



UNICAMP

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

***Estudo de Algoritmos Estocásticos de Otimização
para Avaliação da Oxidação de Etanol a Acetaldeído***

AUTOR: LEONEL MORENO MOLANO

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

CO-ORIENTADORA: PROF^a DRA. CALIANE BASTOS BORBA COSTA.

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química

**Campinas- São Paulo
Junho, 2010**

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

M73e Molano, Leonel Moreno
Estudo de algoritmos estocásticos de otimização para
avaliação da oxidação de etanol a acetaldeído / Leonel
Moreno Molano. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Caliane Bastos
Borba Costa.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Acetaldeído. 2. Sistemas estocásticos. 3.
Otimização. 4. Reatores químicos. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Costa, Caliane Bastos Borba. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of stochastic optimization algorithms for the
evaluation of oxidation of acetaldehyde

Palavras-chave em Inglês: Acetaldehyde, Stochastic systems, optimization,
Chemical reactors

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Charles Dayan Farias de Jesus, Reginaldo Guirardello

Data da defesa: 28/06/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Leonel Moreno Molano e aprovada em 28 de junho de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho-Orientador



Prof. Dr. Charles Dayan Farias de Jesus-Titular



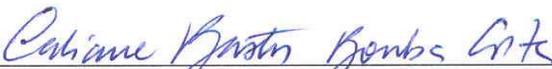
Prof. Dr. Reginaldo Guirardello-Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador



Prof.ª Dra. Caliane Bastos Borba Costa.

Co-orientador

*Dedico este trabalho aos
meus pais Rogelio e Elsa Marina,
meus irmãos Fredy Luciano e
Henry Mauricio e demais
familiares, pelo apoio incondicional e confiança.*

Agradecimentos

A Deus pela vida.

Aos meus queridos pais Rogelio e Elsa Marina por me trazerem a este mundo, pela educação, amor, e incentivo ao estudo e ao desenvolvimento em uma carreira profissional. Mesmo com tantas dificuldades sempre procuraram o melhor e a prosperidade para mim e meus irmãos. Eu os amo muito.

Aos meus irmãos Fredy e Henry pelo apoio, confiança e motivação e por serem exemplos para mim, por me mostrar muitas vezes o caminho correto a seguir, por me ajudar, por me incentivar e por vibrar comigo a cada conquista

Ao professor Rubens Maciel Filho, que foi a pessoa que apostou em minha carreira, e em minha capacidade, foi ele quem me deu essa grande oportunidade profissional, mostrando humanidade, respeito, amizade e muito profissionalismo. Muito obrigado, Professor.

À Professora Caliane Bastos Borba, minha co-orientadora por ser uma pessoa que em todos os momentos se mostrou receptiva a esclarecer muitas dúvidas que surgiram no decorrer desse trabalho, por compartilhar comigo sua experiência como pesquisadora e pela inestimável colaboração na qualidade final desta tese.

Agradeço em especial a Olga Lucia, por ser essa pessoa linda e especial que entro em minha vida para me fazer feliz, agradeço pelo carinho e amor, pelo companheirismo, pela paciência e por ter sempre uma palavra de incentivo. Obrigado meu Amor por sua existência

Agradeço aos amigos e colegas do LOPCA e LDPS pela companhia, pela troca de idéias e pelo convívio. Em especial agradeço aos meus amigos Natalie, Sergio Fernando e Yurany que me ajudaram sempre que podiam tanto no aspecto profissional e acadêmico como nas relações de amizade.

À FAPESP pelo suporte financeiro durante todo o trabalho, conforme processo N° 2007/06808-9

*O temor do Senhor é o princípio do conhecimento; mas os insensatos
desprezam a sabedoria e a instrução*

(Prov.1:7)

Resumo

A utilização de rotas verdes para obtenção de químicos é hoje uma área de grande interesse mundial. A necessidade de se desenvolver e estudar processos químicos que sejam, em sua integridade, independentes da via petroquímica são prementes. O etanal (acetaldeído), importante componente em diversos processos químicos, pode ser obtido pela oxidação do bioetanol. Entretanto, a conversão de bioetanol a acetaldeído é fortemente dependente da razão ar/etanol na alimentação e da temperatura. A baixas razões ar/etanol na alimentação, a conversão é mais baixa, mas a separação da corrente de produtos é menos custosa, em termos energéticos, pela inserção de menos nitrogênio no processo. Para obtenção de maiores conversões, altas razões de alimentação são requeridas, o que insere bastante nitrogênio ao processo, encarecendo a etapa de separação. Nesse sentido, este trabalho objetivou estudar a otimização do processo de obtenção de acetaldeído via oxidação do bioetanol em catalisador Fe-Mo. Para tanto, utilizou-se de modelagem já desenvolvida para o reator (em programação FORTRAN) e de simulador comercial para simular a etapa de separação da corrente de produtos. Visto que a modelagem do processo é não-linear, algoritmos de otimização estocásticos foram utilizados na busca pela condição operacional. Os algoritmos estocásticos utilizados foram algoritmo genético, enxame de partícula e colônia de formigas, os quais foram usados e comparados, obtendo resultados das condições ótimas, tendo uma temperatura alimentação de 156,27°C, relação molar ar/etanol 16,60 e usando uma velocidade mássica de gás na alimentação de 3660 kg/m²h, requerendo uma energia específica de 99,07 kJ/kg de acetaldeído para a separação dos produtos.

Palavras chaves: Acetaldeído, algoritmos estocásticos, otimização, reator de leito fixo

Abstract

Green routes used for the production of chemical products are nowadays of great interest worldwide. The need to develop and study chemical processes which are entirely independent on petrochemical route is urgent. Acetaldehyde is an important component in many chemical processes, and can be obtained by the oxidation of bioethanol. However, the conversion of bioethanol to acetaldehyde is highly dependent on the air/ethanol ratio and temperature in the reactor feed. At low air/ethanol ratios, the conversion is lower, but the separation of products is cheaper, in energetic terms, due to the lower insertion of nitrogen into the process. To obtain higher conversions, high feed ratios are required, but it turns more expensive the separation process because of the great amount of nitrogen in the process. The present work deals with the conceptual design of an optimized acetaldehyde production plant, through the oxidation of bioethanol at Fe-Mo catalysts. In order to perform the plant design and optimization, a detailed mathematical model is used to simulate the reactor, in FORTRAN language. To calculate the separation energy cost, designed with the commercial simulator. The optimization of operating conditions was made with Genetic Algorithm, Particle Swarm Algorithm and Ant Colony Optimization stochastic methods, due to the fact that the problem constraints are non-linear. In general, proves are search space for an optimal value function and used as operating conditions the temperature in the feeding of 156,27°C, Molar ratio Air / ethanol 16.6 0 and gas flow in the feeding of 3660 kg/m²h, requiring 99,07 kJ /kg of acetaldehyde to separate the products.

Key words: Acetaldehyde, stochastic algorithms, optimization, fixed bed reactor

Sumario

Resumo.....	iv
Abstract	v
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas	xiv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo Geral.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Metodologia.....	3
1.4 Organização da Dissertação	5
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 Acetaldeído.....	7
2.2 Reação de Oxidação de Etanol a Acetaldeído	8
2.2.1 Reatores Catalíticos de Leito Fixo.....	12
2.2.2 Modelagem Pseudo-Homogênea do Reator	14
2.2.3 Equação da Taxa de Reação com Catalisador Ferro-Molibdênio	16
2.3 Algoritmos de Otimização	17
2.3.1 Algoritmos Genéticos.....	18
2.3.1.1 Codificação dos Indivíduos.....	20
2.3.1.2 Operadores Genéticos	21
2.3.1.3 Seleção dos Parâmetros do Algoritmo.....	24
2.3.1.4 Desenvolvimento e aplicações na literatura.....	26
2.3.2 Exame de Partículas.....	28
2.3.2.1 O algoritmo de otimização por Exame de Partículas.....	29
2.3.2.2 Processo para implementação do algoritmo PSO.....	31

2.3.2.3	Variantes do Algoritmo	32
2.3.2.4	Desenvolvimento e aplicações na literatura.....	33
2.3.3	Colônia de formigas.	36
2.3.3.1	Estrutura Genérica de um Algoritmo ACO.....	37
2.3.3.2	Etapas da programação do ACO	39
2.3.3.3	ACO em Funções Reais De Domínio Contínuo.....	41
2.3.3.4	Desenvolvimento e aplicações na literatura.....	45
2.3.3.5	Tratamento das Restrições	47
2.4	Planejamento Fatorial	49
2.4.1	Planejamento fatorial completo com pontos axiais.....	52
2.5	Conclusões.....	53
Capítulo 3. Simulação do Reator e do Processo de Separação		54
3.1	Simulação do Reator Tubular de Leito Fixo.....	54
3.1.1	Extensão do Reator Monotubular ao Multitubular.....	54
3.1.2	Condições operacionais no Reator	57
3.2	Processo Proposto para Separação dos Produtos.....	59
3.2.1	Primeira configuração.....	61
3.2.2	Segunda configuração.....	69
3.2.3	Comparação das duas configurações	74
3.3	Conclusões.....	75
Capítulo 4. Simulações da planta de Produção de Acetaldeído e Resultados.....		76
4.1	Planejamento fatorial completo $(2^3)^{1/4}$ com a primeira configuração para o processo de separação.....	78
4.1.1	Faixa inferior	78
4.1.1.1	Custos Energéticos na faixa inferior.....	79
4.1.1.2	Produtividade na faixa inferior	81
4.1.2	Faixa superior.....	83
4.1.2.1	Custos Energéticos na faixa superior	84
4.1.2.2	Produtividade na faixa superior	85

4.2	Planejamento fatorial completo $(2^3)^{1/4}$ com a segunda configuração para o processo de separação.....	86
4.2.1	Faixa inferior	86
4.2.1.1	Custos Energéticos na faixa inferior.....	87
4.2.1.2	Produtividade na faixa inferior	88
4.2.2	Faixa superior.....	90
4.2.2.1	Custos Energéticos na faixa superior	90
4.2.2.2	Produtividade na faixa superior	92
4.3	Conclusões.....	93
Capítulo 5.	Otimização usando Enxame de Partículas (PSO).....	94
5.1	Otimização do processo primeira configuração.....	95
5.1.1	Faixa inferior	95
5.1.2	Faixa Superior	99
5.2	Otimização PSO para a segunda configuração para o processo de separação.....	102
5.2.1	Faixa inferior	103
5.2.2	Faixa superior.....	105
5.3	Conclusões.....	107
Capítulo 6.	Otimização Usando Algoritmo Genético (GA).....	108
6.1	Otimização do processo primeira configuração.....	110
6.1.1	Faixa Inferior	110
6.1.2	Faixa Superior	114
6.2	Otimização por GA para a segunda configuração para o processo de separação..	118
6.2.1	Faixa inferior	118
6.2.2	Faixa Superior	121
6.3	Conclusões.....	124
Capítulo 7.	Otimização usando Colônia de Formigas(ACO).....	125
7.1	Otimização do processo primeira configuração.....	125
7.1.1	Faixa Inferior	125
7.1.2	Faixa superior.....	127
7.2	Otimização ACO para a segunda configuração para o processo de separação	128

7.2.1	Faixa Inferior	128
7.2.2	Faixa Superior	129
7.3	Comparação dos Métodos de Otimização estudados.....	130
7.4	Conclusões.....	132
Capítulo 8.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	133
8.1	Conclusões.....	133
8.2	Sugestões de Trabalhos Futuros.....	135
	Referencias Bibliográficas	136

Lista de Figuras

Figura 1.1 Metodologia da Dissertação	4
Figura 2.1 Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo.....	13
Figura 2.2.Principais etapas do algoritmo genético básico.....	20
Figura 2.3. Comportamento das partículas no espaço de busca bidimensional.	31
Figura 2.4. Colônia de formigas num domínio contínuo R.....	43
Figura 2.5. Esquema de exploração para uma formiga genérica.....	44
Figura 2.6.Método de tratamento de restrições (Deb, 2000).....	49
Figura 2.7 Planejamento estrela para 2 fatores.....	53
Figura 3.1. Desenho esquemático do reator monotubular paralelo (Domingues, 1992).....	55
Figura 3.2. Desenho esquemático do reator multitubular paralelo	56
Figura 3.3 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a temperatura de alimentação (R=28 ; G=4500kg/m ² h). a) conversão. b) Temperatura	57
Figura 3.4 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a relação molar Ar/Etanol (T=168 ° C ; G=4500 kg/m ² h) a) conversão. b) Temperatura.....	58
Figura 3.5 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a vazão de gás na alimentação (T=170°C ; R=28). a) conversão. b) Temperatura	59
Figura 3.6 Fluxograma do processo de separação do acetaldeído gerado em Aspen Plus.® Primeira configuração.....	62
Figura 3.7. Fluxograma da coluna de destilação 1	65
Figura 3.8. Perfil de composição da coluna de destilação1	66
Figura 3.9. Fluxograma da coluna de destilação 2	66
Figura 3.10 Perfil de composição da coluna de destilação 2	67
Figura 3.11. Fluxograma da coluna de destilação 3	67
Figura 3.12. Perfil de composição da coluna de destilação 3	68
Figura 3.13. Fluxograma da coluna de destilação 4	68
Figura 3.14 Perfil de composição da coluna de destilação 4	69
Figura 3.15. Fluxograma do processo de separação do acetaldeído gerado em Aspen Plus.® Segunda configuração.....	70

Figura 3.16 .a) Perfil de composição da coluna de destilação B11. b) Perfil de temperatura	71
Figura 3.17 a) Perfil de composição da coluna de destilação B12. b) Perfil de temperatura	72
Figura 3.18. a) Perfil de composição da coluna de destilação B15. b) Perfil de temperatura	73
Figura 4.1 Esquema do estudo proposto	76
Figura 4.2. Custos enérgicos preditos versus valores observados(faixa inferior, 1ª configuração)	81
Figura 4.3. Produtividade predita versus valores observados(faixa inferior,1ª configuração).....	82
Figura 4.4 Custos enérgicos preditos versus valores observados(faixa superior,1ª configuração)	84
Figura 4.5. Produtividade predita versus valores observados(faixa superior, 1ª configuração)	85
Figura 4.6 Custos enérgicos preditos versus valores observados(faixa inferior, 2ª configuração)88	
Figura 4.7 Produtividade predita versus valores observados(faixa inferior, 2ª configuração).....	89
Figura 4.8. Custos enérgicos preditos versus valores observados(faixa superior, 2ª configuração)	91
Figura 4.9. Produtividade predita versus valores observados(faixa superior, 2ª configuração)	93
Figura 5.1 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 5 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)	96
Figura 5.2 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 10 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)	96
Figura 5.3 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)	96
Figura 5.4 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas (faixa inferior, 1ª configuração)	97
Figura 5.5 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas, $C_1= C_2=0,5$ (faixa superior, 1ª configuração).....	99
Figura 5.6 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas, $C_1= C_2=2,0$ (faixa superior, 1ª configuração).....	99
Figura 5.7 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 30 partículas, $C_1= C_2=0,5$ (faixa superior, 1ª configuração).....	100
Figura 5.8 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas(faixa superior, 1ª configuração)	100

Figura 5.9 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo, $C_1=C_2=0,5$ a) 20 partículas. B) 30 partículas (faixa inferior, 2ª configuração).....	103
Figura 5.10 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas (faixa inferior, 2ª configuração)	104
Figura 5.11 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo. a) 5 partículas, $C_1= C_2=2,0$. b) 20 Partículas, $C_1= C_2=0,5$ c) 30 Partículas, $C_1= C_2=0,5$ (faixa superior, 2ª configuração)	105
Figura 5.12 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando os parâmetros do algoritmo (faixa superior, 2ª configuração)	106
Figura 6.1 Evolução do GA com um tamanho de população de 5 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)	110
Figura 6.2 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração(faixa inferior, 1ª configuração)	110
Figura 6.3 Evolução do GA com um tamanho de população de 20 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)	111
Figura 6.4 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)	111
Figura 6.5 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa inferior, 1ª configuração)	112
Figura 6.6 Evolução dos Custos Energéticos quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa inferior, 1ª configuração).....	113
Figura 6.7 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração).....	114
Figura 6.8 Evolução do GA com um tamanho de população de 20 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração).....	114
Figura 6.9 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração).....	115
Figura 6.10 Evolução do GA com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração).....	115
Figura 6.11 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa superior, 1ª configuração)	116
Figura 6.12 Evolução dos custos energéticos quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa superior, 1ª configuração)	117

Figura 6.13 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração (faixa inferior, 2ª configuração)	118
Figura 6.14 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa inferior, 2ª configuração)	118
Figura 6.15 Evolução do GA com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração faixa inferior, 2ª configuração)	119
Figura 6.16 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa inferior, 2ª configuração).....	119
Figura 6.17 Evolução do GA quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa inferior, 2ª configuração)	120
Figura 6.18 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa superior, 2ª configuração).....	121
Figura 6.19 Evolução do algoritmo com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração (faixa superior, 2ª configuração).....	122
Figura 6.20 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa superior, 2ª configuração)	122
Figura 6.21 Evolução do algoritmo quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa superior, 2ª configuração)	123
Figura 7.1 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa inferior, 1ª configuração).....	126
Figura 7.2 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa superior, 1ª configuração).....	127
Figura 7.3 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa inferior, 2ª configuração).....	128
Figura 7.4 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa superior, 2ª configuração).....	129

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Exemplo de codificação do cromossomo no GA.	21
Tabela 2.2. Exemplo Cruzamento no GA.....	22
Tabela 2.3. Exemplo de Mutação no GA.....	23
Tabela 2.4 Estrutura Básica de um algoritmo ACO	37
Tabela 3.1. Programa Pseudo.for - Domingues, 1992	56
Tabela 3.2.Comparação das duas configurações na planta de separação do acetaldeído.....	74
Tabela 4.1. Parâmetros de entrada no planejamento fatorial $(2^3)^{1/4}$ (faixa inferior)	78
Tabela 4.2. Matriz de planejamento (faixa inferior 1ª configuração).....	78
Tabela 4.3. Coeficientes codificados do modelo de regressão dos custos energéticos para a faixa inferior (1ª configuração para processo de separação).....	79
Tabela 4.4. ANOVA(custos energéticos, faixa inferior, 1ª configuração).....	80
Tabela 4.5. Coeficientes codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa inferior (1ª configuração para processo de separação).....	81
Tabela 4.6. ANOVA(Produtividade, faixa inferior, 1ª configuração).....	82
Tabela 4.7. Parâmetros de entrada no planejamento fatorial $(2^3)^{1/4}$ (faixa superior).....	83
Tabela 4.8. Matriz de Planejamento (faixa superior, 1ª configuração)	83
Tabela 4.9 ANOVA(custos energéticos, faixa superior, 1ª configuração)	84
Tabela 4.10. ANOVA(produtividade, faixa superior, 1ª configuração)	85
Tabela 4.11. Matriz do Planejamento (faixa inferior, 2ª configuração).....	86
Tabela 4.12 Coeficientes Codificados do modelo de regressão dos custos enérgicos para a faixa inferior (2ª configuração para processo de separação).....	87
Tabela 4.13. ANOVA(custos energéticos, faixa inferior, 2ª configuração).....	87
Tabela 4.14 Coeficientes Codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa inferior (2ª configuração para processo de separação).....	88
Tabela 4.15. ANOVA(produtividade, faixa inferior, 2ª configuração).....	89
Tabela 4.16. Matriz do Planejamento (faixa superior, 2ª configuração)	90
Tabela 4.17. Coeficientes Codificados do modelo de regressão dos custos energéticos para a faixa superior (2ª configuração para processo de separação)	90

Tabela 4.18. ANOVA(custos energéticos, faixa superior, 2ª configuração)	91
Tabela 4.19. Coeficientes Codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa superior(2ª configuração para processo de separação)	92
Tabela 4.20. ANOVA(produtividade, faixa superior, 2ª configuração)	92
Tabela 5.1 Melhores valores dos parâmetros de entrada do PSO (faixa inferior, 1ª configuração) 97	
Tabela 5.2 Resultados da otimização usando algoritmo PSO(faixa inferior, 1ª configuração).....	98
Tabela 5.3 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa inferior, 1ª configuração).....	98
Tabela 5.4 Valores dos parâmetros de entrada do PSO(faixa superior, 1ª configuração).....	101
Tabela 5.5 Resultados da otimização usando algoritmo PSO (faixa superior, 1ª configuração). ...	101
Tabela 5.6 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa superior, 1ª configuração)	101
Tabela 5.7 Valores dos parâmetros de entrada do PSO (faixa inferior, 2ª configuração)	104
Tabela 5.8 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa inferior, 2ª configuração).....	104
Tabela 5.9 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa Superior, 2ª configuração)	106
Tabela 6.1 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa inferior, 1ª configuração).....	112
Tabela 6.2 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa inferior, 1ª configuração).....	113
Tabela 6.3 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa superior, 1ª configuração)	116
Tabela 6.4 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa superior, 1ª configuração)	117
Tabela 6.5 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa inferior, 2ª configuração).....	120
Tabela 6.6 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa inferior, 2ª configuração).....	121
Tabela 6.7 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa superior, 2ª configuração)	123
Tabela 6.8 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa superior, 2ª configuração)	124
Tabela 7.1 Valores dos parâmetros de entrada no ACO (faixa inferior, 1ª configuração).....	125
Tabela 7.2 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa inferior, 1ª configuração)	126
Tabela 7.3 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa superior, 1ª configuração).....	127
Tabela 7.4 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa inferior, 2ª configuração)	128
Tabela 7.5 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa superior, 2ª configuração).....	130
Tabela 7.6 Processo de separação primeira configuração.....	130
Tabela 7.7 Processo de separação segunda configuração.....	131

Nomenclatura

<i>Bih</i>	Número de Biot	
<i>C_{pg}</i>	Calor específico do gás reagente	
<i>C_{pi}</i>	Calor específico molar da substância i	kcal.kmol ⁻¹ .K ⁻¹
<i>C_{pR}</i>	Calor específico do fluido refrigerante	kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹
<i>C_{ps}</i>	Calor específico do catalisador	kcal.kgcat ⁻¹ .K ⁻¹
<i>C₁</i>	Parâmetro de confiança no PSO	
<i>C₂</i>	Parâmetro de confiança no PSO	
<i>Def</i>	Difusividade efetiva radial	m ² .h ⁻¹
<i>Dp</i>	Diâmetro da partícula de catalisador	m
<i>Ds</i>	Difusividade da partícula	m ² .h ⁻¹
<i>Dt</i>	Diâmetro interno do tubo do reator	m
<i>e</i>	Espessura do tubo do reator	m
<i>f</i>	Fator de fricção da equação de Ergun, (Froment e Bischoff, 1990)	
<i>Fi</i>	número de fracassos observados na região i no ACO	
<i>f(x)</i>	Função objetivo	
<i>f_{máx}(x)</i>	Valor da função objetivo da pior solução viável na população	
<i>g(x)</i>	Restrições	
<i>F(x)</i>	função de avaliação	
<i>G</i>	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	kg.m ⁻² .h ⁻¹
<i>g_{best}</i>	Melhor posição encontrada pelas partículas no enxame	
<i>Gi</i>	Velocidade de fluxo mássico intersticial	kg.m ⁻² .h ⁻¹
<i>hf</i>	Coeficiente de transferência de calor da partícula para o fluido	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
<i>K</i>	coeficiente de transferência de massa entre fases	cm/s

K	número máximo de fracassos admitidos para uma região no ACO	
K_i	representa um parâmetro de persistência local	
L	Comprimento do reator	m
m_{total}	Massa total do gás reagente	kg
$maxgen$	número máximo de gerações na evolução do código do GA	
N	número de variáveis de otimização	
N	Ninho das formigas no ACO	
nc	número de restrições	
$npopsiz$	parâmetro do GA que determina o número de indivíduos por geração	
Nu_R	Número de Nusselt	
P	Pressão do reator	atm
p	p-valor (probabilidade de erro envolvida na aceitação de um efeito como válido)	
$pbest_i$	melhor posição que a partícula i já obteve durante a busca	
$pcreep$	Probabilidade de mutação <i>creep</i> no código GA	
$pcross$	Probabilidade de cruzamento no código GA	
$pmutate$	Probabilidade de mutação <i>jump</i> no código GA	
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	atm
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	atm
P_{H2O}	Pressão parcial da água	atm
$P_{média}$	Pressão radial média total do gás reagente	atm
P_{N2}	Pressão parcial do nitrogênio	atm
P_o	Pressão na entrada do reator	atm
P_{O2}	Pressão parcial do oxigênio	atm
P_{ref}	Pressão de referência	atm
r	Comprimento radial adimensional do reator	

r_i	distância máxima do ninho	
r_p	posição radial da partícula adimensional	
R	parâmetro de penalidade	
R	Relação molar ar/etanol	
R	constante universal dos gases ideais	J/mol K
R^2	Coeficiente de correlação	
RM	número de regiões memorizadas no ACO	
R_p	Raio da partícula	m
R_A	Taxa de reação	kmol/kg-cat.s
R_t	Raio do reator	m
R_W	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	kmol _{reag} .h ⁻¹ .kcat ⁻¹
S_i	Centros das regiões de busca	
s^p	O conjunto de soluções parciais de cada formiga	
T	Temperatura de alimentação	°C
T	Temperatura adimensional do reator	
$T(l,z,t)$	Temperatura adimensional da parede do reator	
T_{fo}	Temperatura de alimentação	K
T_g	Temperatura do gás reagente	K
T_{go}	Temperatura adimensional da partícula do catalisador	
$T_{média}$	Temperatura radial média do gás reagente	K
TR	Temperatura adimensional do fluido refrigerante	
T_{ref}	Temperatura de referência	K
T_{ro}	Temperatura do fluido refrigerante na alimentação	K
T_w	Temperatura de parede do tubo	K
U	Coeficiente global de transferência de calor	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	m.h ⁻¹
V_g	Velocidade superficial	m.h ⁻¹
Vol_g	Volume de gás	m ³
w	Peso de inércia (algoritmo PSO)	

W_{mr}	vazão de refrigerante	kg/h
X	Conversão do etanol	
x_i	Posição da partícula i (algoritmo PSO)	
z	Direção do comprimento axial adimensional do reator	

Letras Gregas

α_{rs}	Coeficiente de radiação entre partículas	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
β	Coeficiente que depende da geometria da partícula e da densidade do leito, compreendido entre 0.9 e 1.0	
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal.kmol^{-1}
$\Delta H_{\text{formação } i}$	Entalpia de formação da espécie i pura	kcal.kmol^{-1}
ΔH_{RI}	Entalpias de reação molar para as reações do etanol a acetaldeído	kcal.kmol^{-1}
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ε	Porosidade	
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_i	Condutividade térmica da substância i	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_s	Condutividade da partícula	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m^{-3}
ρ_g	Densidade do gás reagente	kg.m^{-3}
ρ_R	Densidade do fluido refrigerante	kg.m^{-3}
ρ_f	Densidade do fluido	kg.m^{-3}

Sobrescritos e Subscritos

<i>ef</i>	Efetivo
<i>i</i>	Intersticial
<i>it</i>	Iteração atual
<i>g</i>	Gás
<i>o</i>	Alimentação
<i>p</i>	Partícula
<i>ref</i>	Referência
<i>s</i>	Sólido
<i>t</i>	Tubo

Siglas

GA	Algoritmo Genético
Ac	Acetaldeído
ACO	Algoritmo Colônia de Formigas
MQ	Média Quadrática
PSO	Algoritmo Enxame de Partículas
SQ	Soma quadrática
SQP	Programação quadrática sucessiva

Capítulo 1. Introdução

1.1 Motivação

Atualmente, o acetaldeído constitui um importante componente em muitos processos químicos, principalmente para a produção de acetona via ácido acético. Convencionalmente, o acetaldeído vem sendo produzido pela via petroquímica, utilizando-se como catalisadores telas de prata e de suas ligas. No entanto, além do alto custo, a prata exige temperaturas de 500 a 570 °C e apresenta rendimentos inferiores a 95% em acetaldeído e conversões nunca superiores a 75% (Tresmondi, 1995).

Na busca de processos alternativos, Moura (1984) utilizou um catalisador de cobre oxidado para a obtenção do acetaldeído via oxidação do etanol. Seguindo a mesma linha, Maciel Filho (1985) utilizou o catalisador de ferro-molibdênio obtendo resultados bastante favoráveis relativamente à estabilidade, atividade e seletividade do catalisador. Para o catalisador de cobre foram necessárias temperaturas entre 300 e 400 °C, enquanto para o catalisador de Fe-Mo trabalhou-se a temperaturas relativamente baixas, obtendo-se altas conversões e seletividade total. Esses trabalhos apontaram para o grande potencial deste processo para possíveis aplicações industriais, além de mostrarem que esse sistema é interessante para o estudo de simulação, controle e otimização de processos, uma vez que se trata de uma reação exotérmica típica de muitos sistemas industriais importantes. Ressalte-se ainda o grande apelo ambiental desse processo, visto que a obtenção de importante produto na cadeia de indústrias químicas se dá com a utilização de rota verde, pela utilização de bioetanol e ar.

A conversão de bioetanol a acetaldeído nesse processo é, entretanto, fortemente dependente da razão ar/etanol na alimentação e da temperatura. Altas relações ar/etanol levam a maiores conversões, mas a corrente que deixa o reator nesse caso, possui grandes quantidades de nitrogênio, o que torna o processo de

separação mais caro (em termos energéticos) do que aquele em que se tem quantidades significativamente menores de nitrogênio. Para que o processo de separação mais rentável, portanto, seria necessária a inserção de menos ar relativamente à alimentação de bioetanol. Essa menor razão ar/etanol, entretanto, leva a menores conversões a acetaldeído.

Nesse sentido, vislumbrou-se a oportunidade do estudo da melhor condição operacional de processo, isto é, aquela condição que garanta uma produtividade mínima do produto de interesse, o acetaldeído, a menor custo (menor energia necessária na etapa de separação).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Buscar a condição operacional do reator de oxidação de bioetanol para a produção do acetaldeído que leve a um menor custo de separação (traduzido em termos de menor energia requerida por mol de acetaldeído produzido).

1.2.2 Objetivos Específicos

- ❑ Propor um processo de separação eficiente de compostos presentes na corrente de saída do reator, usando o simulador comercial ASPEN PLUS[®].
- ❑ Gerar um modelo aproximado do custo energético de separação como função das condições operacionais do reator, a partir de um estudo estatístico do sistema composto do reator acoplado ao processo de separação
- ❑ Otimizar as condições operacionais usando três algoritmos de otimização estocásticos: algoritmo genético, enxame de partículas e colônia de formigas.
- ❑ Comparar o desempenho dos três algoritmos estocásticos de otimização.

1.3 Metodologia.

O acetaldeído é precursor importante na produção de muitos produtos por via alcoolquímica, tais como, acetatos e alifáticos. Apesar da sua tecnologia de obtenção ser conhecida pela via petroquímica, foi proposto um processo alternativo para a obtenção de acetaldeído.

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

Esta separação é simulada usando o simulador comercial ASPEN PLUS[®]. Seguindo um planejamento de experimentos, é ajustado então um modelo aproximado dos custos energéticos da planta em função das variáveis operacionais do reator. Em seguida, métodos de otimização estocásticos são aplicados para encontrar as condições operacionais que garantam um menor custo energético na separação do produto.

Na Figura 1.1 é apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento da dissertação.

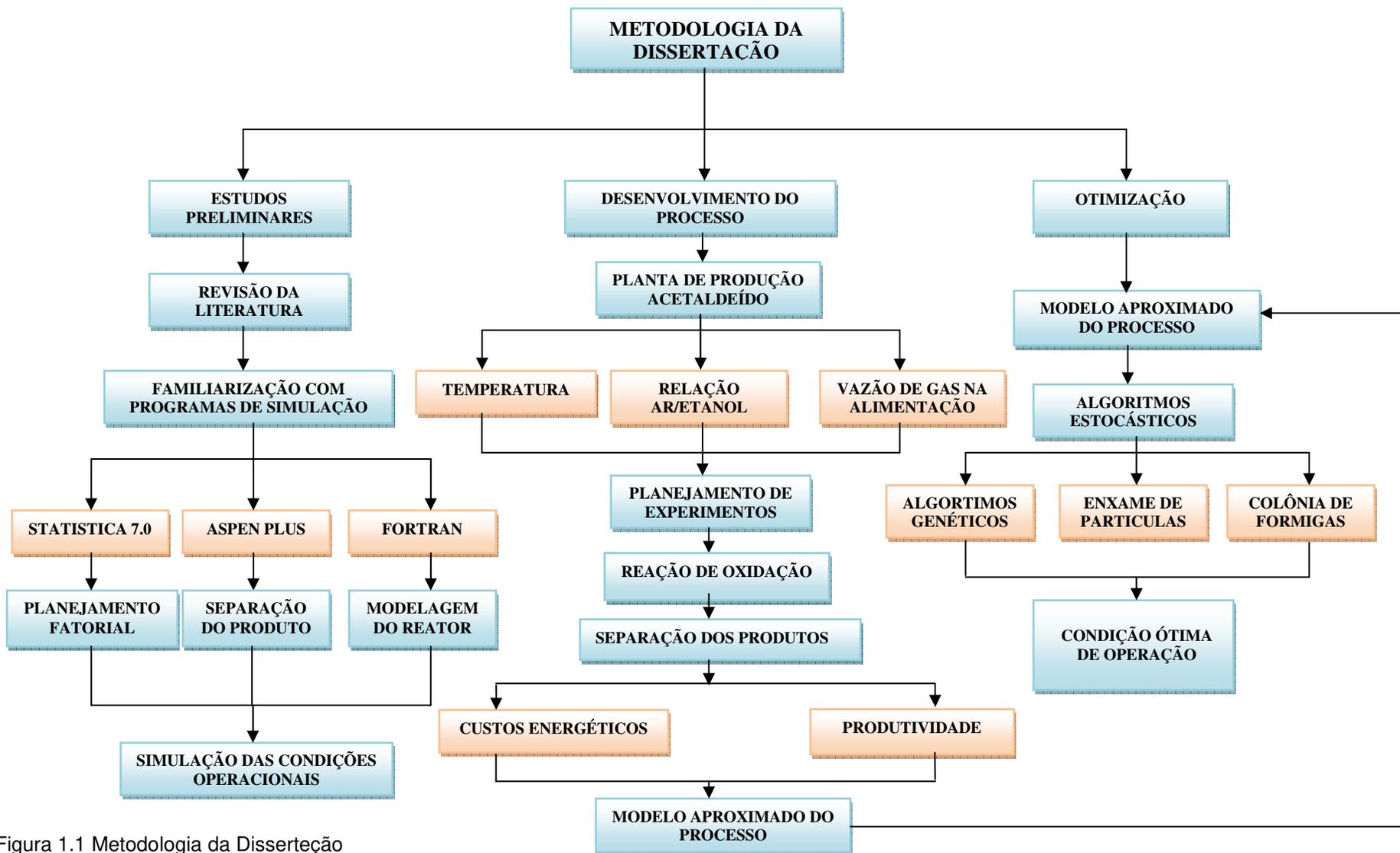


Figura 1.1 Metodologia da Dissertação

1.4 Organização da Dissertação

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura das principais características dos processos de obtenção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol, os fundamentos estatísticos usados e um estudo detalhado dos algoritmos genéticos (*Genetic Algorithm*, GA), enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization*, PSO) e colônia de formigas (*Ant Colony Optimization*, ACO), usados na otimização do processo.

No capítulo 3, são discutidos os aspectos mais importantes do programa da modelagem do reator, para simular a reação de oxidação de etanol a acetaldeído. Também são apresentadas duas configurações da planta do processo de separação dos produtos e reagentes não convertidos de maneira a obter aquela que gere menores custos energéticos.

O capítulo 4 apresenta as simulações feitas usando o programa da modelagem do reator e o simulador comercial ASPEN PLUS[®] seguindo um planejamento fatorial. São apresentados alguns modelos estatísticos obtidos a partir da análise que representa a planta completa em função dos custos energéticos e da produtividade.

No capítulo 5, a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído é feita usando o algoritmo de enxame de partículas.

O capítulo 6 apresenta a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído usando algoritmos genéticos, analisando os parâmetros mais importantes do algoritmo na busca pelas condições ótimas do processo.

No capítulo 7, a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído é feita usando o algoritmo colônia de formigas e também é feita a comparação dos três métodos de otimização usados.

O capítulo 8, apresenta as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura das principais características dos processos de obtenção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol, os métodos de otimização e os conceitos fundamentais para estudo estatísticos que será usados no desenvolvimento da dissertação.

2.1 Acetaldeído

O acetaldeído é um produto intermediário na indústria química na fabricação de compostos alifáticos. Foi produzido pela primeira vez em 1774, por Scheele, através do processo de oxidação do etanol (Costa,1995). O desenvolvimento da indústria química, baseada no acetaldeído como matéria-prima em grande escala, começou com a necessidade da fabricação da acetona durante a primeira guerra mundial (Maciel,1985).

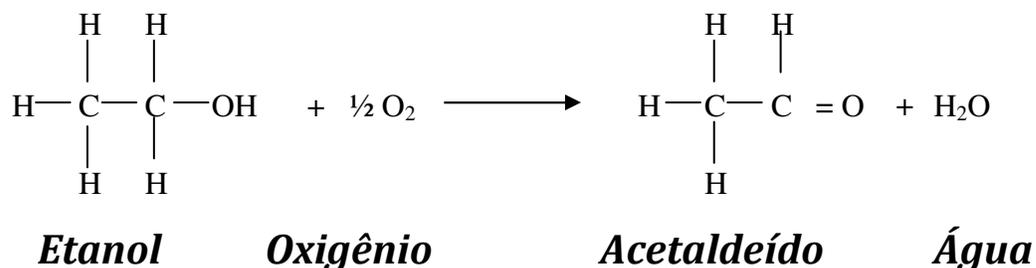
O acetaldeído é produzido comercialmente pelos seguintes processos:

1. Oxidação de hidrocarbonetos a altas temperaturas.
2. Hidratação de acetileno
3. Oxidação parcial de etanol na fase vapor.
4. Desidrogenação de etanol
5. Oxidação de etileno na fase líquida.

Os processos acima apresentam máximo rendimento em acetaldeído e conversão por passe de 95 e 72% respectivamente, fazendo uso de catalisadores caros, corrosivos ou perigosos, em temperaturas superiores a 290^oC (Mcketta et al., 1976).

2.2 Reação de Oxidação de Etanol a Acetaldeído

A análise cromatográfica dos produtos de reação da oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxidos de ferro e molibdênio indica a ocorrência da seguinte transformação química:



A partir de 1817, com as experiências de Humplhrey e Davy, a oxidação parcial de etanol na fase vapor vem sendo objeto de numerosas investigações. (Michels and Keyes, 1942)

Desde 1920, os catalisadores de cobre e principalmente de prata já se destacavam por apresentarem altas atividade e seletividade para acetaldeído.

Wachs e Madríx (1978) estudaram a mesma reação, sobre cristais de prata e cobre, com o propósito de comparar a interação de etanol, sobre as superfícies de prata e cobre. Características similares foram obtidas sobre os dois catalisadores. Foi sugerida adsorção dissociativa de etanol sobre dois sítios, com formação de intermediários alcóxidos. Etóxi foi o principal intermediário encontrado sobre as superfícies de ambos os catalisadores. O catalisador de prata mostrou-se mais ativo para desidrogenação de etóxi para acetaldeído e hidrogênio. Pequenas quantidades de etileno também foram detectadas.

O estudo cinético da taxa de reação de oxidação de etanol a acetaldeído foi iniciado em 1968, com catalisador de prata, obtendo uma equação empírica para a taxa da reação.

A partir de 1980, a reação de oxidação total de etanol tomou posição de destaque, na procura de catalisadores em potencial para controle de emissões de gases de exaustão de veículos movidos a álcool, visando melhorar a qualidade do ar.

McCabe e Mitchell (1983) estudaram a oxidação de etanol, na faixa de 250 a 750 °C. Foram utilizados, como catalisadores, platina e uma mistura de cobre-cromo. Todos os catalisadores produziam acetaldeído e monóxido de carbono. Os dados sugeriram que, sobre o catalisador a base de cobre, o mecanismo da reação é em série, enquanto que, com platina, há evidências de uma combinação série-paralelo.

McCabe e Mitchell (1984), estudaram a reação sobre metal cobre e catalisadores de óxidos metálicos. Duas classes de catalisadores foram testadas: aqueles que promoviam a oxidação de etanol para acetaldeído e dióxido de carbono, e aqueles que favoreciam a desidratação para éster dietílico e etileno. Os catalisadores do primeiro grupo mostraram maior atividade e seletividade para dióxido de carbono, enquanto os outros mostraram menor atividade e produziram vários produtos orgânicos, inclusive acetaldeído.

Moura (1984) realizou estudo cinético da reação de oxidação de etanol sobre cobre oxidado, em condições isotérmicas, na faixa de temperatura de 300 a 360 °C. O modelo cinético proposto supõe a adsorção do oxigênio molecular, com a participação de reação em série, consumindo parte do acetaldeído em reação de combustão.

Em 1985, Maciel Filho realizou a oxidação de etanol sobre ferro-molibdênio, na faixa de temperatura de 180 a 240 °C em reator isotérmico de leito fixo. Foram verificadas conversões de praticamente todo o etanol, com rendimento total em acetaldeído e boa estabilidade do catalisador.

Em 1992, Domingues sugere, para a mesma reação, o uso de um reator multitubular, com câmeras estanques, capazes de receberem alimentações independentes de fluido refrigerante. Foram realizadas a modelagem e a simulação desse tipo de reator, que apresentou, quando com um reator de

resfriamento paralelo, maiores conversões e produção de acetaldeído, com maiores possibilidades de melhoria do processo, por apresentar maior número de variáveis manipuláveis.

Em 1993, Rajesh e Ozkan estudaram a reação completa de oxidação de etanol, acetaldeído e misturas etanol /metanol, sobre óxido de cobre e óxido de cobre-cromo. Na reação de oxidação de etanol, o catalisador de óxido de cobre e as ligas contendo maior qualidade de cobre apresentaram maiores conversões a CO_2 do que de acetaldeído, o contrario ocorrendo com o catalisador de óxido de cromo e ligas com maiores teores de Cr. Nas reações de oxidação da mistura etanol/metanol, acetaldeído e CO_2 foram os únicos produtos obtidos, com exceção do catalisador de óxido de cromo, para o qual foi observada a produção de CO. Em temperaturas acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$, a conversão de metanol mostrou-se maior do que a de etanol. Na reação de oxidação de acetaldeído, CO_2 foi o único produto obtido.

Em 1995, Costa estudou uma tentativa de aperfeiçoamento na cinética da reação catalítica de etanol para acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio em um reator tubular de leito fixo, na faixa de temperatura de 235 a $260\text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica, através da diluição de reagentes com água. Água foi adicionada à alimentação, como veículo de remoção de calor e também para reduzir, ainda na fonte, emissões de orgânicos tóxicos para a atmosfera. A coleta de dados foi conduzida no estado estacionário, em regime livre de efeitos difusivos e com reduzidos gradientes térmicos. Nestas condições, o catalisador de ferro-molibdênio mostrou-se estável, e com seletividade praticamente total em acetaldeído. Observaram-se conversões de etanol acima de 80%.

Azeredo (1996) desenvolveu um *software* para estudo do comportamento dinâmico de reatores de leito fixo, com modelo bidimensional, pseudo-homogêneo, que procurou levar em conta, de maneira mais efetiva, a presença do catalisador. A reação de obtenção de acetaldeído através da oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo foi utilizada como caso de estudo.

Stinghen (1998) promoveu estudos da aplicação de diferentes técnicas de otimização no reator catalítico de leito fixo para obtenção da operação ótima do sistema em regime estacionário. Foi considerado como caso de estudo o processo de obtenção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol.

Vasco de Toledo (1999) apresentou o desenvolvimento e avaliação do desempenho do comportamento dinâmico de diferentes modelos, bi e unidimensionais, objetivando a aplicação dos mesmos para controle em tempo real do processo de obtenção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol. Estes trabalhos apontam para o grande potencial deste processo para possíveis aplicações industriais além de mostrarem ser este sistema interessante para o estudo de simulação, controle e otimização de processos, uma vez que se trata de uma reação exotérmica típica de muitos sistemas industriais importantes

Liakopoulos et al. (2001) estudaram a cinética da reação de oxidação de acetaldeído tendo como catalisadores Pt/Rh e Pd monolítico num reator de fluxo "Spinning-Basket" a pressão atmosférica. A reação foi feita mudando a temperatura em uma faixa de 77 e 297 ° C, enquanto a concentração de acetaldeído variou de 50 a 700 ppm e a concentração de oxigênio de 2,0 a 10,0% v/v. Os modelos cinéticos obtidos mostraram que a energia de ativação estimada para o acetaldeído foi de 13150 cal m⁻¹ usando Pt/Rh e 7500 cal mol⁻¹ usando catalisador de Pb .

Vasco de Toledo et al. (2002) desenvolveram modelos dinâmicos para reatores de leito fixo considerando variações nas propriedades físicas nos coeficientes de transferência de massa. Estes modelos permitiram estudar e prever os fenômenos envolvidos no comportamento do reator tendo como caso a reação de oxidação de etanol para acetaldeído.

Morais (2004) mudou as formas de refrigeração do reator, denominadas co e contra-corrente, para projetar uma nova configuração de refrigeração, utilizando ambas as formas convencionais simultaneamente. Como caso de estudo, foi considerada a reação de oxidação do etanol a acetaldeído tanto sobre catalisador de Fe-Mo quanto de cobre oxidado. As análises foram realizadas

considerando algumas restrições para os parâmetros operacionais e de projeto do fluido refrigerante, de forma a avaliar seus efeitos sobre o desempenho do reator.

Vasco de Toledo et al. (2006) estudaram os rigorosos e os reduzidos modelos dinâmicos de reatores catalíticos de leito fixo para estratégias avançadas de controle. Os modelos descrevem o comportamento dinâmico de oxidação de etanol a acetaldeído tendo Fe-Mo como catalisador. O objetivo foi prever as características dinâmicas do comportamento do reator e as comparações dos resultados obtidos em simulações dos modelos com diferentes graus de complexidade, indicando assim o modelo mais conveniente para uma aplicação específica.

Morais (2007) continuou com o desenvolvimento e a avaliação da modelagem e análise de reatores catalíticos de leito fixo visando desempenho do comportamento dinâmico de diferentes modelos, bi e unidimensionais, objetivando a aplicação dos mesmos para controle em tempo real.

Vasco de Toledo et al. (2008) compararam o comportamento de dois reatores químicos (reator tubular de leito fixo e trifásico) de grande interesse industrial. Diferentes modelos rigorosos foram desenvolvidos para analisar o comportamento dinâmico do reator. Compararam-se em seguida os modelos rigorosos com modelos reduzidos, levando-se à conclusão de que o tempo computacional para a solução do modelo rigoroso é alto em relação o reduzido, o que restringe o uso dos modelos rigorosos quando o tempo é um fator importante.

2.2.1 Reatores Catalíticos de Leito Fixo

Na sua forma mais básica, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de forma compacta e imóvel por partículas de catalisador (Morais, 2004). Para o desencadeamento das reações químicas, é necessário um contato adequado entre a mistura reagente (fase gasosa) e as partículas de catalisador. O fluido reagente flui de uma maneira aleatória entre, ao redor, e no caso de catalisadores porosos, dentro das partículas, sendo convertido em produtos como se ilustra na Figura 2.1.



Figura 2.1 Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo

O reator de leito fixo tem muitas vantagens em relação a outros tipos de configurações. Simplicidade, com conseqüente baixo custo de construção e manutenção, pouca necessidade de equipamentos auxiliares, graças justamente à fixação das partículas no leito, o que não exige unidades custosas de separação, e larga flexibilidade de operação figuram entre estas vantagens. Segundo Moraes (2004), para reações ocorrendo em condições de temperatura extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas usualmente impõem que para que o processo se torne rentável seja empregado um reator de leito fixo.

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas, a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido à maior concentração dos reagentes. Logo, a temperatura do reator tende a se elevar repentinamente em direção a um máximo ou "hot spot". Em reatores não-adiabáticos com reações exotérmicas, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente daquela da parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais

esta diferença de temperatura, até o esgotamento local dos reagentes (Domingues,1992).

2.2.2 Modelagem Pseudo-Homogênea do Reator

A modelagem de reatores tubulares de leito fixo tem sido largamente estudada, apresentando-se modelos com diferentes níveis de sofisticação, capazes de fornecer respostas suficientemente precisas com relação aos fenômenos observados experimentalmente. Os modelos para o reator catalítico de leito fixo podem ser agrupados em pseudo-homogêneos ou heterogêneos, de acordo como é tratado o meio formado pelas partículas de catalisador e mistura reagente.

Os modelos heterogêneos podem ser necessários para reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos, pois com eles pode-se distinguir entre as condições de temperatura e composição no fluido e na superfície da partícula do catalisador, e até mesmo as condições dentro da partícula (Froment e Bischoff,1990). No entanto, estes modelos necessitam de elevados tempos computacionais para sua solução numérica, o que os tornam normalmente proibitivos para o uso em aplicações em tempo real.

Este trabalho se utiliza de um modelo bidimensional pseudo-homogêneo desenvolvido em linguagem de programação FORTRAN por Domingues (1992) com algumas adaptações com base nos trabalhos de Jutan *et al.* (1977), Maciel Filho (1989), Vasco de Toledo (1999) e Moraes (2007) e que é capaz de reproduzir, de maneira rápida e fácil, o comportamento dinâmico do reator. A formulação dinâmica determinística deste modelo consiste de equações diferenciais parciais para o balanço de massa, energia, “momentum” e continuidade com apropriadas condições iniciais e de contorno. O modelo bidimensional dinâmico, Eqs. (1) – (8), incorpora variações nas propriedades físicas, nos parâmetros de transferência de calor e massa, na temperatura de

refrigeração e pressão do reator (Doraiswamy e Sharma, 1984; Froment e Bischoff, 1990; Elnashaie e Elshini, 1993 e Vasco de Toledo, 1999).

Balanco de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] - \frac{G}{\varepsilon \rho_f L} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{PM \rho_B}{\varepsilon \rho_f} R_w \quad (1)$$

Balanco de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{GC_{pf}}{C_m L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_B (-\Delta H_R)}{C_m T_{ref}} \frac{R_w}{(R+1)} \quad (2)$$

onde: $C_m = \varepsilon (\rho_f C_{pf}) + \rho_B C_{ps}$

Balanco da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_g} f \quad (3)$$

Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_f V_f) = 0 \quad (4)$$

Balanco de Energia do Fluido Refrigerante (Co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{-u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C_{pR}} (T(1, z, t) - T_R) \quad (5)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (6)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (7)$$

$$z = 0 \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad p = \frac{p_o}{p_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (8)$$

onde Bi_h é o número de Biot térmico, Cp e Cp_R são os calores específicos do fluido reagente e do fluido refrigerante, Cp_s é o calor específico do catalisador, D_p é o diâmetro da partícula, D_{ef} é a difusividade efetiva radial, f é o fator de fricção da equação de Ergun (Froment e Bischoff, 1990), G é a velocidade de fluxo mássico, U é o coeficiente global de transferência de calor. L é o comprimento do reator, p é a pressão total adimensional do reator, p_o a pressão na entrada do reator, p_{ref} é a pressão de referência. PM é a massa molar média, r é o comprimento radial adimensional do reator, R é relação de alimentação ar/etanol e R_t é raio do reator. T é a temperatura adimensional do reator, T_{fo} é a temperatura de alimentação, T é a temperatura adimensional da parede do reator, T_R é a temperatura adimensional do fluido refrigerante, T_{ro} é a temperatura do fluido refrigerante na alimentação, T_{ref} é a temperatura de referência, u_R é a velocidade do fluido refrigerante, Vf é a velocidade superficial, X é a conversão, z é o comprimento axial adimensional do reator, λ_{ef} é a condutividade efetiva radial, ΔH_R é a entalpia de reação molar, ρ_g e ρ_R são as densidade do gás e do fluido refrigerante, respectivamente, ρ_B é a densidade aparente do leito, ε é a porosidade do leito e R_W é a taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo (Maciel Filho, 1985).

2.2.3 Equação da Taxa de Reação com Catalisador Ferro-Molibdênio

O mecanismo, baseado em Temkim (1979), considera duas rotas, sendo que uma representa a reação química do etanol ao acetaldeído e a outra é uma rota vazia, na qual não há reação (hipoteticamente é produzido acetaldeído) Maciel Filho (1985) sugeriu a seguinte equação da taxa de reação:

$$R_W = \frac{(R+1) 2K_1K_2P_{O_2}P_{ET}}{K_3K_1P_{ET}P_{AC} + K_1P_{ET} + 2K_2P_{O_2} + K_3K_4P_{AC}P_{H_2O}} \quad (9)$$

$$P_{N_2} = \frac{0.79 R P}{R+1+0.5 X} \quad (10)$$

$$P_{O_2} = \frac{(0.21 R - 0.5 X) P}{R+1+0.5 X} \quad (11)$$

$$P_{H_2O} = \frac{X P}{R+1+0.5 X} \quad (12)$$

$$P_{ET} = \frac{(1 - X) P}{R+1+0.5 X} \quad (13)$$

$$P_{AC} = \frac{X P}{R+1+0.5 X} \quad (14)$$

onde P_{N_2} , P_{O_2} , P_{ET} , P_{H_2O} , P_{AC} são pressões parciais do nitrogênio, oxigênio, etanol, água e acetaldeído respectivamente, P a pressão do reator, K_i constantes cinéticas na forma de Arrhenius, X a conversão do etanol, R a relação molar na alimentação de ar/etanol. Maiores detalhes podem ser encontrados em Vasco de Toledo (1999), Morais (2004) e Morais et al. (2004).

2.3 Algoritmos de Otimização

De maneira geral, os métodos de otimização se dividem entre métodos determinísticos, que assumem que tanto a função objetivo como as restrições são contínuas e diferenciáveis em toda a faixa de busca, e os métodos estocásticos, que simulam ou mimetizam a evolução biológica natural e/ou o comportamento social das espécies, sendo estocásticos por natureza.

Um método determinístico de bastante utilização é a Programação Quadrática Sucessiva (SQP), o qual foi extensivamente avaliado em diversos trabalhos (Costa, 2003; Costa e Maciel Filho 2005; Melo, 2005; Rezende, 2007). Os resultados mostram que o método é altamente dependente da estimativa inicial (característica de métodos de busca local, dentro dos quais se enquadra o SQP) e incapaz de lidar apropriadamente com problemas de alta dimensionalidade e alta não-linearidade. Segundo Liu e Lin (2007), os métodos de otimização

determinística são insuficientemente robustos para problemas descontínuos e vastamente multi-modais ou para espaços de busca “ruidosos”, uma vez que estes métodos necessitam de derivadas das funções objetivo e restrições.

As dificuldades associadas com o uso de otimização matemática em problemas de engenharia em larga escala (em que, em geral, estão presentes não-linearidades e/ou descontinuidades, sejam na função objetivo, sejam nas restrições) contribuíram para o desenvolvimento de soluções alternativas não determinísticas. Os métodos estocásticos operam com uma população de soluções individuais (exceto no Recozimento Simulado – *Simulated Annealing*, SA) e apresentam um balanço notável entre aproveitamento de melhores soluções e exploração de espaço de busca. Em geral, a identificação de boas soluções é auxiliada pela cooperação, competição ou interação social (Liu e Lin, 2007). Vários algoritmos estocásticos de otimização têm sido desenvolvidos na literatura e que utilizam analogias desde a evolução das espécies (Algoritmo Genético) até o comportamento de felinos (otimização por ninhada de gatos - Chu e Tsai, 2007).

Este trabalho utiliza três métodos estocásticos de otimização (algoritmo genético, enxame de partículas e colônia de formigas), os quais serão detalhados a seguir.

2.3.1 Algoritmos Genéticos

Este método se baseia no processo de seleção natural e evolução das espécies, principalmente no paradigma de sobrevivência dos mais aptos. Os indivíduos que apresentam melhor adequação (menor valor da função objetivo, se o problema for de minimização) apresentam maior probabilidade de se reproduzirem e passarem para a próxima geração seus genes bem sucedidos. No entanto, todos os indivíduos (aptos ou não) estão sujeitos a mutações aleatórias de tempos em tempos.

Nos anos 50 e 60, muitos biólogos começaram a desenvolver simulações computacionais de sistemas genéticos. Entretanto, foi John Holland quem começou, seriamente, a desenvolver as primeiras pesquisas no tema. A idéia

inicial de Holland foi tentar imitar algumas etapas do processo de evolução natural das espécies, incorporando-as a um algoritmo computacional. Holland foi gradualmente refinando suas idéias e em 1975 publicou o seu livro “Adaptation in Natural and Artificial Systems”, hoje considerado a “Bíblia” de Algoritmos Genéticos. Desde então, estes algoritmos vêm sendo aplicados com sucesso nos mais diversos problemas de otimização e aprendizado de máquina.

A Figura 2.2 mostra as principais etapas do algoritmo genético básico. A cada iteração do algoritmo, as soluções mais promissoras do problema (os indivíduos mais aptos) têm maior probabilidade de serem selecionadas para gerarem novas soluções-tentativa (descendentes). Em seguida, alguns indivíduos são selecionados aleatoriamente, independentemente de sua aptidão, para sofrerem uma mudança arbitrária (mutação). O valor da função objetivo é então calculado para cada elemento deste novo conjunto de soluções-tentativa. Os métodos de seleção são projetados para escolher preferencialmente indivíduos com maiores notas de aptidão, embora não exclusivamente, a fim de manter a diversidade da população.

Os passos 2 a 5 são continuamente repetidos até que um critério de parada seja satisfeito. Estes critérios são dependentes do problema, mas geralmente correspondem a ter sido encontrada uma resposta suficientemente boa para o problema ou ter sido executado um certo número de iterações do algoritmo (gerações).

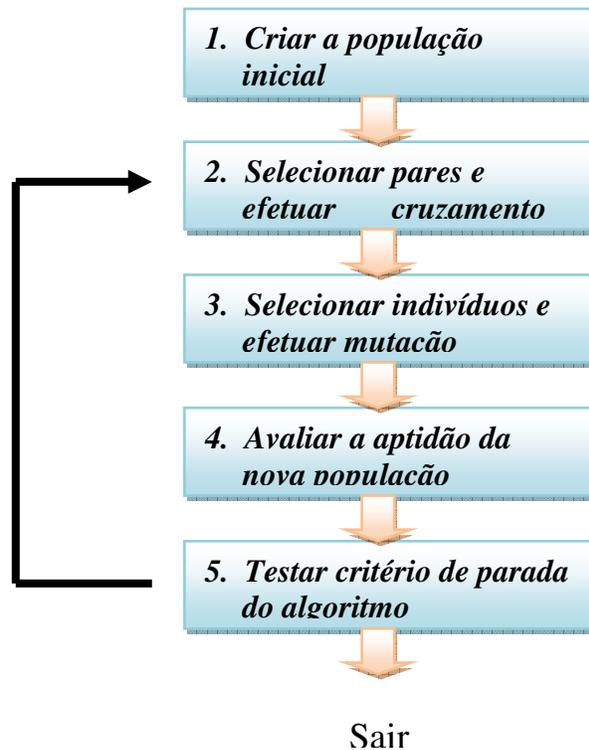


Figura 2.2.Principais etapas do algoritmo genético básico.
Fonte: Biscaia e Vieira (2002)

2.3.1.1 Codificação dos Indivíduos

Na natureza, todas as características do indivíduo, responsáveis por seu grau de aptidão, estão codificadas nos genes que constituem os cromossomos. Analogamente, os algoritmos genéticos otimizam o valor da função objetivo (o “fenótipo” da solução, a sua característica observável) atuando sobre a representação codificada dos genes dos indivíduos (o “genótipo” da solução). Assim, o primeiro passo ao se empregar um Algoritmo Genético é definir que codificação será empregada.

Há várias maneiras de representar um indivíduo de forma codificada. Tradicionalmente, os indivíduos são representados por vetores binários, isto é, cada elemento do vetor pode ser preenchido de duas maneiras apenas: 1 ou 0.

A grande vantagem desta representação é o fato de ela ser independente do problema. Uma vez encontrada a representação em vetores binários de um conjunto de indivíduos, os operadores genéticos padrão podem ser utilizados, o que facilita a utilização dos GA em diferentes classes de problemas.

Um cromossomo deve de alguma maneira conter a informação da solução que ele representa. A forma mais comum de codificar é uma série (string) binária. Cromossomos podem então ser codificados como é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Exemplo de codificação do cromossomo no GA.

Cromossomo 1	1101100100110110
Cromossomo 2	1101111000011110

Cada cromossomo é representado por uma série binária. Cada bit da série representa alguma característica da solução. Outra possibilidade é que a série toda possa representar um número.

2.3.1.2 Operadores Genéticos

➤ Seleção de Indivíduos

Para que o operador cruzamento seja aplicado, primeiro os “pais” (dois indivíduos da população) precisam ser selecionados. É importante que este procedimento de seleção leve em conta a aptidão dos indivíduos: indivíduos mais aptos devem ter maior probabilidade de serem selecionados, e assim se reproduzirem e passarem seus genes para a próxima geração.

Há vários procedimentos de seleção, sendo os mais usuais a Seleção por Roleta e a Seleção por Torneio.

No procedimento de **seleção por roleta**, cada indivíduo da população é representado na roleta proporcionalmente à sua aptidão. Assim, aos indivíduos com alta aptidão é dada uma porção maior da roleta, enquanto aos de aptidão

mais baixa é dada uma porção relativamente menor da roleta. Finalmente, a roleta é girada um determinado número de vezes, e são escolhidos os indivíduos sorteados na roleta.

No procedimento de **seleção por torneio**, sorteiam-se dois indivíduos ao acaso, comparam-se suas aptidões e o mais apto destes dois é selecionado. Este procedimento é repetido para cada indivíduo a ser selecionado. Não é necessário calcular a probabilidade de seleção ou uma faixa favorável, e como consequência este procedimento é muito mais simples e rápido.

➤ **Cruzamento**

O operador cruzamento consiste em gerar um ou dois cromossomos filhos a partir das informações dos dois cromossomos pais.

O cruzamento opera em determinados genes dos cromossomos dos pais e cria novas descendências. A maneira mais simples de fazer isso é escolher aleatoriamente alguns pontos de cruzamento e copiar tudo o que vem antes desse ponto de um dos pais e então copiar tudo o que vem depois desse ponto do outro pai. O Cruzamento pode se observar na Tabela 2.2: (| é o ponto de cruzamento):

Tabela 2.2. Exemplo Cruzamento no GA.

Cromossomo 1	11011 00100110110
Cromossomo 2	11011 11000011110
Descendência 1	11011 11000011110
Descendência 2	11011 00100110110

Há outras maneiras de fazer cruzamento. Por exemplo, pode-se escolher mais pontos de cruzamento. O cruzamento pode ser um pouco complicado e depender principalmente da codificação dos cromossomos. Cruzamentos

específicos feitos para problemas específicos podem melhorar o desempenho dos algoritmos genéticos (Biscaia e Vieira, 2002).

➤ **Mutação**

Depois que um cruzamento é realizado, acontece a mutação. A mutação tem a intenção de prevenir que todas as soluções do problema dessa população caiam em um ponto ótimo local. A operação de mutação muda aleatoriamente a descendência criada pelo cruzamento. No caso de uma codificação binária, pode-se mudar aleatoriamente alguns bits escolhidos de 1 para 0, ou de 0 para 1. A mutação pode então ser ilustrada como a Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Exemplo de Mutação no GA.

Descendência Original 1	1101111000011110
Descendência Original 2	1101100100110110
Descendência Mutada 1	1100111000011110
Descendência Mutada 2	1101101100110110

A técnica da mutação (da mesma forma que a do cruzamento) depende muito da codificação dos cromossomos.

➤ **Outros operadores: elitismo, reinicialização e niching**

O operador **elitismo** consiste em replicar o melhor indivíduo de uma geração, inalterado, na geração subsequente. Com isto, espera-se que a melhor solução encontrada até o momento não se perca devido ao caráter estocástico do método.

Após um certo número de gerações, a população converge para uma região do espaço e o valor da função objetivo é pouco melhorado ao longo de várias gerações. Eventualmente, o operador mutação levará um dos indivíduos para uma região melhor do espaço de soluções, e este indivíduo mais evoluído irá disseminar seus genes na população. No entanto, esta evolução poderia demorar

um número muito grande de gerações, tornando o custo computacional do algoritmo proibitivo. Uma medida para acelerar a convergência do código é a **reinicialização periódica** da população. Os melhores indivíduos da população são armazenados, a população é aleatoriamente definida (como na partida do algoritmo) e em seguida estes melhores indivíduos são inseridos na população. Com isto, espera-se acelerar a convergência do algoritmo (Biscaria e Vieira 2002).

Uma outra estratégia interessante é a estratégia de **niching**. Pode haver uma região indesejada do espaço de busca, por corresponder a um mínimo local, por representar uma região de soluções inviáveis, ou por outro motivo qualquer. Para fazer com que esta região seja evitada pelos indivíduos, costuma-se acrescentar, ao valor da função objetivo, uma penalidade proporcional à proximidade desta região. Assim, os indivíduos nesta região terão menos probabilidade de se reproduzirem e a população se afastará desta região.

2.3.1.3 Seleção dos Parâmetros do Algoritmo

É importante analisar de que maneira alguns parâmetros influem no comportamento dos Algoritmos Genéticos, para que se possa estabelecê-los conforme as necessidades do problema e dos recursos disponíveis.

➤ Tamanho da População

O tamanho da população afeta o desempenho global e a eficiência dos GA. Com uma população pequena o desempenho pode cair, pois deste modo a população fornece uma pequena cobertura do espaço de busca do problema. Uma grande população geralmente fornece uma cobertura representativa do domínio do problema, além de prevenir convergências prematuras para soluções locais pouco satisfatórias. No entanto, para se trabalhar com grandes populações são necessários maiores recursos computacionais, ou que o algoritmo trabalhe por um período de tempo muito maior. Tipicamente, empregam-se entre 20 e 200 indivíduos.

➤ ***Número de gerações***

O número de gerações está intimamente relacionado ao tamanho da população e ao tempo computacional disponível para a execução do algoritmo. O usuário deve escolher entre usar uma população pequena por muitas gerações ou uma população maior por menos gerações. Se o número de gerações for muito grande, deve ser avaliada a possibilidade de ser efetuada a reinicialização da população periodicamente. Não há um valor comumente aceito na literatura para este parâmetro.

➤ ***Taxa de Cruzamento***

Se esta taxa for muito alta, estruturas com boas aptidões poderão ser retiradas muito rapidamente. Se esta taxa for muito pequena, o algoritmo será muito lento. Tipicamente, a probabilidade de cruzamento é de cerca de 70% quando é gerado um filho por cruzamento.

➤ ***Taxa de Mutação***

Uma baixa taxa de mutação previne que uma dada posição fique estagnada em um valor, além de possibilitar que se chegue em qualquer ponto do espaço de busca. Com uma taxa muito alta a busca se torna essencialmente aleatória. Tipicamente, a probabilidade de mutação é de cerca de 5%.

➤ ***Outros parâmetros***

Há outros parâmetros a definir no código, mas o seu impacto é menor que os destacados anteriormente. Como exemplos, podem-se citar o número de filhos por cruzamento e a porcentagem de genes trocados no cruzamento uniforme.

2.3.1.4 Desenvolvimento e aplicações na literatura

O Algoritmo Genético (GA), técnica estocástica baseada em evolução bastante estabelecida e muito referenciada na literatura, foi concebido em uma analogia ao princípio de Darwin da evolução das espécies, no qual o indivíduo mais apto sobrevive e tem mais probabilidade de propagar seus genes ao longo das gerações. Baseado em sua reconhecida habilidade em atingir soluções próximas ao ótimo em problemas de larga escala, o GA foi usado em muitas aplicações em engenharia (Elbeltagi et al.,2005).

Estudos mostram que o GA é uma técnica eficiente, porém é um método lento em muitas aplicações, o que poderia inviabilizar sua utilização em aplicações em tempo real (Costa e Maciel Filho,2005).

As aplicações de otimização via GA na literatura são numerosas, tanto em otimização mono quanto multi-objetivo.

Yao et al. (2003) propõem GA para obter os parâmetros cinéticos de um sistema reacional complexo (síntese de etil-terc-amil éter a partir de etanol e terc-amil álcool sobre resina de troca catiônica fortemente ácida).

Katare et al. (2004) utilizam GA para ajustar um modelo de 60 equações algébrico-diferenciais a 13 parâmetros da aromatização do propano em catalisador de zeólita.

Anderson et al. (2005) trabalharam com otimização multi-objetivo com a utilização de GA, aplicado ao caso de otimização operacional de uma planta de incineração de resíduos.

Kordabadi e Jahanmiri (2005) estudaram a otimização de um reator de síntese de metanol, tanto em estado estacionário quanto dinâmico, pela utilização de GA.

Majumdar e Mitra (2004) utilizam GA para maximizar a seletividade a estireno em uma seqüência de reações (*side reactions*) a partir da desidrogenação de etilbenzeno em um reator de leito fixo. A energia de ativação de estireno e a temperatura operacional foram utilizadas como variáveis de busca e o

comprimento de leito catalítico e a conversão global foram usados como restrições.

Dietz et al. (2006) utilizaram GA para otimizar o projeto e operação de uma planta batelada para produção de quatro proteínas recombinantes, com multicritérios de ordem econômica e ambiental (otimização multi-objetivo).

Hasseine et al. (2006) exploram o uso de GA para estimar os parâmetros de coalescência para o processo de extração líquido-líquido. Os resultados mostraram que o GA elimina cálculos complexos, mostrando-se uma ferramenta efetiva para o cálculo desses parâmetros-chave.

Mohanty (2006) otimiza via GA os parâmetros de processo (temperatura, velocidade espacial de gás e razão molar de oxigênio e metano) para a produção de gás de síntese equimolar (mistura equimolar de monóxido de carbono e hidrogênio) a partir das reformas de metano e dióxido de carbono. Trata-se de um problema multi-objetivo para maximizar a conversão de metano e maximizar a seletividade a monóxido de carbono, mantendo-se como restrição a proporção unitária de monóxido de carbono para hidrogênio.

Tao e Wang (2007) propuseram uma variação nos operadores cruzamento e mutação de um GA padrão. A análise de convergência do algoritmo proposto mostrou que, com a estratégia de elitismo, ele pôde alcançar o ótimo global. Como casos de estudo, o novo algoritmo foi usado para estimativa de parâmetros do modelo de craqueamento térmico de óleos pesados e do fracionador principal de uma unidade de Fluido de Craqueamento Catalítico (UFCC). Em ambos os casos, a estimativa dos parâmetros foi bastante efetiva.

Wang et al. (2007) utilizaram uma rede neuronal fuzzy combinada com algoritmo genético para otimizar as variáveis operacionais de FCC para gasolina de modo a maximizar a produtividade de gasolina *upgraded* e de restringir olefinas.

Alves et al. (2008) empregaram o método da Evolução Diferencial e Algoritmo Genético, para resolver um modelo matemático de 3 graus de liberdade

que descreve o comportamento de uma coluna semi-enterrada em um solo não-linear. Este problema complexo foi formado por equações altamente não-lineares e não - diferenciáveis. O principal objetivo foi obter o projeto ótimo de uma coluna semi-enterrada, considerando a maximização das frequências iniciais e a minimização do volume da coluna de acordo com parâmetros de modelagem.

Najafia et al. (2009) usaram algoritmo genético para otimizar um modelo gerado a partir de um planejamento de experimentos em um problema de investimento de recursos com fluxo monetários descontínuos. Os resultados da performance no análise da eficiência usando GA foi muito boa.

Şahman et al. (2009) otimizaram os custos das misturas de alimentos para animais usando algoritmos genéticos. O método de otimização por algoritmos genéticos é comparado com o de programação linear. Para medir seu desempenho foi desenvolvido um software que possuía um ambiente amigável e flexível visando afinar os parâmetros pertinentes e melhorando a qualidade da solução.

Hsieh et al. (2009) estudaram e melhoraram algoritmos genéticos (SEGA) das siglas do inglês “*sharing evolution genetic algorithms*” foi proposto para resolver vários problemas numéricos de otimização. O SEGA emprega um gerente de população proposto para preservar cromossomos que são superiores e eliminar os que são piores. O gerente de população também incorpora cromossomos potenciais adicionais para ajudar a exploração da solução, controlado pela solução atual, e permite ao GA achar mais fácil ou se aproximar da solução ótima global.

2.3.2 Enxame de Partículas

O algoritmo mimetiza um grupo de indivíduos (chamados de partículas) que se comunicam, enquanto avançam. Cada partícula olha para uma direção específica e, pela comunicação entre todas as partículas do grupo, identifica a partícula com melhor localização. Então cada partícula se move em direção à

melhor partícula usando uma velocidade que é uma ponderação entre a experiência dessa partícula individual e da melhor solução já encontrada pelo grupo em todo o seu histórico.

O processo envolve, então, tanto um comportamento social quanto inteligência individual, de modo que as partículas aprendem baseadas na sua própria experiência (busca local), o que é identificado como cognição, e também baseadas na experiência dos outros do seu grupo (busca global) (Biscaia e Vieira, 2002; Elbeltagi et al., 2005; Dong et al., 2005).

Além do mais, para assegurar a existência de uma certa personalidade em cada indivíduo, dota-se cada partícula de um comportamento distinto e aleatório em que a ponderação da cognição e da experiência social é sorteada ao longo do processo, assumindo assim um valor diferente para cada uma das partículas e variando este valor ao longo do processo iterativo.

2.3.2.1 O algoritmo de otimização por Exame de Partículas

Considerando um espaço bidimensional, cada partícula possui uma posição no espaço de soluções (\mathbf{x} e \mathbf{y}) e uma velocidade que permite a ela percorrer esse espaço. A cada iteração, e para cada partícula, a velocidade (\mathbf{v}_i) é atualizada, conforme Equação 15 de acordo com a velocidade anterior (\mathbf{v}_i) somada à parte cognitiva da fórmula ($c_1 * \text{rand}() * (pbest_i - x_i)$), que representa o conhecimento, e à parte social ($c_2 * \text{rand}() * (gbest - x_i)$), que representa a colaboração entre as partículas. A nova posição da partícula é determinada pela soma da sua posição atual e a nova velocidade.

$$v_i^{it+1} = v_i^{it} + c_1^{it} * \text{rand}()^{it} * (pbest_i^{it} - x_i^{it}) + c_2^{it} * \text{rand}()^{it} * (gbest^{it} - x_i^{it}) \quad (15)$$

$$x_i^{it+1} = x_i^{it} + v_i^{it+1} \quad (16)$$

v_i :Velocidade atual da partícula

c_1 e c_2 : Parâmetros de confiança

$rand()$:Função Aleatória

$pbest_i$: melhor posição que a partícula i já obteve durante a busca

$gbest$: melhor posição encontrada pelas partículas no enxame

x_i : Posição da partícula i

it : Iteração atual

As Equações 15 e 16 definem a primeira versão do algoritmo de otimização por enxame de partículas. O algoritmo armazena as velocidades em um vetor $V_i = (v_1, v_2, \dots, v_n)$, assim como as posições das partículas $x_i = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ e as melhores posições já encontradas pelas partículas $pbest_i = (pbest_1, pbest_2, \dots, pbest_n)$.

➤ **Parâmetros**

Propostos por Shi e Eberhart (1998), os parâmetros de confiança indicam quanto uma partícula confia em si (c_1) e no enxame (c_2). Os valores dessas variáveis dependem muito do problema em questão e são previamente conhecidos, podendo ser fixos ou variar a cada iteração do algoritmo. Em seus estudos, os autores utilizaram $c_1 = c_2 = 2$. No entanto, Kennedy (1995) constatou que $c_1 = c_2 = 0,5$ produzem resultados melhores.

A função aleatória $rand()$ é responsável por manter a diversidade do enxame e gera números aleatórios entre 0 e 1. A equação que atualiza a velocidade da partícula é composta por dois termos de aceleração por distância: $(pbest_i - x_i)$ e $(gbest - x_i)$, no qual o primeiro representa a distância entre a melhor posição já encontrada pela partícula i e a sua posição atual, e o segundo termo representa a distância entre a melhor posição encontrada pelo enxame e a posição atual da partícula i .

2.3.2.2 Processo para implementação do algoritmo PSO

1. Inicializar a população de partículas com posições e velocidades aleatórias no espaço n dimensional;
2. Para cada partícula:
 - 2.1 Calcular a função objetivo;
 - 2.2 Comparar o valor obtido da partícula i com $pbest$. Se o valor for melhor, atualizar $pbest$ com o novo valor;
 - 2.3 Comparar o valor obtido com o melhor valor global $gbest$. Se for melhor, atualizar $gbest$ com o novo valor;
 - 2.4 Alterar a velocidade e a posição da partícula;
3. Repetir os passos anteriores até que o critério de parada seja satisfeito, sendo este normalmente definido pelo número de iterações.

Na Figura 2.3. estão representadas duas partículas, 1 e 2, no espaço bidimensional (x, y) . Cada partícula possui uma posição no espaço, determinada pelas coordenadas, (x_1, y_1) e (x_2, y_2) , uma velocidade, V_1 e V_2 , e a melhor posição já encontrada, $Pbest_1$ e $Pbest_2$ respectivamente.

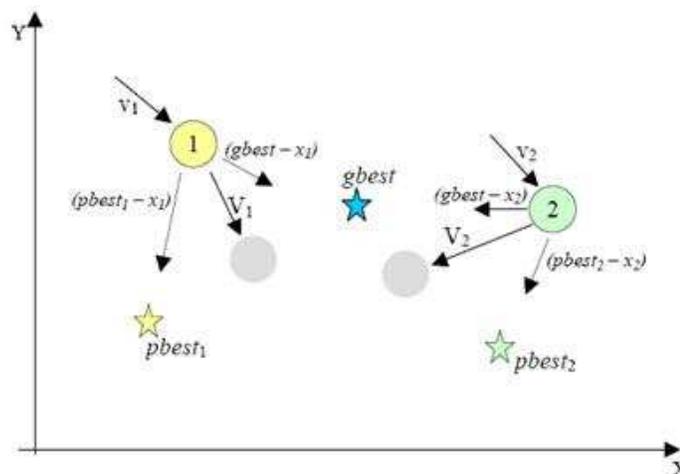


Figura 2.3. Comportamento das partículas no espaço de busca bidimensional.
Fonte: Prado e Saramago (2005).

onde:

$(pbest_i - x_i)$ – distância entre a melhor posição da partícula i e sua posição atual.

$(gbest - x_i)$ – distância entre a melhor posição de todas as partículas no enxame e posição atual da partícula i .

1 e 2 – posição atual

 – próxima posição

A posição na qual a partícula se encontra foi calculada mediante as equações 15 e 16 e, para o cálculo da nova posição, indicada pelo círculo sombreado, as mesmas equações são utilizadas, levando-se em consideração a velocidade anterior da partícula, v , a sua posição atual (x, y) , a melhor posição que essa partícula já ocupou até o momento, $pbest$ e a melhor posição de todas as partículas no enxame, $gbest$, como mostra a Figura 2.3.

2.3.2.3 Variantes do Algoritmo

➤ Limitador da velocidade

Quando criada a primeira versão do algoritmo por Kennedy e Eberhart, em 1995 de otimização por enxame de partículas verificou-se a necessidade de se controlar a velocidade da partícula, já que um valor muito alto pode fazer com que a partícula ultrapasse uma posição ótima e um valor muito baixo pode ser insuficiente para alcançar o ótimo. Foi estabelecido, então, o parâmetro V_{max} como limite máximo da velocidade.

➤ Componente Inercial

A maior dificuldade do método enxame de partículas é convergir para o ótimo nas iterações finais. Shi e Eberhart (1998) propuseram outra alternativa para melhorar a performance do método que consiste na introdução do componente inercial na equação que atualiza a nova velocidade da partícula:

$$v_i^{it+1} = w^{it} * v_i^{it} + c_1^{it} * rand()^{it} * (pbest_i^{it} - x_i^{it}) + c_2^{it} * rand()^{it} * (gbest^{it} - x_i^{it}) \quad (17)$$

É importante ressaltar que nessa técnica há a utilização de um peso de inércia (w), que controla o impacto da história prévia de velocidade na velocidade atual. Um maior valor de w favorece a exploração global, enquanto um peso de inércia menor tende a facilitar a exploração local. Usualmente w varia linearmente de 0,9 a 0,4 ao longo da busca (Huang e Sanagavarapu, 2005).

2.3.2.4 Desenvolvimento e aplicações na literatura

A técnica de Enxame de Partículas foi primeiramente desenvolvida por Kennedy e Eberhart (1995) e explora a analogia com o comportamento social de animais, como enxame de abelhas, cardumes de peixes ou bando de pássaros (Biscaia e Vieira, 2002).

Se comparado ao GA, PSO tem algumas características atraentes. Primeiramente, o PSO tem memória, isto é, o conhecimento de boas soluções é retido por todas as partículas, enquanto no GA conhecimento prévio do problema é destruído uma vez que a população passa para a geração seguinte. Em segundo lugar, o PSO tem cooperação construtiva entre as partículas, isto é, as partículas no enxame compartilham suas informações (Li et al., 2006).

Cui et al. (2006) ressaltam que o tempo real para cálculo da posição e da velocidade das partículas do PSO é muito menor que o tempo requerido para avaliar a função objetivo e, portanto, o tempo de cálculo para se rodar um algoritmo PSO é dominado por esse passo lento de cálculo.

Devido à facilidade de implementação, ao fato de que nenhuma informação de gradiente é requerida e por ser uma técnica evolucionária relativamente nova, o PSO tem sido usado para resolver muitos problemas diferentes de otimização, como treinamento de redes neurais, mineração de dados (processo de explorar grandes quantidades de dados à procura de padrões

consistentes), detecção de incidentes de tráfico, etc. (Cui *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2006).

Elbeltagi *et al.* (2005) compararam cinco algoritmos estocásticos de otimização baseados em evolução, entre eles o GA e o PSO, e concluíram que o PSO teve desempenho em geral bem superior que os outros algoritmos (tanto em taxa de sucesso e qualidade da solução, quanto em termos de tempos de processamento), levando a crer que o PSO é uma ferramenta de otimização promissora, em parte devido à flexibilidade oferecida pela possibilidade de atribuir valores ao peso de inércia w .

Dong *et al.* (2005) ressaltam também o fato de a implementação ser relativamente simples e o excelente desempenho do PSO, atingindo soluções ótimas ou próximas ao ótimo e sem grandes cálculos iterativos. O método é avaliado como robusto e rápido na solução de problemas multimodais, não-diferenciáveis e não-lineares, apesar de ainda estar na “infância” de seu desenvolvimento.

Segundo Chu e Tsai (2007) o PSO, devido ao peso de inércia w , geralmente atinge o ótimo mais rapidamente do que o Algoritmo Genético ou mesmo o Recozimento Simulado (SA).

Li *et al.* (2006) se utilizaram de um algoritmo PSOSA que faz uma hibridização dos métodos PSO e SA para estimativa de parâmetros de sistemas não-lineares. Os autores defendem ser esse algoritmo híbrido mais efetivo na habilidade de exploração global em relação ao algoritmo PSO puro nos estágios iniciais de busca. Segundo os autores, o PSOSA tem ainda qualidade de estimativa muito melhor do que a do GA.

Yiqing *et al.* (2007) propuseram uma melhora no algoritmo PSO original para torná-lo capaz de lidar com problemas de programação não-linear inteiramista (NLP/MINLP) com restrições de igualdade e/ou desigualdade. Alguns problemas NLP/MINLP, incluindo problemas de processo de síntese, foram utilizados para teste do novo algoritmo.

Liu e Lin (2007) propuseram um novo PSO baseado em momento, aplicável a problemas com ou sem restrições. O algoritmo usa uma regra de momento para atualizar a velocidade das partículas, de modo que melhora a eficiência computacional e precisão da solução, em relação ao PSO original. O algoritmo proposto no trabalho pode detectar automaticamente as mudanças de velocidade por cada partícula pela inclusão de uma regra de momento. O método proposto determina o movimento físico de partículas mais razoavelmente que outros métodos PSO, segundo os autores.

Reddy e Kumar (2007) apresentaram um algoritmo de PSO para problemas multi-objetivos. O algoritmo foi testado em vários problemas *benchmark* (problemas sem imposição de restrições) extraídos da literatura e também em três problemas de engenharia (problemas em que se tem imposição de restrições).

Muitos cientistas têm utilizado PSO para treinar redes neurais e têm achado que o PSO tem melhor desempenho no treinamento do que o clássico algoritmo de treinamento de *backpropagation* (Da e Xiurun, 2005). Nesse sentido, Da e Xiurun (2005) utilizaram SA para modificar o PSO para o treinamento de redes, com o intuito de fazê-lo melhorar a habilidade de escapar de ótimos locais.

Müller (2007) propõe o uso do método Enxame de Partículas na otimização do problema de *layout*. O problema de *layout* de facilidades é antigo e consiste, basicamente, em encontrar a melhor forma de dispor as facilidades (departamentos, máquinas, etc.) dentro de um campo de aplicação (indústria, hospital, banco, etc.).

Vlachogiannis e Lee (2009) usaram o método de otimização por Enxame de Partículas (PSO) para resolver problemas multi-objetivo. Eles enfatizaram na técnica de co-evolução do vetor paralelo (VEPSO). Os resultados dos testes usando VEPSO foram comparados com os determinados por outra técnica evolutiva multiobjetivo demonstrando sua vantagem. O problema de otimização real com dois objetivos foi sobre as perdas de energia e divergências de voltagem de um ônibus.

Begambre e Laier (2009) propõem um novo modelo (PSOS), baseado no procedimento de identificação de danos, que usa os dados do domínio da frequência. A formulação da função objetivo para o problema de minimização é baseada nas Funções de Resposta de Frequência (FRFs) do sistema. Uma estratégia moderna para o controle da otimização por enxame de partícula (PSO) são parâmetros baseados no algoritmo de Nelder-Mead (método simplex); por conseguinte, a convergência do PSOS fica independente das constantes heurísticas e sua estabilidade e confiança são aumentados. O método híbrido formulado executa melhor em funções de ponto de referência diferentes que o Recozendo Simulado (SA) e o PSO básico (PSO_b).

Cura (2009) apresentou um estudo de aproximação heurística a problema de otimização de carteira que usa a técnica de PSO. Os resultados deste estudo são comparados com os algoritmos genéticos, e recozimento simulado. O autor conclui que o Enxame Partícula teve uma aproximação com êxito em comparação com os outros métodos na otimização de carteira.

2.3.3 Colônia de formigas.

A otimização por Colônia de Formigas (*Ant Colony Optimization - ACO*) surgiu na década de 90 e foi proposta originalmente como um algoritmo para resolver problemas de otimização combinatória. Um algoritmo ACO constitui um sistema baseado em agentes que simula o comportamento natural das colônias de formigas na procura por alimentos, desenvolvendo mecanismos de cooperação e aprendizado. Para compreender como animais quase cegos, tais como as formigas, conseguem encontrar o caminho mais curto entre sua colônia e uma fonte de alimento, é necessário entender o conceito de feromônio que é uma substância química utilizada como meio de comunicação entre indivíduos de uma mesma espécie. O movimento das formigas deixa certa quantidade de feromônio no chão, marcando o caminho com uma trilha desta substância. O comportamento coletivo que emerge é uma forma de processo autocatalítico no qual, quanto mais formigas seguirem uma trilha, mais atrativa esta trilha se tornará para ser seguida por outras formigas (Dorigo e Stutzle, 2004).

2.3.3.1 Estrutura Genérica de um Algoritmo ACO

Uma vez que o ACO foi primeiramente desenvolvido para tratar de problemas combinatoriais (de variáveis discretas), esse algoritmo original será primeiramente discutido e, a seguir, sua extensão para problemas de variáveis reais é apresentado.

As m formigas (artificiais) da colônia se movem, concorrentemente através dos estados adjacentes do problema (que pode ser representado em forma de grafo com pesos). Este movimento se realiza seguindo uma regra de transição que está baseada na informação local disponível nos componentes (nó). Esta informação local inclui a informação heurística e de memória (rastros de feromônio) para guiar a busca. Ao se mover pelo grafo de construção, as formigas constroem, incrementando soluções. Opcionalmente, as formigas podem depositar feromônio cada vez que cruzem uma conexão enquanto constroem a solução (atualização em linha passo a passo dos rastros de feromônio). Uma vez que cada formiga gerou uma solução, avalia-se esta solução e pode-se depositar uma quantidade de feromônio, que é função da qualidade de sua solução (atualização na linha dos rastros de feromônio). Esta informação guiará a busca das outras formigas da colônia no futuro.

O ACO desenvolvido para a otimização de problemas combinatoriais de variáveis discretas pela primeira vez por Dorigo (1991) consiste de três algoritmos que formam a construção do agendamento de atividades como se ilustra na Tabela 2.4. Esses três blocos de algoritmos e os demais detalhes do ACO são explicados a seguir (com base no trabalho de Socha e Dorigo, 2008).

Tabela 2.4 Estrutura Básica de um algoritmo ACO

Otimização por Colônia de Formigas

enquanto o critério de parada não for satisfeito

 Agendamento de atividades

Geração de formigas e atividade ()

Evaporação de feromônio ()

Ações do demônio () {opcional}

 Fim{ Agendamento de atividades }

Fim {enquanto}

Geração de formigas e atividade (): O conjunto s^p de soluções parciais de cada formiga no início é vazio e os caminhos pertencentes ao conjunto $C = \{c_{ij}\}$ e ao grafo $G_c = (V, E)$ vão sendo acrescentados a medida que as soluções são sorteadas seguindo a Equação (18)

$$\rho(c_{ij} \perp S^p) = \frac{\tau_{ij}^\alpha * \eta(c_{ij})^\beta}{\sum_{c_{ij} \in N} (s^p) \tau_{ij}^\alpha * \eta(c_{ij})^\beta}, \forall c_{ij} \in N(s^p) \quad (18)$$

onde τ_{ij} é a quantidade de feromônio associada ao caminho c_{ij} e $\eta(.)$ função associada à distância heurística entre os vértices ou as arestas do conjunto c_{ij} . Os valores α e β são parâmetros positivos que determinam a relação entre o feromônio e a distância heurística.

Evaporação de feromônio (): O objetivo dessa função é aumentar o feromônio associado a soluções boas ou promissoras (pertencentes ao conjunto s_{ch}) e diminuir o feromônio de soluções ruins. A atualização é feita de forma que o feromônio de todas as soluções seja diminuído, mas as soluções associadas ao conjunto s_{ch} são acrescidas de $\Delta\tau$ conforme a equação de evaporação de feromônio:

$$\tau_{ij} \begin{cases} (1-\rho) * \tau_{ij} + \rho * \Delta\tau & \text{se } \tau_{ij} \in s_{ch} \\ (1-\rho) * \tau_{ij} & \text{Caso contrário} \end{cases} \quad (19)$$

onde $\rho \in (0, 1]$ é a taxa de evaporação. A evaporação do feromônio é necessária para evitar a rápida convergência do algoritmo.

“Ações do demônio” (): em analogia com os chamados “Demônio de Maxwell” e “Demônio de Laplace”, em que um ser imaginário, onisciente, fosse capaz de tomar decisões baseados em seus conhecimentos, o algoritmo permite a execução de determinadas ações, denominadas pelos autores de “Ações do demônio. A função “ *Ações do demônio*” pode ser usada para implementar ações que não podem ser executadas por uma única formiga, como por exemplo, a

aplicação de busca local ou a decisão de ser útil ou não o depósito de feromônio adicional.

2.3.3.2 Etapas da programação do ACO

➤ Parâmetros de entrada

Os parâmetros de inicialização do programa:

- Modo de geração dos nós,
- Número de formigas, número de viagens,
- Quantidade inicial de feromônio,
- Quantidade de feromônio depositada durante a execução,
- Valorização da melhor solução e taxa de evaporação

Na convergência do algoritmo, o programa termina quando todas as formigas tiverem feito o número determinado de viagens do ninho até a comida. O valor da quantidade inicial de feromônio é usado na criação das arestas. Todas as arestas são criadas com valores iguais de feromônio de forma que na primeira iteração a probabilidade de que cada caminho seja escolhido leve em conta apenas o valor da função objetivo até aquele ponto. (Socha e Dorigo, 2008)

➤ Criação das formigas

Inicialmente o conjunto de formigas é criado com a quantidade de formigas definida como parâmetro de entrada. Cada formiga carrega consigo algumas informações como o caminho percorrido, os nós já visitados e os nós que poderão ser visitados.

➤ ***Criação dos nós, arestas e grafo***

Os nós são criados com algumas informações específicas para o tipo de problema.

Cada vez que um nó é sorteado para ser visitado, uma aresta ligando esse nó ao nó visitado anteriormente pela formiga é criado com uma quantidade inicial de feromônio. Caso a aresta já exista, a formiga apenas “deposita” mais feromônio nesse caminho. Por fim, o grafo é formado pelo conjunto de todos os nós criados na inicialização do programa e por todas as arestas criadas durante sua execução.

➤ ***Escolha do próximo nó***

A escolha do próximo nó é sempre feita por meio de sorteio. A probabilidade é calculada em função da quantidade de feromônio depositada pelas formigas e dos índices de desempenho de cada planejamento. Na primeira iteração todos os caminhos têm a mesma quantidade de feromônio, logo, apenas o valor da função objetivo é considerado. (Vieira e Minikovski, 2009)

➤ ***Atualização do feromônio***

A atualização do feromônio tem a finalidade de valorizar soluções boas e de fazer com que o algoritmo saia de ótimos locais. Cada vez que a formiga percorre um caminho, ela deposita feromônio e, como as melhores soluções têm mais chances de serem sorteadas, mais feromônio é acrescentado a esse caminho. Quando soluções melhores são encontradas, outras, piores, previamente encontradas, são pouco percorridas ou deixam de ser percorridas, e então seus feromônios evaporam de modo que a chance de tais caminhos serem sorteados diminui.

➤ ***Critério de parada***

O programa deve finalizar as buscas quando todas as formigas realizarem todas as viagens definidas nos parâmetros de entrada. A convergência não é utilizada como critério de parada. Todas as vezes que o programa converge, ou seja, todas as formigas encontraram a mesma solução, a quantidade de feromônio de todos os caminhos é igualada e assim o programa pode sair de soluções que são mínimos locais.

2.3.3.3 ACO em Funções Reais De Domínio Contínuo

Originalmente o ACO foi desenvolvido para resolver o Problema do Caixeiro Viajante e o algoritmo básico foi construído para este fim. Da forma como foi apresentado originalmente, o ACO se aplicava apenas a problemas que permitiam uma representação por meio de grafos, o que não é o caso de um problema de otimização de uma função real num domínio contínuo.

Para este tipo de problema foi desenvolvido um trabalho por Monmarché et. al (1999), onde se segue a estratégia de um tipo especial de formiga (*Pachycondyla apicalis*) na busca de alimento. O interesse sobre estas formigas para otimização se deve ao fato de que elas usam mecanismos simples bem determinados para capturarem sua comida. Este processo de procura realizado pelas formigas é feito tanto de um ponto de vista local quanto global.

➤ ***Modelo do Algoritmo ACO***

Na simulação do comportamento das formigas se considera uma população de n formigas f_1, f_2, \dots, f_n , localizadas num domínio de pesquisa contínuo R , e uma função F a ser maximizada. Cada ponto $s \in R$ é considerado como uma solução válida para o problema. Considere-se também os seguintes operadores:

O_{Aleat} = Gera pontos aleatórios em R uniformemente distribuídos

O_{Explo} = Gera pontos aleatórios em R numa vizinhança de um ponto s dado.

Para o segundo operador, considera-se que a vizinhança centrada em s seja uma bola fechada com raio r . Este raio estabelece a distância máxima de exploração em torno de s .

➤ **Exploração global no espaço de busca**

Sob um ponto de vista global a busca é feita da seguinte maneira: partindo de seu ninho, as formigas cobrem globalmente uma dada superfície dividindo-a em pequenas regiões de caça individuais. Com isso as formigas cobrem com um mosaico de pequenas regiões uma grande superfície ao redor de sua moradia. Periodicamente se observam trocas de local do ninho. Estas trocas podem ocorrer, por exemplo, por mal uso da atual moradia ou por escassez de alimento naquele local. A mudança do ninho é um processo complexo, que usa formigas especializadas, tanto na busca de um novo local como em mecanismos de recrutamento para fazer toda a colônia mudar para o novo ninho.

O procedimento de exploração consiste em estabelecer o local do ninho N em R e realizar explorações em torno de tal ninho. No início N é posto em R de forma randômica, por meio do operador O_{Aleat} . A partir daí, a cada M simulações de busca de cada uma das n formigas (avaliação de F em M vezes n pontos) o ninho é movido para o melhor ponto encontrado desde a última mudança.

➤ **Comportamento Local das formigas**

Localmente a estratégia para a procura de alimentos é a seguinte: Inicialmente uma formiga escolhe aleatoriamente uma região de procura em torno do ninho. Após obter um sucesso ela memoriza a região onde a comida foi capturada, a fim de retornar para esta mesma região. O retorno é feito com o auxílio de uma trilha que ela mesma produz. Esta trilha é formada por marcas deixadas no solo. Quando a comida é capturada, a próxima busca a ser realizada pela formiga inicia sempre na respectiva região de captura. Quando esta região

empobrece e a formiga demora para obter outra comida, ela tem tendência a explorar outras direções. Futuramente tais formigas podem voltar para uma região previamente explorada, o que realça sua habilidade em memorizar regiões. Sempre que uma formiga captura comida ela leva para o ninho, onde a mesma é depositada.

Inicialmente e a cada vez que o ninho for movido, cada formiga f_i deixa o ninho para criar R regiões de caça em sua memória, de acordo com uma distribuição uniforme, centradas em torno do ninho. Para criar estas regiões f_i utiliza O_{explo} para gerar os centros s_1, s_2, \dots, s_R das regiões, a uma distância máxima r_i do ninho N (Figura 2.4-a). Cada formiga f_i procura por uma comida em sua região de procura realizando a exploração de uma região selecionada (Figura 2.4-b).

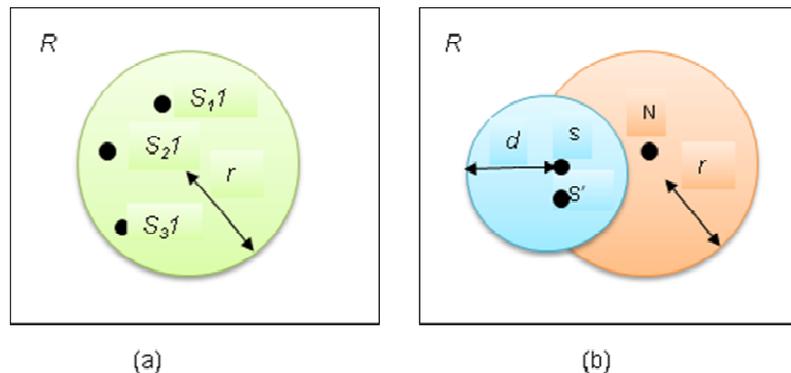


Figura 2.4. Colônia de formigas num domínio contínuo R
 (a) Centros de regiões de caça situados a uma distância máxima r do ninho N
 (b) Ponto de exploração s' situado a uma distância máxima d do centro s de sua região.
 Fonte. Monmarché *et al.* (1999).

No início, quando a região de interesse não é conhecida, f_i seleciona aleatoriamente uma das R regiões e vai para lá. Então f_i realiza uma busca local situada em um ponto s' , em torno de s , através do operador O_{explo} , com uma distância máxima d_i de s . Uma comida é obtida por f_i se o local de exploração s' conduzir a um valor melhor para F do que aquele obtido em s , isto é, se $F(s') > F(s)$ (algoritmo de maximização). Portanto, uma melhoria no valor de F significa a realização de uma captura. Além disso, cada vez que uma exploração local é bem sucedida f_i memoriza este sucesso e retorna precisamente a esta região na sua

próxima busca. Se a exploração local de uma região de caça não for bem sucedida, então, para a próxima exploração, f_i escolhe aleatoriamente uma região entre as R regiões de sua memória. Se uma região tiver sido explorada sucessivamente por mais de K_i vezes, sem a captura de nenhuma comida, então esta é esquecida definitivamente e, na próxima exploração, é substituída pela criação de uma nova região em torno do ninho.

Esta nova região é criada usando O_{explo} com o centro situado à mesma distância máxima do ninho já citada, r_i . K_i representa um parâmetro de persistência local. É o número máximo de vezes que a formiga f_i realiza busca seguidamente em uma mesma região sem obter sucesso.

Finalmente, em cada nova disposição do ninho as formigas perdem as trilhas que conduziam às suas regiões de caça. As regiões são, portanto, restabelecidas em suas memórias e, com isso, espera-se uma contribuição para evitar mínimos locais. A Figura 2.5. ilustra o comportamento de uma formiga genérica (Monmarché *et al.*,1999)

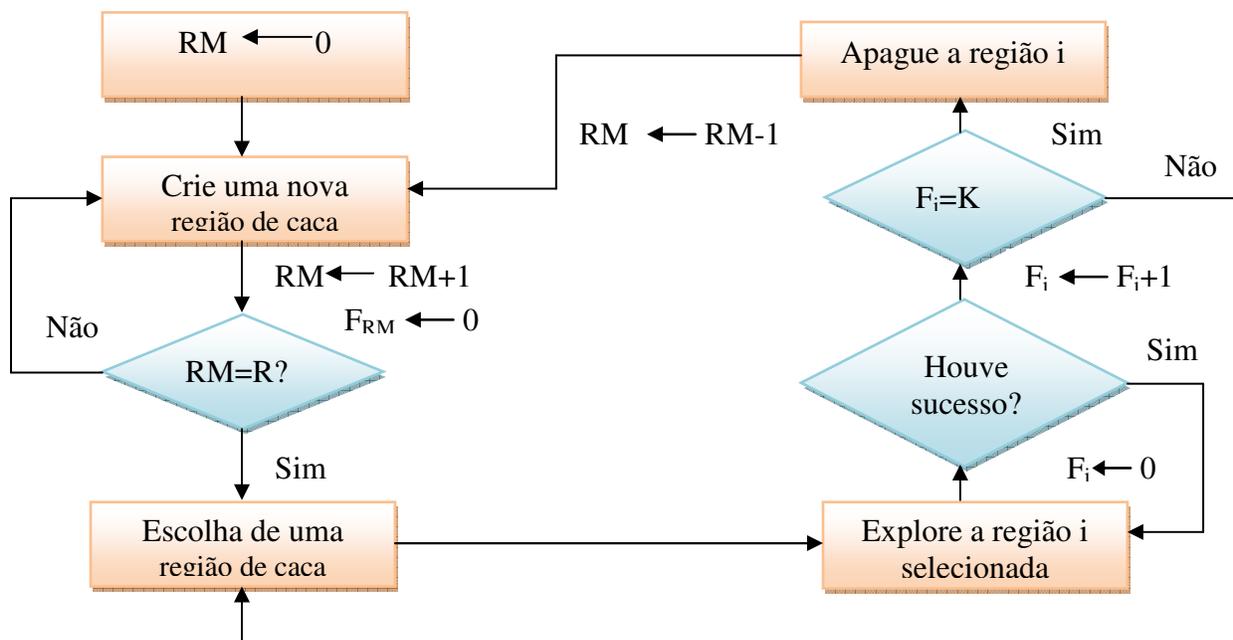


Figura 2.5. Esquema de exploração para uma formiga genérica
 RM = número de regiões memorizadas;
 F_i = número de fracassos observados na região i ;
 K = número máximo de fracassos admitidos para uma região;
 P = número de regiões que a formiga é capaz de memorizar
 Fonte. Vicente (2006).

2.3.3.4 Desenvolvimento e aplicações na literatura

A Otimização por Colônia de Formigas (ACO – Ant Colony Optimization) mimetiza o comportamento de colônias de formigas na vida real. Nesse algoritmo, as formigas são simuladas como os agentes e os caminhos por elas percorridos representam os conjuntos de soluções.

Formigas rapidamente determinam a menor rota entre a fonte de alimento e seu ninho. O processo acontece por uma busca inicialmente randômica das formigas por comida nas vizinhanças de seu ninho. Suas trilhas são marcadas por feromônios e estes servem de comunicação entre as diversas formigas individuais.

O ACO tem sido aplicado para resolver problemas de otimização de processos, como planejamento de fluxo, controle dinâmico de bio-reatores (Jayaraman *et al.*, 2001) e projeto de refinaria multi-objetivo (Summanwar *et al.*, 2002).

Shelokar *et al.* (2004) utilizaram ACO para três problemas de classificação de conjuntos de dados de processos: conjunto de detecção de falhas em modelo de reator químico, detecção de falha em um modelo de reator químico seguido de uma coluna de destilação e um problema de classificação de vinhos.

Zhang *et al.* (2005) mostraram a utilização de ACO em problemas de otimização dinâmica de processos químicos. Os resultados dos casos de estudo demonstraram a viabilidade e robustez do método, uma ferramenta confiável e útil quando não se tem informação de gradiente.

Shelokar *et al.* (2007) propuseram o algoritmo híbrido PSACO, que se utiliza do mecanismo simples de orientação por feromônio (próprio do ACO) para melhorar o desempenho do PSO na otimização de funções contínuas multimodais. Dessa forma, a implementação do algoritmo PSACO consiste de dois estágios. A proposta deste algoritmo se baseou em estudos que mostraram que (1) PSO descobre soluções de qualidade razoável bem mais rápido que outros algoritmos evolucionários, e que (2) se o enxame está em equilíbrio, o processo evolutivo

estagna. Então, nesse caso, o PSO não possui habilidade para melhorar a qualidade das soluções se o número de iterações é aumentado. Os resultados mostram que há um campo de pesquisa em hibridização de métodos de inteligência por enxames para solução de problemas de otimização contínuos difíceis.

Papadopoulos e Linke (2004) lidam com a síntese e projeto ótimo de processos de extração líquido-líquido em misturas quaternárias, tendo como principal objetivo o estudo comparativo de algoritmos de otimização estocásticos (a saber: SA, GA e ACO) em termos de velocidade e robustez. Os três algoritmos conseguiram lidar com o problema com sucesso em termos de qualidade da solução. ACO produziu resultados consistentes de qualidade equivalente aos do SA em menor tempo computacional, mesmo em problemas difíceis. Além do mais, o ACO não ficou aprisionado em cálculos dispendiosos de tempo, como resultado do critério de terminação estatístico. ACO é, segundo os autores, um algoritmo em que o caráter local domina a busca e se a busca global fosse melhor explorado, ele poderia ser mais eficiente.

Vicente (2006) estudou ACO em otimizações realizadas com algumas funções reais clássicas utilizadas para testes, o algoritmo mostrou um excelente desempenho, fornecendo sempre uma solução idêntica ou melhor do que a solução obtida por outros algoritmos similares.

Ferreira et al. (2008) estudam um procedimento de otimização baseado em Colônia de Formigas fazendo uso de mecanismos de adaptação, cooperação e paralelismo e visando à obtenção de um procedimento para resolução de problemas de otimização. Eles fazem uma modificação no Algoritmo de Otimização por Colônia de Formigas introduzindo o conceito de evolução.

Alonso et al. (2008) oferecem uma perspectiva geral da metaheurística de otimização baseada em Colônias de Formigas, descrevendo vários dos modelos algorítmicos existentes, e pondo uma especial ênfase no Sistema da Melhor-Pior Formiga e em algumas das novas tendências existentes no campo como, por exemplo, a Paralelização de Colônias de Formigas.

Vieira e Minikovski (2009) descreveram os resultados de um projeto que utiliza a metaheurística de colônia de formigas MPS-ACO na otimização de problemas de planejamento mestre de produção (MPS). Eles concluíram que em comparação com a programação matemática, o MPS-ACO híbrido proposto se mostrou eficiente, mas ainda há a necessidade de se fazer testes com cenários maiores, com outras taxas de evaporação e depósito de feromônio, e com uso de outras formas de criação dos nós do grafo ACO.

Jun Zhang et al (2009) estudaram otimização de funções contínuas usando colônia de formigas híbridas com um *design* de esquema ortogonal (OSACO). O algoritmo proposto foi aplicado com sucesso para 10 funções de teste.

2.3.3.5 Tratamento das Restrições

A maior parte dos problemas de otimização envolve algum tipo de restrição que deve ser satisfeita pela solução ótima. Na literatura podem ser encontrados alguns métodos para o tratamento das restrições nos problemas de otimização.

Na maior parte das aplicações de problemas de otimização com restrição, o método da função penalidade é utilizado. Este método é usado para manipulação de restrições, onde a função de ajuste $F(x)$ é definida como a soma da função objetivo e um termo de penalidade, o qual depende da violação da restrição $g(x)$, como descrito abaixo (Deb, 2000):

$$F(x_i) = f(x) + \sum_{j=1}^J R_j \langle g(x) \rangle^2 \quad (20)$$

Este método envolve parâmetros de penalidade R_j usados para prejudicar as soluções inviáveis. Uma forma de determinar os parâmetros de penalidade que direcionem a busca para uma região viável é através do método da tentativa e erro.

A determinação da solução ótima de $F(x)$ depende dos valores dos parâmetros de penalidade R_j . A inserção destes parâmetros pode “distorcer” a função objetivo: valores altos desses parâmetros conduzem o ótimo de $F(x)$ a um valor próximo do ótimo restrito verdadeiro, mas a distorção da função objetivo pode ser tão grande que $F(x)$ tenha soluções ótimas locais; para valores baixos dos parâmetros de penalidade, a distorção da função objetivo é pequena, mas o ótimo de $F(x)$ pode estar distante do ótimo restrito verdadeiro.

A necessidade de um parâmetro de penalidade é fazer a violação da restrição da mesma ordem de magnitude do valor da função objetivo. No método proposto por Deb (2000), parâmetros de penalidade não são necessários, pois as soluções nunca são comparadas em termos de ambos, valores da função objetivo e informação de violação de restrição. Este método é baseado na habilidade dos GA de comparação de soluções aos pares usando o operador de seleção por torneio, durante o qual os seguintes critérios são sempre obedecidos:

- (i) Quando duas soluções viáveis são comparadas, aquela com melhor valor da função objetivo é escolhida,
- (ii) Quando uma solução viável e uma inviável são comparadas, a solução viável é escolhida,
- (iii) Quando duas soluções inviáveis são comparadas, aquela com menor violação da restrição é escolhida.

A função de avaliação proposta por Deb(2000) para tratamento de restrições, para um problema de minimização, está descrita a seguir:

$$F(x_i) = \begin{cases} f(x) & \text{se } g(x) \geq 0 \quad j=1,2,3,\dots,nc \\ f_{\max} + \sum_{j=1}^{nc} \langle g(x) \rangle, & \text{Caso contrário} \end{cases} \quad (21)$$

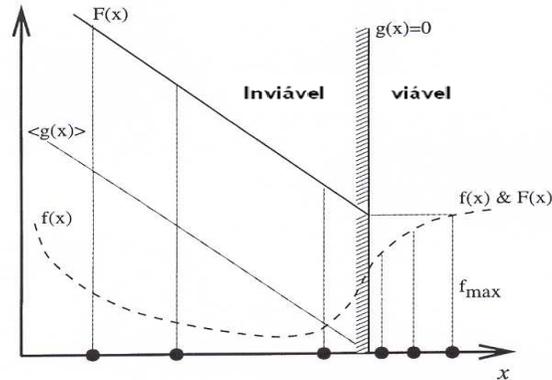


Figura 2.6. Método de tratamento de restrições (Deb, 2000)

A Figura 2.6 ilustra graficamente o método de tratamento das restrições para um problema de minimização. Na região viável, ($g(x) \geq 0$), o *fitness* $F(X)$ do indivíduo é o próprio valor da função objetivo ($F(x) = f(x)$). Na região inviável, ($g(x) < 0$), como o indivíduo viola a restrição, o *fitness* $F(x)$ é igual ao valor da pior solução viável (f_{max}) (dado pelo prolongamento da reta horizontal da região viável, para a inviável) somado à magnitude da violação da restrição.

O método de manipulação das restrições sem o uso de parâmetros de penalidade sugerido por Deb (2000) para GA foi utilizado para tratar a restrição do problema de otimização apresentado neste trabalho, não apenas no GA, estendeu-se o método proposto para aplicá-lo ao PSO (Mariano et al., 2010).

2.4 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método de análise do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que apresentam influências significativas na resposta são determinadas e avaliadas ao mesmo tempo (Barros et al., 2007).

De um modo geral, nas metodologias do planejamento fatorial, o número de experimentos são determinados por:

$$b^{\alpha - \beta} = x$$

Onde “ α ” é o número de fatores, “ b ” o número de níveis escolhidos, “ x ” é o número de experimentos a serem realizados, “ β ” é o número de reduções no número de experimentos

Se $\beta = 0$, tem-se um planejamento fatorial completo, envolvendo um número máximo de experimentos. Se $\beta \neq 0$, o planejamento fatorial é fracionário, e pode-se reduzir o número de experimentos pela metade se $\beta = 1$, e assim por diante, até atingir o limite entre o planejamento fatorial fracionário e o saturado. Em um planejamento fatorial saturado, o número de experimentos é igual ao número de variáveis analisadas + 1.

Nos planejamentos fatoriais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

Os efeitos são definidos como “a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)” e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

Como resultados de avaliação do planejamento fatorial feito pelo Statistica tem-se a tabela de efeitos e interações, a tabela de Anova, correlação dos efeitos matriz de correlação entre fatores e variáveis e uma variedade de gráficos estatísticos em duas dimensões.

No software Statistica, os resultados são obtidos pela estatística básica aliadas às técnicas de cálculo como o método dos mínimos quadrados. É utilizada a técnica de teste de hipóteses para definir a confiabilidade estatística nos efeitos

A tabela de efeitos gerada pelo software apresenta os valores dos limites de confiança para cada variável manipulada, o valor de probabilidade de significância (p), o valor do coeficiente de regressão pelo erro (t) que mede o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão ou resíduo, o erro padrão e o efeito relativo de cada variável na resposta. Um outro parâmetro a ser observado é o coeficiente de determinação do modelo R^2 . Quanto mais próximo de 1 estiver o

valor de R^2 melhor terá sido o ajuste do modelo para as respostas observadas (Barros et.al.,2007).

Os efeitos das variáveis é um parâmetro interessante para analisar o comportamento das variáveis manipuladas na variável de resposta. O valor apresentado pela tabela significa o efeito causado na variável de resposta quando as variáveis manipuladas sofrem a mudança do nível inferior para o superior. Tal efeito pode ser negativo ou positivo.

A tabela de Anova é útil para verificar se os resultados obtidos pelo tratamento estatístico são úteis para a obtenção de modelos matemáticos. A tabela de Anova fornecida pelo Software Statistica apresenta como resultados a soma quadrática (SS ou SQ), os graus de liberdade (df), a média quadrática (MS ou MQ), a distribuição F e a probabilidade de significância (p). Em um modelo bem ajustado, a soma quadrática residual deve ser pequena, de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r$$

É desejável que SQ_T seja aproximadamente igual a SQ_R . Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que pode ser quantificado pelo valor do coeficiente de determinação do modelo:

$$R^2 = SQ_R/SQ_T$$

A soma quadrática residual pode ser dividida em duas parcelas:

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Ou seja, a soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) fornece uma medida do erro aleatório, ou seja, o erro inerente aos experimentos, o que não é relacionado com o modelo ajustado.

A soma quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{faj}), fornece uma medida da falta de ajuste do modelo. Mas, para dados oriundos de simulação, a SQ_{faj} não é calculada. Quando se divide as somas quadráticas apresentadas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, obtém-se as médias quadráticas (MQ). A razão entre a média quadrática de regressão e média quadrática dos resíduos pode ser usada para avaliar se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F.

$$F_{\text{calculada}} = MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduo}}$$

Assim, compara-se o valor de $F_{\text{calculada}}$ e do obtido por meio dos graus de liberdade da regressão e resíduo, F_{tabelada} . Para que o modelo seja considerado significativo, $F_{\text{calculada}}$ deve ser maior do que F_{tabelada} . Quanto maior esse valor, mais evidências tem-se de que se pode considerar o modelo de regressão como útil para fins de predição dentro da faixa avaliada (Barros et.al.,2007).

O planejamento fatorial utilizado neste trabalho teve como objetivo identificar as variáveis de entrada do reator que possuem maior influência para as variáveis de saída. Um segundo objetivo desta avaliação é a formulação de modelos aproximados que representam o comportamento dos custos energéticos em função de variáveis operacionais. Tais modelos podem ser muito úteis em um ambiente industrial, pois são equações algébricas simples e deste modo, possibilitam a obtenção de respostas rápidas para a resolução de problemas do processo.

O software STATISTICA 7.0, tem se mostrado uma ferramenta útil e prática, oferecendo uma excelente interface gráfica e versatilidade para a avaliação estatística dos problemas científicos e industriais. Neste trabalho o STATISTICA 7.0 foi utilizado com a técnica de planejamento fatorial completo com pontos axiais ou planejamento estrela.

2.4.1 Planejamento fatorial completo com pontos axiais

Este tipo de planejamento é utilizado para melhorar o cálculo dos efeitos e interações no planejamento fatorial completo, quando as variáveis analisadas interagem entre si e as variáveis dependentes são não lineares. O planejamento fatorial completo com pontos axiais também é indicado quando todos os fatores são quantitativos e é desejável avaliar a curvatura do sistema; assim valores independentes dos termos quadráticos do modelo são determinados.

Assim, adiciona-se ao planejamento fatorial completo um ponto abaixo do nível inferior e um ponto acima do nível superior. Este ponto é chamado de axial, sendo determinado da forma:

$$\text{Ponto axial} = (2^n)^{1/4}$$

onde: n é o número de variáveis analisadas. A Figura 2.7 apresenta os pontos do planejamento composto central para o caso de 2 fatores.

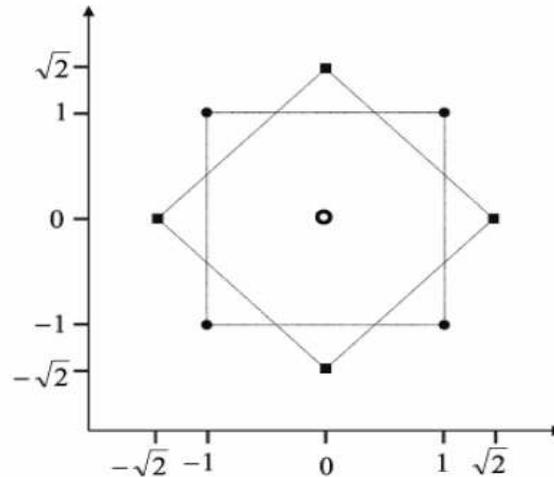


Figura 2.7 Planejamento estrela para 2 fatores.

Nota-se que para fazer um planejamento estrela, basta acrescentarmos ao planejamento inicial um planejamento idêntico, porém girado de 45 graus em relação à orientação de partida. Onde todos os pontos estão sobre uma circunferência de raio $\sqrt{2}$ (em unidades codificadas) com o centro no ponto central (Barros et.al.,2007).

2.5 Conclusões

Tendo apresentados os principais desenvolvimentos da literatura no que se refere a processos de produção de acetaldeído por rotas verdes e suas modelagens, bem como os métodos estocásticos de otimização que vêm sendo muito usados em praticamente todas as áreas do conhecimento e a quantidade de ferramentas disponíveis para auxiliar esta tarefa que é quase tão grande como o número de aplicações, o próximo capítulo apresentará a simulação do reator de oxidação, assim como duas configurações da planta de separação do acetaldeído no simulador comercial Aspen Plus®.

Capítulo 3. Simulação do Reator e do Processo de Separação

Neste capítulo são discutidos os aspectos mais importantes do programa da modelagem do reator, para simular a reação de oxidação de etanol a acetaldeído. Também são apresentadas duas configurações da planta do processo de separação dos produtos e reagentes não convertidos de maneira a obter aquela que gere menores custos energéticos.

3.1 Simulação do Reator Tubular de Leito Fixo.

Atualmente são de grande interesse os trabalhos envolvendo a simulação do comportamento dos reatores em condições industriais de operação. É possível, desta forma, estimar as condições onde a sensibilidade paramétrica ocorre, além de selecionar as variáveis operacionais que são mais adequadas para controle e otimização do reator. Muitos pesquisadores sugeriram critérios para prover os limites de operação. No entanto, para reações complexas e altamente exotérmicas, apenas a simulação permite prever os limites de sensibilidade.

Este tipo de tratamento é importante no projeto de reatores industriais, pois permite simplificar o “scale up” a partir de reatores de laboratório. A simulação é feita através de equações matemáticas que representam os balanços de massa, energia e quantidade de movimento no reator.

3.1.1 Extensão do Reator Monotubular ao Multitubular

A modelagem do reator foi feita em trabalhos anteriores da literatura (Maciel Filho, 1989, Domingues, 1992, Vasco de Toledo, 1999 e Morais, 2007) para regime estacionário, resfriado em co-corrente por um fluxo paralelo puro de fluido refrigerante, usando um modelo pseudo-homogêneo bidimensional e monotubular.

Seguindo os trabalhos anteriores, a maneira de dimensionar reatores multitubulares é explicitado por Trambouze (1979), o qual descreve em poucas palavras a maneira de dimensionar reatores multitubulares de leito fixo: "Este tipo de reator é concebido a partir de resultados experimentais obtidos em piloto por um único tubo. A extrapolação é então conduzida multiplicando simplesmente os tubos dispostos em paralelo".

Portanto, foi simulado um único tubo e os dados obtidos para ele foram extrapolados para 100.000 tubos, emulando um reator multitubular tipo industrial.

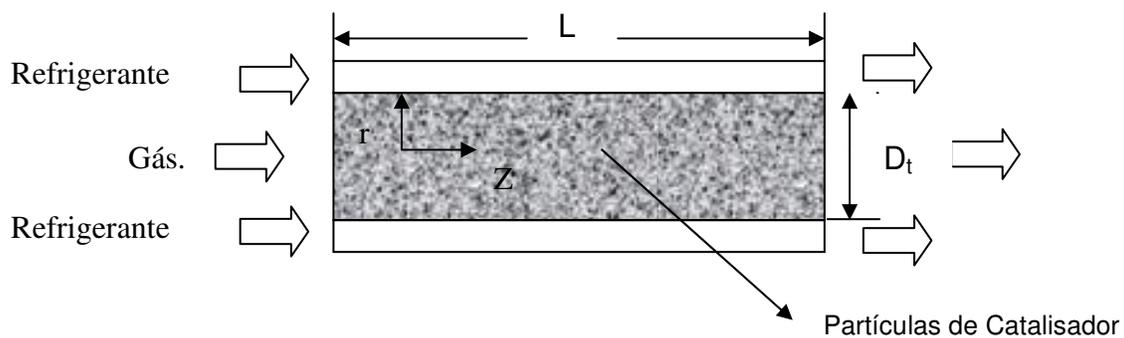


Figura 3.1. Desenho esquemático do reator monotubular paralelo (Domingues, 1992)

Um único tubo pode representar todo o feixe tubular se desprezamos os efeitos de entrada do fluido refrigerante no casco, o que é possível.

Então, neste caso particular, estudou-se (por simulação) um único tubo para se poder prever precisamente o comportamento de todo o feixe. A única correlação a ser feita na extrapolação de um para vários tubos se refere à correlação para o cálculo do coeficiente de convecção externo.

Foi simulado um reator monotubular do tipo *lie-big* ou "duplo-envelope", no qual o refrigerante escoar em co-corrente pelo tubo coaxial externo. O leito catalítico se encontra no interior do tubo interno (Domingues, 1992).

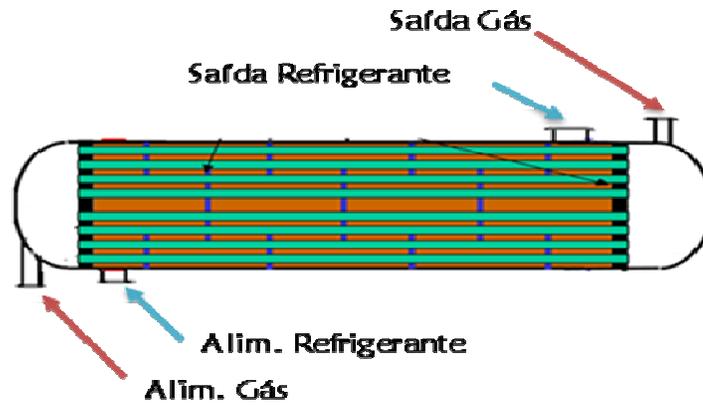


Figura 3.2. Desenho esquemático do reator multitubular paralelo

Na Figura 3.2 é apresentado o desenho esquemático do reator multitubular no qual é feita a reação. Este reator é simulado extrapolando o monotubular apresentado na Figura 3.1. A Tabela 3.1 apresenta os dados de entrada para o reator.

Tabela 3.1. Programa Pseudo.for - Domingues, 1992

Número pontos int. coloca;		calculo da perda carga?	
NT		DPDZ (sim=1 não=0)	
3		1	
Condições de entrada dos fluidos		Pressão entrada do gás	
T(°C)	Tr0(C)	P0(atm)	
170.5	170.5	1.	
Velocidade mássica.	Relação molar ar/etoh	fração molar H₂O	Alimentação
G(kg/m ² h)	R	Y30	
4500	28.85	0.0	
Dados geométricos		vazão de refrigerante	
XL(m)	Dt(m)	Dc(m)	e(m)
1.	0.017272	0.0198628	0.000889
			Wmr(kg/h)
			4.9
Porosidade,	dens.bulk leito,	diâmetro. part,	cond. partícula
EPSI	Rolc(kg/m ³)	Dp (m)	Xlap (kcal/hmk)
0.4	2314	0.0020	7
Incremento, N.linhas	impressão,	N.total eqdifs,	N.eqdifs ordin
DZ(m)	NUMLIN	NED	NEDT
0.001	250	4	2

3.1.2 Condições operacionais no Reator

Algumas execuções do programa permitiram analisar as condições operacionais que têm efeito significativo sobre o comportamento estacionário do reator

➤ *Temperatura de Alimentação.*

Como ilustra a Figura 3.3 o aumento na temperatura de alimentação dos reagentes (T) ocasionou um aumento na temperatura do ponto quente além do seu deslocamento para a entrada do reator; esse aumento de temperatura tende a acelerar a reação e conseqüentemente aumentar a conversão de etanol logo no início do reator.

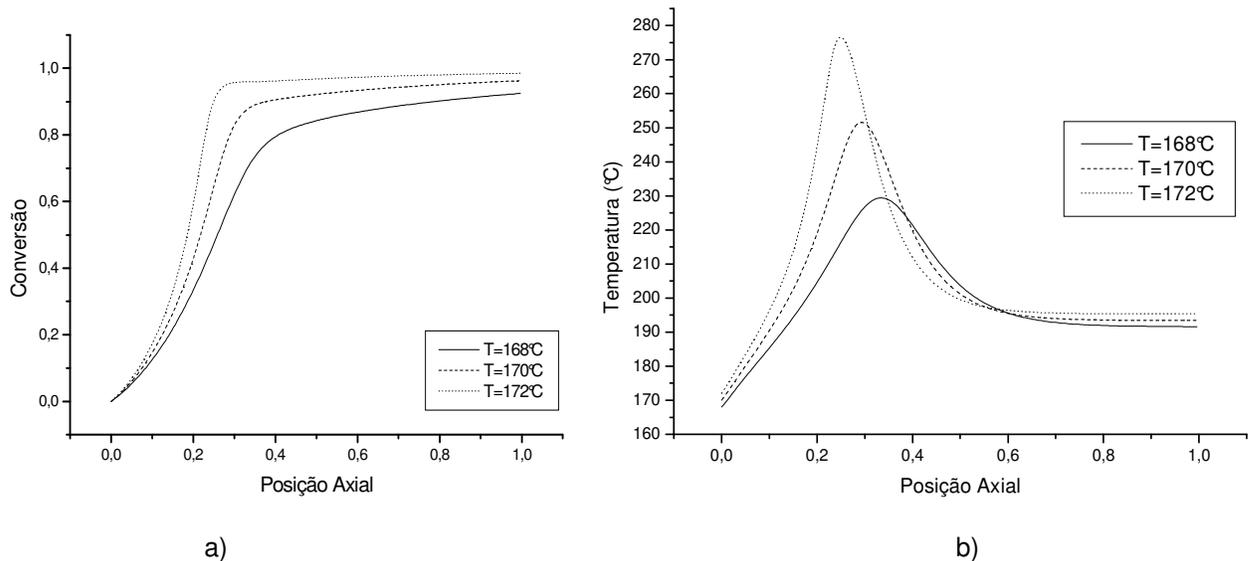


Figura 3.3 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a temperatura de alimentação ($R=28$; $G=4500\text{kg/m}^2\text{h}$). a) conversão. b) Temperatura

➤ *Relação Ar/Etanol*

As simulações indicam que quando a relação molar Ar/Etanol (R) tem valores mais baixos (aumento da quantidade de etanol), ocorre uma elevação na temperatura do ponto quente e da conversão. Isso ocorre porque o etanol é o agente limitante da reação e quando se aumenta o teor de etanol maior produção haverá, logo mais calor será liberado, provocando, assim, uma aceleração da reação e conseqüentemente um aumento na conversão do etanol, além da elevação da temperatura do ponto quente. Os resultados das simulações que mostram a sensibilidade do processo em relação a R são apresentados na Figura 3.4

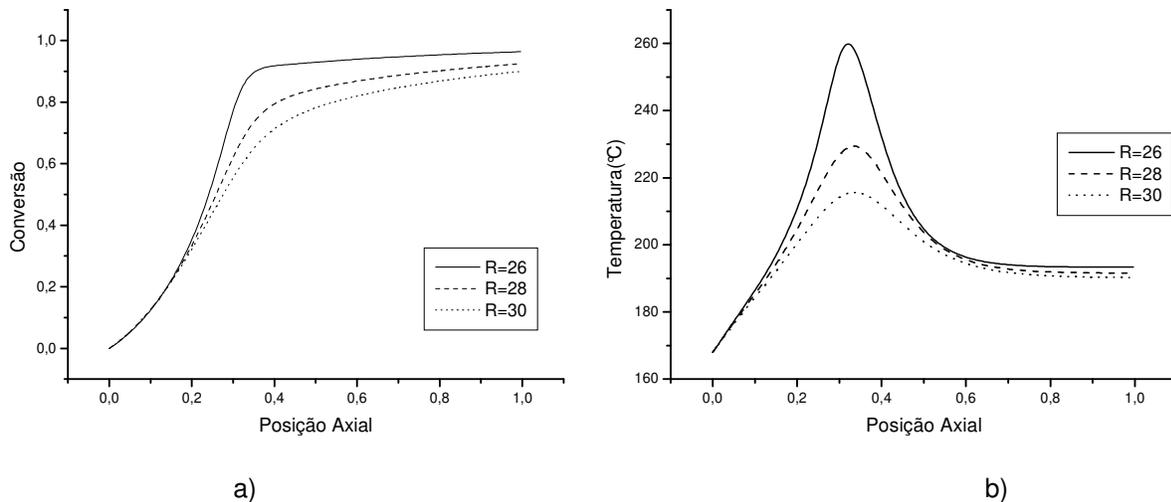


Figura 3.4 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a relação molar Ar/Etanol ($T=168\text{ }^{\circ}\text{C}$; $G=4500\text{ kg/m}^2\text{h}$) a) conversão. b) Temperatura

➤ *Vazão de Gás na Alimentação*

O aumento da vazão mássica dos reagentes (G) faz com que a temperatura do ponto quente diminua, e este acabe sendo deslocado para o centro do reator, havendo assim uma queda na conversão de etanol. A razão para isto se deve ao fato de que, quando se aumenta a velocidade mássica dos

reagentes, uma quantidade maior de reagentes é introduzida no reator. Como houve o aumento da velocidade, esses reagentes passam mais rapidamente pelo catalisador havendo assim um menor contato entre os mesmos, e conseqüentemente a extensão da reação é menor. Além disso, a maior taxa de reação é deslocada para o centro do reator como é ilustrado na Figura 3.5.

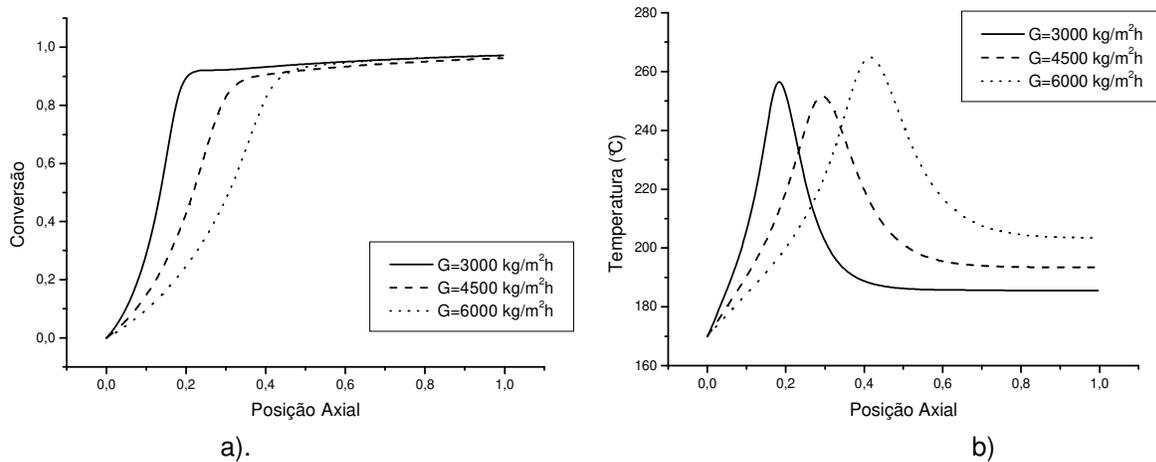


Figura 3.5 Perfis de conversão e temperatura média radial quando se altera a vazão de gás na alimentação (T=170°C ; R=28). a) conversão. b) Temperatura

3.2 Processo Proposto para Separação dos Produtos

Nesta seção são propostas as condições das correntes e das unidades modulares para a planta de separação do acetaldeído. A utilização de simuladores de processo permite que sejam efetuados cálculos das condições de correntes e dos parâmetros das operações unitárias, através dos balanços de massa, calor e quantidade de movimento, bem como de predição de propriedades, mediante banco de dados e módulos de predição.

A elaboração da simulação da planta de separação foi feita seguindo a seguinte seqüência:

- Escolha do método de predição das propriedades termodinâmicas, físicas e químicas, foi usada a combinação UNIQUAC-RK por ser esta a mais adequada e a que melhor correlacionou os dados experimentais estudados por Faúndez e Valderrama (2009). No estudo feito para três modelos (Wilson, NRTL e UNIQUAC), os autores concluíram que o modelo UNIQUAC foi o que apresentou melhores resultados no sistema estudado. Os coeficientes de atividade da fase líquida foram calculados através da equação UNIQUAC, e no cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor foi usando Redlich-Kwong.

- Seleção dos compostos químicos
 - Oxigênio
 - Nitrogênio
 - Água
 - Etanol
 - Acetaldeído

- Definição das correntes do processo, tomando os dados de saída do reator fornecidos pelo programa da modelagem do reator feito em FORTRAN.

- Construção do fluxograma do processo de separação, através da seleção das operações unitárias envolvidas, atribuindo a elas as condições operacionais (tais como temperatura, pressão, vazão mássica), unindo com correntes de processo, de forma que fossem feitos os cálculos das entradas (e/ou saídas), conforme grau de liberdade estabelecido pelo simulador de processo.

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

As unidades que compõem o processo são:

1. Colunas de Destilação
2. Coluna de Absorção
3. Trocadores de Calor
4. Compressor
5. Misturadores de correntes
6. Divisores de correntes
7. Separadores “flash”

Neste trabalho duas configurações para a planta de separação foram propostas como serão apresentadas a seguir.

3.2.1 Primeira configuração

O primeiro fluxograma proposto neste trabalho para o processo de separação do acetaldeído foi desenvolvido mediante a utilização do simulador comercial ASPEN PLUS[®]. A Figura 3.6 mostra o projeto conceitual da planta de separação de acetaldeído, seguindo a primeira configuração.

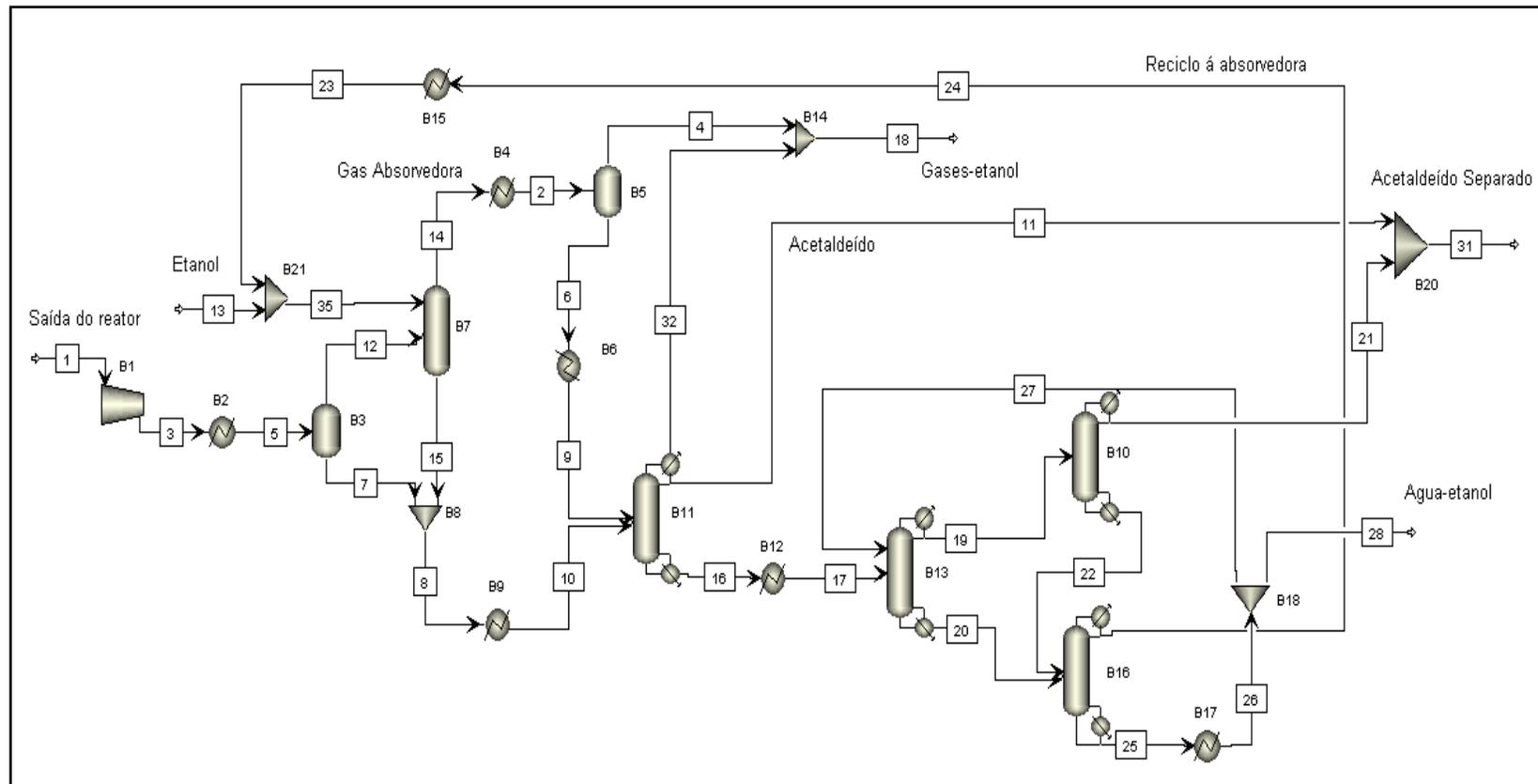


Figura 3.6 Fluxograma do processo de separação do acetaldeído gerado em Aspen Plus.® Primeira configuração.

A representação do processo de separação é caracterizada da seguinte forma. A corrente de alimentação “1” proveniente do reator é levada para um compressor, o qual vai aumentar a pressão de 0,55 até 2,03 atmosferas. A seguir a corrente “3”, que tem uma temperatura alta por causa da compressão, tem sua temperatura reduzida utilizando um trocador de calor. A corrente “5” é levada para um separador “flash”, no qual a pressão é reduzida para 1 atmosfera para extrair os gases do processo, mas os gases carregam consigo a maior parte do acetaldeído, que é o produto de interesse.

A corrente “12”, que contém os gases indesejáveis com acetaldeído é levada para uma coluna absorvedora junto com a corrente “35” constituída por água, etanol e acetaldeído, que vem do reciclo. Esta é uma das unidades mais importantes do processo porque aqui é separada a maior parte dos gases (N_2 e O_2) do produto principal. Esta coluna é constituída por 40 estágios, e trabalha a pressão atmosférica. Assim, os gases saem pelo topo (corrente “14”) e a fase líquida que sai pela base (corrente “15”) contém muito do acetaldeído carregado pelos gases na operação flash (B3).

A corrente “14”, que contém os gases e pequenas quantidades de acetaldeído, água e etanol, é levada para um separador de fases (B5), com o objetivo de recuperar o acetaldeído que ainda está presente. Para isto é preciso abaixar a temperatura a $5^\circ C$ usando um trocador de calor a uma pressão de 1 atmosfera.

Do topo do separador B5 sai a corrente “4”, que contém os gases e quantidades insignificantes de acetaldeído, água e etanol. A corrente “4” se une a corrente “32”, compondo a corrente “18”, que é descartada do processo.

A corrente “6”, que contém em maior parte etanol, água e acetaldeído continua no processo passando por um trocador de calor que eleva a temperatura a $30^\circ C$ na corrente “9”.

As correntes “7”, proveniente do separador flash (B3), e “15”, da base da coluna absorvedora, são misturadas e continuam no processo como corrente “8”. Esta é levada para um trocador de calor, que eleva a temperatura da corrente para

30 °C, compondo a corrente “10”, que, junto com a corrente “9”, vai ser destilada na unidade seguinte.

As correntes “9” e “10”, que estão à mesma temperatura e contêm etanol, água, acetaldeído e pequenas quantidades de gases (nitrogênio e oxigênio), são levadas para uma coluna de destilação na qual se separará a maior parte do acetaldeído do processo.

Esta coluna de destilação é constituída de 30 estágios teóricos. A alimentação entra no estágio 15, opera a pressão atmosférica e contém um condensador parcial. O objetivo deste condensador é tirar os gases que ainda estão presentes em pequenas quantidades e dificultam a separação. Estes gases saem da coluna pela corrente “32”.

A corrente “11” que sai pelo topo desta unidade de operação se mistura com a “21” e vai sair do processo pela corrente “31”.

A linha “16”, que sai da base da coluna, contém álcool, água e acetaldeído a uma temperatura de 78,2°C, e é levada para uma segunda coluna (coluna B13) onde se vai separar o acetaldeído que ainda está presente. Utiliza-se um trocador de calor para baixar a temperatura a 25 °C.

A corrente “17” junto com a “27,” que é constituída por água e uma pequena quantidade de etanol que vem do reciclo, entram a 25 °C no estágio 11 e servirão como solvente para extrair o etanol que ainda está misturado com acetaldeído. Esta segunda coluna (coluna B13) opera a 1 atmosfera de pressão com 20 estágios teóricos. Deste equipamento sai a linha “19” pelo topo, tendo acetaldeído em maior proporção, juntamente com etanol e água.

Para separar por completo todo o acetaldeído, se usa mais uma coluna de cinco estágios (coluna B10), entrando a alimentação pelo terceiro estágio e operando a pressão atmosférica. Desta coluna sai pelo topo o acetaldeído, que é o composto mais volátil, na corrente “21”.

A corrente de base “22” vai com a “20” para uma quarta coluna de destilação (coluna B16) que tem 20 estágios teóricos e opera a uma atmosfera. O

objetivo é separar a água dos outros compostos. As linhas de alimentação entram no estágio 10, e as correntes de saída são recicladas ao processo.

A linha “25” de saída da base da coluna é reciclada para a segunda coluna de destilação (coluna B13), e a linha de topo “24” contém acetaldeído, água e uma alta quantidade de álcool, sendo reciclada ao topo da coluna absorvedora (B7).

Na Figura 3.7 é destacada a coluna 1 de destilação com condensador parcial extraída do simulador comercial ASPEN PLUS®, onde se pode observar cada uma das correntes de entrada e saída da coluna.

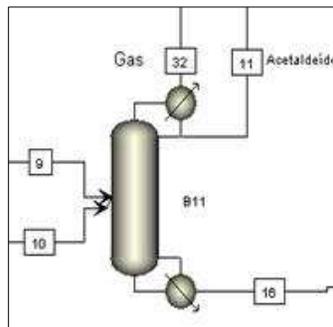


Figura 3.7. Fluxograma da coluna de destilação 1

Esta primeira coluna visa fundamentalmente separar o acetaldeído dos demais componentes provenientes das correntes “9” e “10”. Na base tem-se uma corrente rica em água e etanol, enquanto o acetaldeído, o produto desejado, é recuperado no topo da coluna, na corrente “11”, e os gases indesejáveis (N_2 e O_2) na corrente “32”, conforme o ilustrado no perfil de composição na Figura 3.8. A eficiência de separação é garantida em acetaldeído com aproximadamente 99% de pureza.

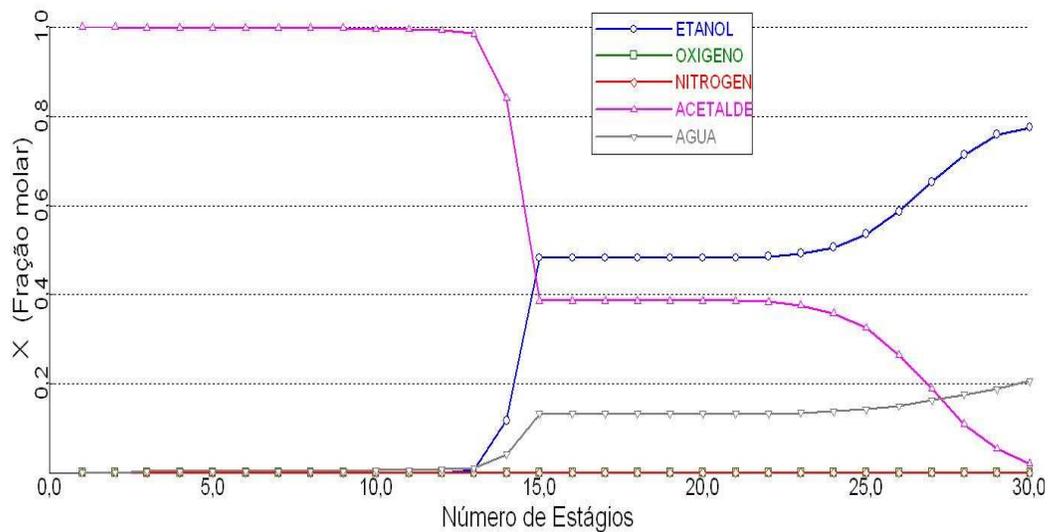


Figura 3.8. Perfil de composição da coluna de destilação 1

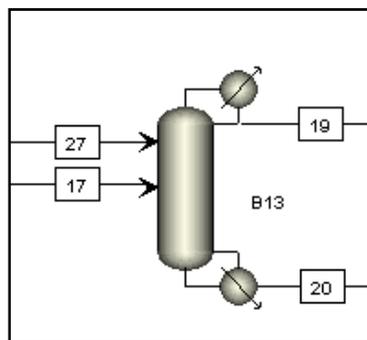


Figura 3.9. Fluxograma da coluna de destilação 2

A Figura 3.9 apresenta o fluxograma da coluna de destilação 2, na qual são alimentadas as correntes “17” e “27”, e saem no topo e na base as correntes “19” e “20” respectivamente. Esta coluna é a responsável pela separação da pequena quantidade de acetaldeído que ainda fica no processo dos compostos água-etanol.

A Figura 3.10 mostra o perfil de composição, onde se pode observar que o acetaldeído é separado e sai pelo topo da coluna, pela corrente “19”, ficando a mistura etanol-água no fundo com composições de 0,45 de etanol e 0,55 de água

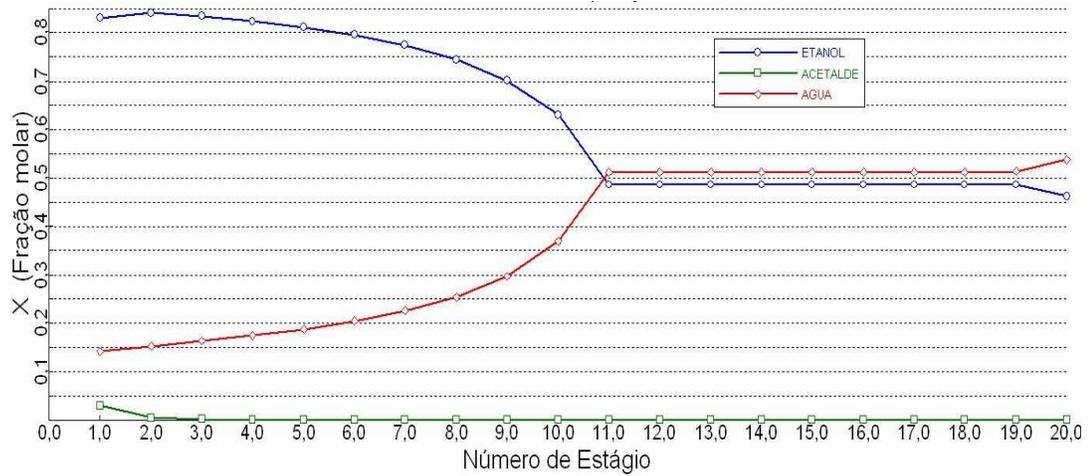


Figura 3.10 Perfil de composição da coluna de destilação 2

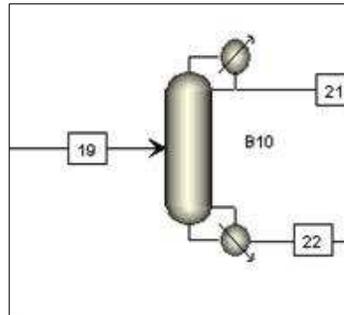


Figura 3.11. Fluxograma da coluna de destilação 3

Na coluna de destilação da Figura 3.11 é separada a última quantidade de acetaldeído do processo da mistura etanol-água, como é mostrado na Figura 3.12. Os perfis mostram que o acetaldeído é separado a longo da coluna e sai pelo topo, na corrente “21”. O etanol sai pelo fundo da coluna, no estágio 5, através da corrente “22”, sendo alimentado à coluna 4.

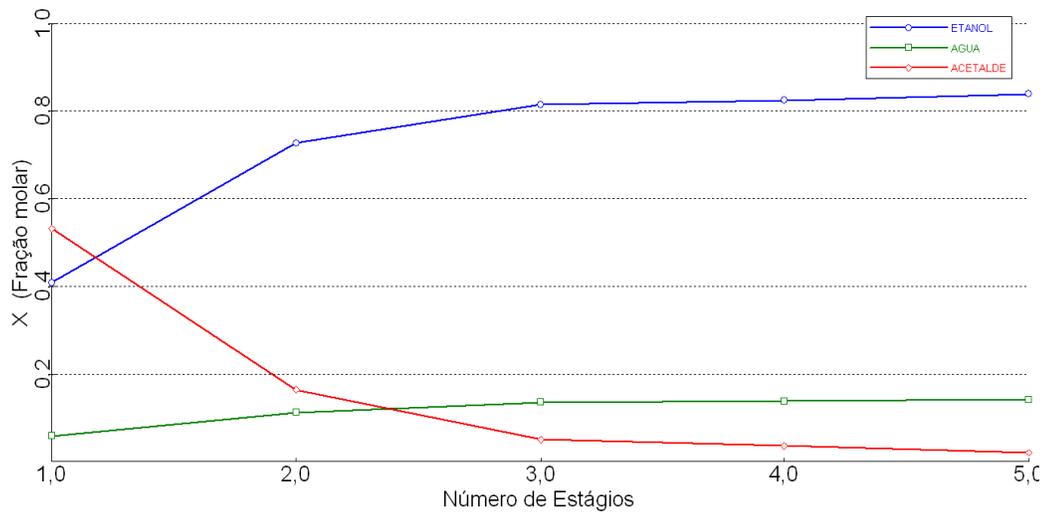


Figura 3.12. Perfil de composição da coluna de destilação 3

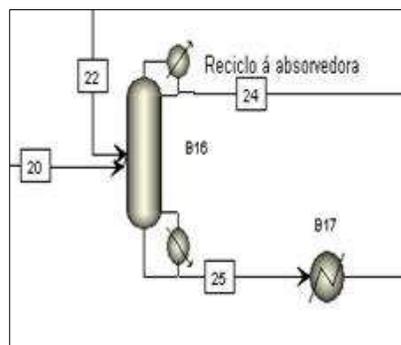


Figura 3.13. Fluxograma da coluna de destilação 4

A coluna 4 é a que separa a mistura etanol/água, mas não é possível fazer a separação por completo por causa da azeotropia. A corrente rica em etanol é coletado no topo da coluna e a água com uma pequena quantidade de etanol sai pela base, de acordo como a Figura 3.13. Esta corrente “25” alimenta a segunda coluna de destilação no estágio 1 e tem por objetivo recuperar o etanol na coluna. Os perfis de composição ilustram a separação, conforme é mostrado na Figura 3.14.

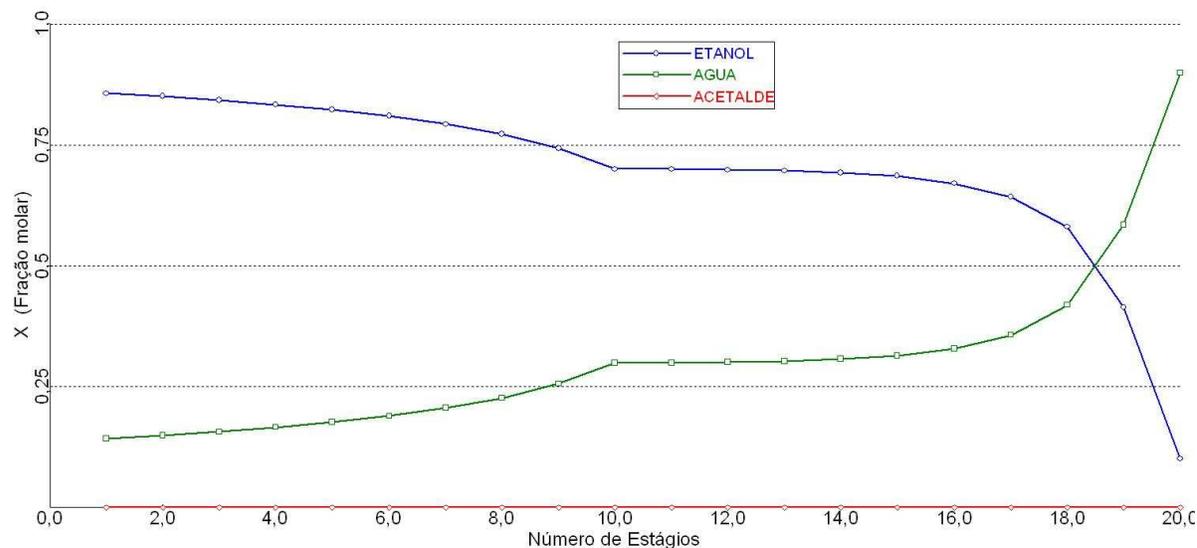


Figura 3.14 Perfil de composição da coluna de destilação 4

3.2.2 Segunda configuração

O fluxograma da Figura 3.15 apresenta uma nova configuração da planta de separação do acetaldeído onde é incluída uma coluna de destilação extrativa para garantir uma separação da mistura água–etanol com pureza de 99,5% usando glicerol como solvente.

A linha “24”, que sai da base da coluna B11 e que contém álcool e água é levada para uma coluna de destilação extrativa, operação utilizada para separar misturas binárias azeotrópicas, na qual se adiciona um agente de separação ou solvente cuja característica principal é que não tem a formação de azeótropos com os componentes da mistura a separar. O solvente altera de maneira conveniente as volatilidades relativas dos componentes da mistura, por isso deve ter baixa volatilidade. Para ter certeza de que permanecerá na fase líquida e para garantir o contato ao longo da coluna toda, deve ter um ponto de ebulição superior ao dos outros componentes que vão ser separados e deve ser alimentado em um estágio perto do condensador, acima da alimentação da mistura azeotrópica.

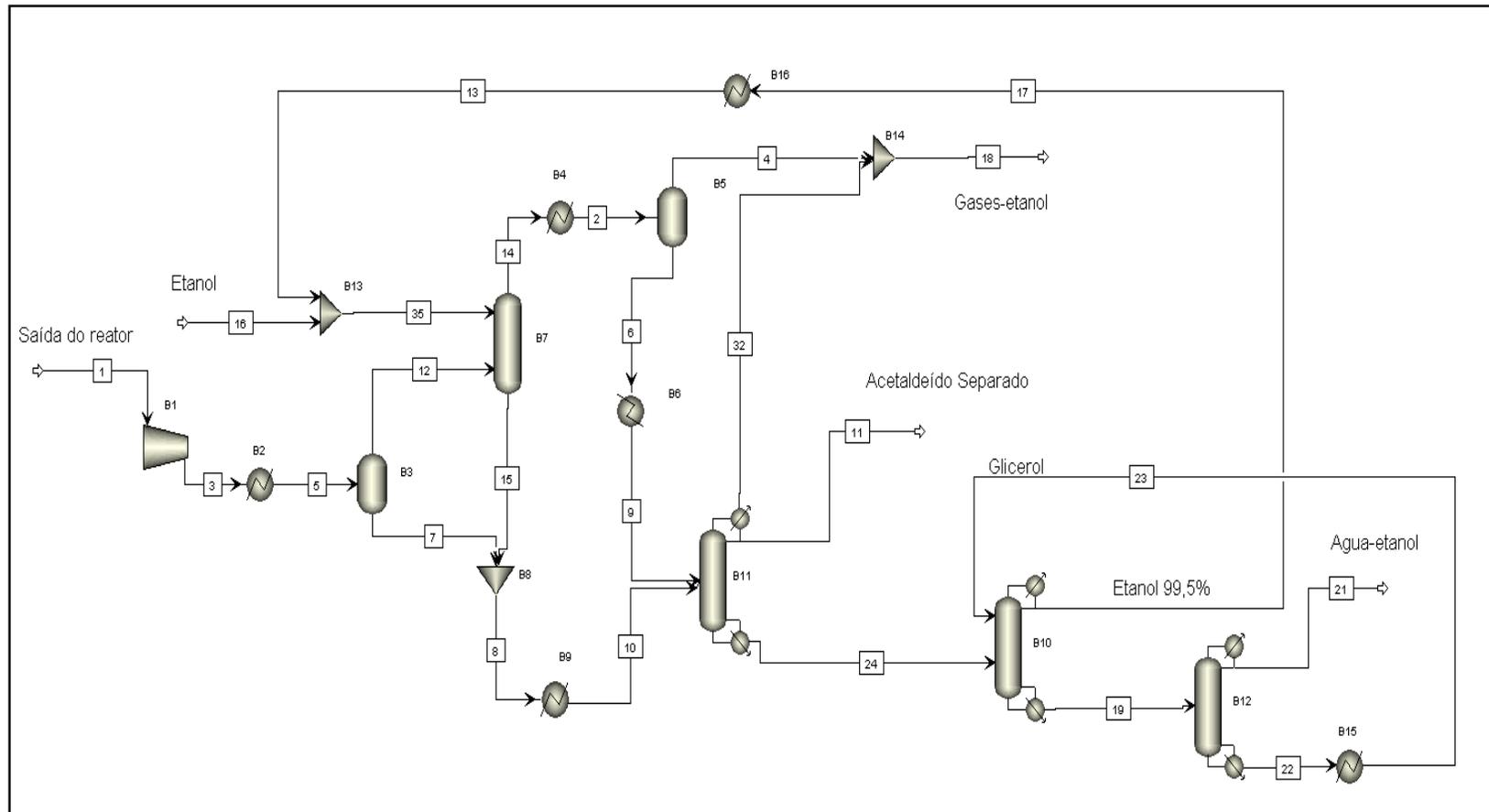


Figura 3.15. Fluxograma do processo de separação do acetaldeído gerado em Aspen Plus.® Segunda configuração

A destilação extrativa tem sido estudada e aplicada na desidratação e recuperação completa do etanol. A vantagem que tem esta técnica em comparação com a destilação azeotrópica, usada por muito tempo, está em que o etanol obtido não contém quantidades de agente de separação. Além do mais, as características do agente de separação fazem com que sua busca seja menos dispendiosa e restrita, que é o caso da destilação azeotrópica. Uma grande variedade de solventes que modificam a forma do equilíbrio líquido-vapor e eliminam o azeótropo tem sido estudada, entre os quais estão alguns glicóis, aminas, fenóis hidrofóbicos, parafinas, triofenos e outros

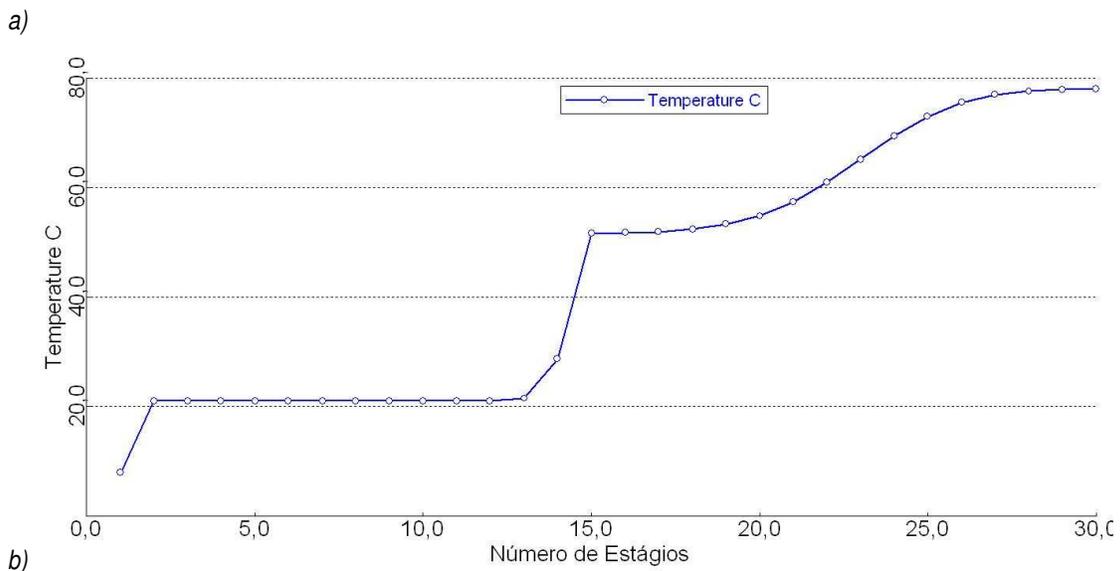
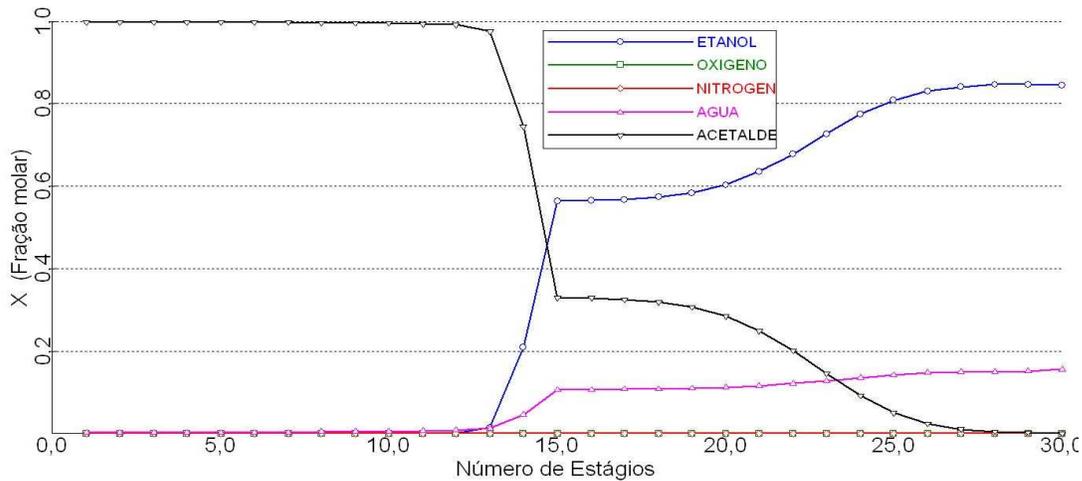
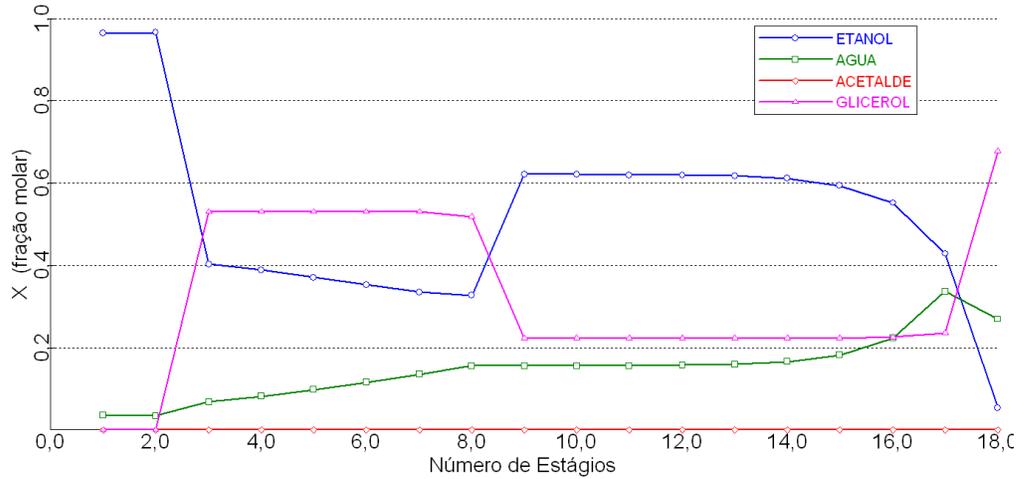
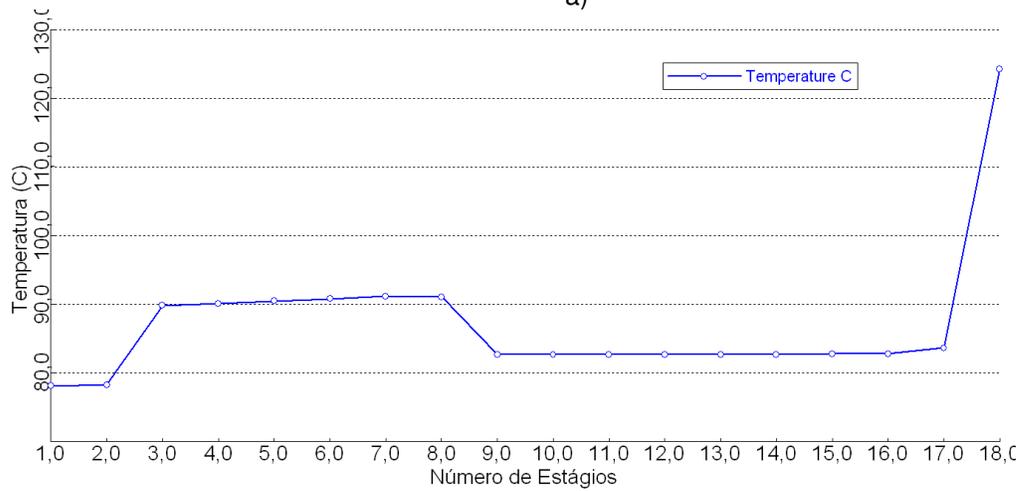


Figura 3.16 .a) Perfil de composição da coluna de destilação B11. b) Perfil de temperatura

A coluna B11 visa fundamentalmente separar o acetaldeído presente nas correntes “9” e “10” dos demais componentes. Na base, tem-se uma corrente rica em água e etanol. O acetaldeído, produto desejado, é recuperado no topo da coluna conforme o ilustrado no perfil de composição da Figura 3.16 a). A eficiência de separação é garantida em aproximadamente 99% do acetaldeído.



a)



b)

Figura 3.17 a) Perfil de composição da coluna de destilação B12. b) Perfil de temperatura

As colunas B10 e B12 são as responsáveis pela separação da mistura etanol/água. O etanol purificado é coletado no topo da coluna B10 para ser levado como reciclo e assim seja solvente aproveitando as características para tal fim, sendo da mesma natureza do soluto (acetaldeído) na coluna absorvedora B7.

Para a obtenção de etanol anidro por destilação extrativa se dispõem de duas colunas consecutivas de destilação. Na primeira, a coluna (B10) se alimenta a mistura etanol/água em um estágio intermediário, e o glicerol em um estágio superior, perto do condensador. O produto de cima desta coluna é etanol desidratado até o grau desejado e o produto do fundo, como se pode observar nos perfis de composição e temperatura da Figura 3.17 é composto por água e glicerol e é a alimentação da coluna recuperadora, a segunda coluna do arranjo (coluna B12).

Como critérios da operação eficiente determina-se, para a realização das simulações, um conteúdo de água não maior de 0,005 molar no etanol obtido e um gasto energético mínimo possível nos refervedores das colunas.

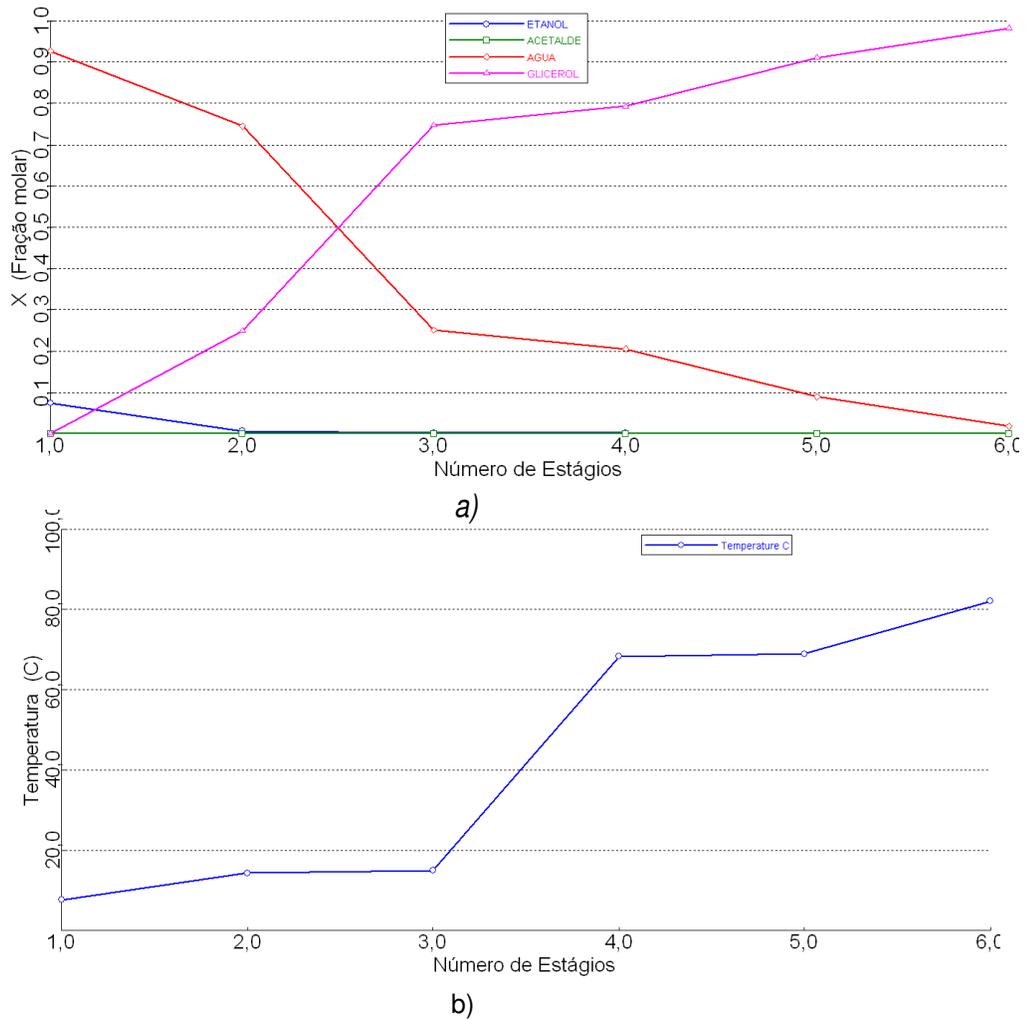


Figura 3.18. a) Perfil de composição da coluna de destilação B15. b) Perfil de temperatura

A coluna B12 de recuperação tem como restrição principal a pureza do solvente obtido no fundo, com o objetivo de ter certeza que se encontra livre de água sem afetar a pureza do etanol obtido. Os perfis de temperatura e composição da separação da água do glicerol podem ser observados na Figura 3.18 .

3.2.3 Comparação das duas configurações

Na Tabela 3.2 é apresentada a comparação das duas configurações da planta de separação do acetaldeído. Comparando os resultados das configurações feitas em ASPEN PLUS® para separar o acetaldeído, pode-se observar que na primeira configuração da planta se obtém uma maior separação (99,23%) do que com a segunda (98,60%), mas a segunda configuração requer menores custos energéticos tendo uma economia aparente de 43,02% com relação à primeira.

Tabela 3.2.Comparação das duas configurações na planta de separação do acetaldeído

	Custos Energéticos <i>10⁷ kJ/h</i>	Produtividade <i>kmol/h</i>	Custos Energéticos <i>kJ/Kg de Ac.</i>	(%) de acetaldeído separado	Economia Aparente (%)
Configuração 1	4,964	115,46	9760,10	99,23	43,02
Configuração 2	2,810	114,71	5561,10	98,60	

A segunda configuração da planta tem muitas vantagens em relação à primeira pelo baixo custo de separação em termos energéticos e rápida convergência das colunas de operação na hora dos cálculos, o que reflete uma maior estabilidade operacional. A primeira configuração da planta não mostrou ser estável ao ter mudanças nas condições de entrada sobretudo na coluna absorvedora, na qual se usa o etanol como solvente (como não é possível romper o azeotrópo, a operação de absorção apresenta dificuldade). Na segunda configuração, não se tem este problema pelo fato de que o etanol que vai para o reciclo possui 99% de pureza. Além do mais, a segunda configuração possui número menor de colunas, o que se traduz em menor custo fixo.

Tendo sido analisadas as duas configurações, se pode concluir que a segunda é muito mais rentável na hora de analisar a parte econômica do processo, mas as duas configurações serão utilizadas no estudo de geração de modelos estatísticos de custos de separação para utilização na otimização do processo.

3.3 Conclusões

Neste capítulo foram apresentadas as simulações estacionárias do reator e da planta de separação do acetaldeído. Através desse estudo foi possível concluir que a temperatura, relação molar ar/etanol e vazão de gás na alimentação são realmente significativas no processo, estudo esse pouco abordado na literatura.

O simulador comercial ASPEN PLUS[®] mostrou ser uma ferramenta útil para a simulação da planta de separação do acetaldeído, tendo em seu módulo os equipamentos e as ferramentas necessárias para a simulação de uma planta que pode ser projetada a nível industrial, Assim foram propostas duas configuração da planta de separação do acetaldeído. A segunda configuração usa o princípio da destilação extrativa, obtendo 43,02% de economia aparente da energia consumida pela planta de separação comparada com a primeira configuração da planta. O próximo capítulo apresentará as simulações da planta completa seguindo um planejamento de experimentos e serão obtidos modelos estatísticos para os custos energéticos e produtividade em função das condições da alimentação.

Capítulo 4. Simulações da planta de Produção de Acetaldeído e Resultados

Neste capítulo serão apresentadas as simulações feitas usando o programa da modelagem do reator e o simulador comercial ASPEN PLUS[®] seguindo um planejamento fatorial. São apresentados alguns modelos estatísticos obtidos a partir da análise que representa a planta completa em função dos custos energéticos e da produtividade.

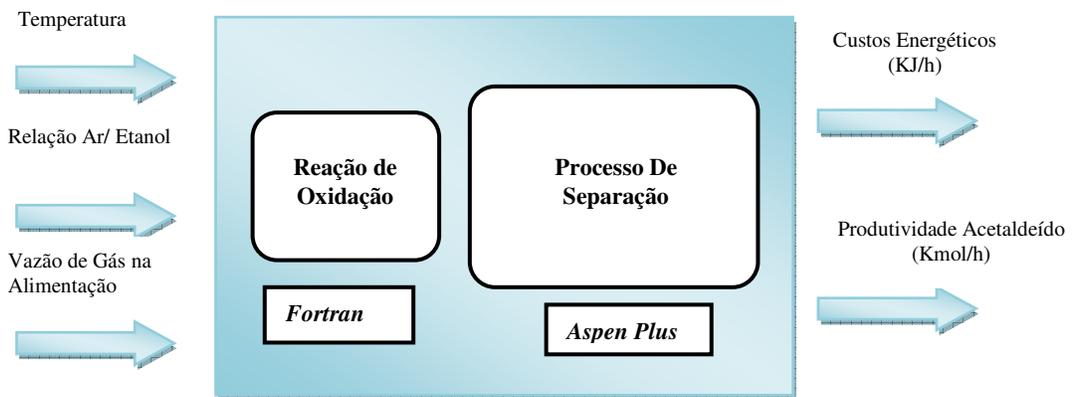


Figura 4.1 Esquema do estudo proposto

A Figura 4.1 apresenta um esquema do estudo em que se avaliam os três fatores que exercem maiores influências nas respostas do processo, a saber, temperatura de entrada, relação molar ar/etanol e vazão de gás na alimentação. Estes fatores foram conseguidos das análises de flexibilidade feitas por Domingues (1992), Stinghen,(1998), Morais (2004). Nestes trabalhos, boas conversões foram encontradas em um intervalo de temperatura de (152-172)°C, com a relação ar-etanol variando de (10-30) e vazão de gás na alimentação na faixa (3000-6000) kg/m²h. Além disso foi feita uma análise de sensibilidade com as execuções feitas com o programa de modelagem do reator.

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

As simulações foram feitas seguindo um planejamento fatorial com o objetivo de obter modelos que representem o processo tendo como variáveis de entrada a temperatura, a relação Ar/Etanol e a vazão de gás na alimentação e como variáveis de saída a produtividade e os custos energéticos.

Para fazer o planejamento, é preciso avaliar todos os fatores significativos no processo nos níveis inferior e superior, mas o simulador do reator tem certas restrições e não é possível, com um só planejamento, cobrir uma ampla faixa de temperatura de operação. Isto acontece porque a interação entre os fatores em intervalos muito amplos geram efeitos altamente significativos aumentando ou diminuindo a conversão de forma excessiva especialmente naquelas que relacionassem a relação Ar/etanol com as condições térmicas no reator, respeitando os limites de validade da cinética. Por isso foram feitos dois planejamentos em duas faixas de temperatura diferentes.

4.1 Planejamento fatorial completo $(2^3)^{1/4}$ com a primeira configuração para o processo de separação

4.1.1 Faixa inferior

Neste primeiro planejamento foi tomado o intervalo inferior de temperaturas conforme ilustra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros de entrada no planejamento fatorial $(2^3)^{1/4}$ (faixa inferior)

Fatores	Nível (-1,68)	Nível (-1)	Nível Ponto central	Nível (+1)	Nível (1,68)
Temperatura (°C)	153,6	155	157	159	160,4
Relação Ar/Etanol	16,6	20	25	30	33,4
Vazão de Gás na Alimentação (kg/m ² h)	3659,1	4000,0	4500,0	5000,0	5340,9

Na Tabela 4.2 são apresentadas as diferentes combinações do planejamento completo feito neste intervalo.

Tabela 4.2. Matriz de planejamento (faixa inferior 1ª configuração)

Rodada	Temperatura (°C)	Relação Ar/Etanol	Vazão de Gás (kg/m ² h)	Conversão	Produtividade (kmol/h)	Custos Energéticos 10 ⁷ (kJ/h)
1	155,0	20,0	4000,0	0,50	69,73	3,969
2	155,0	20,0	5000,0	0,75	56,82	5,660
3	155,0	30,0	4000,0	0,45	39,46	3,540
4	155,0	30,0	5000,0	0,60	15,00	4,791
5	159,0	20,0	4000,0	0,38	111,78	4,308
6	159,0	20,0	5000,0	0,93	173,47	6,327
7	159,0	30,0	4000,0	0,21	58,54	3,697
8	159,0	30,0	5000,0	0,42	42,77	5,092
9	153,6	25,0	4500,0	0,30	29,20	4,244
10	160,4	25,0	4500,0	0,64	85,05	4,653
11	157,0	16,6	4500,0	0,99	198,77	5,702
12	157,0	33,4	4500,0	0,42	35,43	4,133
13	157,0	25,0	3659,1	0,58	62,52	3,394
14	157,0	25,0	5340,9	0,26	28,10	5,873
15	157,0	25,0	4500,0	0,47	56,56	4,449

As respostas são mostradas na Tabela 4.2, a qual indica que, quando a relação molar Ar/Etanol (R) tem valores mais baixos (aumento da quantidade de

etanol) como se observa na execução 11, ocorre uma elevação da conversão, por aumento na temperatura do ponto quente. Isso ocorre porque o etanol é o agente limitante da reação e quando se aumenta o teor de etanol maior produção haverá, liberando mais calor e provocando, assim, uma aceleração da reação. Conseqüentemente, há um aumento na conversão do etanol, além da elevação da temperatura do ponto quente. Também se pode observar que, quando se tem menores vazões de gás na alimentação (menor quantidade de nitrogênio), o processo tem menor custo energético de separação, como se observa na execução 13 da Tabela 4.2.

4.1.1.1 Custos Energéticos na faixa inferior

Tabela 4.3. Coeficientes codificados do modelo de regressão dos custos energéticos para a faixa inferior (1ª configuração para processo de separação)

	Coeficientes	p
Media/Interac.	44501483	0,000000
(1) Temperatura(L)	1573026	0,001729
Temperatura(Q)	-18263	0,964288
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-4233401	0,0000015
Relação Ar/Etanol(Q)	1640816	0,008265
(3)Vazão de Gás na Alimentação(L)	7708900	0,000001
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	635471	0,162474
1L x 2L	-686795	0,097554
1L x 3L	590599	0,140611
2L x 3L	-1330144	0,010957

A Tabela 4.3 apresenta na última coluna o p-valor, que é a probabilidade de erro envolvida na aceitação de um efeito como válido. A prática comum é considerar 95% de confiança em um resultado, ou seja, para um efeito ser considerado estatisticamente significativo, o p-valor correspondente deve ser menor que 0,05 (Costa et al., 2007). Embora a análise de p-valor tenha sido usada para avaliar a significância dos efeitos, em um trabalho de simulação o p-valor não tem significado físico, uma vez que não há erros experimentais envolvidos.

A partir dos parâmetros calculados pela análise estatística, pode-se escrever o modelo codificado simplificado do custo energético de separação da primeira configuração da planta de separação em função da temperatura de alimentação do reator, relação molar ar/etanol e vazão de gás na alimentação, conforme a equação (22), tendo como variáveis independentes codificadas x_1 , x_2 e x_3 , representando, respectivamente, temperatura de alimentação, relação molar ar/etanol e vazão de gás na alimentação.

$$f(x_i) = 44501483 + 1573026x_1 - 4233401x_2 + 7708900x_3 - 18263x_1^2 + 1640816x_2^2 + 635471x_3^2 - 686795x_1 x_2 + 590599x_1 x_3 - 1330144x_2 x_3 \quad (22)$$

A qualidade do ajuste do modelo pode ser verificada pela análise de variância, ilustrada na, Tabela 4.4.

Tabela 4.4. ANOVA(custos energéticos, faixa inferior, 1ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F_{CALCULADA}	F_{TABELADA}	R²
Regressão	1,137*10 ¹⁵	9	9,117*10 ¹¹	138,66	3,63	99%
Resíduo	4,56*10 ¹²	5	1,263*10 ¹⁴			
Total	1,14*10 ¹⁵	14				

Observando o valor do coeficiente de correlação do modelo (R^2), tem-se que o modelo proposto pelo procedimento proposto incluindo as variáveis apresentadas, é capaz de representar os custos energéticos com grau de ajuste de 99 %.

Tem-se que o valor de $F_{Calculada}$ é superior ao valor de $F_{Tabelada}$, de modo que o modelo estatístico está bem ajustado aos custos energéticos. A Figura 4.2 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

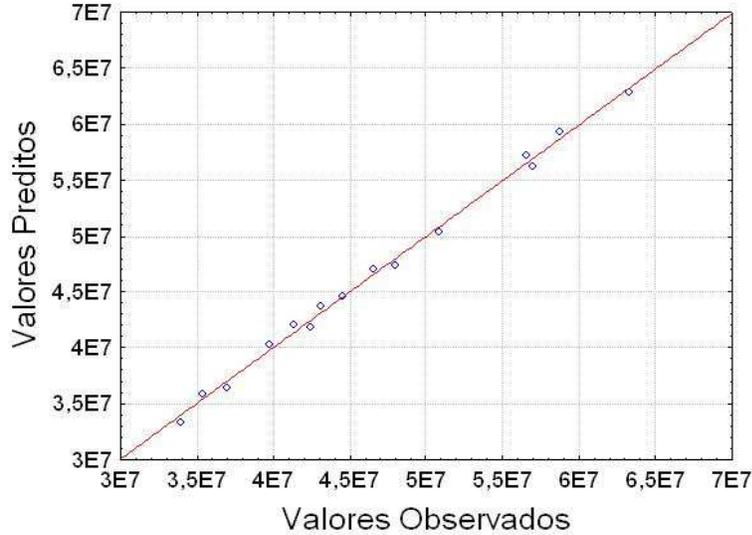


Figura 4.2. Custos energéticos preditos versus valores observados(faixa inferior, 1ª configuração)

4.1.1.2 Produtividade na faixa inferior

A Tabela 4.5 apresenta os coeficientes codificados do modelo e o p-valor, que é a probabilidade de erro envolvida na aceitação de um efeito como válido.

Tabela 4.5. Coeficientes codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa inferior (1ª configuração para processo de separação)

	Coeficientes	p
Media/Interac.	57,1758	0,040597
(1) Temperatura(L)	21,8930	0,011877
Temperatura(Q)	-0,6455	0,942536
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-38,8271	0,001015
Relação Ar/Etanol(Q)	20,5576	0,060627
(3) Vazão de Gás na Alimentação(L)	-3,5783	0,555790
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	-4,8235	0,595720
1L x 2L	-14,0422	0,116606
1L x 3L	10,3507	0,221292
2L x 3L	-11,0673	0,195514

$$g(x_i) = 57,18 + 21,89x_1 - 38,82x_2 - 0,65x_1^2 + 20,56x_2^2 - 14,04x_1 x_2 - 10,35x_1x_3 - 11,07x_2 x_3 \quad (23)$$

O grau de ajuste do modelo pode ser verificado pela análise de variância, Tabela 4.6.

Tabela 4.6. ANOVA(Produtividade, faixa inferior, 1ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F _{CALCULADA}	F _{TABELADA}	R ²
Regressão	36854,76	9	4094,97	9,32	3,63	94%
Resíduo	3196,35	5	439,27			
Total	39051,11	14				

Os coeficientes de regressão do modelo são apresentados na Tabela 4.6. Tem-se que o valor de $F_{\text{Calculada}}$ é superior ao valor de F_{Tabelada} , de modo que o modelo matemático está bem ajustado à produtividade. A Figura 4.3 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

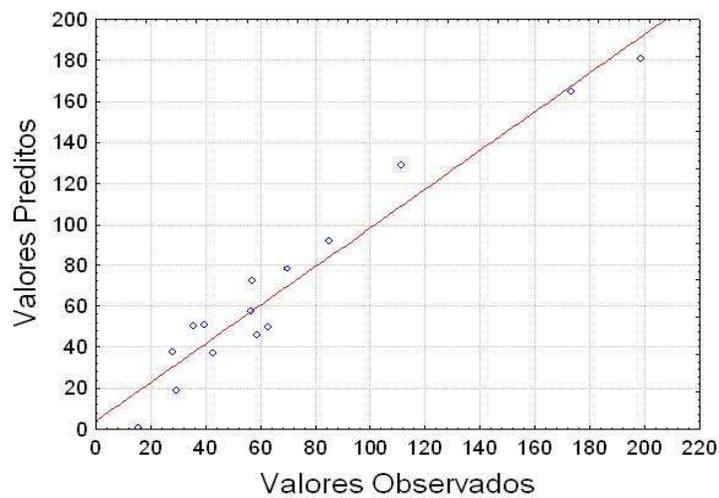


Figura 4.3. Produtividade predita versus valores observados(faixa inferior, 1ª configuração)

4.1.2 Faixa superior

No planejamento da segunda faixa foi tomado o intervalo superior de temperaturas com forme ilustra a Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Parâmetros de entrada no planejamento fatorial $(2^3)^{1/4}$ (faixa superior)

Fatores	Nível (-1,68)	Nível (-1)	Nível Ponto central	Nível (+1)	Nível (1,68)
Temperatura (°C)	167,48	168,5	170	171,5	172,52
Relação Ar/Etanol	24,64	26,00	28,00	30,00	31,36
Vazão de Gás na Alimentação (kg/m ² h)	3659,1	4000,0	4500,0	5000,0	5340,9

Na Tabela 4.8 são apresentadas as diferentes combinações do planejamento feito neste intervalo.

Tabela 4.8. Matriz de Planejamento (faixa superior, 1ª configuração)

Rodada	Temperatura	Relação Ar/Etanol	Vazão de Gás	Conversão	Produtividade (kmol/h)	Custos Energéticos 10 ⁷ (kJ/h)
1	168,5	26,00	4000,0	0,96	112,56	4,289
2	168,5	26,00	5000,0	0,96	139,78	6,044
3	168,5	30,00	4000,0	0,88	90,00	4,000
4	168,5	30,00	5000,0	0,84	106,89	5,625
5	171,5	26,00	4000,0	0,84	117,50	4,391
6	171,5	26,00	5000,0	0,99	145,38	6,158
7	171,5	30,00	4000,0	0,95	96,69	4,108
8	171,5	30,00	5000,0	0,93	118,13	5,783
9	167,5	28,00	4500,0	0,87	106,23	4,833
10	172,5	28,00	4500,0	0,98	120,44	5,066
11	170,0	24,64	4500,0	0,99	138,04	5,222
12	170,0	31,36	4500,0	0,89	97,30	4,725
13	170,0	28,00	3659,1	0,95	95,18	3,722
14	170,0	28,00	5340,9	0,93	135,41	6,688
15	170,0	28,00	4500,0	0,94	115,46	4,964

4.1.2.1 Custos Energéticos na faixa superior

$$f(x_i) = 49637934 + 639732x_1 - 1612200x_2 + 8646738x_3 - 46900x_1^2 + 39008x_2^2 + 8568885x_3^2 + 61660x_1x_2 + 80124x_1x_3 - 277944x_2x_3 \quad (24)$$

O grau de ajuste do modelo pode ser verificado pela análise de variância, Tabela 4.9.

Tabela 4.9 ANOVA(custos energéticos, faixa superior, 1ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F _{CALCULADA}	F _{TABELADA}	R ²
Regressão	1,07*10 ¹⁵	9	1,18*10 ¹⁴	1177,12	3,63	99%
Residuo	5,05*10 ¹¹	5	1,01*10 ¹¹			
Total	4337,31	14				

O modelo proposto, é capaz de representar os custos energéticos com grau de ajuste de 99%.

O valor de F_{Calculada} é superior ao valor de F_{Tabelada}, de modo que o modelo matemático está bem ajustado aos custos energéticos. A Figura 4.4 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

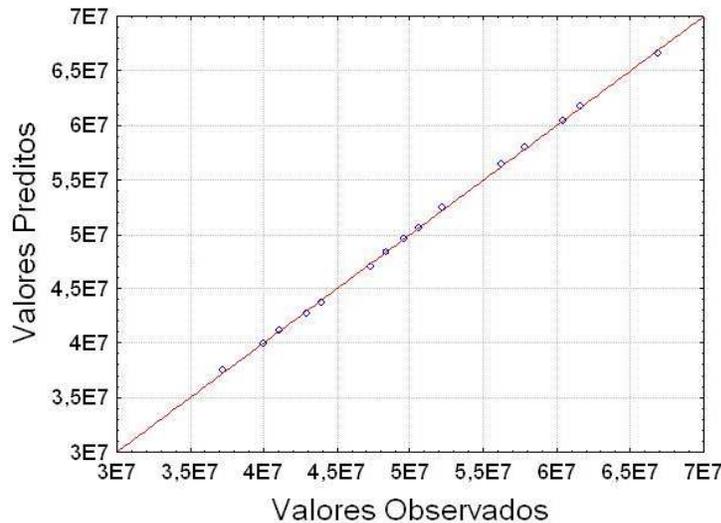


Figura 4.4 Custos energéticos preditos versus valores observados(faixa superior,1ª configuração)

4.1.2.2 Produtividade na faixa superior

$$g(x_i) = 115,42 + 3,83x_1 - 12,59x_2 + 11,79x_3 - 0,649x_1^2 + 0,8798x_2^2 + 0,0568x_3^2 + 0,9231x_1 x_2 + 0,6564x_1 x_3 - 2,10x_2 x_3 \quad (25)$$

O grau de ajuste do modelo pode ser verificado pela Tabela 4.10.

Tabela 4.10. ANOVA(produtividade, faixa superior, 1ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F _{CALCULADA}	F _{TABELADA}	R ²
Regressão	4330,778	9	481,2	368,11	3,63	94%
Residuo	6,536	5	1.30			
Total	4337,31	14				

Tem-se que o valor de F_{Calculada} é superior ao valor de F_{Tabelada}, de modo que o modelo matemático está bem ajustado aos custos energéticos. A Figura 4.5 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

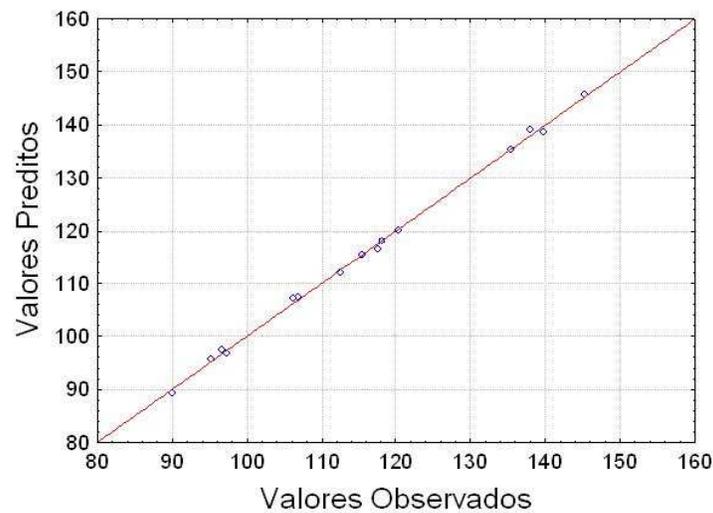


Figura 4.5. Produtividade predita versus valores observados(faixa superior, 1ª configuração)

4.2 Planejamento fatorial completo $(2^3)^{1/4}$ com a segunda configuração para o processo de separação

4.2.1 Faixa inferior

Na Tabela 4.11 são apresentadas as diferentes combinações do planejamento feito neste intervalo.

Tabela 4.11. Matriz do Planejamento (faixa inferior, 2ª configuração)

Rodada	Temperatura	Relação Ar/Etanol	Vazão de Gás	Conversão	Produtividade (kmol/h)	Custos Energéticos 10^7 (kJ/h)
1	155,0	20,0	4000,0	0,50	73,82	1,490
2	155,0	20,0	5000,0	0,75	68,80	3,575
3	155,0	30,0	4000,0	0,45	44,42	1,142
4	155,0	30,0	5000,0	0,60	25,53	3,992
5	159,0	20,0	4000,0	0,38	111,57	1,995
6	159,0	20,0	5000,0	0,93	174,70	4,869
7	159,0	30,0	4000,0	0,21	59,60	1,445
8	159,0	30,0	5000,0	0,42	52,40	2,775
9	153,6	25,0	4500,0	0,30	39,30	2,984
10	160,4	25,0	4500,0	0,64	86,40	2,231
11	157,0	16,6	4500,0	0,99	198,50	3,980
12	157,0	33,4	4500,0	0,42	42,98	1,686
13	157,0	25,0	3659,1	0,58	63,42	0,924
14	157,0	25,0	5340,9	0,26	41,78	5,183
15	157,0	25,0	4500,0	0,47	63,47	3,890

Na matriz de planejamento da Tabela 4.11 pode-se observar que os valores dos custos energéticos são bem baixos em comparação com os apresentados na Tabela 4.2 da matriz de planejamento da primeira configuração da planta, conferindo assim que a segunda configuração tem o melhor arranjo processo de separação em termos energéticos.

4.2.1.1 Custos Energéticos na faixa inferior

Utilizando-se dos coeficientes apresentados na Tabela 4.12, foi obtido um modelo de segunda ordem para os custos energéticos.

Tabela 4.12 Coeficientes Codificados do modelo de regressão dos custos enérgeticos para a faixa inferior (2ª configuração para processo de separação)

	Coeficientes	p
Mediá/Interac.	39114052	0,000882
(1) Temperatura(L)	-277281	0,861342
Temperatura(Q)	-4818836	0,086699
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-4712360	0,026110
Relação Ar/Etanol(Q)	-4021518	0,136011
(3) Vazão de Gás na Alimentação(L)	11936425	0,000518
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	-3243212	0,211640
1L x 2L	-3390421	0,145929
1L x 3L	-915080	0,661866
2L x 3L	-973716	0,642122

$$f(x_i) = 39114052 - 277281x_1 - 4712360x_2 + 11936425x_3 - 4818836x_1^2 - 4021518x_2^2 - 3243212x_3^2 - 3390421x_1x_2 - 915080x_1x_3 - 973716x_2x_3 \quad (26)$$

O grau de ajuste do modelo pode ser verificado pela Tabela 4.13

Tabela 4.13. ANOVA(custos energéticos, faixa inferior, 2ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F_{CALCULADA}	F_{TABELADA}	R²
Regressão	2,5*10 ¹⁵	9	2,77*10 ¹⁴	8,93	3,63	96%
Residuo	1,55*10 ¹⁴	5	3,1*10 ¹³			
Total	2,6*10 ¹⁵	14				

Tem-se que o valor de F_{Calculada} é superior ao valor de F_{Tabelada}, de modo que o modelo matemático está bem ajustado aos custos energéticos. A Figura 4.6 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

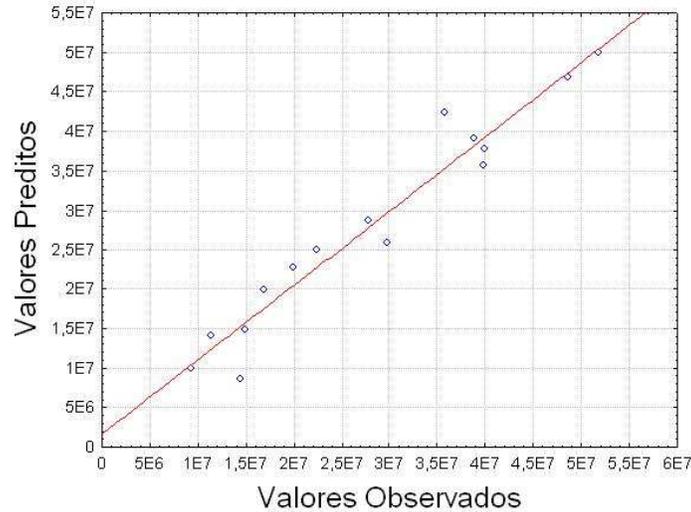


Figura 4.6 Custos energéticos preditos versus valores observados(faixa inferior, 2ª configuração)

4.2.1.2 Produtividade na faixa inferior

Utilizando-se os coeficientes apresentados na Tabela 4.14, foi obtido um modelo de segunda ordem para a produtividade.

Tabela 4.14 Coeficientes Codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa inferior (2ª configuração para processo de separação)

	<i>Coefficientes</i>	<i>p</i>
Media/Interac.	64,1032	0,020434
(1) Temperatura(L)	19,3978	0,013725
Temperatura(Q)	-1,0955	0,894248
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-37,2335	0,000837
Relação Ar/Etanol(Q)	19,3717	0,056349
(3) Vazão de Gás na Alimentação(L)	-0,3203	0,953415
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	-4,7195	0,573185
1L x 2L	-12,7000	0,121404
1L x 3L	9,9800	0,202945
2L x 3L	-10,5250	0,183132

$$g(x_i) = 64,10 + 19,40x_1 - 37,23x_2 - 0,32x_3 - 1,10x_1^2 + 19,37x_2^2 - 4,72x_3^2 - 12,7x_1x_2 + 10x_1x_3 - 10,52x_2x_3 \quad (27)$$

O grau de ajuste do modelo pode-se observar na Tabela 4.15

Tabela 4.15. ANOVA(produtividade, faixa inferior, 2ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F_{CALCULADA}	F_{TABELADA}	R²
Regressão	32611,26	9	3623,47	9,75	3,63	94%
Residuo	1857,57	5	371,52			
Total	34468,83	14				

A Figura 4.7 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

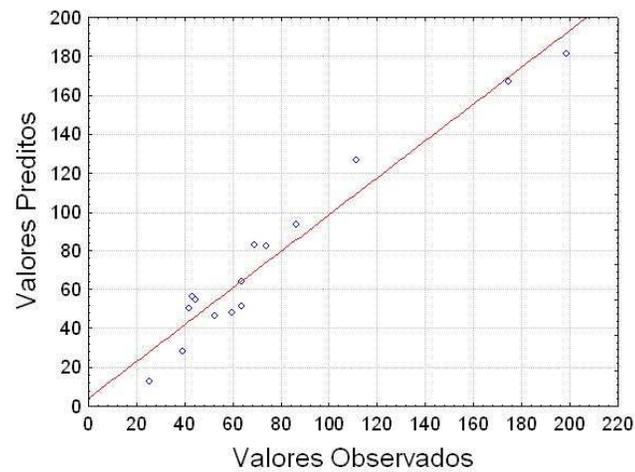


Figura 4.7 Produtividade predita versus valores observados(faixa inferior, 2ª configuração)

4.2.2 Faixa superior

Na Tabela 4.16 são apresentadas as diferentes combinações do planejamento feito neste intervalo.

Tabela 4.16. Matriz do Planejamento (faixa superior, 2ª configuração)

Rodada	Temperatura	Relação Ar/Etanol	Vazão de Gás	Conversão	Produtividade (kmol/h)	Custos Energéticos 10 ⁷ (kJ/h)
1	168,5	26,00	4000,0	0,96	111,42	2,217
2	168,5	26,00	5000,0	0,96	139,10	3,750
3	168,5	30,00	4000,0	0,88	89,06	2,031
4	168,5	30,00	5000,0	0,84	106,15	3,536
5	171,5	26,00	4000,0	0,99	115,70	2,233
6	171,5	26,00	5000,0	0,99	144,55	3,770
7	171,5	30,00	4000,0	0,95	95,81	2,051
8	171,5	30,00	5000,0	0,93	117,45	3,533
9	167,5	28,00	4500,0	0,87	105,40	2,804
10	172,5	28,00	4500,0	0,98	119,76	2,841
11	170,0	24,64	4500,0	0,99	137,38	2,974
12	170,0	31,36	4500,0	0,89	96,41	2,647
13	170,0	28,00	3659,1	0,95	94,23	2,708
14	170,0	28,00	5340,9	0,93	134,76	4,356
15	170,0	28,00	4500,0	0,94	114,71	2,810

4.2.2.1 Custos Energéticos na faixa superior

Utilizando-se dos coeficientes apresentados na tabela 4.17, foi obtido um modelo da segunda ordem para os custos energéticos.

Tabela 4.17. Coeficientes Codificados do modelo de regressão dos custos energéticos para a faixa superior (2ª configuração para processo de separação)

	Coeficientes	p
Media/Interac.	28443175	0,000109
(1) Temperatura(L)	86499	0,907143
Temperatura(Q)	-431875	0,700320
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-1003465	0,213980
Relação Ar/Etanol(Q)	-474348	0,672989
(3) Vazão de Gás na Alimentação(L)	6465187	0,000259
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	2077633	0,107063
1L x 2L	-22484	0,981473
1L x 3L	-23344	0,980765
2L x 3L	-104987	0,913705

$$f(x_i) = 28443175 + 86499x_1 - 1003465x_2 + 6465187x_3 - 431875x_1^2 - 474348x_2^2 + 2077633x_3^2 - 22484x_1x_2 - 23344x_1x_3 - 104987x_2x_3 \quad (28)$$

O grau de ajuste do modelo pode ser verificado pela Tabela 4.18

Tabela 4.18. ANOVA(custos energéticos, faixa superior, 2ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F_{CALCULADA}	F_{TABELADA}	R²
Regressão	6,54*10 ¹⁴	9	7,27*10 ¹³	10,69	3,63	95%
Resíduo	3,40*10 ¹³	5	6,8*10 ¹²			
Total	6,8*10 ¹⁴	14				

A Figura 4.8 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

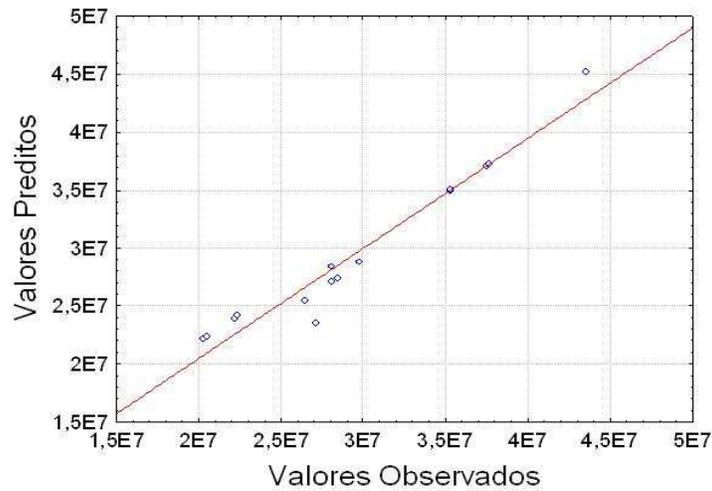


Figura 4.8. Custos energéticos preditos versus valores observados(faixa superior, 2ª configuração)

4.2.2.2 Produtividade na faixa superior

Utilizando-se dos coeficientes apresentados na Tabela 4.20, foi obtido um modelo de segunda ordem para a produtividade.

Tabela 4.19. Coeficientes Codificados do modelo de regressão da produtividade para a faixa superior(2ª configuração para processo de separação)

	Coeficientes	p
Media/Interac.	114,6680	0,000000
(1) Temperatura(L)	3,8022	0,000032
Temperatura(Q)	-0,6885	0,150020
(2) Relação Ar/Etanol(L)	-12,5332	0,000000
Relação Ar/Etanol(Q)	0,8374	0,093634
(3) Vazão de Gás na Alimentação(L)	11,9683	0,000000
Vazão de Gás na Alimentação(Q)	-0,0102	0,980813
1L x 2L	1,0438	0,031463
1L x 3L	0,7188	0,096958
2L x 3L	-2,2274	0,001462

$$g(x_i) = 114,67 + 3,80x_1 - 12,53x_2 + 11,97x_3 - 0,68x_1^2 + 0,83x_2^2 - 0,010x_3^2 + 1,04x_1 x_2 + 0,72x_1 x_3 - 2,22x_2 x_3 \quad (29)$$

A Tabela 4.20 apresenta o grau de ajuste do modelo

Tabela 4.20. ANOVA(produtividade, faixa superior, 2ª configuração)

	SQ	GL	MQ	F _{CALCULADA}	F _{TABELADA}	R ²
Regressão	4370,15	9	485,57	488,59	3,63	99%
Residuo	4,969	5	0,99			
Total	4375,12	14				

A Figura 4.9 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados.

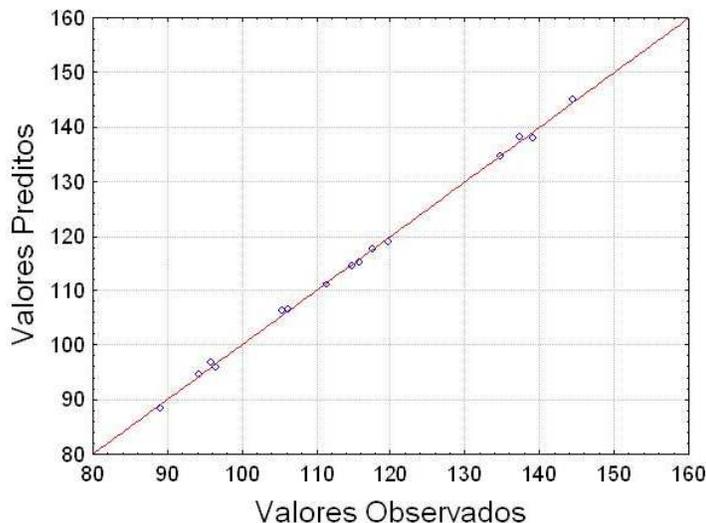


Figura 4.9. Produtividade predita versus valores observados(faixa superior, 2ª configuração)

As maiores conversões do etanol na reação foram alcançadas nas faixas mais altas de temperaturas e de relação ar-Etanol.

Os valores de temperaturas analisados nas faixas superiores mostraram obter altas conversões na entrada do reator por ocorrer a maior parte da reação na entrada do reator, sendo esta altamente exotérmica, mas os custos energéticos foram altos pelo elevado consumo de energia na planta.

4.3 Conclusões

Através da simulação do processo e com ajuda dos programas de modelagem do reator e da planta de separação dos produtos foi possível obter modelos aproximados do processo seguindo planejamento de experimentos. Os modelos obtidos pelo planejamento de experimentos atenderam os testes realizados mostrando assim um bom ajuste dos modelos quadráticos. O próximo capítulo apresentará a otimização dos modelos usando o algoritmo Enxame de Partículas.

Capítulo 5. Otimização usando Enxame de Partículas (PSO).

Neste capítulo será apresentada a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído. Serão apresentados os resultados da otimização usando o algoritmo de Enxame de Partículas.

O problema geral de otimização consiste em minimizar a função objetivo, sujeita a restrições de desigualdade. A função objetivo e as restrições são não-lineares em relação às variáveis de projeto. O problema geral de otimização é dado por:

Minimizar:

$$f(x), x = [x_1, x_2, x_3, \dots], x \in \mathbb{R}_n$$

Sujeito a:

$$g(x) \begin{cases} g(x) \geq 15 \text{ Faixa inferior} \\ g(x) \geq 90 \text{ Faixa superior} \\ g(x) \geq 130 \end{cases} \begin{matrix} \} 1^{\text{a}} \text{ configuração} \\ \} 2^{\text{a}} \text{ configuração} \end{matrix}$$

Onde:

$f(x)$: Custos energéticos em kJ/h

$g(x)$: Produtividade do acetaldeído em kmol/h

Os valores da restrição 15 e 90 foram as mínimas produtividades encontradas em cada faixa da primeira configuração e 130 foi um valor arbitrário escolhido para as duas faixas da segunda configuração.

5.1 Otimização do processo primeira configuração

Faixa inferior

$$f(x_i) = 44501483 + 1573026x_1 - 4233401x_2 + 7708900x_3 - 18263x_1^2 + 1640816x_2^2 + 635471x_3^2 - 686795x_1x_2 + 590599x_1x_3 - 1330144x_2x_3 \quad (22)$$

Sujeita a;

$$g(x_i) = 57,18 + 21,89x_1 - 38,82x_2 - 0,65x_1^2 + 20,56x_2^2 - 14,04x_1x_2 - 10,35x_1x_3 - 11,07x_2x_3 - 1,68 \leq x_i \leq 1,68 \quad (23)$$

Faixa superior

$$f(x_i) = 49637934 + 639732x_1 - 1612200x_2 + 8646738x_3 - 46900x_1^2 + 39008x_2^2 + 8568885x_3^2 + 61660x_1x_2 + 80124x_1x_3 - 277944x_2x_3 \quad (24)$$

Sujeita a;

$$g(x_i) = 115,42 + 3,83x_1 - 12,59x_2 + 11,79x_3 - 0,649x_1^2 + 0,8798x_2^2 + 0,0568x_3^2 + 0,9231x_1x_2 + 0,6564x_1x_3 - 2,10x_2x_3 - 1,68 \leq x_i \leq 1,68 \quad (25)$$

O problema foi resolvido pelo PSO, em um código em linguagem de programação FORTRAN com algumas modificações para adaptação ao caso de estudo da planta de produção de acetaldeído e para o tratamento das restrições.

5.1.1 Faixa inferior

As análises foram feitas tendo em conta os seguintes parâmetros: 3 variáveis (temperatura, Relação Ar/etanol e vazão de gás na alimentação), parâmetros de confiança de $c_1 = c_2$ mudados entre 0,5 e 2,0, tendo a utilização de um peso de inércia (w) variando de 0,9 a 0,5 para 20 iterações, feitas em um espaço de busca limitado entre valores de -1,68 a 1,68, com partículas distribuídas inicialmente de modo aleatório. A cada teste, porém, o número de partículas foi modificado. Foram feitas várias execuções do código mantendo constantes as mesmas variáveis de entrada para observar o comportamento do algoritmo, pois ele, em cada uma das execuções, escolhe diferentes valores iniciais para as posições das partículas.

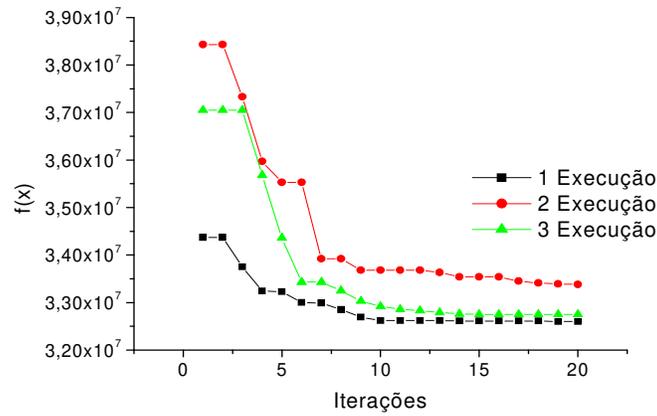


Figura 5.1 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 5 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)

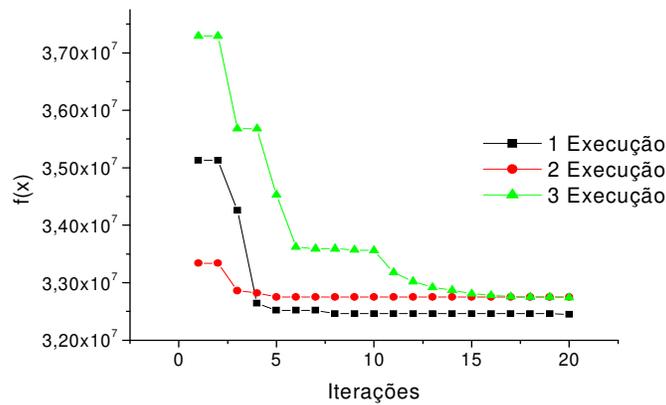


Figura 5.2 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 10 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)

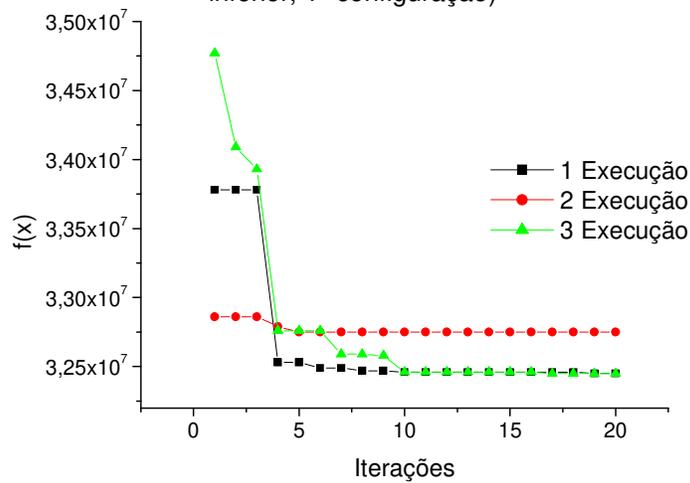


Figura 5.3 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas e $C_1=C_2=0,5$ (faixa inferior, 1ª configuração)

Nas Figuras 5.1 a 5.3 se pode observar o comportamento do algoritmo ao longo das iterações mudando o número de partículas de 5, 10 e 20. Os valores iniciais por ele escolhidos em cada uma das execuções toma seu próprio caminho levando a possíveis respostas diferentes como se observa nas ilustrações, até encontrar seu valor ótimo.

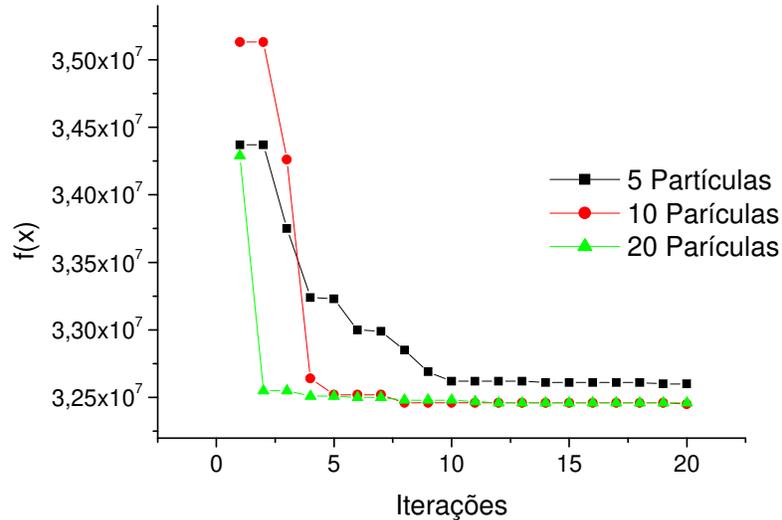


Figura 5.4 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas (faixa inferior, 1ª configuração)

Na Figura 5.4 são comparados os melhores valores encontrados na função objetivo mudando o número de partículas. Pode-se se ver que com 10 e 20 partículas o algoritmo encontra o melhor valor da função objetivo.

Tabela 5.1 Melhores valores dos parâmetros de entrada do PSO (faixa inferior, 1ª configuração)

Parâmetros de Entrada	Valores
Número de partículas	10
Número de iterações	20
Coefficientes de aceleração $C_1=C_2$	0,5
Peso de inércia (w)	0,9-0,5

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5.1 mostraram uma rápida tendência do método aos valores ótimos em cada iteração do código.

Tabela 5.2 Resultados da otimização usando algoritmo PSO(faixa inferior, 1ª configuração).

Rodada	x_1	x_2	x_3	$f(x)$	$g(x)$
1	-1,080	0,381	-1,68	32 454 416	15,06
2	-1,087	0,402	-1,68	32 452 927	15,64
3	1,680	0,960	-1,68	32 754 019	15,22

Os valores apresentados na Tabela 5.2 mostram o ótimo valor da função objetivo sujeita a restrição da produtividade mínima. Tomando os valores que melhor representam a função objetivo e voltando as variáveis originais usando a equação (30) de decodificação temos:

$$\begin{aligned}
 T &= 2 * x_1 + 157 \\
 R &= 5 * x_2 + 25 \\
 G &= 500 * x_3 + 4500
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 x_1 &= \frac{T - 157}{2}, \quad x_2 = \frac{R - 25}{5} \quad \text{e} \quad x_3 = \frac{G - 4500}{500}
 \end{aligned}
 \quad (30)$$

T: Temperatura

R: Relação Ar/Etanol

G: Vazão de gás alimentação

Tabela 5.3 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa inferior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	154,80°C
Relação Molar Ar/ Etanol	27,01
Vazão De Gás na Alimentação (kg/m ² h)	3660

A Tabela 5.3 mostra as variáveis otimizadas que representam uma energia específica demandada de 47 105,45 kJ/kg de acetaldéido.

5.1.2 Faixa Superior

Na segunda faixa foi analisado o comportamento do algoritmo mudando os parâmetros de confiança $C_1=C_2=0,5$ com objetivo determinar se os resultados são mais rápidos e robustos do que usando 2,0.

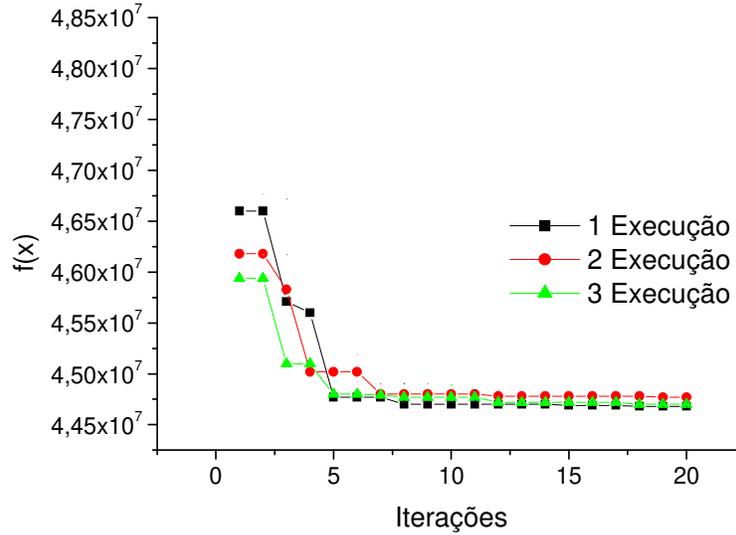


Figura 5.5 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas, $C_1= C_2=0,5$ (faixa superior, 1ª configuração)

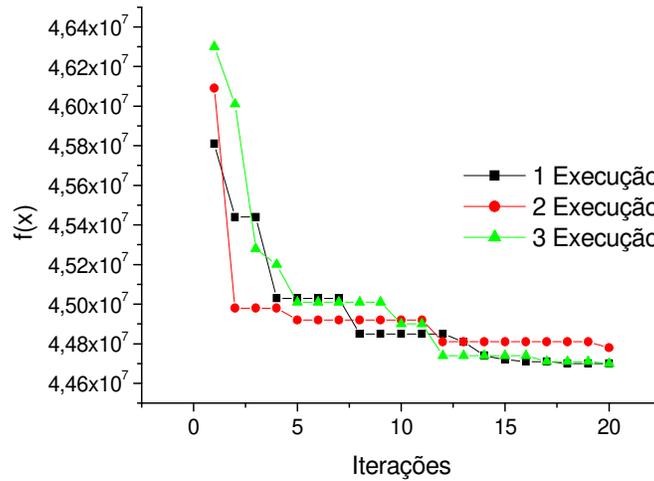


Figura 5.6 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 20 partículas, $C_1= C_2=2,0$ (faixa superior, 1ª configuração)

Analisando as Figuras 5.5 a 5.6 pode-se observar que usando os parâmetros de confiança $c_1=c_2=0,5$ o algoritmo encontra os melhores valores da função objetivo mais rapidamente, nas primeiras 15 iterações já se tem tendência bem definida em comparação com $c_1=c_2 =2,0$ que só nas ultimas iterações é alcançado o melhor valor da função objetivo.

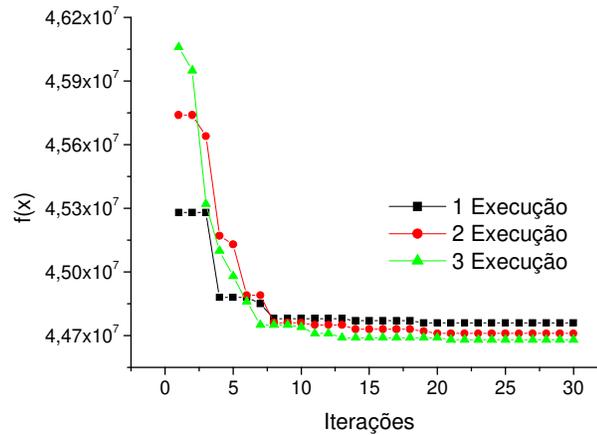


Figura 5.7 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo com 30 partículas, $C_1= C_2=0,5$ (faixa superior, 1ª configuração)

A Figura 5.7 mostra a evolução do algoritmo tendo 30 partículas no enxame e 30 iterações no código. Na ilustração pode-se observar que o aumento nas iterações não tem muita influência no método, pois na iteração 20 já é alcançado o melhor valor da função objetivo.

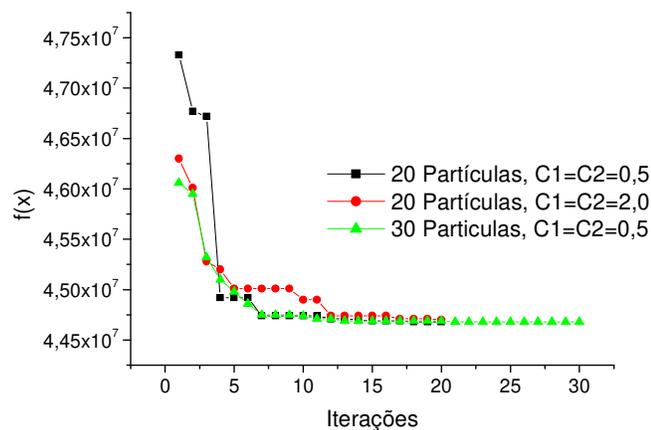


Figura 5.8 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas(faixa superior, 1ª configuração)

Observando a Figura 5.8 pode-se ver que com 20 e 30 partículas e aproximadamente 20 interações são encontrados os valores ótimos. A seguir, na Tabela 5.4, são mostrados os valores dos parâmetros usados em cada execução do código.

Tabela 5.4 Valores dos parâmetros de entrada do PSO (faixa superior, 1ª configuração)

Parâmetros de Entrada	Valores
Número de partículas	20-30
Número de Iterações	20
Coefficientes de aceleração $C_1=C_2$	0,5
Peso de inércia (w)	0,9-0,5

A seguir são apresentados os valores codificados obtidos nas execuções que melhor valor da função objetivo apresentaram:

Tabela 5.5 Resultados da otimização usando algoritmo PSO (faixa superior, 1ª configuração).

Rodada	x_1	x_2	x_3	$f(x)$	$g(x)$
1	-1,488	1,1382	-0,420	44 757 957	90,00
2	-0,90	1,50	-0,408	44 708 406	90,02
3	-0,608	1,679	-0,4013	44 676 215	90,00

Os valores ilustrados na Tabela 5.5 mostram o ótimo valor da função objetivo sujeita a restrição da produtividade mínima. Tomando os valores que melhor representam a função objetivo e voltando às variáveis originais usando a equação (31) de decodificação temos:

$$\begin{aligned}
 T &= 1,5 * x_1 + 170 \\
 R &= 2 * x_2 + 28 \\
 G &= 500 * x_3 + 4500
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 x_1 &= \frac{T - 170}{1,5}, \quad x_2 = \frac{R - 28}{2} \text{ e } x_3 = \frac{G - 4500}{500}
 \end{aligned}
 \quad (31)$$

Tabela 5.6 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa superior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	169,00
Relação Molar Ar/ Etanol	31,36
Vazão De Gás na Alimentação (kg/m ² h)	4300

Na segunda faixa são encontrados valores das variáveis otimizadas que quais representam uma energia específica demandada de 11269,07 kJ/kg de acetaldeído

5.2 Otimização PSO para a segunda configuração para o processo de separação.

As função objetivos para as faixas inferior e superior são apresentadas nas equações 26 e 28, respectivamente

Faixa inferior

$$f(x_i) = 39114052 - 277281x_1 - 4712360x_2 + 11936425x_3 - 4818836x_1^2 - 4021518x_2^2 - 3243212x_3^2 - 3390421x_1 x_2 - 915080x_1 x_3 - 973716x_2 x_3 \quad (26)$$

Sujeita a;

$$g(x_i) = 64,10 + 19,40x_1 - 37,23x_2 - 0,32x_3 - 1,10x_1^2 + 19,37x_2^2 - 4,72x_3^2 - 12,7x_1 x_2 + 10x_1 x_3 - 10,52x_2 x_3 - 1,68 \leq x_i \leq 1,68 \quad (27)$$

Faixa superior

$$f(x_i) = 28443175 + 86499x_1 - 1003465x_2 + 6465187x_3 - 431875x_1^2 - 474348x_2^2 + 2077633x_3^2 - 22484x_1 x_2 - 23344x_1 x_3 - 104987x_2 x_3 \quad (28)$$

Sujeita a;

$$g(x_i) = 114,67 + 3,80x_1 - 12,53x_2 + 11,97x_3 - 0,68x_1^2 + 0,83x_2^2 + 0,010x_3^2 - 1,04x_1 x_2 + 0,72x_1 x_3 - 2,22x_2 x_3 - 1,68 \leq x_i \leq 1,68 \quad (29)$$

$$-1,68 \leq x_i \leq 1,68$$

5.2.1 Faixa inferior

A otimização do processo alternativo foi feito analisando os seguintes parâmetros: 3 variáveis, parâmetros de confiança de $c_1 = c_2 = 0,5$ e $2,0$ usando 20 e 30 partículas e tendo a utilização de um peso de inércia (w) de $0,9-0,5$ para 20 e 30 iterações, feitas em um espaço de busca limitado entre valores de $-1,68$ a $1,68$, com partículas distribuídas inicialmente de modo aleatório. A cada teste, porém, o número de partículas foi modificado.

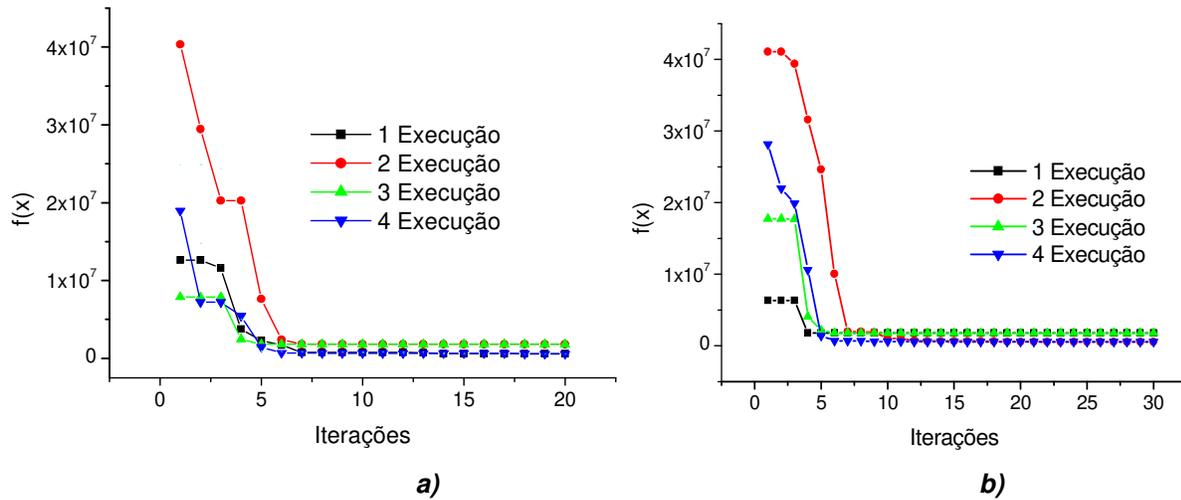


Figura 5.9 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo, $C_1 = C_2 = 0,5$ a) 20 partículas. B) 30 partículas (faixa inferior, 2ª configuração)

Observa-se na Figura 5.9 que desde as primeiras iterações os valores da $f(x)$ das partículas já possuem uma tendência bem definida, decrescendo. Isso significa que as partículas começam a procurar o extremo relativo da função desde a primeira iteração.

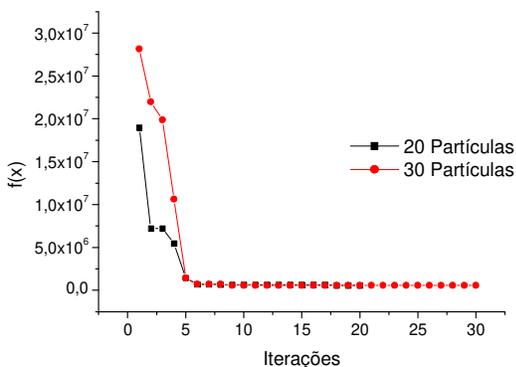


Figura 5.10 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando o número de partículas (faixa inferior, 2ª configuração)

Na Figura 5.10, comparando-se as execuções usando 20 e 30 partículas, pode-se observar que o melhor valor da função objetivo é encontrado tanto com 20 e com 30 partículas, mas foram escolhidas 20 partículas para a otimização pelo menor numero de operações que tem que fazer o código. A Tabela 5.7 mostra a combinação de parâmetros que melhor valor para a função objetivo alcançou.

Tabela 5.7 Valores dos parâmetros de entrada do PSO (faixa inferior, 2ª configuração)

Parâmetros de Entrada	Valores
Número de partículas	20
Número de iterações	20
Coefficientes de aceleração $C_1=C_2$	0,5
Peso de inércia (w)	0,9-0,5

Tomando a execução que melhor valor da função objetivo atingiu a partir dos parâmetros mostrados na Tabela 5.7 se obtêm a solução ótima ilustrada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa inferior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização / Respostas	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	156,27
Relação Molar Ar/ Etanol	16,60
G (kg/m ² h)	3660
Custo energético (kJ/h)	567368
Produtividade (kmol/h)	130,01
Energia específica (kJ/kg)	99,07

A partir das condições operacionais encontradas pela otimização obtemos a energia específica demandada da planta de 99,07 kJ/kg de acetaldeído.

5.2.2 Faixa superior

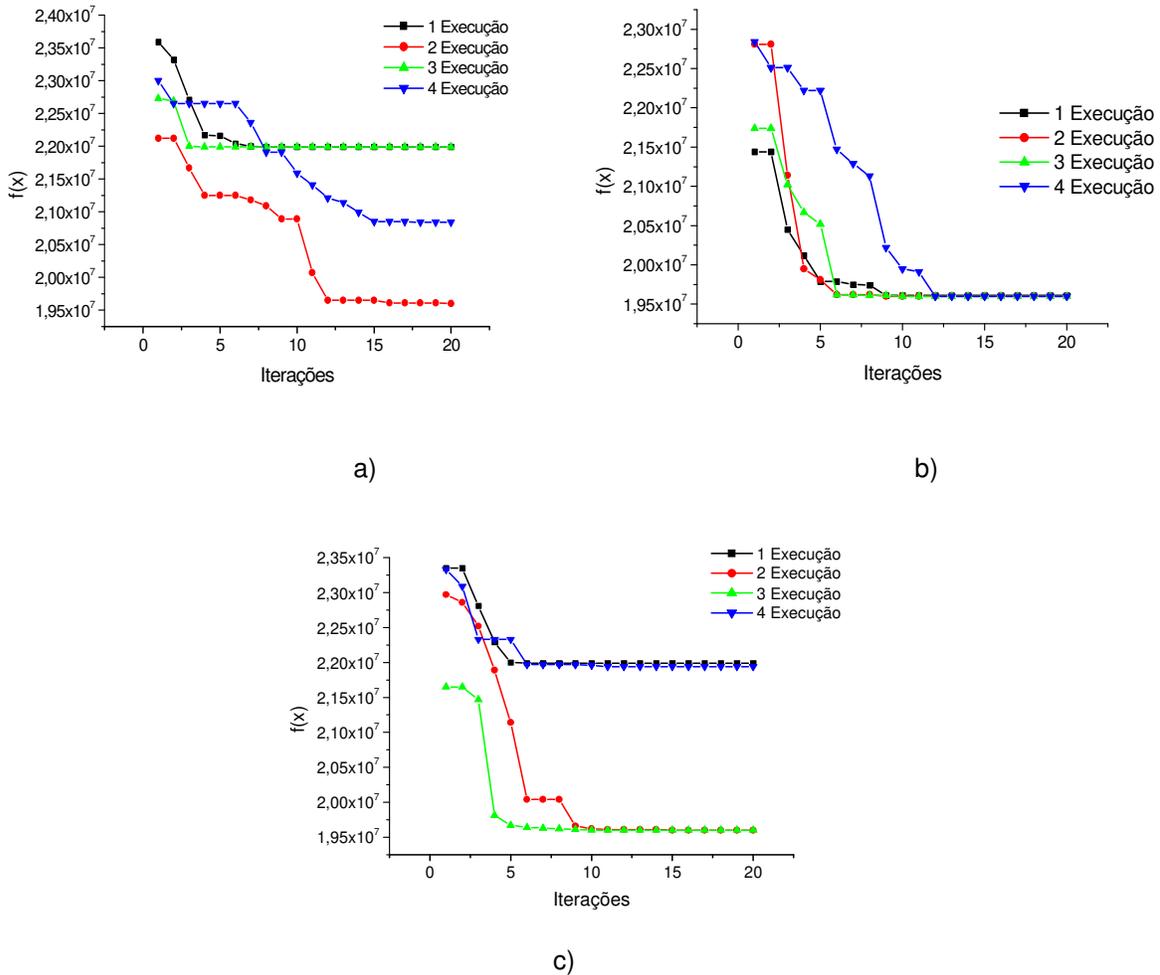


Figura 5.11 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo. a) 5 partículas, $C_1 = C_2 = 2,0$. b) 20 Partículas, $C_1 = C_2 = 0,5$ c) 30 Partículas, $C_1 = C_2 = 0,5$ (faixa superior, 2ª configuração)

A Figura 5.11 mostra os diferentes perfis de evolução com diferentes números de partículas. Pode-se observar que na Figura 5.11 a) das quatro execuções do algoritmo só uma atinge o melhor valor da função objetivo, a Figura 5.11 b) mostra uma rápida tendência do método ao melhor valor da função objetivo. Resultados da PSO Aplicada à Função objetivo com 30 partículas na Figura 5.11 c) observa-se claramente um grande distanciamento do ponto ótimo

nas primeiras iterações e uma tendência igualmente brusca entre a quinta e décima iteração.

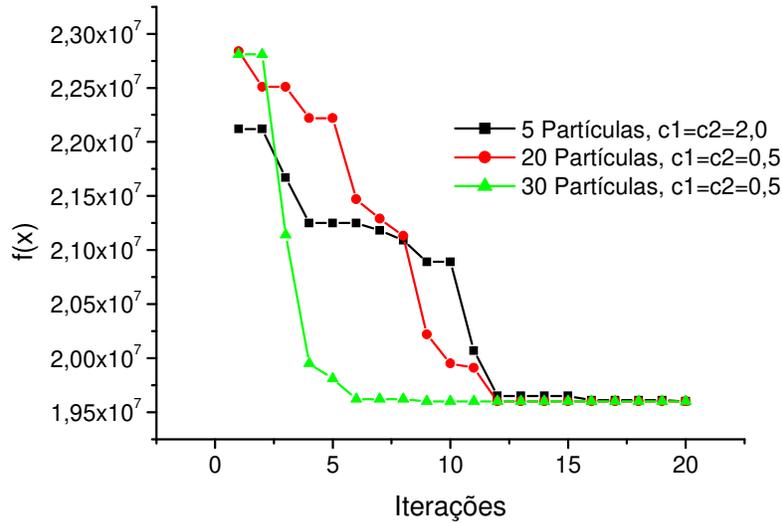


Figura 5.12 Resultados do PSO Aplicado à Função objetivo comparando os parâmetros do algoritmo (faixa superior, 2ª configuração)

Na Figura 5.12 se observa como dependendo do número de partículas o algoritmo toma seu próprio caminho ao longo das iterações, quando é mudado o número de partículas. Pode-se visar que com 5, 20 e 30 partículas o algoritmo encontra o melhor valor da função objetivo

A Tabela 5.9 apresenta os valores das variáveis e do melhor valor da função objetivo da otimização por enxame de partículas.

Tabela 5.9 Solução ótima encontrada pelo PSO (faixa Superior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização / Respostas	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	172,52
Relação Molar Ar/ Etanol	31,36
G (kg/m ² h)	3794
Custo energético (kJ/h)	19 599 955
Produtividade (kmol/h)	130,02
Energia específica (kJ/kg)	3422,15

A partir das condições operacionais encontradas pela otimização obtemos a energia específica demandada da planta de 3422,15 kJ/kg de acetaldeído.

5.3 Conclusões

Através da aplicação da técnica de Otimização por Enxame de Partículas, feita em linguagem FORTRAN, nas funções objetivo e da criação dos gráficos de desempenho da técnica, pôde-se acompanhar o desenvolvimento das partículas na busca pelos resultados ótimos das funções com diferentes números de partículas distribuídas no espaço de busca.

A tendência observada na otimização usando PSO na média das posições das partículas, em geral, prova que as partículas estão, sim, procurando no espaço de busca um valor ótimo para as funções utilizadas. Assim, pode-se concluir que um aumento na população das partículas no espaço de busca influencia diretamente nos resultados do algoritmo. O próximo capítulo apresentará a otimização dos modelos usando o algoritmo genético.

Capítulo 6. Otimização Usando Algoritmo Genético (GA)

Neste capítulo será apresentada a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído. Serão apresentados os resultados da otimização usando Algoritmos Genéticos.

O Algoritmo Genético usado neste trabalho é baseado no código de GA binário em FORTRAN desenvolvido por David Carroll (Carroll, 2009), com algumas modificações para a adaptação ao caso de estudo da planta de produção de acetaldeído e para o tratamento da restrição.

O código computacional começa com uma população aleatória de indivíduos com diferentes genes (variáveis de otimização). Esta população aleatória inicial de indivíduos é ditada pelo valor de um parâmetro do GA chamado *idum*: a mesma população inicial é gerada toda vez que o código é executado com o mesmo valor assumido para *idum* (Costa et al., 2007).

A rotina do GA pode aplicar mutação *jump*, mutação *creep* e cruzamento em um ponto ou uniforme. Mutação *jump* atua no cromossomo (genótipo) e mutação *creep* age no indivíduo decodificado (fenótipo) (Costa et al., 2005).

Niching e a escolha do número de descendentes por par de pais são opções do código. Os métodos de *niching* permitem que o GA seja capaz de localizar múltiplas soluções de boa qualidade e mantê-las em uma mesma população. Uma opção para o uso de micro-GA e a ferramenta do elitismo são também parte do código. A técnica de micro-GA usa uma população muito pequena (micro-população) que converge em direção a um único indivíduo representando o melhor resultado obtido com esta população particular. Uma vez que a convergência é atingida, o melhor indivíduo é preservado e a micro-população é reiniciada com novos indivíduos (Costa, 2006). Elitismo consiste em

passar os melhores indivíduos, de acordo com o valor do *fitness*, sem serem modificados pelos operadores genéticos de uma geração para a outra. O código de Carroll está restrito a elitismo de apenas um indivíduo.

O código do GA usado neste trabalho contém os seguintes parâmetros que podem ser escolhidos e alterados de acordo com o problema de otimização específico:

Microga: é igual a 0 para execução do código sem utilização de *micro-GA* ou igual a 1 para utilização de *micro-GA*.

Npopsiz: determina o número de indivíduos da população a cada geração (iteração).

Pmutate: probabilidade de mutação *jump*.

Maxgen: número máximo de gerações.

Idum: parâmetro que determina a população inicial de indivíduos. No código *idum* é o número que inicia a execução do GA e deve ser um inteiro negativo.

Pcross: probabilidade de cruzamento.

Pcreep: probabilidade de mutação *creep*.

lunifr: 0 para cruzamento em um ponto e 1 para cruzamento uniforme.

Iniche: 0 quando se opta por não usar o *niching* e 1 para uso do *niching*.

Nchild: determina se o número de descendentes por par de pais é 1 ou 2.

lelite: 0 para não-elitismo e 1 quando o elitismo é desejado.

Para resolver o problema de otimização usando os Algoritmos Genéticos, a escolha dos parâmetros do GA foi, inicialmente, baseada em valores sugeridos pela literatura (Carroll, 1996; Deb, 1998, 1999). A partir destes valores e através do método da tentativa e erro, extensivas simulações foram realizadas variando-se os valores dos parâmetros do GA para determinação dos melhores valores que levam à obtenção de menor custo energéticos sujeito a restrição da produtividade mínima.

6.1 Otimização do processo primeira configuração

6.1.1 Faixa Inferior

Foram feitas várias simulações otimizando os modelos da planta usando algoritmo genético seguindo o método de tentativa e erro para determinar os parâmetros de maior influência na execução do código , tendo que o tamanho da população por geração (Npopsiz) e o número de gerações (maxgen) são os efeitos mais significativos na hora de encontrar o valor ótimo da função objetivo.

A seguir são apresentados gráficos que mostram a evolução da função objetivo ao longo das gerações mudando o número de indivíduos em cada geração.

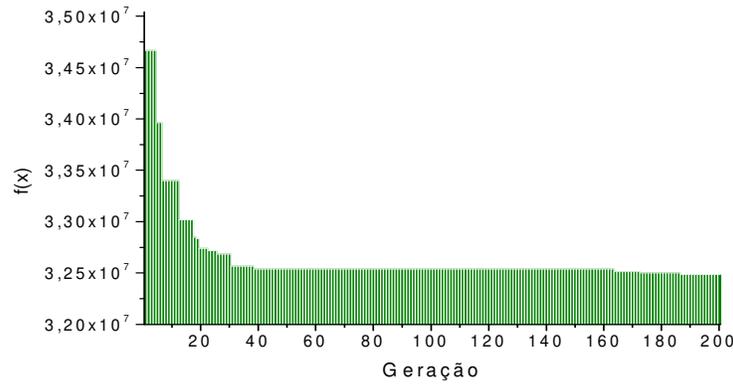


Figura 6.1 Evolução do GA com um tamanho de população de 5 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)

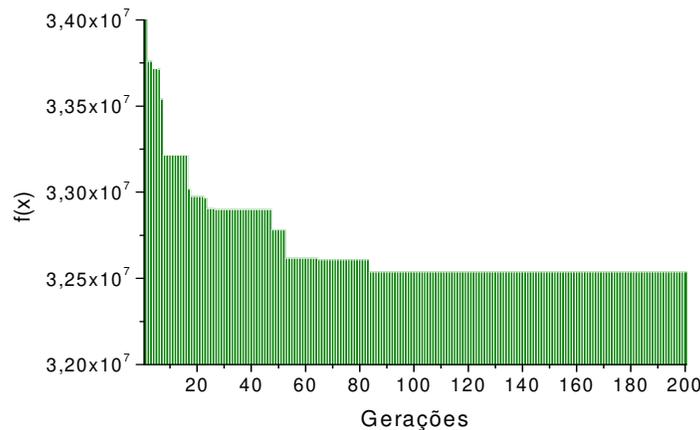


Figura 6.2 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração(faixa inferior, 1ª configuração)

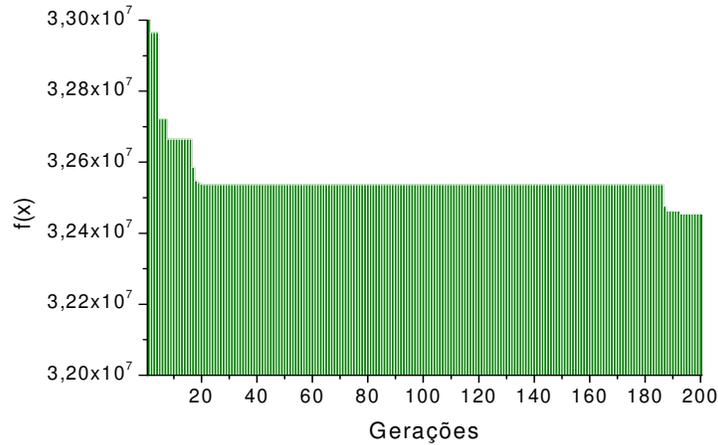


Figura 6.3 Evolução do GA com um tamanho de população de 20 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)

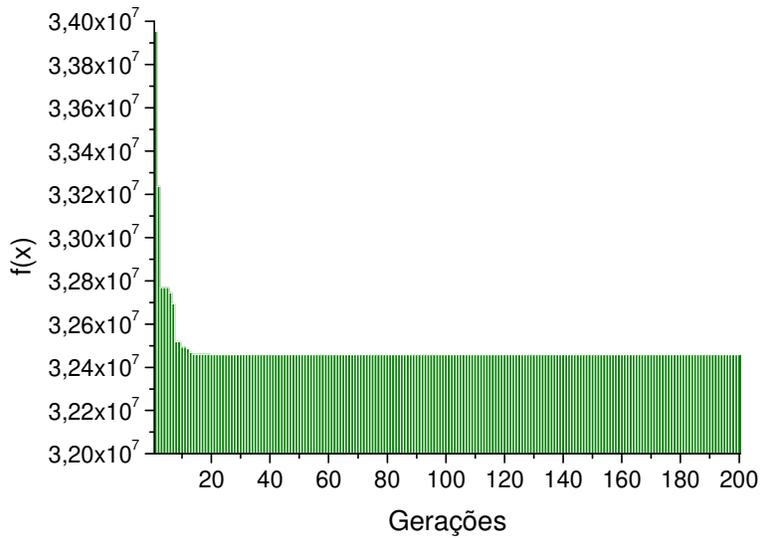


Figura 6.4 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa inferior, 1ª configuração)

As Figuras 6.1 a 6.4 mostram a evolução do algoritmo a longo das gerações. Pode-se observar o comportamento do algoritmo na procura do valor ótimo tendo em conta as restrições do processo. Também pode-se observar a estabilidade do método pois da 20ª à 200ª geração causando maior tempo computacional na simulação. A seguir na Figura 6.5 é mostrada uma comparação

da evolução do método mudando o número de indivíduos na população por geração, observando-se que quando o algoritmo usa 50 indivíduos o método encontra o melhor valor da função.

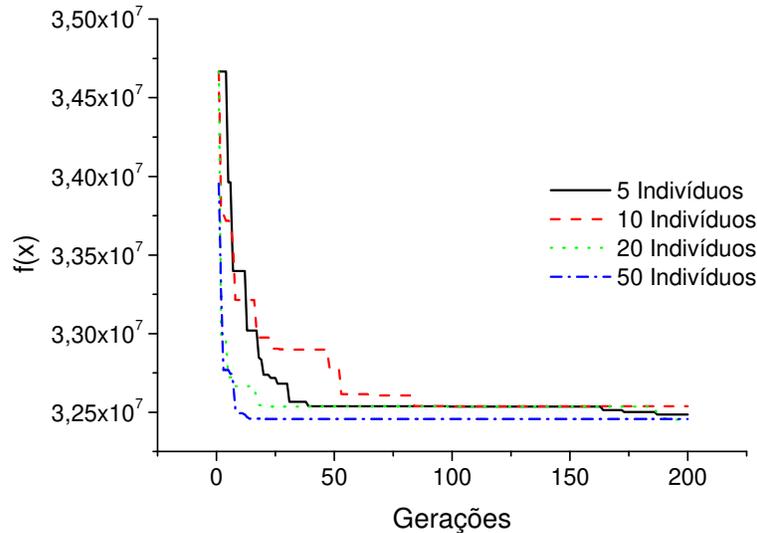


Figura 6.5 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa inferior, 1ª configuração)

A Tabela 6.1 mostra os parâmetros do GA que foram considerados no método da tentativa e erro e os valores que resultaram no melhor valor da função objetivo sem violação da restrição.

Tabela 6.1 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa inferior, 1ª configuração)

Parâmetros de Entrada do GA	Valores
Tamanho da população por geração	50
Número máximo de gerações	20
Probabilidade de cruzamento	0,80
Probabilidade de mutação <i>jump</i>	0,05
Probabilidade de mutação <i>creep</i>	0,04

A Figura 6.6 mostra a evolução, ao longo das gerações, do menor custo energético de cada geração quando o conjunto de parâmetros de entrada do GA da Tabela 6.1 é empregado.

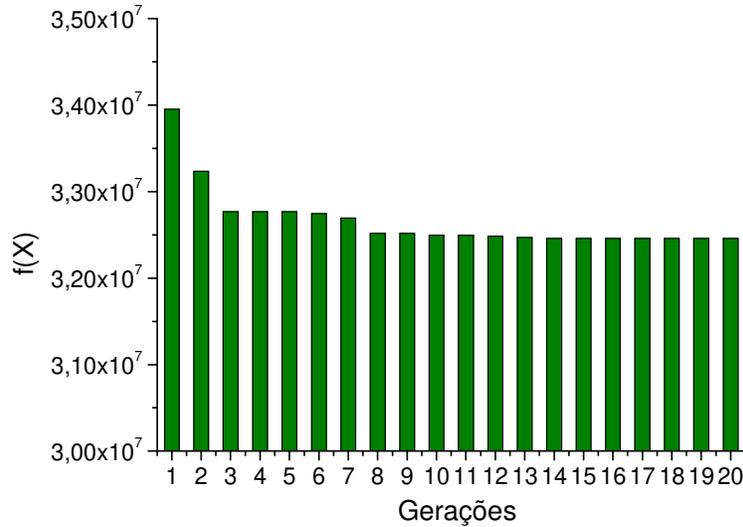


Figura 6.6 Evolução dos Custos Energéticos quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa inferior, 1ª configuração)

Os valores apresentados na Tabela 6.2 impuseram uma evolução conduzindo a um indivíduo que permitiu um estado estacionário ótimo de energia específica demandada pela planta de separação de 49110,85 kJ/kg de acetaldeído.

Tabela 6.2 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa inferior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização / Respostas	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	154,98
Relação Molar Ar/ Etanol	27,18
G (kg/m ² h)	3660
Custo energético (kJ/h)	32 450 000
Produtividade (kmol/h)	15,00
Energia específica (kJ/kg)	49110,85

6.1.2 Faixa Superior

Na segunda faixa do processo, assim como na primeira foram feitos análises dos parâmetros procurando áqueles que gerassem melhor valor da função objetivo.

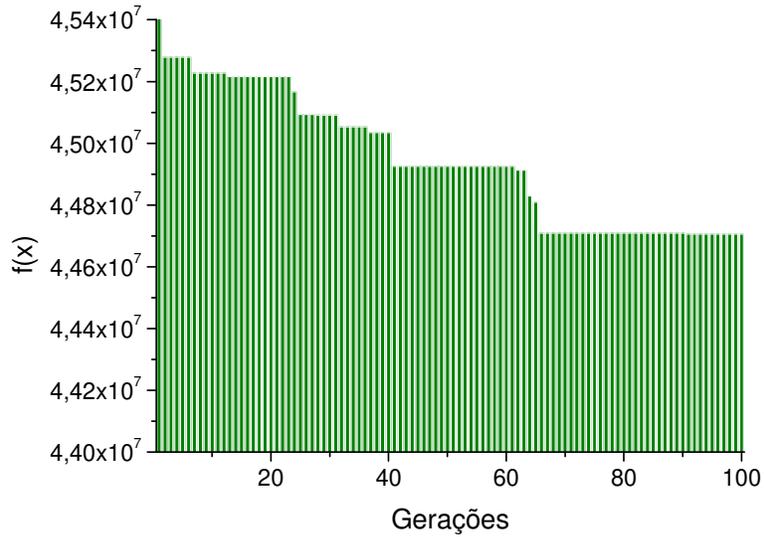


Figura 6.7 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração)

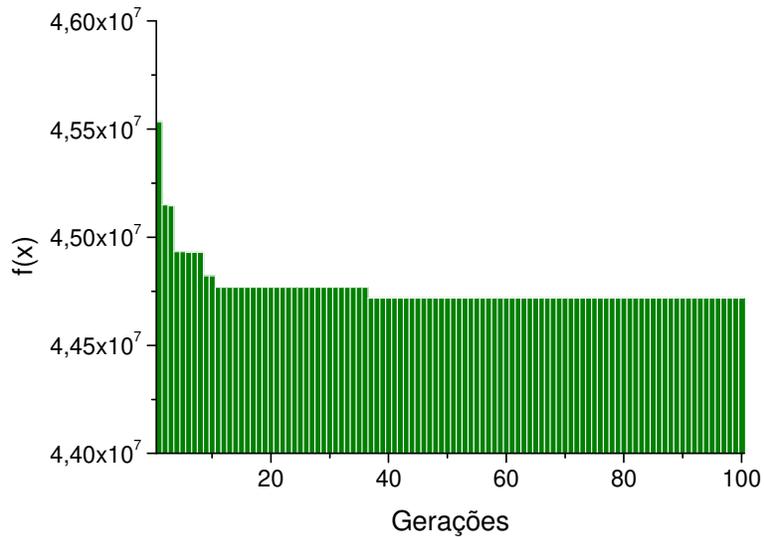


Figura 6.8 Evolução do GA com um tamanho de população de 20 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração)

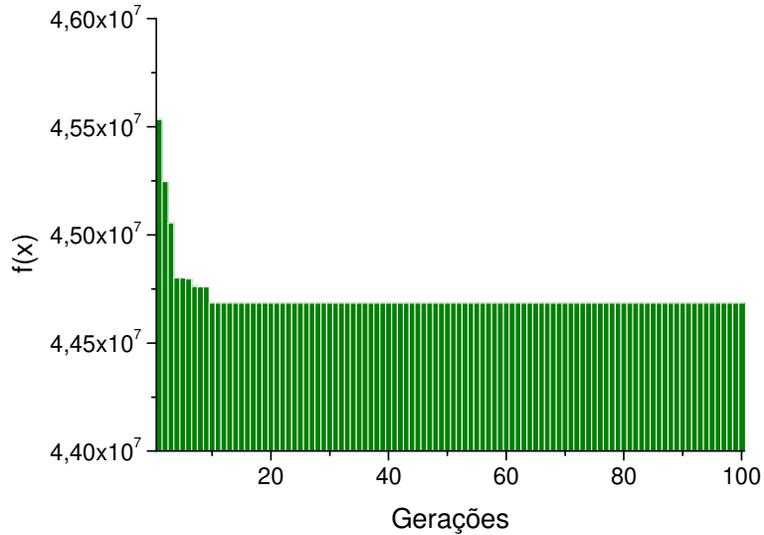


Figura 6.9 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração)

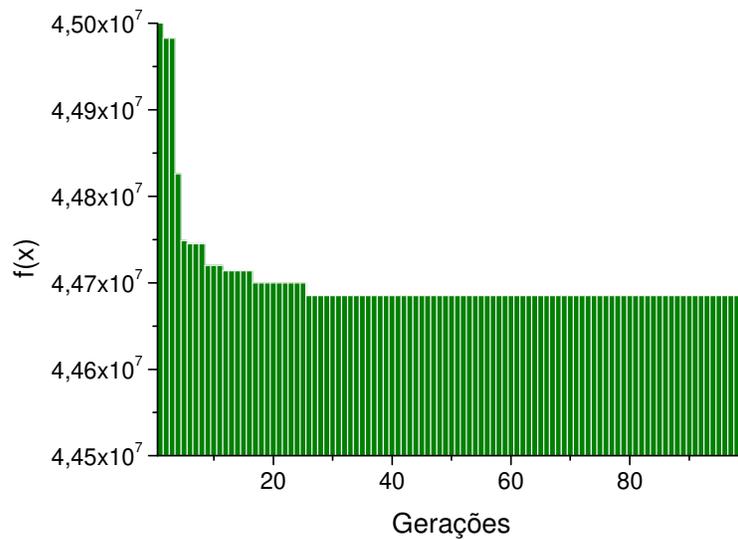


Figura 6.10 Evolução do GA com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração (faixa superior, 1ª configuração)

As Figuras 6.7 a 6.10 mostram os perfis da evolução do algoritmo para cada uma das otimizações feitas mudando o número de indivíduos, onde se pode observar que o método fica estável ao longo das gerações acarreado maiores tempos computacionais no processo de otimização. Na Figura 6.11 se observa

que só usando 50 e 100 indivíduos o algoritmo encontra os melhores valores para a função objetivo sem precisar de mais de 50 gerações.

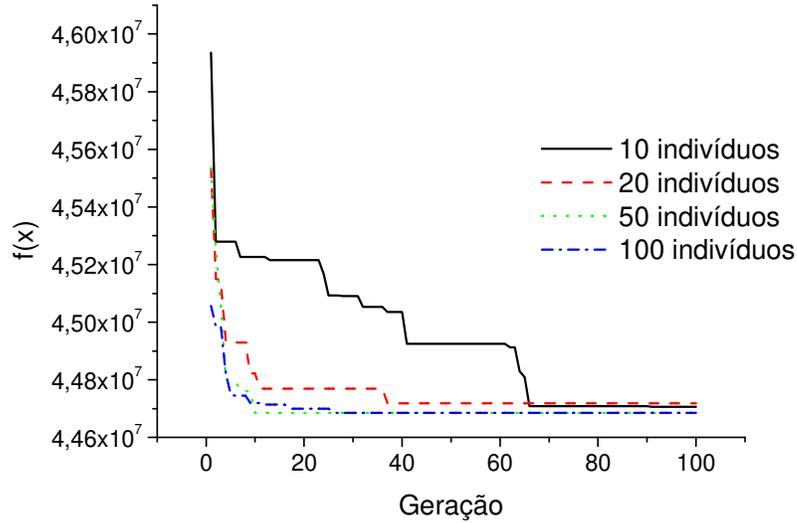


Figura 6.11 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa superior, 1ª configuração)

A Tabela 6.3 mostra os parâmetros do GA que foram considerados no método da tentativa e erro e os valores que resultaram no melhor valor da função.

Tabela 6.3 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa superior, 1ª configuração)

Parâmetros de Entrada do GA	Valores
Tamanho da população por geração	50
Número máximo de gerações	50
Probabilidade de cruzamento	0,80
Probabilidade de mutação <i>jump</i>	0,05
Probabilidade de mutação <i>creep</i>	0,04

A Figura 6.12 deixa ver a evolução, ao longo das gerações, dos custos energéticos do melhor indivíduo de cada geração quando o conjunto de parâmetros de entrada do GA da Tabela 6.3 são empregados.

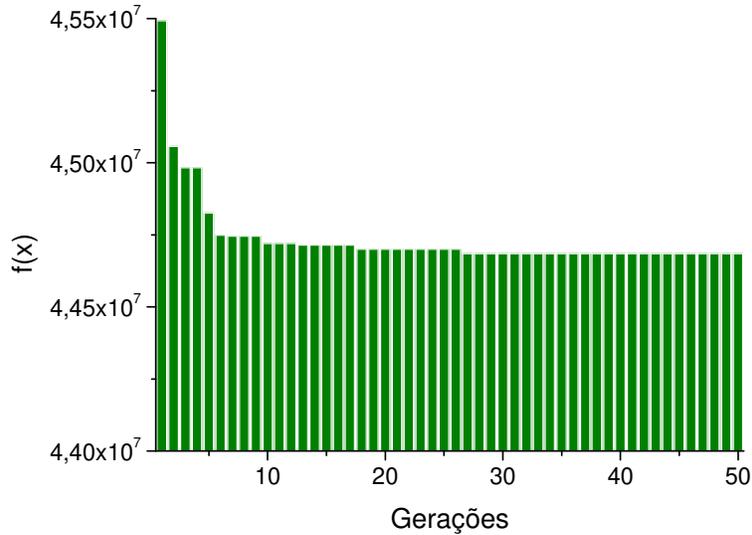


Figura 6.12 Evolução dos custos energéticos quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa superior, 1ª configuração)

Os valores apresentados na Tabela 6.4 impuseram uma evolução conduzindo a um indivíduo que permitiu um estado estacionário ótimo de energia específica demandada pela planta de separação de 10856,6 kJ/kg de acetaldeído.

Tabela 6.4 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa superior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização / Respostas	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	169,10
Relação Molar Ar/ Etanol	31,30
G (kg/m ² h)	4295
Custo energético (kJ/h)	44 490 000
Produtividade (kmol/h)	93,03
Energia específica (kJ/kg)	10856,60

6.2 Otimização por GA para a segunda configuração para o processo de separação.

6.2.1 Faixa inferior

No GA os estudos dos parâmetros mais significativos da técnica para analisar os modelos aproximados obtidos da planta, indicaram que o tamanho da população e o numero de gerações foram os parâmetros mais importantes.

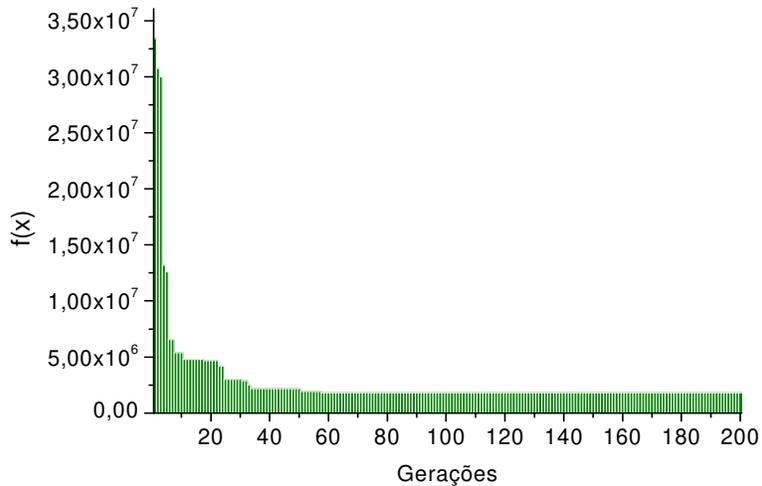


Figura 6.13 Evolução do GA com um tamanho de população de 10 indivíduos por geração (faixa inferior, 2ª configuração)

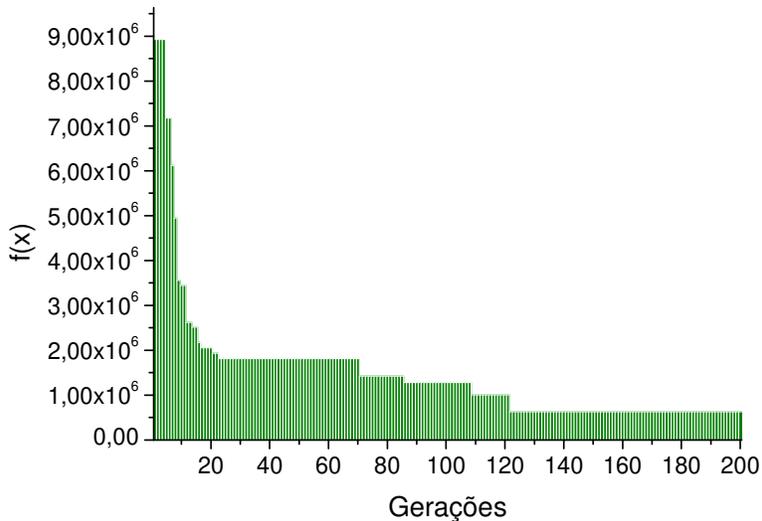


Figura 6.14 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa inferior, 2ª configuração)

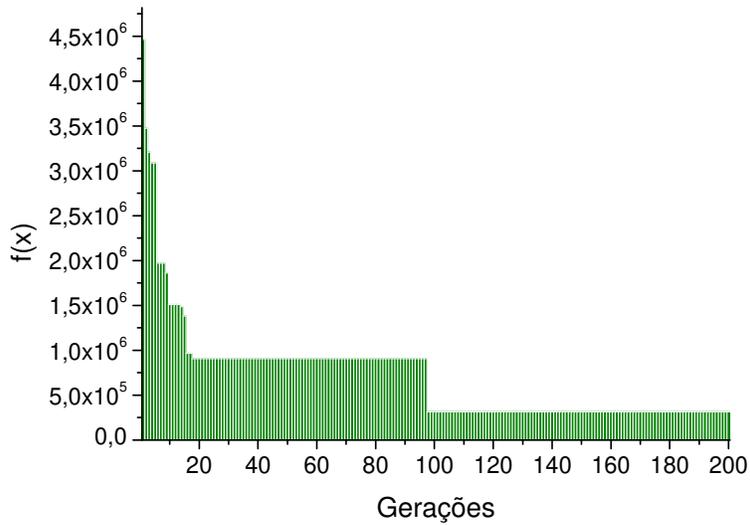


Figura 6.15 Evolução do GA com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração faixa inferior, 2ª configuração)

As Figuras 6.13 a 6.15 foram feitas mudando o número de indivíduos e mantendo fixas 200 gerações com o objetivo de comparar quais parametros levavam a melhores valores da função objetivo.

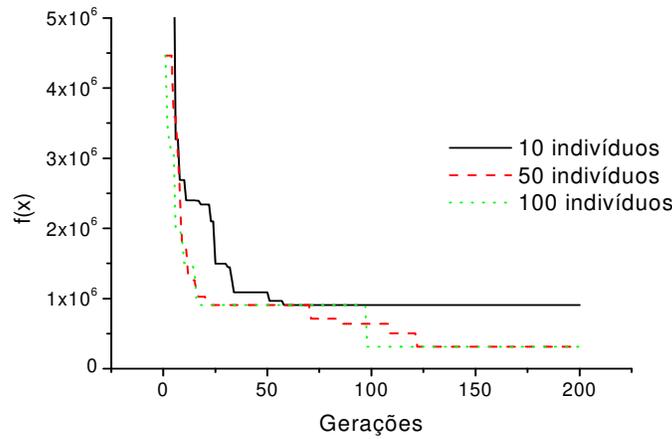


Figura 6.16 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa inferior, 2ª configuração)

A Figura 6.16 apresenta as três evoluções do método ilustradas nas Figuras 6.13 a 6.15 ao longo das gerações. Com as otimizações feitas, pode-se observar que com 50 e 100 indivíduos o algoritmo estabiliza no melhor valor alcançado após 150 e 100 gerações, respectivamente, o que leva a, respectivamente, 7500 e 10000 avaliações de função pelo código. Assim, a evolução dos 50 indivíduos pelas 150 gerações foi eleita como a que levou ao melhor resultado (já que demandou menores tempos computacionais).

A Tabela 6.5 mostra os parâmetros do GA que resultaram no melhor valor da função objetivo, sem violação da restrição.

Tabela 6.5 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa inferior, 2ª configuração)

Parâmetros de Entrada do GA	Valores
Tamanho da população por geração	50
Número máximo de gerações	150
Probabilidade de cruzamento	0,80
Probabilidade de mutação <i>jump</i>	0,05
Probabilidade de mutação <i>creep</i>	0,04

Na Figura 6.17 se observa a evolução, ao longo das gerações, dos custos energéticos do melhor indivíduo de cada geração quando o conjunto de parâmetros de entrada do GA da Tabela 6.5 são empregados.

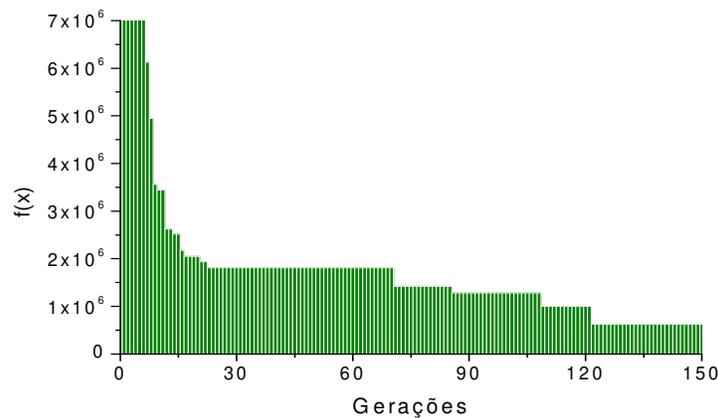


Figura 6.17 Evolução do GA quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa inferior, 2ª configuração)

As condições operacionais ótimas (encontradas pelo GA) e as respostas de processo, nessas condições, são apresentadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa inferior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	156,30
Relação Molar Ar/ Etanol	16,60
G (kg/m ² h)	3660
Custo energético (kJ/h)	626300
Produtividade (kmol/h)	130,00
Energia específica (kJ/kg)	109,36

6.2.2 Faixa Superior

Na segunda faixa estudada do processo alternativo foram testados 50 e 100 indivíduos

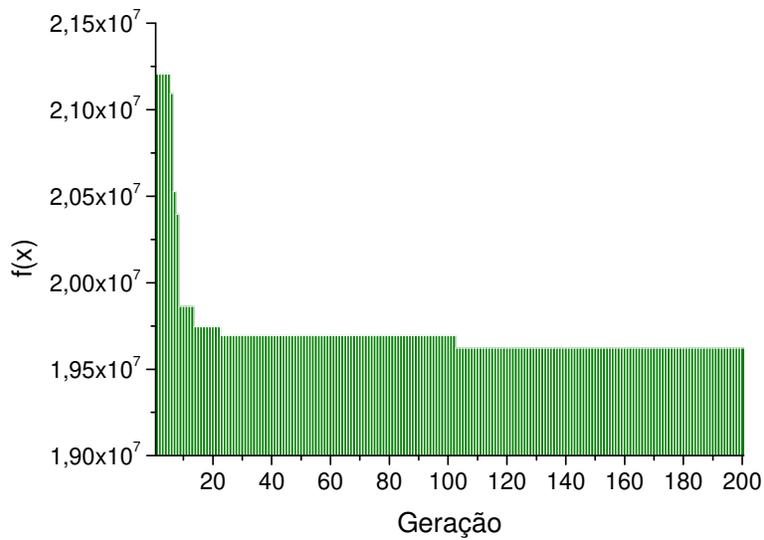


Figura 6.18 Evolução do GA com um tamanho de população de 50 indivíduos por geração (faixa superior, 2ª configuração)

As Figuras 6.18 e 6.19 mostram os perfis da evolução do método quando é mudado o número de indivíduos e fixados os outros parâmetros.

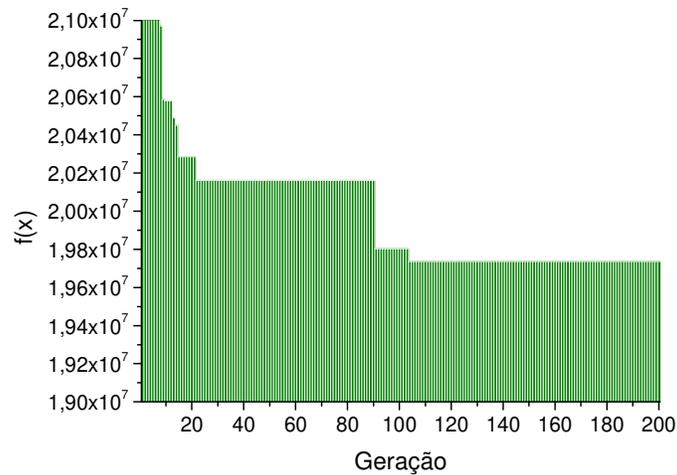


Figura 6.19 Evolução do algoritmo com um tamanho de população de 100 indivíduos por geração (faixa superior, 2ª configuração)

Comparando as duas análises feitas do algoritmo se pode visar que usado 50 indivíduos e 100 gerações o algoritmo apresenta melhores valores da função objetivo.

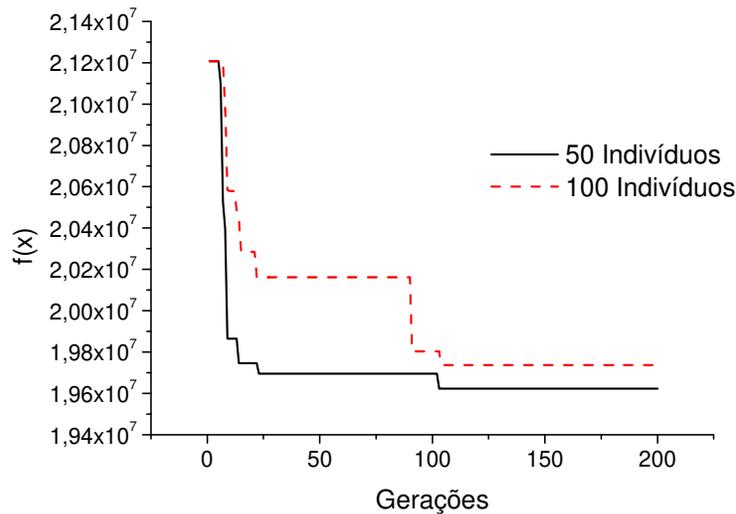


Figura 6.20 Comparação da evolução do método mudando os valores do tamanho da população por geração pelo método da tentativa-e-erro. (faixa superior, 2ª configuração)

A Tabela 6.7 mostra os parâmetros do GA que foram considerados no método da tentativa e erro e os valores que resultaram no melhor valor da função objetivo sem violação da restrição.

Tabela 6.7 Valores dos parâmetros de entrada do GA (faixa superior, 2ª configuração)

Parâmetros de Entrada do GA	Valores
Tamanho da população por geração	50
Número máximo de gerações	100
Probabilidade de cruzamento	0,80
Probabilidade de mutação <i>jump</i>	0,05
Probabilidade de mutação <i>creep</i>	0,04

A Figura 6.21 a seguir mostra a evolução, ao longo das gerações, dos custos energéticos do melhor indivíduo de cada geração quando o conjunto de parâmetros de entrada do GA da Tabela 6.7 são empregados.

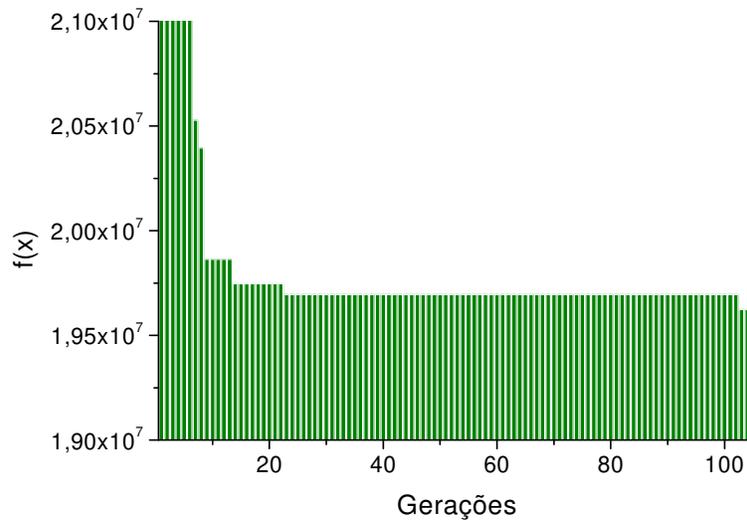


Figura 6.21 Evolução do algoritmo quando os parâmetros do GA otimizados pelo método da tentativa e erro são empregados (faixa superior, 2ª configuração)

Os valores apresentados na Tabela 6.8 impuseram uma evolução conduzindo a um indivíduo que permitiu um estado estacionário ótimo de energia específica demandada da planta de 3379,57 kJ/kg de acetaldeído.

Tabela 6.8 Solução ótima encontrada pelo GA (faixa superior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	172,52
Relação Molar Ar/ Etanol	31,36
G (kg/m ² h)	3820
Custo energético (kJ/h)	19 620 000
Produtividade (kmol/h)	130,46
Energia específica (kJ/kg)	3414,10

Na otimização usando algoritmos genéticos se pode observar que as condições ótimas obtidas foram muito similares as obtidas usando o PSO.

6.3 Conclusões

No algoritmo genético foram estudados os parâmetros mais significativos da técnica para analisar cada um dos modelos aproximados obtidos nas duas configurações da planta, obtendo que o tamanho da população e o número de gerações foram os parâmetros mais importantes do estudo. Foram feitas ilustrações e análises obtendo resultados satisfatórios. Os gráficos usados no método foram de grande ajuda na análise dos parâmetros do algoritmo em cada uma das funções analisadas.

O Algoritmo Genético requer maiores tempos computacionais comparado com o algoritmo Enxame de Partículas devido ao número de operações que precisa fazer o método em cada geração. O próximo capítulo apresentará a otimização dos modelos usando o algoritmo colônia de formigas e também é apresentada a comparação dos três métodos usados.

Capítulo 7. Otimização usando Colônia de Formigas(ACO).

Neste capítulo será apresentada a otimização dos modelos estatísticos do processo obtidos pelas duas configurações da planta de separação do acetaldeído. Serão apresentados os resultados da otimização usando o algoritmos colônia de formigas e também será apresentada a comparação dos três métodos de otimização usados.

Foram feitas otimizações dos modelos usando um código programado em linguagem de programação FORTRAN com algumas modificações para adaptação ao caso de estudo da planta de produção de acetaldeído e para o tratamento das restrições. Foram analisados os parâmetros procurando aqueles que melhor valor da função objetivo obtiveram.

7.1 Otimização do processo primeira configuração

7.1.1 Faixa Inferior

Foram fixados os parâmetros apresentados na Tabela 7.1 analisando o comportamento do algoritmo ao longo das iterações, a seguir foram feitas a analises mudando o numero de formigas.

Tabela 7.1 Valores dos parâmetros de entrada no ACO (faixa inferior, 1ª configuração)

Parâmetros de Entrada do ACO	Valores
Numero de iterações	64
Frequência de busca	50
Raio de busca	0,2
Taxa de Evaporação	0,9

A Figura 7.1 mostra a evolução do algoritmo ao longo das iterações quando é mudado o número de formigas na colônia. Uma iteração representa uma exploração para cada formiga da colônia.

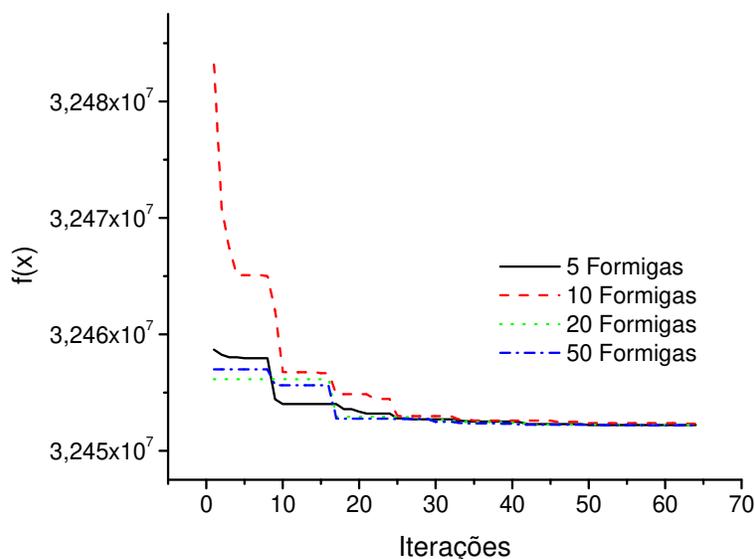


Figura 7.1 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa inferior, 1ª configuração)

Na Figura 7.1 se observar a evolução do código quando encontra o melhor valor da função objetivo mudando o numero de formigas. Pode-se observar que nas quatro simulações feitas o método encontra os valores ótimos mostrando assim ser um robusto e eficaz.

A Tabela 7.2 apresenta os resultados obtidos quando é usado o metodo colônia de formigas para o processo. Os valores ótimos apresentados representam uma energia específica de 49 016,15 kJ/kg de acetaldeído.

Tabela 7.2 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa inferior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	154,81
Relação Molar Ar/ Etanol	27,09
G (kg/m ² h)	3660
Custo energético (kJ/h)	32 452 201
Produtividade (kmol/h)	15,03
Energia específica (kJ/kg)	49 016,15

7.1.2 Faixa superior

A análise da faixa superior foi feita tendo em conta os parâmetros analisados na primeira faixa, variando o número de formigas como é apresentado na Figura 7.2

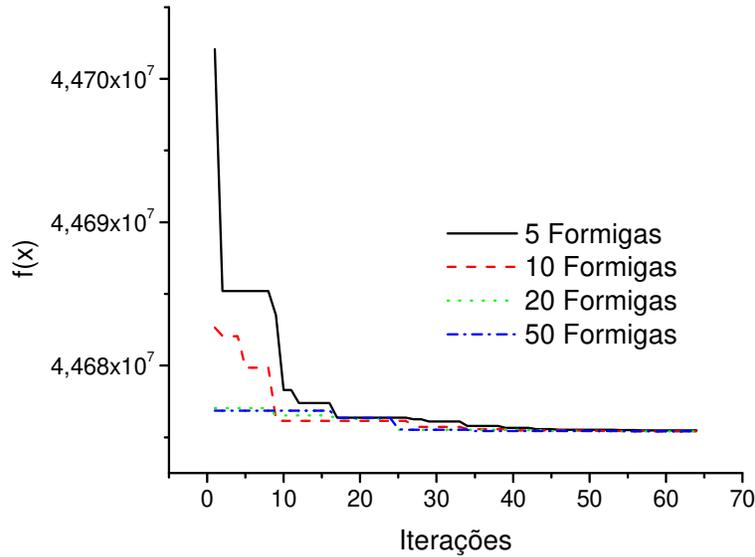


Figura 7.2 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa superior, 1ª configuração)

Analisando a Figura 7.2 se observa também a eficácia do método encontrado o valor ótimo, quando é mudado o número de formigas de 5 até 50. Numericamente observou-se que quando são usadas 50 formigas o algoritmo mostrou ter um melhor valor da função objetivo. Os valores ótimos apresentados na Tabela 7.3 representam uma energia específica de 11 268,86 kJ/kg de acetaldeído

Tabela 7.3 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa superior, 1ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	169,09
Relação Molar Ar/ Etanol	31,36
G (kg/m ² h)	4292
Custo energético (kJ/h)	44 675 409
Produtividade (kmol/h)	90,00
Energia específica (kJ/kg)	11 268,86

7.2 Otimização ACO para a segunda configuração para o processo de separação

7.2.1 Faixa Inferior

Foi analisado o comportamento do algoritmo mudando o número de formigas. Observando-se que com 10, 20 e 50 formigas é encontrado o melhor valor da função objetivo, caso contrario quando são usadas 5 formigas na colônia.

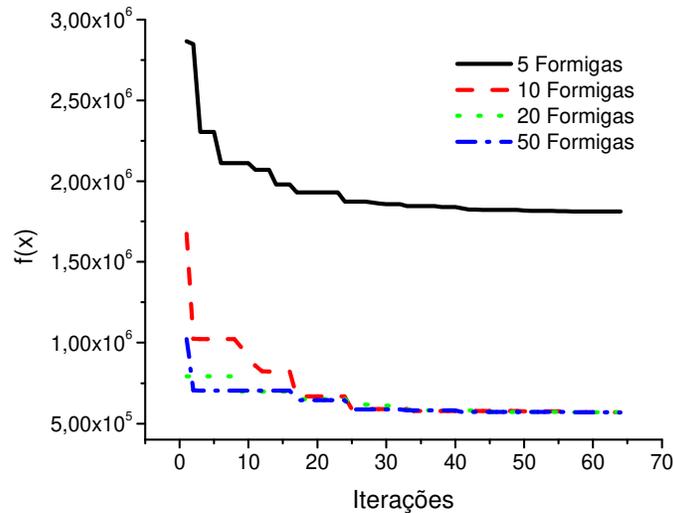


Figura 7.3 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa inferior, 2ª configuração)

Analisando a Figura 7.3 e numericamente o comportamento do algoritmo, foram obtidos os melhores valores da função objetivo e da restrição, como são apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa inferior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	156,28
Relação Molar Ar/ Etanol	16,6
G (kg/m ² h)	3660
Custo energético (kJ/h)	568 297,53
Produtividade (kmol/h)	130,00
Energia específica (kJ/kg)	99,24

Os valores ótimos apresentados na Tabela 7.4 representam uma energia específica de 99,24 kJ/kg de acetaldeído.

7.2.2 Faixa Superior

Na Figura 7.4 pode-se observar que quando são usadas 5 formigas na colônia o algoritmo concorre, mas o valor inicial está muito afastado do valor ótimo, tornando lento o processo. Quando são usadas 50 formigas o algoritmo encontra os melhores valores da função objetivo mais rapidamente, mais carr ega maiores tempos computacionais, é por isto que são escolhidas entre 10 e 20 formigas para a otimização

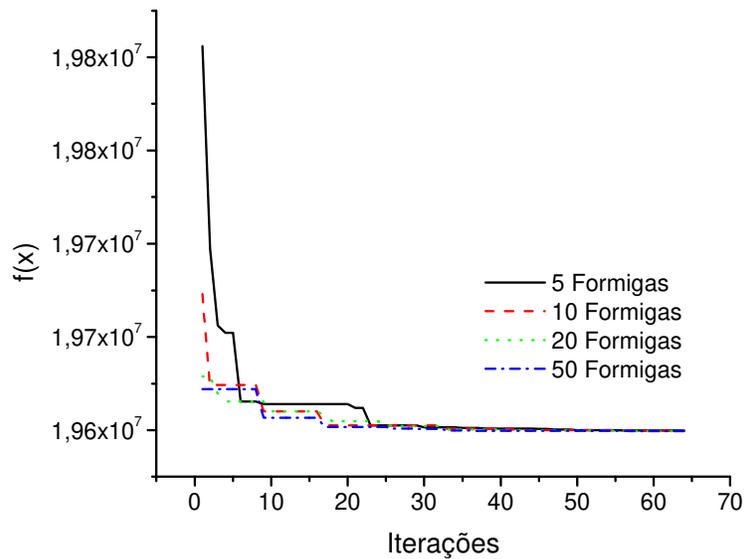


Figura 7.4 Comparação da evolução do método mudando o número de formigas (faixa superior, 2ª configuração)

A Tabela 7.5 mostra os valores ótimos das condições operacionais e das funções de resposta obtidos. Os valores ótimos apresentados na Tabela 7.5 representam uma energia específica de 3422,06 kJ/kg de acetaldeído.

Tabela 7.5 Solução ótima encontrada pelo ACO (faixa superior, 2ª configuração)

Variáveis de Otimização	Valores Ótimos
Temperatura (°C)	172,51
Relação Molar Ar/ Etanol	31,36
G (kg/m ² h)	3795
Custo energético (kJ/h)	19 599 423
Produtividade (kmol/h)	130,02
Custo específico (kJ/kg)	3422,06

7.3 Comparação dos Métodos de Otimização estudados

Nas Tabelas 7.6 e 7.7 são apresentados os valores ótimos das condições operacionais em cada um das faixas estudadas e das duas configurações da planta de separação do acetaldeído.

Tabela 7.6 Processo de separação primeira configuração

	Enxame de Partículas (PSO)		Algoritmo Genético (GA)		Colônia De Formigas (ACO)	
	Faixa Inferior	Faixa Superior	Faixa Inferior	Faixa Superior	Faixa Inferior	Faixa Superior
Temperatura °C	154,80	169,00	154,98	169,10	154,81	169,09
Relação Ar/Etanol	27,01	31,36	27,18	31,30	27,09	31,36
Vazão de Gás	3660	4300	3660	4295	3660	4292
f(x)(kJ/h)	32 452 927	44 676 215	32 450 000	44 490 000	32 452 201	44 675 409
g(x)(kmol/h)	15,64	90,00	15,00	93,03	15,03	90,00
Custos Energéticos (kJ/kg)	47105,45	11269,06	49 110,80	10 856,60	49 016,15	11 268,86

Analisando a Tabela 7.6 pode-se observar que os valores ótimos foram muito parecidos nos três métodos de otimização usados pelo fato de que as funções objetivo não foram muito complexas de solucionar e os métodos de otimização usados são bastante fortes na solução de problemas.

O algoritmo enxame de partículas mostrou ser aquele que conseguiu os menores valores de custos energéticos na separação dos produtos por mol de acetaldeído.

Tabela 7.7 Processo de separação segunda configuração

	Enxame de Partículas (PSO)		Algoritmo Genético (GA)		Colônia De Formigas (ACO)	
	Faixa Inferior	Faixa Superior	Faixa Inferior	Faixa Superior	Faixa Inferior	Faixa Superior
Temperatura °C	156,27	172,52	156,30	172,28	156,27	172,51
Relação Ar/Etanol	16,60	31,36	16,60	31,36	16,60	31,36
Vazão de Gás	3660	3794	3660	3820	3660	3795
f(x)(kJ/h)	567 368	19 599 955	626 300	19 620 000	568 297	19 599 423
g(x)(kmol/h)	130,01	130,02	130,00	130,46	130,00	130,02
Custos Energéticos (kJ/kg)	99,07	3422,15	109,36	3414,10	99,24	3422,06

Na segunda configuração foram obtidos menores valores de custos energéticos da planta de separação do acetaldeído comparado com a primeira configuração da planta como se pode observar na Tabela 7.7.

O algoritmo enxame de partículas e colônia de formiga e obtiveram os menores valores da função objetivo sujeita a produtividade mínima em comparação com o algoritmo genético neste caso estudado.

Comparando os valores das condições operacionais obtidos pelos três métodos na segunda configuração, pode-se observar que a relação molar ar/etanol e a vazão de gás na alimentação são exatamente as mesmas e estão no nível inferior da faixa estudada. Isto se deve ao fato de que, tendo baixas vazões de gás na alimentação, são inseridas menores quantidades de nitrogênio no processo, sendo este o que gera maior dificuldade de separação e maiores custos energéticos. A relação molar ar/etanol mais baixa (aumento da quantidade de etanol) aumenta a conversão do processo causando, por consequência, uma alta produtividade. A sutil diferença dos resultados dos métodos estocásticos usados esteve na temperatura de alimentação. Essa pequena diferença é responsável por uma mudança nos custos energéticos do processo, por tratar-se de uma reação altamente exotérmica. Pequenas mudanças de temperatura trazem consigo alterações na conversão e nos custos energéticos do processo.

Com relação aos tempos computacionais, os algoritmos mostraram ser muito rápidos na solução. As otimizações foram feitas em FORTRAN 90 com Pentium de 4GB e 800MHz. O algoritmo enxame de partículas mostrou ser o mais rápido

em cada execução, pois precisou de 20 partículas em 20 interações tendo 400 avaliações da função objetivo, a seguir o algoritmo colônia de formigas teve que avaliar a função 1280 enquanto o Algoritmo Genético teve que avaliar a função 7500 vezes, com maior número de operações (decodificação, crossover, mutação e recodificação) por geração, ainda apontando um resultado ligeiramente menos interessante. Também observou-se que os valores iniciais tomados pelo algoritmo PSO estiveram muito afastados do melhor valor da função objetivo comparado com os GA e ACO, o que quer dizer que o algoritmo enxame de partículas tomou, arbitrariamente, valores iniciais muito distantes nas primeiras iterações em comparação com o GA e ACO, mas ao longo da busca procurou melhores valores até encontrar os resultados ótimos. Seus resultados foram melhores (em termos de custo) do que os apontados pelo GA e ACO.

7.4 Conclusões

Neste capítulo foram feitas otimizações usando o algoritmo colônia de formigas mudando o número de iterações e o número de formigas, que são os parâmetros de maior influência no método, assim mostrou ser um método robusto e rápido no espaço de busca comparado com os algoritmos estocásticos estudados, Também foram comparados os métodos estocásticos de otimização encontrando que o algoritmo enxame de partículas obteve os melhores valores da função objetivo na faixa inferior da segunda configuração, tendo uma temperatura alimentação de 156,27°C, relação molar ar/etanol 16,60 e usando uma velocidade mássica de gás na alimentação de 3660 kg/m²h, requerendo uma energia específica de 99,07 kJ/kg de acetaldeído para a separação dos produtos . No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões da dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 8. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

8.1 Conclusões

Este trabalho apresentou uma proposta alternativa para o projeto e definição de métodos operacionais de processos químicos, tomando-se como caso estudo base a obtenção de acetaldeído por oxidação catalítica do etanol sobre catalisador a base de ferro-molibdenio. A proposta consistiu o acoplamento de dois simuladores (FORTRAN para a reação e ASPEN PLUS® para a etapa de separação) para modelar o processo.

A literatura mostrou-se bastante rica em trabalhos referentes ao processo de produção de acetaldeído por rota verde e avanços na realização de modelagens do reator catalítico de leito fixo e da reação de oxidação. O desenvolvimento através da história dos métodos de otimização estocásticos também é bastante referenciado na literatura.

Os algoritmos estocásticos visam ser técnicas poderosas na busca de ótimos globais, pois nestes métodos varias escolhas são feitas com base em números aleatórios sorteados no momento da execução do código, o que leva a respostas diferentes partindo do mesmo ponto inicial. Estes algoritmos são métodos relativamente recentes que não usam qualquer informação de derivada apresentando boas chances de não serem aprisionados em ótimos locais.

Os tempos computacionais requeridos pelos algoritmos não foram muitos altos pelo fato de que os modelos obtidos não precisavam de muitas iterações, já que se tinha uma faixa pequena codificada de possíveis soluções, o que facilitava a rápida obtenção dos valores ótimos.

O algoritmo enxame de partículas mostrou ser o algoritmo que encontrou melhores valores das condições operacionais, a seguir e por uma sutil diferença o algoritmo colônia de formigas que também mostrou ser o algoritmo mais rápido dos algoritmos estocásticos estudados, e finalmente o algoritmo genético que foi o mais lento, mas mostrou ser um método robusto no espaço de busca o que mostra sua capacidade na otimização de processos.

A etapa de separação de produtos foi a mais difícil e apresentou maiores custos energéticos nas correntes que saíam do reator com alta quantidade de nitrogênio. Os menores custos energéticos da planta de produção de acetaldeído foram obtidos no processo alternativo na faixa inferior. As condições operacionais ótimas com a restrição da produtividade mínima levaram a um custo de 99,07 kJ/kg de acetaldeído produzido.

A relação ar/etanol e a vazão de gás na alimentação ótimas foram a mais baixa da faixa escolhida, o que mostra que se está inserindo menor quantidade de nitrogênio ao processo, o que o faz mais barato (em termos energético).

Para finalizar, pode-se concluir que a adaptação entre um reator e uma planta de separação, submetida a uma seqüência de experimentos, forneceu um modelo bastante simples, mas capaz de representar uma planta completa de produção de acetaldeído.

8.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Os modelos usados neste trabalho foram gerados a partir de um planejamento fatorial com o qual foram obtidos modelos quadráticos. Quando se faz uma análise tendo em conta só uma faixa de operação e incluindo outras variáveis além das estudadas (temperatura, relação molar ar/etanol e vazão de gás na alimentação) como a pressão e presença de água na alimentação, o modelo do processo torna-se altamente não linear, e o planejamento de experimentos não é suficiente para sua modelagem, pelo anterior se propõe para trabalhos futuros usar outro tipo de métodos matemáticos para a geração de um modelo que represente a planta.

Aplicar integração energética à segunda configuração da planta com o objetivo integrar a rede de trocadores de calor para utilizar adequadamente a energia da planta de tal forma que opere perfeitamente integrada tanto do ponto de vista energético, como de massa.

Estudar mais a fundo os parâmetros dos três algoritmos estocásticos estudados, fazendo extensivas simulações seguindo planejamentos fatoriais para identificar por métodos estatísticos quais fatores e em quais níveis são realmente significativos no desenvolvimento do algoritmo em relação ao processo estudado.

Usar otimização determinística aos modelos obtidos neste trabalho, e a seguir comparar os resultados com os valores obtidos usando os métodos estocásticos (estudados nesta dissertação), de este modo poder ter uma conclusão de qual método é mais eficiente no caso estudado na busca pela condições operacionais respeitando as restrições propostas do processo.

Propor outras configurações da planta, simulando o reator e separação dos produtos no mesmo simulador comercial para logo ser comparada com a estudada nesta dissertação (reator simulado em FORTRAN acoplado a uma planta de separação simulada no ASPEN PLUS®).

Referencias Bibliográficas

ALVES T.; SARAMAGO S. F.; SANTEE D. M. Otimização de colunas semi-enterradas utilizando algoritmos genéticos e evolução diferencial: um estudo comparativo, *Mecânica Computacional* Vol XXVII, 2633-2651, 2008.

ALONSO S.; CORDÓN O.; FERNÁNDEZ I.; HERRERA F. La Metaheurística de Optimización Basada en Colonias de Hormigas: Modelos y Nuevos Enfoques, *Computers and Chemical Engineering*, 2008

ANDERSON, S. R.;KADIRKAMANATHAN, V.; CHIPPERFIELD, A.; SHARIF, V.; SWITENBANK, J. Multi-objective optimization of operational variables in a waste incineration plant. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 29, 1121-1130, 2005.

AZEREDO, M. C. R. Desenvolvimento de um Software para Estudo do Comportamento Dinâmico de Reatores de Leito Fixo, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1996, Tese (Mestrado).

BARROS B.; I. S. SCARMINIO.; R. E. BRUNS, Como Fazer Experimentos, 2ª Ed., Editora da UNICAMP, São Paulo, 2007

BEGAMBRE O. ;LAIER J.E. A hybrid Particle Swarm Optimization – Simplex algorithm (PSOS) for structural damage identification. *Advances in Engineering Software* 40, 2009

BISCAIA JR. E.C.; VIEIRA, R. C. Métodos Heurísticos de Otimização. Cursos on line. Escola Piloto - COPPE/UFRJ, 2002

CARROLL, D.L. Genetic Algorithms and Optimizing Chemical Oxygen-Iodine Lasers. *Developments in Theoretical and Applied Mechanics*, pp. 411-424, 1996.

CARROLL, D.L. Carroll's FORTRAN Genetic Algorithm Driver. Disponível em <http://cuaerospace.com/carroll/ga.html>. Acesso em 04 de setembro, 2009.

CHU, S.C.; TSAI, P.W. Computational Intelligence Base don the Behavior of Cats. *Journal of Innovative Computing Information and Control.*, vol 3, 163-173, 2007.

COSTA A.R., Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, visando redução de VOC, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1995. Tese (Mestrado).

COSTA, C.B.B., Modelagem e Controle Ótimo do Processo de Cristalização do Ácido Adípico, UNICAMP, Campinas, SP, 2003 Tese (Mestrado)

COSTA, C.B.B. Modelagem detalhada e otimização de processos de cristalização. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Doutorado).

COSTA, C.B.B.; RIVERA, E.A.C. ; REZENDE, M.C.A.F.; WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R. Prior Detection of Genetic Algorithm Significant Parameters: Coupling Factorial Design Technique to Genetic Algorithm. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 4780-4801, 2007.

COSTA, C.B.B.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of Optimisation and Control Variable Formulations for a Batch Cooling Crystallization Process. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5312-5322, 2005

COSTA, C.B.B.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Factorial Design Technique Applied to Genetic Algorithm Parameters in a Batch Cooling Crystallization Optimisation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, p. 2229-2241, 2005.

CUI, Z.; ZENG., J.; SUN, G. A fast particle swarm optimization, *Journal of Innovative Computing, Information and Control*, vol. 2, p. 1365-1380, 2006.

CURA T. Particle swarm optimization approach to portfolio optimization. *Nonlinear Analysis: Real World Applications* 10 p. 2396–2406, 2009.

DA, Y.; XIURUN, G. An improved PSO-based ANN with simulated annealing technique. *Neurocomputing*, vol. 63, p. 527-533, 2005.

DEB, K. Genetic algorithm in search and optimization: the technique and applications. In: *Proceedings of International Workshop on Soft Computing and Intelligent Systems*, Machine Intelligence Unit, Indian Statistical Institute, Calcutta, India, pp. 58-87, 1998.

DEB, K. An Introduction to Genetic Algorithms. *Sadhana-Academy Proceedings In Engineering Sciences*, v. 24, p 293-315, Part 4-5, 1999.

- DEB, K. An efficient constraint handling method for genetic algorithms, *Computer Methods in Applied Mechanics Engineering*, 186, 311-338, 2000.
- DIETZ, A.; AZZARO-PANTEL, C.; PIBOULEAU, L.; DOMENECH, S. Multiobjective optimization for multiproduct batch plant design under economic and environmental considerations. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 30, p. 599-613, 2006.
- DOMINGUES, A. Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1992. Tese (Mestrado)
- DONG, Y.; TANG, J.; XU, B.; WANG, D. An application of Swarm Optimization to Nonlinear Programming. *Computers and Mathematics with Applications*, v. 49, p. 1655-1668, 2005
- DORIGO M., The Ant Colony Optimization Meta-Heuristic. Universidad Libre de Bruxelles, 1991. Tese (Doutorado)
- DORIGO, T. STÜTZLE, Ant Colony Optimization. The MIT Press, Londrés, p 70-73, 2004.
- DORAISWAMY, L. K.; SHARMA, M. N. Heterogenous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions, Vol. 1, John Willey & Sons, Inc., 1984.
- ELBELTAGI, E.; HEGAZY, T.; GRIERSON, D. Comparison among five evolutionary-based optimization algorithms. *Advanced Engineering Informatics*, v. 19, p. 43-53, 2005.
- ELNASHAIE, S.; ELSHINI, S. S. Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors. In: *Topics in Chemical Engineering*, vol. 7. 1993.
- FAÚNDEZ C. A.; VALDERRAMA J.A., Activity Coefficient Models to Describe Vapor-Liquid Equilibrium in Ternary Hydro-Alcoholic Solutions. Thermodynamics and chemical engineering data chinese *journal of chemical engineering*, 17(2) 259-267, 2009
- FERREIRA F. ; MONTEIRO G.; NOURA O. Colônia Evolucionária de Formigas: Uma Proposta Inicial Aplicada ao Problema do Caixeiro Viajante. Universidade Federal do Pará (UFPA). 2008.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2th ed, 1990.

HASSEINE, A.; MENIAI, A. H.; KORICHI, M.; BENCHEIK, M.; BART, H.J. A Genetic Algorithm Based Approach to Coalescence Parameters: Estimation in Liquid-Liquid Extraction Columns. *Chemical Engineering Technology*, vol. 29, p. 1416-1423, 2006.

HSIEH S.; SUN T.; LIU C. Potential offspring production strategies: An improved genetic algorithm for global numerical optimization, *Expert Systems with Applications* 36 p.11088–11098, 2009.

HUANG, T.; SANAGAVARAPU, A. A Hybrid Boundary Condition for Robust Particle Swarm Optimisation. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, v. 4, p. 112-117, 2005.

JAYARAMAN, V. K.; KULKARNI, B. D.; GUPTA, K.; RAJESH, J.; KUSUMAKER, H. S. Dynamic optimization of fed-batch bioreactors using the ant algorithm. *Biotechnology Progress*, vol. 17, p. 81–88, 2001

JUN ZHANG, WEI-NENG CHEN, JINGHUI ZHONG, XUAN TAN AND YUN LI, Continuous Function Optimization Using Hybrid Ant Colony Approach with Orthogonal Design, *Scheme Lecture Notes in Computer Science*, 4247 pp. 126-133., 2009

JUTAN, A.; TREMBLAY B. Multivariable Computer Control of a Butane Hydrogenolysis Reactor: Part 1. State Space Reactor Modeling, *AIChE Journal*, vol. 23, p. 732 - 742, 1977.

KATARE, S.; BHAN, A.; CARUTHERS, J. M.; DELGASS, W. N.; VENKATASUBRAMANIAN, V. A hybrid genetic algorithm for efficient parameter estimation of large kinetic models. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, p. 2569-2581, 2004

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks (Perth, Australia), p.1942-1948., 1995

KORDABADI, H.; JAHANMIRI, A. Optimization of methanol synthesis reactor using genetic algorithms. *Chemical Engineering Journal*, vol. 108, p. 249-255, 2005

LIAKOPOULOS C.; POULOPOULOS S. ; PHILIPPOPOULOS C. Kinetic Studies of Acetaldehyde Oxidation over Pt/Rh and Pd Monolithic Catalysts in a Spinning-Basket Flow Reactor. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1476-1481 Res. 2001

LI, L.L. ; WANG, L.; LIU, L.H. An effective hybrid PSOSA strategy for optimization and its application to parameter estimation. *Applied Mathematics and Computation*, vol. 179, p. 135-146, 2006.

LIU, J.L.; LIN, J.H. Evolutionary computation of unconstrained and constrained problems using a novel momentum-type particle swarm optimization. *Engineering Optimization*, vol 39, p. 287-305, 2007.

MACIEL FILHO, R. Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1985. Tese (Mestrado)

MACIEL FILHO, R., Modeling and Control of Multitubular Reactors, Ph.D. Thesis, University of Leeds, Leeds, 1989.

MAJUMDAR, S.; MITRA, K. Modeling of a reaction network and its optimization by genetic algorithm. *Chemical Engineering Journal*, vol. 100, p. 109-118, 2004.

MARIANO, A. P.; COSTA, C. B. B.; ANGELIS, D. F.; MAUGERI FILHO, F.; ATALA, D. I. P.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Optimisation of a fermentation process for butanol production by Particle Swarm Optimisation (PSO). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, no prelo, DOI 10.1002/jctb.2383, 2010

MCKETTA,J.; CUNNINGHAM, W. ; DEKKER M. Acetaldehyde in Encyclopedia of chemical processing and desing. New York, 1976

MCCABE, RW.; MITCHELL P.J. Oxidation of ethanol and acetaldehyde over alumina supported catalysts. *Eng. Chem. Prod. Res Dev.*_22: p212-217, 1983.

MCCABE, R.W.; MITCHELL P.J. Reations of ethanol and acetaldehyde over over noble metal and metal oxide catalysts. *Eng. Chem. Prod. Res Dev* 23 : p196-202,1984.

MELO, D.N.C. Estratégia de Otimização em Duas Camadas: Aplicação para Processo de Hidrogenação em Reatores Catalíticos Trifásicos,UNICAMP, Campinas, SP, 2005. Tese (Doutorado).

MICHELS, R.L. ; KEYES, B.D. Vapor-phase partial oxidation of ethyl alcohol. *Industrial and Engineering Chemistry*. 34(2);p 138-146, 1942

MONMARCHÉ, G. ; VENTURINI E. M.; SLIMANE, On How the Ants *Pachycondyla apicalis* Are Suggesting a New Search Algorithm, Laboratoire d'Informatique, Université de Tours, France, 17p , 1999.

MOHANTY, S. Multiobjective optimization of synthesis gas production using non-dominated sorting genetic algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 30, p. 1019-1025, 2006.

MORAIS, E.R. Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos de Leito Fixo: Avaliação de Diferentes Configurações para o Fluido Refrigerante. UNICAMP, Campinas, 2004. Tese (Mestrado)

MORAIS, E.R. Modelagem e Análise de Reatores Catalíticos de Leito Fixo. UNICAMP, Campinas, 2007. Tese (Doutorado)

MORAIS, E.R.; VASCO DE TOLEDO, E.C.; WOLF MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R. Alternative Designs for Fixed Bed Catalytic Reactors. *Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 2, artigo A28, 2004.

MOURA, J. C. Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1984. Tese (Doutorado)

MÜLLER V. Otimização de layouts industriais através do método enxame de partículas. Universidade de Santa Cruz do Sul 2007. Tese (Mestrado)

NAJAFIA ; NIAKIB E. ; SHAHSAVARA A. parameter-tuned genetic algorithm for the resource investment problem with discounted cash flows and generalized precedence. *Industrial and Engineering Chemistry*, 2009

PAPADOPOULOS, A. I.; LINKE, P. On the synthesis and optimization of liquid-liquid extraction processes using stochastic search methods. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, p. 2391-2406, 2004.

PRADO, J.R. E SARAMAGO, S.F.P. Otimização por Colônia de Partículas. *FAMAT*, n. 4, p. 87-103, 2005

RAJESH H., OZKAN S.U., Complete oxidation of ethanol , acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-Chromium oxide catalysts. *Ind.Eng.Chem.* 32p,1622-1630,1993.

REDDY, M. J.; KUMAR, D. N. An efficient multi-objective optimization algorithm based on swarm intelligence for engineering design. *Engineering Optimization*, vol. 39, p. 49-68, 2007.

REZENDE, M. C. A. F. Modelagem e Otimização de Processos Para Implementação em Tempo Real, UNICAMP, Campinas, SP, 2007. Tese (Doutorado).

ŞAHMAN M. A.; ÇUNKAS M.; İNAL Ş.; İNAL F.; BEHIÇ C.; UĞUR T. Cost optimization of feed mixes by genetic algorithms. *Advances in Engineering Software* 40. p965–974, 2009

SHELOKAR, P.S.; JAYARAMAN, V. K.; KULKARNI, B. D. An ant colony classifier system: application to some process engineering problems. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, p. 1577-1584, 2004.

SHELOKAR, P. S.; SIARRY, P.; JAYARAMAN, V. K ; KULKARNI, B. D. Particle swarm and ant colony algorithms hybridized for improved continuous optimization. *Applied Mathematics and Computation*, vol 188, p. 129-142, 2007.

SHI, Y.; EBERHART, R.C. A modified particle swarm optimizer. Proceedings of the IEEE International Conference on Evolutionary Computation. Piscataway, NJ: IEEE, p. 69-73, 1998

SOCHA, K.; DORIGO, M. Ant colony optimization for continuous domain. *European Journal of Operational research*, 185, pp. 1155 – 1173, 2008

STINGHEN, A., O. Estratégias de Otimização de Processos, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1998. Tese (Doutorado)

SUMMANWAR, V. S.; SHELOKAR, P. S.; JAYARAMAN, V. K.; KULKARNI, B. D. Ant colony framework for process optimization: Unconstrained and constrained problems with single and multiple objectives, *Recent developments in optimization and optimal control in chemical engineering* (pp. 67–87), 2002.

SWANEY, R. E.; GROSSMANN, I. An Index for operational *flexibility in chemical process Design*. *AIChE Journal*, vol. 31, pp 4, 1985.

TAO, J.; WANG, N. DNA Computing based RNA Genetic Algorithm with Applications in Parameter Estimation of Chemical Engineering Processes. *Computers and Chemical Engineering*, 2007.

TEMKIN, M.I. The Kinetics of some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions. *Advances in Catalysis*, vol. 28, 1979.

TRAMBOUZE, P. Techniques de L'Ingenieur, J4020-1 a J4021-13-Réacteurs Chimiques:II Technologie. 1979.

TRESMONDI, A. Determinação de Parâmetros em Processos Reativos Industriais, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1995. Tese (Mestrado)

VASCO DE TOLEDO, E.C. Modelagem simulação e controle de reatores catalíticos de leito fixo, FEQ/UNICAMP, São Paulo, Brasil, 1999. Tese (Doutorado).

VASCO DE TOLEDO, E.C., MORAIS, E.R., AND MACIEL FILHO, R., "Development of Dynamic Models for Fixed Bed Catalytic Reactors, ESCAPE 12", The Netherlands, 2002.

VASCO DE TOLEDO E.C. MELO D.N.,SILVA J. M., CONCHA., MEYER J.F., MACIEL R. Rigorous and Reduced Dynamic Models of the Fixed Bed Catalytic Reactor for Advanced Control Strategies. ADCHEM, 2006.

VASCO DE TOLEDO E.; MORAIS E.; AZEVEDO J.; PINTO A.; MACIEL R., Development of Rigorous and Reduced Heterogeneous Dynamic Models for Fixed Bed Catalytic Reactor and Three-Phase Catalytic Slurry Reactor. *Chemical Product and Process Modeling*. Volume 3, Article 48. 2008

VICENTE. A. O Processo de otimização Ant System com Redução no Raio de Busca. *Mat. Apl. Comput.*,7, 159-168p, 2006.

VLACHOGIANNIS J. G.; LEE K. G., Multi-objective based on parallel vector evaluated particle swarm optimization for optimal steady-state performance of power systems. *Expert Systems with Applications*. 2009

VIEIRA E.G. ; MINIKOVSKI L.J.; Otimização do Planejamento Mestre da Produção por Meta Heurística colônia de formigas (ACO) INGEPRO – *Inovação, Gestão e Produção*, Vol. 1, SSN p.1984 – 6193. 2009.

WACHAS,E.; MADRIX, J., The oxidation of ethanol on Cu and Ag catalysts. *Aplication of surface science 1* pp.303-328, 1978.

WANG, Z.; YANG, B.; CHEN, C.; YUAN, J; WANG, L. Modeling and optimization for the secondary reaction of FCC gasoline based on the fuzzy neural network and genetic algorithm. *Chemical Engineering and Processing*, vol. 46, p. 175-180, 2007.

YAO, R.; YANG, B.; CHENG, G.; TAO, X.; MENG, F. Kinetics research for the synthesis of branch ether using genetic-simulated annealing algorithm with multi-pattern evolution. *Chemical Engineering Journal*, vol. 94, p. 113-119, 2003.

YIQING, L.; XIGANG, Y.; YONGJIAN, L. An improved PSO algorithm for solving non-convex NLP/MINLP problems with equality constraints. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 31, p. 153-162, 2007.

ZHANG, B.; CHEN, D.; ZHAO, D. Iterative ant-colony algorithm and its application to dynamic optimization of chemical process. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 29, p. 2078-2086, 2005.