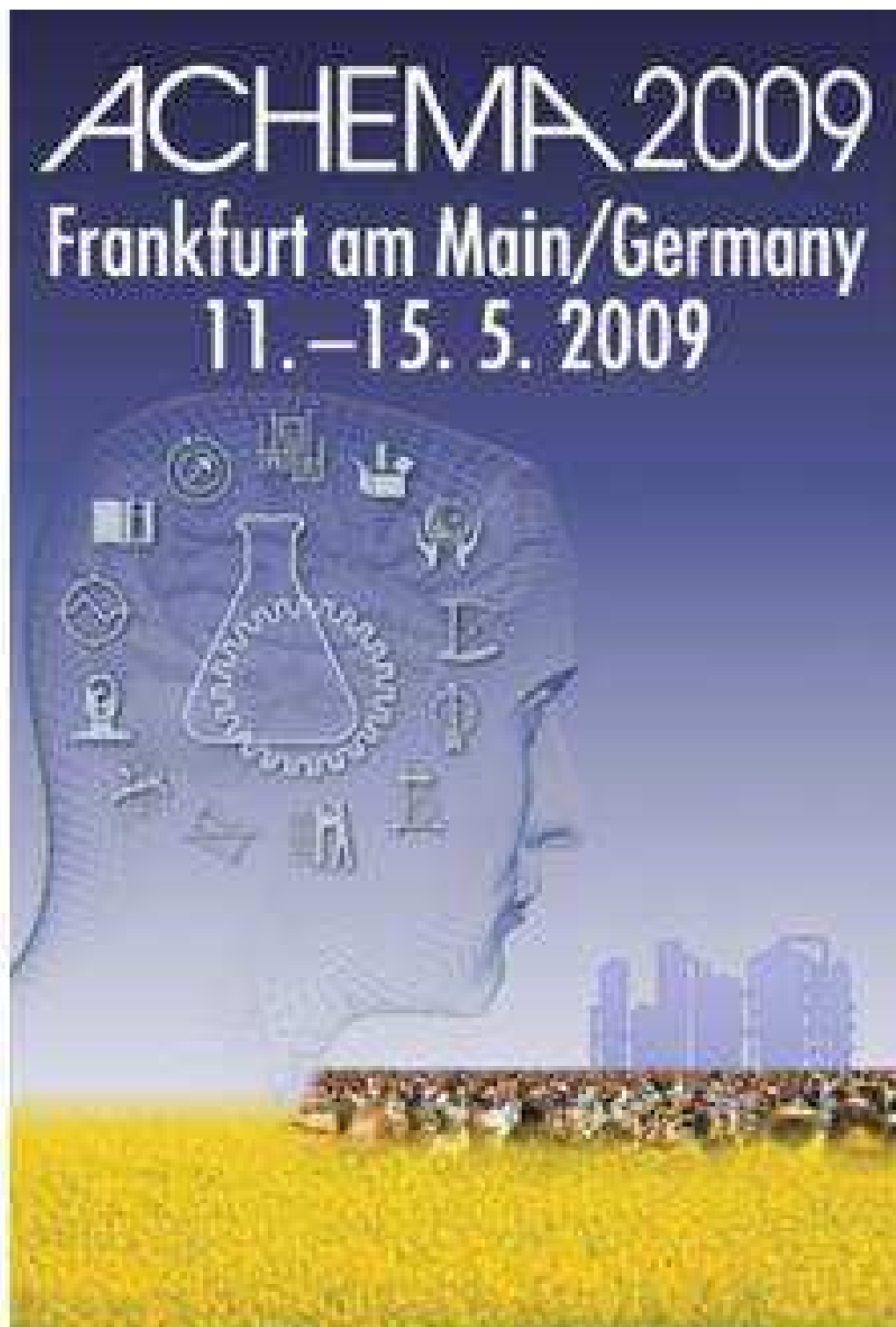
Keywords: Modeling, Entropy, Optimization, GMC.

1. Introduction

The use of models developed from a mechanistic (first-principles or phenomenological) point of view for the design, analysis, and control of chemical processes is a very powerful, underlying tool in process system engineering, and we are all used to considering such approaches as well-defined for the calculations. However, the thermodynamic treatment of such models is essentially based on the first law of thermodynamics, and does not usually consider the importance of the second law of thermodynamics as the limit factor on the direction of energy transformation ([1], [2]).

Recently, a procedure which incorporates the direct minimization of entropy concepts as essential ingredients in the optimizing chemical process operations has been proposed [3]. In fact, an increase in the production of by-products or even the self-degradation can be associated with the entropy production rate. Thus, in the case of the concept of the energy to be used solely for optimizing the reactive process, an additional energy would be required for separation, reuse, treatment and disposal, but without ensuring the global minimum of energy required. The implications are such that operation at the minimum entropy level can increase process yield while adequately minimizing energy consumption. Furthermore, from a computational standpoint, the dimension of the optimization problem may also be reduced. Since entropic models can clearly reveal the optimal behavior and intrinsic relationships between the variables and parameters of the system, their introduction into PI, PID or also Generic Model Control (GMC) algorithms designed by the reference system synthesis, resulting in a nonlinear counterpart can become a very attractive option to enhance closed-loop performance. This paper proposes the design of a class of nonlinear controllers for reactive systems using an entropic model to generate the control law.

VIII. ACHEMA 2009



CONTROLLERS BASED ON ENTROPIC MODELLING

João Manzi, Heleno Bispo, Antônio Brandão and Romildo Brito
Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande-PB, CEP: 58109-900
jtmma01@hotmail.com

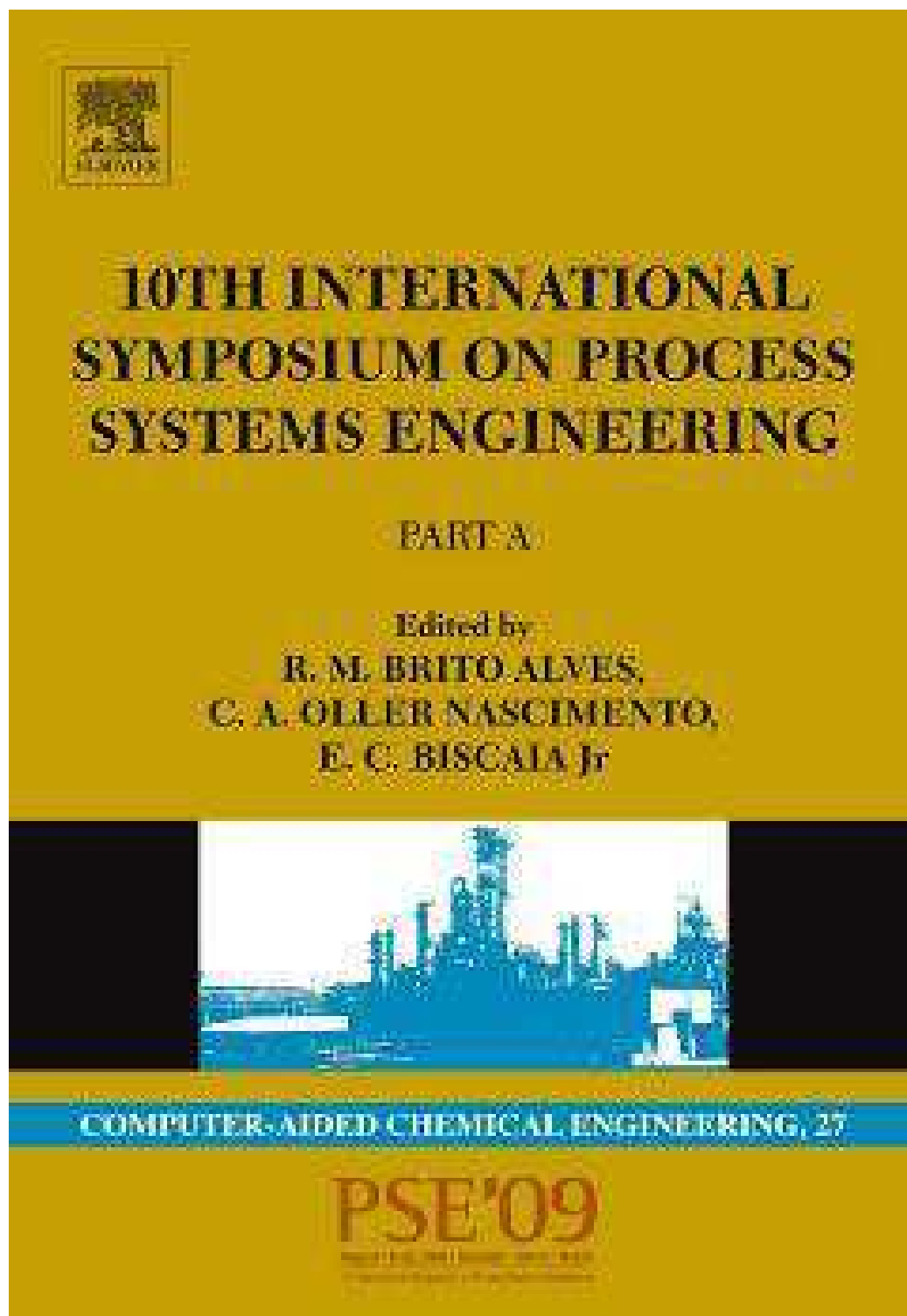
The use of models for exploring the behavior of a chemical process and in process control is not new, particularly those based on the principles of conserving mass and enthalpy. However, significant advances have been obtained with the joint use of the First and Second Law of Thermodynamics, especially with regard to minimizing the entropy production rate. The use of the direct entropy minimization procedure has been discussed in recent papers and has been shown to be a well-established powerful method for determining the behavior and the optimal operating condition for reactive systems [1].

Several advanced control strategies have been suggested for tackling nonlinear chemical processes, which can also be used to keep the systems at the minimum entropy production rate. However, if such systems present a strongly nonlinear behavior, such as reactive systems or a neutralization system, then the strategies based on linear or linearized models have been shown to be inappropriate for dealing with them. The concept known as reference system synthesis has been successful in overcoming the difficulties of using linear models applied to a nonlinear system and it has been shown to be a good candidate for nonlinear control strategies. Such an approach is straightforward for model-inverse-based control in which feedforward and feedback structures can be embedded.

This paper deals with the design of a non-linear controller for a reactive system by reference system synthesis that uses an entropic model to derive inverse models and consequently the control law. On applying the model to the production of propylene glycol, the results indicate that in such a chemical process operating under the minimum entropy condition, the yield of the process can be improved and energy can be saved, in addition to which the dimension of the optimization problem can be reduced. Furthermore, a control strategy based on entropic modelling yields a superior performance when compared to classical feedback controllers.

[1] Joao Manzi and Ed. Carrazzoni, *JCEJ*, vol 41, No. 3, pp. 194-199, 2008.

IX. 10th International Symposium on Process System Engineering, 2009



10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009
Rita Maria de Brito Alves, Claudio Augusto Oller do Nascimento and Evaristo
Chalbaud Biscaia Jr. (Editors)
© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

Entropic-Model-Based PI Controller

João T. Manzi, Antônio C.B. de Araújo, Romildo P. Brito and Heleno Bispo

*Department of Chemical Engineering – Federal University of Campina Grande
Rua Aprigio Veloso n.882, Campina Grande-PB, CEP 58109-900, Brazil.*

Abstract

Contributions of entropic modelling to the performance of reactive process control have been investigated. The modelling has been developed based on mass, energy and entropy balances and thermodynamics relations, resulting in a model for calculating the entropy production rate. Using the conventional optimization technique, a minimum for the entropy production rate has been found when a given relationship between the temperatures of the inlet stream and of the reaction is satisfied for a particular residence time in the reactor. A new class of nonlinear controller has been developed by means of introducing entropic models into classical PI algorithms designed by reference system synthesis. The results indicate that such a controller yields a superior performance when compared to classical feedback control strategies.

Keywords: PI controller, modeling, entropy, optimization.

1. Introduction

The use of models developed from a mechanistic (first-principles or phenomenological) point of view for the design, analysis, and control of chemical processes is a very powerful, underlying tool in process system engineering, and we are all used to considering such approaches as well-defined for the calculations. However, the thermodynamic treatment of such models are essentially based on the first law of thermodynamics, and do not usually consider the importance of the second law of thermodynamics as the limit factor on the direction of energy transformation.

Simultaneous use of the two laws of thermodynamics on the model building process has been the focus of important research studies. Recently, a procedure which incorporates direct minimization of entropy concepts as essential ingredients in the optimization of chemical process operations has been proposed (Manzi and Carrazzoni, 2008). The implications are such that operation at minimum entropy level can increase process yield while minimizing energy consumption. Furthermore, from a computational standpoint, the dimension of the optimization problem may also be reduced. Despite the advanced control strategies proposed for tackling industrial processes, the practical implementation of optimization policies, as in many other situations in the area of process engineering, usually relies upon the design of a decentralized control structure which makes use of the simplicity and recognized skills of PID controllers. However, it is well-known that these configurations do not yield satisfactory results in closed-loop for highly nonlinear processes when based on linear PID controllers.

Since entropic models can clearly reveal the optimal behavior and intrinsic relationships between the variables and parameters of the system, their introduction in PI algorithms designed by reference system synthesis, resulting in a nonlinear counterpart, can become a very attractive option to enhance closed-loop performance.