UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO E SOFT-SENSORS PARA CONTROLE DE PLANTAS DE PET

AUTOR: JOÃO CARLOS BASTOS GONZAGA ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

CAMPINAS - SÃO PAULO

OUTUBRO DE 2011

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

G589d	Gonzaga, João Carlos Bastos Desenvolvimento de procedimento e Soft-Sensors para controle de plantas de PET / João Carlos Bastos GonzagaCampinas, SP: [s.n.], 2011.	
	Orientador: Rubens Maciel Filho. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.	
	1. Controle de processo. 2. Redes neurais (Computação). 3. Simulação (Computadores). I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.	

٦

Título em Inglês: Development of procedures and Soft-Sensors for control in PET plants Palavras-chave em Inglês: Process control, Neural networks (Computer), Simulation (Computers) Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Alexandre Tresmondi, Renata Torres Pereira Pinto, Mario Eusébio Torres Alvarez , Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende Data da defesa: 26-10-2011 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Tese de Doutorado defendida por João Carlos Bastos Gonzaga e aprovada em 26 de

outubro de 2011 pela banca constituída pelos seguintes doutores:

au

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

FEQ/UNICAMP

Dr. Alexandre Tresmondi

Empresa RHODIA

Rent Sens Pur Pinto

Dra. Renata Torres Pinto

Empresa OXITENO

Dr. Mario Eusébio Torres Alvarez

LDPS/Unicamp

mi E.R. ene crustina A

Dra. Mylene Cristina Ferreira Rezende

FEQ/UNICAMP

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por João Carlos Bastos Gonzaga e aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de outubro de 2011.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador

À Maria José, minha esposa, pela compreensão, carinho e amor.

Aos meus filhos, João Carlos e Marina. Dois grandes presentes de Deus.

À minha nora Vivian e a minha netinha Maria Luiza. Outros dois grandes presentes de Deus.

Aos meus pais, Luiz Gonzaga (*in memorian*) e Maria Tereza. Exemplos de amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde, pelas pessoas boas que sempre colocou em meu caminho, pelas oportunidades, pela vida, e por permitir a conclusão deste trabalho, pois se não fosse da sua vontade nada disso seria possível.

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, orientador e amigo, que tornou possível a realização deste trabalho. Agradeço a oportunidade de convívio ao longo destes anos e todos os ensinamentos que me foram passados.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro por seu auxílio na elaboração do capítulo 4 desta tese e, também, pelo incentivo e colaboração durante todo o trabalho.

Ao amigo Eng. Guilherme Monteiro pela generosidade em autorizar o uso de algumas de suas anotações e me auxiliar com ricas informações.

À minha filha Marina por me auxiliar nas correções do trabalho.

À banca examinadora pelas correções e sugestões fornecidas.

À M&G, que me permitiu esta qualificação profissional.

Ao amigo Eng. José Carlos Rocha pelo incentivo e apoio.

Ao amigo Júlio Maia pela participação na fase final do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados três estudos distintos de aplicação de Plantwide Control. A primeira aplicação trata-se de um controle antecipativo (feedforward) para controlar os níveis dos reatores na etapa de polimerização, a fim de reduzir suas variabilidades e, consequentemente, a produção de refugo, sendo que, em uma planta de Politereftalato de Etileno (PET), a variação de nível dos polimerizadores interfere na viscosidade e está diretamente relacionada com a capacidade e com a qualidade de produção. A segunda aplicação mostra como desenvolver e utilizar um modelo computacional da planta de PET para possibilitar que alterações de parâmetros de processo, como temperatura e pressão, possam ser feitas sem que haja a necessidade de testes na planta real, uma vez que a existência de um modelo computacional que tenha o mesmo comportamento qualitativo da planta real permite que o efeito de perturbações e outros tipos de alterações na condição do processo sejam avaliados. A terceira aplicação trata-se da implantação de um sensor virtual (soft-sensor), utilizando redes neurais artificiais (RNA) para atuar como um medidor redundante da viscosidade, podendo substituir o sensor físico no caso deste vir a falhar. Estes estudos têm em comum a apresentação de procedimentos para controle do processo de produção de PET, que por possuir muitas particularidades, torna-se um assunto complexo, sendo um desafio modelar e controlar cada única unidade de produção.

Palavras-chave: Controle de Processos, Redes Neurais, Simulação.

ABSTRACT

In this work are presented three separate studies of application of Plantwide Control. The first application is a feedforward control to control the levels of reactors in polymerization step, in order to reduce their variability and, consequently, the production of waste, because, in a plant of PET, the variance of level of polymerizing interferes in viscosity and is directly related to the capacity and quality of production. The second application shows how to develop and use a computational model of a PET plant to enable changes to process parameters such as temperature and pressure, without the need of tests in actual plant, once the existence of a computational model has the same qualitative behavior of actual plant, and it allows the effect of disturbance and other types of changes in the condition of the process to be evaluated. The third application is the implantation of a virtual sensor (soft-sensor), using RNA, to act as a redundant viscosity meter that, in the case of possible failures, has as main function to detect physical sensor failures and replace it in the control system monitoring. Generally, the three studies have in common the presentation of procedures to control the production process of polyester. Process control for the production of polymers presents many particularities and, therefore, becomes a complex matter, being a challenge to model and to control every single production unit.

Key-words: Process Control, Neural Networks, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia polimérica e unidade de repetição para o polímero poli(cloreto de vinila).
Figura 2 - Tipos de termonlásticos: PE PP PS PVC e PET Fonte: Callister 2007 8
Figura 3 - Níveis de hierarquia de um <i>Plantwide Control</i>
Figure 4 - Fluxograme de um Processo Industrial de PET
Figure 5 – Postor Multi Estágios Vertical (PD)
Figura 5 - Reator Multi-Estagios Ventical (BF)
Figura 0 - Fittxograma da etapa de Fonnienzação com os controladores
Figura / - Diagrama do bioco de função de um controlador PID da Yokogawa25
Figura 8 - Tela desenvolvida para operação dos controladores de níveis com o bloco feed-
forward implementado27
Figura 9 - Tela de operação dos controladores dos níveis dos polimerizadores (AP1,AP2)
com valores do bloco feedforward alterados quando ocorrem variações nas
bombas de saída dos reatores
Figura 10 - Tela de operação para o controle do nível do BP com valores do bloco
feedforward mantidos quando ocorrem variações nas bombas de saída dos
polimerizadores (AP1, AP2) simultaneamente
Figura 11 - Fluxograma da lógica para acionamento da bomba de entrada do Polimerizador
considerando o algoritmo <i>feedforward</i> da Yokogawa (2005)
Figura 12 - Histogramas do nível do BP antes e após a implementação do controle feed-
forward
Figura 13 - Teste de hipótese para as variâncias do nível doBP antes e após o controle
feedforward
Figura 14 - Histogramas do nível do Polimerizador1, antes e após a implementação do
controle <i>feedforward</i>
Figura 15 - Teste de hipótese para as variâncias do nível do Polimerizador 1 - antes e após o
controle <i>feedforward</i> 32
Eigure 16 Histogrames de nível de Polimerizador? entres e enér e implementação de
rigura 10 - ristogramas do nivel do Polimerizador2, antes e apos a implementação do
controle <i>feedforwara</i>

Figura 17 - Teste de hipótese para as variâncias do nível do Polimerizador 2, antes e após o
controle <i>feedforward</i>
Figura 18 - Produção de refugo no período de 27 meses - Fiação A
Figura 19 - Produção de refugo no período de 27 meses – Fiação B
Figura 20 - Classificação por seqüenciamento de monômeros40
Figura 21 - Classificação por arranjo das cadeias poliméricas41
Figura 22 - Classificação por arranjo das cadeias poliméricas no estado sólido42
Figura 23 - Tipos de polimerização e suas subclassificações
Figura 24 - Etapas de processamento do PET45
Figura 25 - Consumo de plásticos no mundo em 2006 Fonte: Accenture, 200747
Figura 26 - Produção de plásticos no mundo em 2007 de acordo com os blocos econômicos
e países Fonte: Total, 200747
Figura 27 - Classificação dos compostos participantes (radicais) de acordo com a função
estrutural no polímero final49
Figura 28 - Típico diagrama de uma planta de produção contínua de PET
Figura 29 - Coluna de destilação acoplada a um esterificador para a purificação da água e
devolução de etileno glicol para o processo
Figura 30 - Ilustração de um reator de películas descendente (a) para processos em batelada
e (b) para processos contínuos58
Figura 31 - Gaiolas internas de um reator do tipo película descendente e ilustração do reator
completo
Figura 32 - Equilíbrio de fases para um sistema contendo polímeros, considerando a
abordagem do coeficiente de atividade60
Figura 33 - Relação do parâmetro cinético pré-exponencial com o tamanho de uma cadeia
polimérica contendo um grupo carboxílico65
Figura 34 - Limite de bateria do sistema simulado: esterificadores e coluna
Figura 35 - Flowsheet da simulação feita no Aspen Plus70
Figura 36 - Comparação dos valores de CEG simulados, com os valores especificados74
Figura 37 - Influência da pressão do primeiro esterificador nos valores de CEG nas
correntes de saída do EP e ES79

Figura 38 - Influência da temperatura do primeiro esterificador nos valores de CEG nas
correntes de saída do EP e ES80
Figura 39 - Influência da temperatura do ES nos valores de CEG na corrente de saída do
reator
Figura 40 - Influência da razão molar de alimentação nos valores de CEG nas correntes de
saída do EP e ES82
Figure 41 - General flow diagram of the PET Polymerization Process
Figure 42 - Flow diagram of the paste mixing tank (RM)
Figure 43 - Flow diagram of the primary esterification reactor (PE)94
Figure 44 - Flow diagram of the secondary esterification reactor (SE)
Figure 45 - Flow diagram of the low polymerizer (LP)
Figure 46 - Flow diagram of the high polymerizer (HP)99
Figure 47 - Viscosity control loop
Figure 48 - Communication net topology of the industrial plant104
Figure 49 - Performance of the ANN-SS using the validation dataset
Figure 50 - Estimation errors of the ANN-SS using the validation dataset
Figure 51 - Estimation relative errors of the ANN-SS using the validation dataset
Figure 52 - Histogram of the estimation errors using validation dataset
Figure 53 - Structure of the ANN-SS and its integration with the viscosity control system
Figure 54 - Schematic representation of SETCIM data management
Figure 55 - On-line closed-loop viscosity control in regulatory operation mode117
Figure 56 - On-line closed-loop viscosity control in servo operation mode: Reference and
process output (above), and manipulated variable (below)117

LISTA DE TABELAS

Fabela 1 - Produção mundial de fibras de poliéster de acordo com o ano e região	48
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo co	эт
Rieckmann e Völker (2001)	53
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo co	эт
Kang, Lee e Ihm (1996)	54
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo co	эт
Lucas, Seavey e Liu (2007)	55
Γabela 5 - Valores ótimos para as reações presentes no EP e no ES	75
Fabela 6 - Valores das correntes após a simulação do processo	76
Γabela 7 - Resumo dos resultados obtidos na simulação e os valores reais de processo	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sequenciamento cronológico das descobertas e comercialização de alguns
polímeros6
Quadro 2 - Principais diferenças entre a Polimerização por Passos e a Polimerização por
Crescimento de Cadeia44
Quadro 3 - Classificação de algumas moléculas presentes na polimerização do nylon e PET
em termos de afinidade eletrônica
Quadro 4 - Lista de compostos presentes no modelo cinético de polimerização do
politereftalato de etileno50
Quadro 5 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Rieckmann e Völker
(2001)
Quadro 6 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Kang, Lee e Ihm (1996) 54
Quadro 7 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Lucas, Seavey e Liu
(2007)
Quadro 8 - Valores dos parâmetros do modelo Poly-NRTL para os componentes envolvidos
na síntese do PET63
Quadro 10 - Valores das constantes da equação de Antoine estendida para os compostos
envolvidos na síntese do PET64
Quadro 11 - Artigos científicos publicados com aplicações indústrias de simulação
computacional de polímeros66
Quadro 12 - Constantes cinéticas e reações envolvidas na síntese do PET segundo Liu e
Seavey (2008) – Vide Anexo A
Quadro 13 - Especificações gerais dos equipamentos modelados70
Quadro 14 - Especificações gerais das correntes modeladas, baseadas em dados reais de
processo71
Quadro 15 - Especificações gerais das substâncias utilizadas na simulação do processo de
produção do PET72
Quadro 16 - Valores utilizados para o ajuste do processo73
Quadro 17 - Modelo simplificado de reação utilizadas na simulação74

LISTA DE SIGLAS

AA - Acetaldeído

- AP1 Alto Polimerizador 1
- AP2 Alto Polimerizador 2
- BHET Bis-2-hidroxietileno tereftalato
- CEG Carboxilic end groups, vide GTC
- COLEP Coluna de destilação do primeiro esterificador
- DCS Distributed control system, Sistema de controle distribuído
- DEG Dietileno glicol
- DOE Design of experiments, delineamento de experimentos
- DPN Degreeofpolymerization in number, grau de polimerização em número
- Ea Energia de ativação
- EG Etileno glicol
- EP Esterificador primário
- ES Esterificador secundário
- FCS Field Control Station, Estação de controle de campo
- FFSUM Bloco de controle feedforward
- GTC Grupos terminais carboxílicos
- HIS Human Interface Station, Estação de controle
- k_i Constante cinética da reação *i*
- ko Termo pré-exponencial de Arrhenius
- M- Monômero
- MEG Monoetileno Glicol
- MM Massa molar
- MV Manipulated output variable, Variável manipulada
- NRTL Non-randon-two-liquids
- Pep Pressão do esterificador primário
- Pes Pressão do esterificador secundário
- PET Polyethylene terephtalate, politereftalato de etileno

PID - Controlador de realimentação, proporcional, integral e derivativo

Poly-NRTL - Polymer-non-randon-two-liquid

PTA - Purifcated terephthalic acid, ácido tereftálico purificado

PV - Process Variable, Variável de processo

P_x - Cadeia polimérica com x monômeros

RM - Razão molar entre o etileno glicol e ácido tereftálico

SETCIM - Sistema supervisório da Aspentech

SDCD - Sistema Digital de Controle Distribuído

SV - Setpoint value, Valor do setpoint

Tep - Temperatura do esterificador primário

Tes - Temperatura do esterificador secundário

Tep - Tempo de residência do esterificador primário

Tes - Tempo de residência do esterificador secundário

V - Grupo vinil

VI - Viscosidade intrínseca

WEG - Vazão mássica de etileno glicol

WH2O - Vazão mássica de água

WPTA - Vazão mássica de PTA

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Organização da tese	3
CAPÍTULO 2. CONTROLE <i>FEEDFORWARD</i> APLICADO AOS NÍVEIS DOS REATORES DA ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO DE UMA PLANTA DE FIBRAS DE POLIESTER	; 4
 2.1 Introdução 2.1.1 História dos polímeros 2.1.2 Aplicação e mercado nacional do PET 2.1.3 <i>Plantwide Control</i> 	4 4 6 9
2.2 Projeto de <i>Plantwide Control</i>	16
2.3 Descrição do Processo	17
 2.4 Descrição dos Níveis dos Reatores das Etapas Pré-Polimerização e de Polimerização 21)
2.5 Descrição do controle dos níveis antes da implementação do bloco <i>feedforward</i> .	22
2.6 Implementação do bloco <i>feedforward</i> no controle dos níveis dos reatores das etapas pré-polimerização e polimerização.	24
2.7 Conclusões	37
CAPÍTULO 3. MODELO COMPUTACIONAL DA ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO O SOFTWARE POLYMER PLUS	38
3.1 Introdução	38
 3.2 Revisão 3.2.1 Caracterização e classificação de polímeros 3.2.2 Síntese de polímeros e cinéticas de polimerização 3.2.3 Politereftalato de etileno (PET) 3.2.4 Propriedades físicas e termodinâmicas de polímeros 	39 39 42 44 59
3.2.5 Simulação computacional de processos de síntese de polímeros	65

72 78 82
82
Т 85
85
88
91 92 94 95 97 99 100 102
106
107 107 113
118
118
5 120
123
130
132

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE

1.1 Introdução

Os processos de polimerização são caracterizados por dinâmicas complexas e desconhecidas. Essa complexidade está relacionada ao mecanismo cinético de polímeros bem como aspectos de fluidodinâmica e fenômenos de transporte (Chan e Nascimento, 1994). Dentro desse contexto e levando-se em consideração a experiência de muitos anos de sintonia de controladores de retroalimentação (*feedback*) das linhas de produção de PET e implementações de sistemas de controle multivariáveis, as complexidades dinâmicas de monitoração e controle relacionadas às não-linearidades do processo evidenciaram-se significativamente nesse estudo.

Neste trabalho serão apresentados estudos realizados em duas plantas de PET, com as mesmas etapas de produção, diferindo apenas no produto final, sendo que uma produz fibras de poliéster (produz fios na etapa final), e outra, resinas PET para embalagens.

1.2 Objetivos

O trabalho como um todo visa descrever procedimentos de controle usando conceitos de *Plantwide Control* como alternativas para melhorias nos controles existentes em plantas de poliéster.

Inicialmente, tem-se como objetivo aplicar o controle *feedforward* para controlar os níveis dos reatores na etapa de polimerização, a fim de reduzir suas variabilidades e, consequentemente, a produção de refugo. Variações dos níveis em uma planta de PET causam grande perturbação no processo e, em uma das plantas estudadas, Fibras, as variações dos níveis estavam causando dificuldades para o controle da viscosidade e, também, paradas de processo por cavitações nas bombas de saída dos reatores. Nesse tipo de planta, a variação de nível dos polimerizadores interfere na

1

viscosidade e está diretamente relacionada com a capacidade e com a qualidade de produção.

Posteriormente, visou-se a desenvolver e utilizar um modelo computacional da etapa de esterificação da planta de PET para possibilitar que alterações de parâmetros de processo, como temperatura e pressão, pudessem ser feitas sem que tivesse a necessidade de testes na planta real. Além disso, a existência de um modelo virtual que tenha o mesmo comportamento qualitativo da planta real permite que o efeito de perturbações e outros tipos de alteração na condição do processo sejam avaliados em termos de indicadores chave, como a quantidade de grupos terminais carboxílicos e o grau de polimerização, ambos os parâmetros que não podem ser medidos *online* em uma planta real. Sendo assim, o modelo computacional é utilizado de forma robusta como ferramenta de tomada de decisão e avaliações do comportamento qualitativo do sistema à alteração de parâmetros de entrada.

Este trabalho tem também como objetivo apresentar a implantação de um sensor virtual (*soft-sensor*), utilizando RNA, para atuar como um medidor redundante da viscosidade, podendo substituir o sensor físico no caso deste vir a falhar. A utilização da rede neural neste trabalho pode ser justificada pelas dificuldades relacionadas aos modelos cinéticos complexos de sistemas poliméricos. Neste trabalho, utiliza-se o algoritmo de retropropagação com apenas uma camada intermediária (*hidden*) para uma rede do tipo *feedforward*.

A opção pelo desenvolvimento de um *soft-sensor* para modelar a viscosidade foi motivada pela existência de um banco de dados histórico do departamento de engenharia de manutenção da planta de Resinas. Os dados são caracterizados por um razoável número de intervenções no medidor e um tempo de reparo associado relativamente longo, por conta da dependência da parada de fábrica ou da dificuldade de encontrar peças sobressalentes, fazendo com que o controle do produto se limite a uma medida indireta através da corrente do motor do agitador, que nem sempre é uma medida confiável e, também, aumentando a frequência de análises do laboratório, que apesar de serem confiáveis, sempre chegam com um certo atraso.

1.3 Organização da tese

Neste trabalho são apresentados três estudos distintos de aplicação de *Plantwide Control*. Em função dessa independência dos capítulos, todos eles apresentam uma revisão de literatura sobre os assuntos estudados e, por causa disso, não existirá um capítulo exclusivo para revisão de literatura. Portanto, neste capítulo 1 são apresentadas, de maneira geral, as motivações e os objetivos desta tese.

O capítulo 2 está estruturado de forma a contextualizar brevemente a produção de PET no mercado nacional e apresentar alguns trabalhos em literatura sobre *Plantwide Control*, abordando a sua concepção e algumas de suas aplicações, dando uma visão geral de sua importância dentro de uma indústria química. Apresenta também o trabalho desenvolvido segundo a abordagem de *Plantwide Control*, por meio de um controle *feedforward*, tendo como caso de estudo o processo de uma planta de fibras de poliéster.

No capítulo 3, são descritos os procedimentos para a elaboração de um modelo computacional da esterificação utilizando o software *Aspen Plus*.

No capítulo 4, são descritos os procedimentos necessários para a implantação de um Sensor Virtual ("*Soft-Sensor*") utilizado para a predição da viscosidade em reatores de polimerização.

No capítulo 5, apresentam-se as conclusões finais e sugestões para os trabalhos futuros.

3

CAPÍTULO 2. CONTROLE *FEEDFORWARD* APLICADO AOS NÍVEIS DOS REATORES DA ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO DE UMA PLANTA DE FIBRAS DE POLIESTER

2.1 Introdução

Este capítulo foi estruturado de forma a contextualizar brevemente a produção de PET no mercado nacional e apresentar alguns trabalhos em literatura sobre *Plantwide Control*, abordando a sua concepção e algumas de suas aplicações, dando uma visão geral de sua importância dentro de uma indústria química. Posteriormente, é apresentado o trabalho desenvolvido segundo a abordagem de *Plantwide Control*, por meio de um controle *feedforward*, tendo como caso de estudo o processo de uma planta Fibras de Poliester.

2.1.1 História dos polímeros

De acordo com Hage (1998), apesar da descoberta dos materiais poliméricos ser recente, o uso do termo polímeros é bem antigo. O termo foi primeiramente utilizado pelo químico alemão Jacob Berzelius, em 1832, para diferenciar moléculas orgânicas com tamanhos diferentes. Sendo assim, moléculas como o butano, eram consideradas a "forma polimérica" de moléculas menores como o etano. Assim, o termo polímero ficou associado à constituição estrutural de compostos, pois, moléculas maiores eram constituídas de várias (*poli*) unidades (*meros*) de moléculas menores. Contudo, somente após 1922, o termo polímeros veio a ser usado como conhecemos hoje.

Sob o ponto de vista histórico, o primeiro polímero a ser estudado foi a borracha natural (látex). Apesar deste material ser menos abundante do que a celulose e as proteínas, foi sua elasticidade que lhe conferiu grande interesse no meio científico. Em 1826, o físico inglês Michael Faraday fez as primeiras experiências com a borracha, para determinar a sua composição. Lord Kelvin, em 1857, publicou trabalhos sobre as características elásticas e influência da temperatura na borracha. Todavia, o uso comercial do látex só veio a ser feito anos mais tarde, com a invenção do processo de vulcanização da borracha por Charles Goodyear em 1844. A partir desta data o uso de borracha aumentou

de 25 toneladas ao ano para cerca de 6 mil toneladas em 1860. Em 1912, o consumo da borracha aumentou mais ainda com a invenção dos pneus a câmara de ar.

A celulose também desempenhou um papel muito importante na história e na indústria dos polímeros. Com a invenção do processo de nitretação e plastificação da celulose, pelos irmãos Hyatt, este material teve sua aplicação na construção de objetos como pentes, escovas de dentes, bolas de bilhar, etc. Contudo, somente nos meados do século XX, com o processo de viscose, a celulose começou a ser utilizada na indústria têxtil. Em 1907, Lord Baekeland sintetizou e patenteou o primeiro polímero sintético, a resina de fenol-formaldeido, também conhecida como baquelite. Apesar dos avanços da indústria dos polímeros terem ocorrido no final do século XIX, a ciência dos polímeros não avançou com a mesma rapidez.

Em 1920, Hermann Staudinger, professor do Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETHZ), iniciou pesquisas para compreender melhor o comportamento de compostos até então conhecidos como "moléculas de alto peso". Em seu trabalho, o suíço descobriu que compostos como a celulose, látex e proteínas possuíam cadeias longas formadas por sequências de moléculas que se repetiam em um determinado padrão. Entretanto, o trabalho publicado foi muito criticado por cientistas da época. Apesar disso, seus trabalhos continuaram levando a importantes descobertas na ciência dos polímeros e um prêmio Nobel de Química em 1953.

Trabalhos como o de Staudinger, foram fundamentais para o entendimento e aperfeiçoamento da ciência dos polímeros. Staudinger dedicou-se também ao estudo do mecanismo de síntese de polímeros por adição, enquanto o cientista norte americano Wallace Carothers dedicou-se ao estudo da síntese por condensação. Carothers, em sua carreira na DuPont, desenvolveu muitos estudos sobre síntese de poliamidas e poliésteres. Sua principal descoberta foi o desenvolvimento do nylon 6-6, anunciado em 1938. Anos mais tarde, em 1946, Whinfield desenvolve o primeiro poliéster com aplicação comercial, o politereftalato de etileno - PET (Quadro 1).

Quadro 1 - Sequenciamento cronológico das descobertas e comercialização de alguns

Ano	Sigla	Polímero	Fabricante
1927	PVC	Poli(cloreto de vinila)	B. P. Goodrich
1930	PS	Poliestireno	LG.Farben/Dow
1936	PMMA	Poli(metacrilato de metila)	Rohm and Haas
1936	PA 6.6	Nylon 6.6	DuPont
1939	LDPE	Polietileno de Baixa Densidade	ICI
1946	PTFE	Poli(tetra fluor etileno)/TEFLON	DuPont
1948	ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno	Rohm and Haas/ I.G.Farben
1954	PU	Poliuretanos	Baver/DuPont
1954	HDPE	Polietileno de Alta Densidade	Hoechst
1954	PET	Poli(tereftalato de etileno)	ICI
1956	PA 6	Poliamida ou Nylon 6	Allied
1957	PP	Polipropileno	Phillips Petrol.
1958	PC	Policarbonato	GE/Bayer
1958	POM	Poliacetal ou Acetal	DuPont
1959	LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Dens.	DuPont-Canada
1960	ARAMID	Poli(amida aromática)	DuPont
1963	PI	Poliimidas	DuPont
1965	PPO	Poli(eter fenileno) ou Noryl	GE
1965	SBS	Borracha Termoplástica	Shell
1969	PBT	Poli(tereftalato de butileno)	Celanese
1972	PPS	Poli(sulfeto de fenileno)	Phillips Petrol.
1972	LCP	Cristal Líquido Polimérico	Carborundum
1978	PES	Poli(éter sulfona)	ICI
1978	PEEK	Poli(éter éter sulfona)	ICI
1982	PEI	Poli(éter imida)	GE
1987	PA 4 6	Poliamida ou Nylon 4.6	DSM

polímeros

Fonte: Hage, 1998

Desde então, vários outros cientistas e pesquisadores desenvolveram trabalhos relativos à área de polímeros, levando à criação de periódicos e centros de pesquisa especializados nestas moléculas tão importantes.

2.1.2 Aplicação e mercado nacional do PET

Os polímeros são moléculas orgânicas muito grandes (macromoléculas) e normalmente são formadas em sua maioria por átomos de carbono unidos por ligações

covalentes. Estas moléculas são caracterizadas pela sua longa cadeia e interações intra e intermoleculares. Estruturalmente as cadeias poliméricas são compostas por unidades químicas de repetição (Figura 1) que são chamadas de monômeros (termo originário do grego que significa "muitas partes"). Quando os monômeros presentes em uma cadeia polimérica são iguais, o polímero resultante é chamado de homopolímero. Caso estas unidades de repetição sejam diferentes, o polímero resultante é chamado de copolímero (Callister, 2007).



Figura 1 - Cadeia polimérica e unidade de repetição para o polímero poli(cloreto de vinila).

Fonte: Callister, 2007

Os polímeros podem ser naturais como, por exemplo, a celulose e a hemicelulose, presentes geralmente nas fibras vegetais, como podem ser sintéticos como o polipropileno (PP), o PET ou o poli(cloreto de vinila) (PVC), e estes são geralmente usados na elaboração das embalagens (Spinacé *apud* Mano, 2005).

De acordo com Spinacé e Paoli (2005), os polímeros podem ser classificados como: termoplásticos (plásticos), termofixos, borrachas e fibras. Os polímeros são materiais que embora sejam sólidos à temperatura ambiente, quando aquecidos tornam-se maleáveis e flexíveis. Além disso, estes possuem baixa densidade, boa aparência, baixo custo, boa resistência mecânica e são isolantes térmicos e elétricos, o que justifica a sua larga aplicação em produtos industrializados. Alguns exemplos de termoplásticos (Figura 2) são o PP, o PE, o PS, o PVC e o PET.

Capítulo 2 - Controle *feedforward* aplicado aos níveis dos reatores da etapa de polimerização de uma planta de fibras de poliéster



Figura 2 – Tipos de termoplásticos: PE, PP, PS, PVC e PET. Fonte: Callister, 2007

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, ou seja, o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC) e o PET representam cerca de 90% do consumo nacional. Dentre estes termoplásticos, o PET apresenta um dos maiores índices de crescimento em consumo no país, acima de 2.200% na última década. No Brasil, em 1997, os principais termoplásticos foram utilizados em embalagens primárias (31%), descartáveis (22%), construção civil (14%), outros materiais (13%), produtos ao consumidor (6%), filmes (5%), eletrodomésticos (5%), fibras (3%) e setor automotivo (1%). No Brasil, em 1998, o consumo de termoplásticos era de cerca de 3.106 ton, em 2000 foram produzidos cerca de 850 e 660 mil ton de PP e de PVC; em 2002 a produção de PET, de polietileno de alta densidade (PEAD) e de PS foi cerca de 350, 800 e 314 mil ton, respectivamente (Spinacé e Paoli, 2005).

A produção nacional de PET teve início no Brasil em 1989 e atende

basicamente a um mercado de bebidas carbonatadas, que atualmente é o terceiro do mundo, perdendo somente para os Estados Unidos e México. O principal produtor nacional de resina PET, para ser utilizado no processamento por sopro (PET grau garrafa) é a Mossi&Ghisolfi – M&G (antiga Rhodia-Ster), com a capacidade instalada em 1997 de 180.000 ton/ano. A M&G obtém o PET a partir do ácido tereftálico e utiliza o processo denominado pós-condensação no estado sólido para obtenção do grau garrafa.

2.1.3 Plantwide Control

2.1.3.1 Introdução

Plantwide Control, na sua definição mais simples, é o projeto de controle de uma unidade envolvendo todos os equipamentos a ela ligados, ou o projeto de controle de uma planta como um todo, com todas as suas unidades interligadas. Alguns dos objetivos do controle são: suprimir a influência de perturbações externas, prevenindo condições instáveis no processo para a garantia da segurança das pessoas e equipamentos; otimizar o desempenho de um processo químico, mantendo os processos em seus pontos operacionais ótimos; e fornecer dados aos operadores da planta para assegurar a estabilidade de um processo químico (Mollenkamp, 1988).

Um simples controle regulatório, dependendo da posição em que ocupa em uma planta, pode muitas vezes interferir em todo o sistema. Além de estabelecer a relação que existe entre as unidades, ou seja, qual a relação entre os equipamentos de uma planta, devese verificar se existe uma interação ou não entre essas unidades. Identificado isso, definese, então, qual a instrumentação e os equipamentos a serem utilizados, os melhores tipos de controle e algoritmos a serem aplicados, e, inclusive, qual a posição ideal em que devem ser colocados. Esse é um dos principais desafios dos engenheiros de controle de processos (Luyben, 1990).

O *Plantwide Control* é, na realidade, uma estratégia hierárquica de controle que deveria ser definido no início do projeto, quando este ainda está em desenvolvimento;

porém, na prática, ele é estabelecido apenas parcialmente. Já com o funcionamento da planta, a partir de dificuldades encontradas em alguns controles, adaptações são feitas para resolver esses problemas.

Mollenkamp (1988) mostra que a organização na maioria das empresas pode se dividir em responsabilidades e interesses, dependendo da posição ocupada pelas pessoas dentro das companhias. Enquanto o engenheiro de processos pode estar interessado em custos e lucros, o projetista quer produzir com mínimas modificações no campo, e o operador almeja um processo de fácil entendimento e estável. Todos esses objetivos, e muitos outros tidos por outros profissionais da empresa, dependem de um sistema de controle de processos, onde pode se inserir o *Plantwide Control*.

2.1.3.2 Concepção do Sistema *Plantwide Control*

O *Plantwide Control* se tornou parte do repertório de problemas de controle de processos por meio do pioneiro trabalho de Buckley (1964). Neste tempo, simples malhas, como controladores de realimentação proporcional, integral e derivativo (PID) e suas clássicas variações, eram os componentes de qualquer sistema de controle de processos. Por muitos anos, pesquisas envolvendo *Plantwide Control* foram mantidas com essas limitações apesar do significativo avanço na implementação industrial de modelos-preditivos e sistemas de controle multivariáveis. Buckley (1964) definiu esse problema geral e introduziu o conceito de "controle de processo dinâmico", decompondo o problema em diferentes tempos de escala.

Após a publicação de Buckley (1964), Foss (1973) discorre sobre a importância da tarefa de selecionar entre as variáveis do processo aquelas que devem ser medidas e manipuladas, e, ainda, a importância de se determinar as conexões de interações existentes entre elas, cuja aplicação pode ser interessante quando se trata da análise de graus de liberdade, conforme será discutido em seções posteriores.

Findeisen et al. (1980) publicaram o livro: "Control and coordination in hierarchical systems". Este livro é de grande relevância para o estudo do Plantwide

Control, pois nesta obra foi introduzido o conceito de "controle de otimização feedback".

Stephanopoulos (1982) discute sobre a complexidade envolvida na implementação do *Plantwide Control*. Ele nota que o problema é "multi-objetivo" e que há necessidade de uma abordagem sistemática e organizada, que identifica todos os objetivos de controle necessários, o que é levado em conta atualmente na distribuição da hierarquia do *Plantwide Control*.

Skogestad e Postlethwaite (1996) citam os passos que envolvem o projeto de um sistema de *Plantwide Control*, como aplicá-lo, e, ainda, analisa o conceito de "*self-optimizationcontrol*".

Luyben *et al.* (1999) e Larsson (2000) fizeram estudos completos sobre *Plantwide Control*, revisando os fundamentos e propondo, inclusive, novos procedimentos de controle.

Stephanopoulos e Ng (2000) afirmaram que um dos principais desafios encontrados na estrutura de *Plantwide Control* é representar os objetivos operacionais implícitos na forma de variáveis controladas, e que, para a identificação destas variáveis, deve ser utilizado o conceito de "*Optimizing Feedback Control*".

Skogestad (2004) propôs um procedimento para seleção das variáveis controladas, que consistia de uma análise de cima para baixo (*top down*) para a identificação de graus de liberdade e das variáveis controladas primárias, e uma análise de baixo para cima (*down top*) para a determinação das variáveis controladas secundárias e da estrutura do sistema de controle.

No Brasil, um dos trabalhos a ser citado é um projeto de estrutura de controle para uma planta de produção de etanol (Andrade, 2008).

Além disso, um grande número de pesquisadores McAvoy e Ye (1994); Price et al. (1994); Lyman e Georgakis (1995); Ricker (1996); Luyben et al.(1997) propuseram um projeto para o conhecido problema de Tennessee-Eastman. O processo envolve quatro operações unitárias: um reator duas-fases exotérmico, um separador do tipo *flash*, um refervedor e um reciclo compressor. O problema ganhou bastante repercussão por ter sido muito estudado e por ter recebido várias propostas de projetos, que envolvem os conceitos de *Plantwide Control*.

2.1.3.3 Hierarquia

O *Plantwide Control* não se propõe a estudar o comportamento de cada malha separadamente, mas, sim, a planta como um todo, enfatizando as decisões estruturais, que incluem a seleção e a colocação de medidores e manipuladores como uma decomposição do problema geral em subproblemas menores. Na prática, segundo Larson (2000), o sistema de controle costuma ser dividido em muitos níveis, que são, de forma hierárquica: planejamento (semanas), otimização ampla (dias), otimização local (horas), controle supervisório (minutos) e controle regular (segundos).

Esses níveis podem ser observados pela Figura 3, na qual isso está ilustrado em forma piramidal. Considerando que esses níveis são interligados de baixo para cima, os níveis de baixo funcionam independentemente dos de cima, mas o inverso não acontece. Em outras palavras, o nível de controle regulatório pode funcionar sem que existam os outros níveis, por ser a base da pirâmide, porém os outros níveis não funcionariam sem ele.



Figura 3 - Níveis de hierarquia de um Plantwide Control

Caso o interesse seja minimizar o custo, Zheng e Mahajanam (1999) mostram um procedimento hierárquico para a busca de um ótimo econômico por meio de um sistema que utiliza o *Plantwide Control*. São feitos sistemas alternativos de *Plantwide Control* e, posteriormente, comparados. O procedimento, apesar de ser ilustrado para um simples sistema reator-separador-reciclo, pode ser facilmente modificado para se obter a capacidade ótima de outros tipos de processo.

2.1.3.4 Graus de Liberdade

O ponto de partida para se iniciar o projeto do *Plantwide Control* é definir o número de graus de liberdade e, a partir dele, definir se o problema está ou não bem posto. Para que o problema tenha solução, espera-se que o número de variáveis seja igual ao número de equações, e, portanto, espera-se que o número de graus de liberdade do sistema seja igual a zero.

Quando se fala sobre graus de liberdade, pode-se definir duas classificações importantes, conforme mostrado por Luyben (1996), que são: graus de liberdade do projeto e graus de liberdade de controle.

Os graus de liberdade do projeto são facilmente encontrados em configurações simples, fazendo-se a subtração do número de variáveis pelo número de equações. O número de graus de liberdade do projeto corresponde ao número de variáveis que devem ser definidas para que o problema esteja bem colocado.

Já os graus de liberdade de controle correspondem sempre ao número de variáveis manipuladas, que incluem válvulas e outras variáveis ajustadas elétrica e mecanicamente. Independente da complexidade da planta, o número de graus de liberdade de controle é sempre facilmente determinado.

Entretanto, na maioria das vezes, a tarefa de contar o número de variáveis e equações envolvidas em uma planta química é trabalhosa. Em um processo, podem estar envolvidas centenas de variáveis e equações, e o erro em se determinar o número de graus de liberdade de projeto pode ser, consequentemente, muito alto perto da precisão muitas vezes necessária.

Porém, como já dito, independentemente da complexidade do processo, o número de graus de liberdade de controle é facilmente determinado, por corresponder ao número de variáveis manipuladas. Por essa razão, Luyben (1996) cita alguns casos específicos em que os números de graus de liberdade nos dois casos são equivalentes. Isso pode ser bastante interessante por evitar a desagradável e muitas vezes errônea tarefa de se determinar o número de graus de liberdade de projeto a partir do número de variáveis e de equações.

Outra abordagem sobre o número de graus de liberdade é o uso do conceito de grau de liberdade dinâmico, que é o conceito adotado por Stephanopoulos (1984) e Larsson (2000), por exemplo. Neste caso, são definidas outras duas classificações para os graus de liberdade, que são: graus de liberdade de controle (*Nm*) e graus de liberdade para

otimização em estado estacionário (*Nss*). A primeira refere-se, mais uma vez, ao número de variáveis que podem ter valores fixados por um sistema de controle, enquanto que a segunda se refere ao número de variáveis independentes com efeito de estado estacionário.

É possível, também, relacionar as duas abordagens de graus de liberdade. Larsson (2000) afirma que o grau de liberdade de projeto corresponde, na verdade, a todos os graus de liberdade operacionais *Nss* somados a todos os parâmetros relacionados ao tamanho do equipamento, como, por exemplo, o número de estágios em seções de uma coluna e as áreas de trocadores de calor.

2.1.3.5 Implementação do *Plantwide Control*

A implementação do *Plantwide Control* requer uma série de procedimentos. Vários autores sugeriram diferentes formas de se proceder. Luyben (1999), no livro "*Plantwide Process Control*", divide este procedimento em nove passos, que serão brevemente citados abaixo.

O primeiro (e provavelmente mais importante) passo para se implementar o *Plantwide Control* é estabelecer os objetivos do controle. A melhor estrutura de controle depende do projeto e do critério de controle estabelecido, pois diferentes objetivos lidam com diferentes estruturas de controle.

O segundo passo é determinar os graus de liberdade de controle. As definições e considerações feitas a respeito dos graus de liberdade devem corresponder às citadas no item 2.1.3.4.

O terceiro passo é estabelecer o sistema de gerenciamento de energia. Para o funcionamento adequado, deve-se garantir que distúrbios na distribuição de energia não influenciem no processo, transferindo variabilidade ao sistema.

O quarto passo é fixar a taxa de produção, estabelecendo as variáveis que dominam a produtividade do sistema, e determinar a variável manipulada mais apropriada

para a taxa de controle da produção.

O quinto passo é controlar a qualidade e lidar com restrições quanto à segurança e com restrições operacionais e ambientais, por meio da seleção de válvulas de controle para melhor relação produção-qualidade.

O sexto passo é fixar uma corrente em cada reciclo e controlar pressões e níveis, selecionando mais uma vez as melhores variáveis manipuladas.

O sétimo passo é verificar os balanços para os componentes, baseado na conservação de massa (acúmulo = entra – sai + gerado – consumido).

O oitavo passo é controlar individualmente as operações unitárias, estabelecendo as malhas de controle necessárias para operar cada uma individualmente.

O nono e último passo é otimizar economicamente ou melhorar a dinâmica de controle, estabelecendo a melhor maneira de se usar os graus de liberdade de controle.

2.2 Projeto de *Plantwide Control*

Elaborar um projeto de controle considerando todas as etapas do processo e as interligações de todas as unidades da fábrica é um dos principais objetivos do *Plantwide Control*. Em muitos projetos de novas fábricas geralmente não se consegue desenvolver um projeto de controle bem estruturado, que tenha bons resultados logo de início, e que possa ser implementado na partida da planta. Uma das dificuldades encontradas é o desenvolvimento de um modelo matemático do processo que seja robusto e que seja capaz de reproduzir todas as situações da planta. Como um projeto *Plantwide Control* deve considerar a relação das variáveis de uma maneira interligada, avaliando todas as correlações existentes para a elaboração do modelo matemático, é importante considerar, também, a participação de todas as pessoas envolvidas, inclusive os operadores que irão trabalhar na planta. Se a elaboração do modelo não é possível antes do *start-up*, o projeto de controle será mesmo aprimorado e ajustado já com a fábrica em funcionamento. Mesmo

existindo o modelo matemático, ainda assim, existirão adaptações a serem feitas. Apesar de envolver projetistas experientes na maioria das empresas de projetos, ainda assim, especificações de válvulas, motores, bombas e outros equipamentos, quase sempre, são superdimensionados para possíveis aumentos de produção no futuro, causando, assim, dificuldades para o controle e para o próprio modelo, caso exista. Além dos dimensionamentos, existem ainda as posições desses equipamentos na planta, que muitas das vezes precisam ser relocados para a melhoria de eficiência entre outros motivos. Portanto, após a partida da planta, muitos ajustes são efetuados e, entre eles, os ajustes de controle.

Um projeto *Plantwide Control* sempre tem início, mas, quase nunca, um final. Melhorias de controle sempre são solicitadas. Por causa disso, uma documentação bem elaborada e muito bem arquivada também deve fazer parte do *Plantwide Control*. Todas as alterações solicitadas devem ser muito bem avaliadas e registradas. Alterações no controle podem gerar grandes melhorias para o processo, mas podem, também, ter grandes efeitos colaterais.

Neste capítulo, será apresentada uma alteração no projeto de controle dos níveis dos reatores da fase de polimerização de uma planta de Fibras de Poliéster, incluindo um controlador *feedforward* baseado na manipulação das velocidades das bombas de polímero, entradas e saídas, dos polimerizadores e na válvula de entrada do pré-polimerizador - Reator Multi-Estágios Vertical (BP).

2.3 Descrição do Processo

A planta estudada possui quatro reatores em série, sendo que na etapa final existem dois reatores de polimerização em paralelo. A Figura 4 mostra o fluxograma do processo estudado.





Figura 4 - Fluxograma de um Processo Industrial de PET

Para uma visão geral e simplificada da planta e um entendimento dos controles que serão descritos posteriormente, a descrição será dividida em etapas da seguinte maneira:

Etapa 1- Alimentação de pasta

Etapa onde é preparada a matéria-prima, para que o processo funcione em regime contínuo. A matéria-prima que é preparada em batelada é armazenada em um tanque estocador, que além de garantir a continuidade da produção tem, também, a função de homogeneizar a mistura. Esta etapa vai até a entrada do EP (Figura 4).

Etapa 2- Esterificação (EP e ES)

A esterificação é feita em duas etapas composta por dois reatores, Esterificador Primário (EP) e Esterificador Secundário (ES). No EP é realizada aproximadamente 85% da esterificação, e no ES, praticamente o restante dos 100%. A

Figura 4 mostra a posição dos reatores.

Etapa 3- Pré-Polimerização (BP)

A reação de polimerização (encadeamento dos monômeros) se inicia nesta etapa do processo. A partir desta etapa os reatores começam a operar sob vácuo, com objetivo de aumentar a remoção de subprodutos gerados, principalmente o Monoetileno Glicol (MEG), favorecendo a reação no sentido de formação dos produtos.

A Figura 5 mostra o Reator Multi-Estágios Vertical (BP) e suas principais conexões. A conexão 1 fica no topo do reator, por onde entra a massa vinda do ES. A conexão 2 indica por onde são retirados os gases através de vácuo. O controle de vácuo é feito modulando a pressão de vapor para os ejetores. A conexão 3 fica na base do reator, por onde é retirada a massa. A massa é retirada por duas bombas e enviada para os polimerizadores (AP1 e AP2).



Conexão 1: Entrada da massa vinda do ES, Conexão 2: Retirada de gases por meio de vácuo, Conexão 3: Retirada da massa pelas bombas de transferência para os polimerizadores.

Figura 5–Reator Multi-Estágios Vertical (BP)
Etapa 4- Polimerização (AP1 e AP2)

Os polimerizadores, AP1 e AP2, mostrados na Figura 4, são reatores horizontais. Essa posição tem como finalidade aumentar a área de exposição da massa de reação ao vácuo. Eles possuem discos conectados por "canecas" que movimentam a massa no interior do vaso para também facilitar a reação. O vácuo no vaso é controlado de forma a manter constante a viscosidade do polímero final, que é medido por um viscosímetro na saída de produto do polimerizador. O controlador de viscosidade é ligado em cascata com o controlador de pressão do reator (vácuo). A saída do controlador de viscosidade faz *setpoint* de pressão para o vaso, que por sua vez, gera uma referência na abertura da válvula quebravácuo. Como opção tem-se o controle indireto de viscosidade pela corrente do motor do agitador. O *setpoint* de viscosidade é corrigido em função de análises laboratoriais de viscosidade intrínseca (VI).

Etapa 5 - Fiação

Sob pressão, através de uma fieira (placa metálica com pequenos capilares), formando-se filamentos contínuos, o polímero fundido se faz passar, constituindo, assim, a fiação do polímero. Depois de fiadas, as fibras são armazenadas em potes. Os potes passam por um controle de qualidade e são classificados. Potes que não são aprovados no controle de qualidade são separados e não são enviados para estiragem, fase final do processo. Com a etapa 5, finaliza-se o processo de produção de fibras de poliéster antes da estiragem. A próxima etapa, estiragem, não faz parte do escopo deste trabalho.

2.4 Descrição dos Níveis dos Reatores das Etapas Pré-Polimerização e de Polimerização

Os níveis dos reatores têm grande importância na qualidade do produto final, principalmente por estarem relacionados com o tempo de residência da massa. Variações de nível podem implicar em variações de quase todas as variáveis do processo. Em uma planta química como a estudada, em que os reatores estão conectados em série, dependendo de onde ocorrer a variação de nível, ela poderá desencadear uma variação em todos os reatores da planta causando problemas no processo como um todo e, consequentemente, para o controle. As variações de nível podem ocorrer por vários motivos: equipamentos mal dimensionados, mudança de cadência (vazão de produção), estratégia de controle mal elaborada, entre outros. Nesse trabalho, será analisada a estratégia de controle empregada.

Pré-Polimerizador (BP): A variação do nível no BP tem uma contribuição significante com a variação da viscosidade na entrada dos polimerizadores (AP1, AP2). Como o estoque no fundo do reator é bem limitado, uma variação desse nível pode causar dois problemas sensíveis: 1º- excesso de material no reator e, consequentemente, um arraste de produto para o ejetor e, 2º- falta de material, causando cavitação das bombas de transferência.

Polimerizadores (AP1 e AP2): As interferências dos níveis dos polimerizadores são basicamente idênticas às do BP, porém, com um agravante, quando o nível cai as bombas de saída cavitam, com isso deixam de transferir material para linhas de fiação, que trabalham pressurizadas. Com a queda de pressão nas linhas, as bombas são solicitadas a aumentar a velocidade, e como não tem material, não conseguem recuperar a pressão a tempo de evitar paradas de produção. A Figura 6 mostra o fluxograma das etapas de prépolimerização e polimerização com os controladores.



Capítulo 2 - Controle *feedforward* aplicado aos níveis dos reatores da etapa de polimerização de uma planta de fibras de poliéster

Figura 6 - Fluxograma da etapa de Polimerização com os controladores.

2.5 Descrição do controle dos níveis antes da implementação do bloco *feedforward*.

O Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) instalado na planta é da empresa Yokogawa. É um sistema híbrido composto por quatro estações de supervisão e controle (HIS - *Human Interface Station*) do sistema CS3000 (sistema novo) e cinco estações de campo (FCS) do sistema CS (sistema mais antigo). Todos os controladores descritos nesse capítulo são digitais e fazem parte do pacote de *softwares* da Yokogawa. A Yokogawa tem uma ampla lista de controladores que podem ser utilizados de acordo com cada necessidade. O desafio é saber escolher o controlador correto.

O sistema de controle antigo considerava todos os controladores de nível funcionando de forma independente. Quando ocorria variação de nível no BP, o LIC-1 atuava na válvula de entrada do reator e aguardava um tempo para correção (Figura 6). Vários tipos de controles foram testados, mantendo a mesma filosofia de controle independente. Os controles testados funcionavam bem durante um tempo, enquanto o processo estava dentro da normalidade, sem perturbações. Quando havia uma grande perturbação no processo, como mudança de cadência e paradas de posições das máquinas de fiação (variação na pressão da linha de fiação), o controle se perdia e só voltava a funcionar novamente após ser passado para manual e o operador ter assumido o controle.

Nos Polimerizadores, o sistema de controle era idêntico ao do BP com os controladores trabalhando de forma independente. Os controladores LIC-2 e LIC-3 manipulam as bombas de entrada dos polimerizadores e saída do BP, BB1 e BB2 respectivamente (Figura 6). Quando ocorria uma alteração no nível do polimerizador, o controlador de nível (LIC-2 ou LIC-3) enviava sinal para a bomba de entrada (BB1 ou BB2) para tentar controlá-lo e, consequentemente, acabava alterando o nível do BP e assim sucessivamente.

O nível do Polimerizador variava principalmente quando a pressão da linha de Polímero para a Fiação variava PIC-1 ou PIC-2 (Figura 6). Esses controladores atuam diretamente nas velocidades das bombas de saída dos reatores BB3 e BB4 respectivamente (Figura 6).

Resumindo, o sistema de controle antigo trabalhava reagindo a uma perturbação na linha de alimentação da fiação, de modo que o controlador de pressão enviava um sinal para bomba de saída do polimerizador para alterar a sua velocidade. Em função disso, depois de algum tempo, o nível do reator era alterado e um sinal era enviado para a bomba de entrada do reator alterar a sua velocidade e, consequentemente, o nível do BP alterava e transmitia um sinal para a válvula de entrada (LV1) para corrigir o nível que, também alterava o nível do 2ºEsterificador e assim até chegar na alimentação de pasta. Como existe um tempo morto em cada sistema para que os níveis sejam alterados, todo o sistema acaba entrando em um descontrole geral, até que um operador mais experiente passe todas as malhas para manual (malha aberta) e vai acertando o controle até que o sistema fique o

mais próximo possível de um regime estacionário novamente, quando, então, as malhas serão colocadas em automático novamente. Esse sistema funcionou assim desde o início da fábrica de Fibras e sempre apresentou problemas para controle dos níveis, principalmente o do BP.

2.6 Implementação do bloco *feedforward* no controle dos níveis dos reatores das etapas pré-polimerização e polimerização.

Depois de muitas análises e acompanhamento do processo, e com a participação dos engenheiros de processo e operadores, foi decidida a instalação de um controle alternativo, que mantivesse todo o controle existente e que pudesse reduzir as variações de níveis dos reatores da etapa de polimerização. Esse novo sistema, além de ser capaz de minimizar as variações de nível da etapa de polimerização, deveria também, não causar perturbações na etapa de esterificação. Segundo Mollenkamp (1988), para se projetar o controle *feedforward* é preciso um conhecimento especial sobre o processo.

Etapas usadas para implementação do controle feedforward:

1- Calibrar os transmissores e fazer a sintonia dos controladores.

Para que os controladores funcionem perfeitamente é imprescindível que os transmissores estejam calibrados de acordo com a função que cada um irá exercer. Apesar de que a calibração de alguns medidores possa ser feita em laboratório (bancada) é recomendado, quando possível, que ela seja feita preferencialmente no campo. No caso dos níveis dos reatores envolvidos neste trabalho, que são usados medidores radioativos, a calibração foi feita colocando água nos reatores, aproveitando uma parada geral da fábrica para a manutenção. Neste caso, a calibração foi feita por um especialista, representante do fabricante do medidor. Todos os transmissores de níveis foram testados e calibrados (LIC-1, LIC-2 e LIC-3). A sintonia de todos os controladores envolvidos foi verificada: LIC-1, LIC-2, LIC-3, PIC-1 e PIC-2. A Figura 7 mostra o diagrama do bloco de função de um

controlador PID da Yokogawa.



Figura 7 - Diagrama do bloco de função de um controlador PID da Yokogawa. Fonte: YOKOGAWA (2005)

A Equação 2.1 mostra a equação PID usada pela Yokogawa.

$$MV(t) = \frac{100}{PB} \left(E(t) + \frac{1}{TI} \int E(t) dt + TD \frac{dE(t)}{dt} \right)$$

MV(t):	Variável manipulada (saída)
E(t):	Desvio $E(t) = PV(t)-SV(t)$
PV(t):	Variável de processo
SV(t):	Valor do setpoint
PB:	Banda proporcional (0 a 1000%)
TI:	Tempo integral (0,1 a 10.000 segundos)
TD:	Tempo derivada (0 a 10.000 segundos)

Equação 2.1 - Expressão usada nos controladores regulatórios PID da Yokogawa (2005)

- 2- Identificar a relação das velocidades das bombas de saída (BB3 e BB4) com as de entrada (BB1 e BB2) dos polimerizadores e das bombas de entrada (BB1 e BB2) com a abertura da válvula de entrada LV1 do BP (LIC-1), conforme mostrado na Figura 6.
- 3- Configurar o algoritmo feedforward nos blocos de cálculos do DCS (CALCU).
- 4- Incluir o bloco de controle *feedforward* (FFSUM) na lógica de controle do DCS (*functionblocks*).
- 5- Criar tela de operação nas HIS para operação dos controladores. A Figura 8 mostra a tela desenvolvida para operação dos controladores de níveis com o bloco *feedforward* implementado. O operador terá a opção de ativar ou não o bloco *feedforward*. O operador poderá, ainda, mudar a relação das vazões de saída com as de entrada, através da opção CK, localizada na parte de baixo da tela. No lançamento da planta ou em condições especiais de processo, pode acontecer de não

ser necessário o uso do controle *feedforward* e, nesse caso, o operador poderá desativar a atuação do mesmo.

BP	AP1	AP2	
HODO DO PROGRAMA	MODO DO PROGRAMA	HODO DO PROGRAMA	
ATIVADO	ATIVADO	ATIVADO	
BLOCO FEEDFORWARD	BLOCO FEEDFORWARD	BLOCO FEEDFORWARD	
MODO AUT	MODO AUT	MODO AUT	
PV 61.8	PV 76.7	PV 76.7	
SV -0.0	SV 0.0	SV 0.0	
MV 61.8	MV 76.7	MV 76.7	
LIC-1	LIC-2	LIC-3	
MODO AUT	MODO AUT	HODO AUT	
PV 65.0	PV 70.0	PV 70.0	
SV 65.0	SV 70.0	SV 70.0	
MV 61.8	MV 76.7	HV 76.7	
RPM BB ENT. AP1 767 RPM BB ENT. AP2 767	RPM BB ENTRADA 767 RPM BB SAÍDA 767	RPM BB ENTRADA 767 RPM BB SAÍDA 767	
СК 1.00	ск 1.00	ск 1.00	

Figura 8 - Tela desenvolvida para operação dos controladores de níveis com o bloco *feed-forward* implementado.

As Figuras 9 e 10 mostram a atuação do bloco *feedforward* quando ocorrem variações nas bombas de saída dos reatores e como isso interfere nas rotações das bombas de entrada dos polimerizadores (AP1, AP2) e na válvula de entrada do BP. A Figura 11 mostra o fluxograma da lógica implementada, considerando apenas um dos polimerizadores. O procedimento é o mesmo para o outro polimerizador e para o BP.



Figura 9 - Tela de operação dos controladores dos níveis dos polimerizadores (AP1,AP2) com valores do bloco *feedforward* alterados quando ocorrem variações nas bombas de saída dos reatores.



Figura 10 - Tela de operação para o controle do nível do BP com valores do bloco feedforward mantidos quando ocorrem variações nas bombas de saída dos polimerizadores (AP1, AP2) simultaneamente.



Figura 11 - Fluxograma da lógica para acionamento da bomba de entrada do Polimerizador considerando o algoritmo *feedforward* da Yokogawa (2005)

- 6- Fazer testes de validação do controlador causando perturbação no processo.
- 7- Avaliar os resultados.

A Figura 12 mostra os histogramas das dispersões do nível do BP antes e após a implementação do controle *feedforward*. O histograma do nível após a implementação do controle *feedforward* está bem mais centrado e mostra uma distribuição aparentemente normal. A Figura 13 comprova, através do teste de hipótese, que houve realmente uma redução na variância do nível. O Valor P-valor= 0,000 indica que houve uma alteração na variância, que neste caso, foi para menos. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 14 e na Figura 15 para o nível do polimerizador 1 e na Figura 16 e Figura 17 para o nível do polimerizador 2. Os gráficos para análise estatística dos resultados foram gerados por meio do software MINITAB 16.



Figura 12 - Histogramas do nível do BP antes e após a implementação do controle feed-

forward.



Figura 13 - Teste de hipótese para as variâncias do nível doBP antes e após o controle *feedforward*.



Figura 14 - Histogramas do nível do Polimerizador1, antes e após a implementação do controle *feedforward*.



Figura 15 - Teste de hipótese para as variâncias do nível do Polimerizador1, antes e após o controle *feedforward*



Figura 16 - Histogramas do nível do Polimerizador2, antes e após a implementação do controle*feedforward*.



Figura 17 - Teste de hipótese para as variâncias do nível do Polimerizador 2, antes e após o controle *feedforward*

Os pontos discrepantes que aparecem nos gráficos das Figuras 13, 15 e 17 são devidos à perturbação causada pela ação do vácuo quando este é manipulado para controlar a viscosidade. Essa perturbação é maior no AP2 devido a problemas nos ejetores dessa linha, que existiam quando foram levantados os dados. A alteração da pressão no reator interfere na indicação do nível, pois este varia inversamente proporcional à pressão dentro do reator.

As Figuras 18 e 19 mostram a redução de refugo após a implementação do controle *feedforward*. Essa redução aconteceu alguns meses depois da implementação do controle, que permitiu o ajuste de novos parâmetros de processo que antes não tinham seus efeitos verificados.

Na Figura 18 é mostrado o resultado do teste de hipótese para as duas médias nos dois períodos da produção de refugo da Fiação A, antes e após o controle *feedforward*. Como o P-valor (0,025) é menor do que a significância (0,05) as médias podem ser consideradas como diferentes, ou seja, a média após é menor do que antes do controle *feedforward*.

Na Figura 19 é mostrado o resultado do teste de hipótese para as duas médias nos dois períodos da produção de refugo da Fiação B, antes e após o controle *feedforward*. Como o P-valor (0,035) é menor do que a significância (0,05) as médias podem ser consideradas como diferentes, ou seja, a média após é menor do que antes do controle *feedforward*.



Figura 18 - Produção de refugo no período de 27 meses - Fiação A



Figura 19 - Produção de refugo no período de 27 meses - Fiação B

2.7 Conclusões

Neste capítulo, foi mostrado um controle que usa não apenas as informações passadas, mas que funciona olhando para frente, medindo o distúrbio do processo e atuando diretamente na variável manipulada, o controle *feedforward*.

Com a aplicação do controle *feedforward* foi possível reduzir as variações do processo, que era o objetivo deste trabalho, e também, contribuir para a redução da produção de refugo.

Para a implementação de controladores, o conhecimento dos valores das propriedades de qualidade do processo são importantes. No entanto, em muitos casos, estas não são prontamente medidas, e desta forma, técnicas inferenciais como *soft-sensors* são úteis. No próximo capítulo, será apresentada uma forma de obter as propriedades do processo, e no capítulo seguinte, como construir um *soft-sensor*.

CAPÍTULO 3. MODELO COMPUTACIONAL DA ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO O SOFTWARE POLYMER PLUS

3.1 Introdução

A capacidade de evolução do Homem está ligada em parte à disponibilidade de materiais adequados para transformar ideias e sonhos em realidade. Esta relação entre evolução e as matérias-primas disponíveis é tão íntima que costumamos dividir cronologicamente a existência humana em períodos, tais como Idade da Pedra e Idade do Bronze. Grande parte das mudanças ocorridas no século XX se deve à aplicação de materiais poliméricos, como borrachas, plásticos, resinas, etc. Deste modo, é plausível afirmar que em um futuro distante, a era em que vivemos será lembrada como "Idade dos Polímeros" (Morawetz, 1995).

Os polímeros sintéticos são materiais extremamente versáteis, e por isso podem substituir metais e cerâmicas em muitas de suas aplicações. Devido a esta versatilidade, estes materiais são, hoje em dia, largamente empregados em diversos setores industriais, como eletro-eletrônicos, automobilísticos, têxteis, embalagens, etc. Segundo El-Toufaili (2006), no ano de 2003, foram produzidas 253 milhões de toneladas de polímeros sintéticos, sendo que o PET, foi o segundo polímero mais produzido juntamente com o polietileno. Isto se deve à vasta aplicação deste polímero principalmente no ramo de embalagens de bebidas carbonatadas e indústria têxtil.

O PET é um polímero da família dos poliésteres, que é produzido usualmente a partir da síntese (esterificação) do etileno glicol (EG) com o ácido tereftálico purificado (PTA). Este plástico possui ponto de fusão alto, boa resistência mecânica, impermeabilidade a dióxido de carbono, além de boa transparência em seu estado amorfo.

Sintetizado pela primeira vez por J.R. Whinfield em 1946, o PET teve como principal aplicação a produção de fibras têxteis, em substituição à seda e ao algodão. Devido ao preço baixo e boa aplicabilidade, este polímero teve sua produção aumentada a cada ano. A aplicação em garrafas veio posteriormente, na década de setenta, em substituição ao vidro e alumínio, principalmente no ramo de produção de refrigerantes e sucos. Em 2006, cerca de dois terços de politereftalato de etileno é destinado à indústria têxtil, um quarto é destinado à indústria de garrafas e o restante em aplicações como revestimentos e outros itens (El-Toufaili, 2006).

O processo de produção de PET pode ser feito tanto de modo contínuo como em batelada, entretanto, somente plantas antigas ainda operam no modo descontínuo. O processo contínuo de produção de polímero bruto pode ser resumido em duas etapas: a esterificação e polimerização.

Na primeira etapa, o etileno glicol e o ácido tereftálico reagem para formar ésteres de baixo peso molecular, como o bis-2-hidroxi etileno tereftalato (BHET). Estes compostos formados são chamados de monômeros (unidades de repetição), já que a cadeia polimérica formada ao final do processo é composta pela repetição destas estruturas.

Na segunda etapa, ocorre o que se chama de policondensação. Este fenômeno é nada mais do que o aumento da estrutura molecular por meio da reação entre os monômeros existentes. Este processo é fundamental para a qualidade do polímero produzido, já que o grau de polimerização e o tamanho das cadeias poliméricas afetam diretamente suas propriedades mecânicas (Patel, 2008).

3.2 Revisão

3.2.1 Caracterização e classificação de polímeros

Gupta e Kumar (2003), em seu livro, afirmam que os polímeros são compostos de alto peso molecular, que por sua vez são formados geralmente por sequências de unidades de repetição (monômeros) unidas por ligações covalentes. Como por exemplo, o polietileno (PE) é formado por uma sequência de monômeros de etileno, como pode ser visto na equação abaixo:

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow [CH_2 - CH_2]_N$$

Existem diversas classificações possíveis para os polímeros. Uma das mais antigas refere-se ao modo que os polímeros respondem à presença de calor. Polímeros que se deformam ou derretem ao serem aquecidos, e que se tornam sólidos ao serem resfriados, e que podem sofrer diversas vezes este processo são chamados de termoplásticos. Polímeros que derretem ao serem aquecidos pela primeira vez, mas que se degradam ao serem reaquecidos são chamados de termofíxos.

De acordo com Rudin (1999), existem outras classificações mais importantes, e que são baseadas na estrutura molecular. Seguindo este modelo, pode-se classificar os polímeros de acordo com a seqüência de seus monômeros (Figura 20):

- Homopolímeros: Contém somente um único tipo de monômero.

 Copolímeros: Contém dois ou mais monômeros, e o sequenciamento pode ser alternado, em blocos, randômico ou cruzado.

Homopolymer	037372333333		~
Copolymer	0000000	COLLECTION OF	anticitates
	Alternating	Block	Graft

Figura 20 - Classificação por seqüenciamento de monômeros

Fonte: Aspentech, 2001

Outra maneira de classificar os polímeros é quanto ao arranjo das cadeias poliméricas (Figura 21):

- Lineares
- Ramificados (curtas e longas)
- Em estrela
- Em escadas



Figura 21 - Classificação por arranjo das cadeias poliméricas Fonte: Aspentech, 2001

Se for considerado o modo como as cadeias dos polímeros se organizam no estado sólido, pode-se classificar os polímeros como (vide Figura 22):

Amorfo: Cadeias poliméricas se dispõem de maneira randômica ou com pouco ordenamento na estrutura do sólido.

Cristalino: Cadeias poliméricas apresentam um alto grau de organização e arrumação, formando um retículo cristalino.

Capítulo 3 - Modelo computacional da esterificação utilizando o software Polymer Plus



Figura 22 - Classificação por arranjo das cadeias poliméricas no estado sólido

Fonte: Rudin, 1999

Considerando a existência de grupos funcionais, pode-seclassificar os polímeros nas seguintes famílias:

- Polioleofinas
- Poliamidas
- Poliésteres
- Poliéteres
- Polímeros celulósicos
- Polímeros fenólicos
- Polímeros vinílicos
- Outros

3.2.2 Síntese de polímeros e cinéticas de polimerização

De acordo com Gupta e Kumar (2003), pode-se classificar as cinéticas de polimerização em dois grupos diferentes: polimerização por condensação e polimerização por adição. A polimerização por adição é caracterizada pelo crescimento da cadeia molecular sem que haja a eliminação de pequenas moléculas, e a polimerização por condensação caracterizada pelo crescimento molecular com eliminação de pequenas

moléculas (água, metanol, etanol, etc.).

 $P_n + M \longrightarrow P_{n+1}$ Polimerização por Adição $P_m + P_n \Longrightarrow P_{m+n} + W$ Polimerização por Condensação

Entretanto, segundo Sun (2004), esta classificação não é muito adequada, pois não considera o mecanismo reacional, e sim o resultado da síntese. Sendo assim, hoje em dia, adota-se outra nomenclatura mais adequada, separando-se os mecanismos cinéticos por famílias e subgrupos (Figura 23)



Figura 23 - Tipos de polimerização e suas subclassificações Fonte: Sun, 2004

Deste modo, podem-se avaliar mais corretamente as diferenças entre os mecanismos reacionais de polimerização existentes. O Quadro 2 demonstra as principais diferenças entre a polimerização por crescimento em passos e por crescimento em cadeia.

Quadro 2 - Principais diferenças entre a Polimerização por Passos e a Polimerização por Crescimento de Cadeia

Fonte: Aspentech, 2001

	Crescimento por Passos	Crescimento de Cadeia
	(step-growth)	(chain-growth)
Mecanismo	$P_m + P_n \longrightarrow P_{m+n} + W$	$P_n + M \longrightarrow P_{n+1}$
Tipo de monômero	Bi ou poli funcional	Não funcional
Categoria	Reação intermolecular simples	Reação em etapas (iniciação, crescimento e terminação)
Pagantas	Qualquer combinação de monômeros,	Centros ativos (radicais, ions, catalisadores
Ragentes	oligômeros ou polimeros	terminais)
Produtos de	Pequenas moléculas (água, metanol, etanol,	Não há
eliminação	etc.)	INão lia
Taxa de	Lenta (ordem de horas)	Ránida (ordem de semindos)
polimerização	Lenia (ordelli de noras)	Kapida (ordeni de seguidos)
Tamanho da cadeia	Moléculas de alto peso a altas conversões	Moléculas de alto peso a qualquer conversão

3.2.3 Politereftalato de etileno (PET)

O PET é geralmente utilizado para aplicações em embalagens, fibras e filmes. De acordo com Samant e Ng (1999), este material possui estrutura linear, e sua obtenção ocorre em duas etapas, a esterificação ou transesterificação e a polimerização. Dependendo do tipo de aplicação, o polímero pode passar ainda por uma segunda polimerização em estado sólido, para aumentar o grau de polimerização do material (Figura 24).



Figura 24 - Etapas de processamento do PET Fonte: Samant e Ng, 1999

Usualmente, utiliza-se a esterificação do PTA com EG como principal rota de síntese, entretanto existem outras possibilidades para se conduzir a reação. No processo de síntese do PET, ocorre primeiramente a esterificação dos reagentes e formação de ésteres, como BHET, segundo a seguinte reação:



Em uma segunda etapa ocorre a polimerização propriamente dita, com a reação entre os monômeros formados e a liberação de EG ou água (dependendo da reação) como subproduto e posterior crescimento da cadeia polimérica, segundo a reação:

Capítulo 3 - Modelo computacional da esterificação utilizando o software Polymer Plus



Um dos parâmetros mais importantes para esse processo é a quantidade de grupos terminais carboxílicos (GTC ou CEG em inglês). Este parâmetro determina o quanto de PTA ainda não foi regido no processo, indicando também a efetividade do processo de esterificação. A alteração deste parâmetro pode trazer problema na especificação do produto final, já que eventualmente podem ocorrer mudanças de propriedades mecânicas ou cor do produto.

3.2.3.1 Dados econômicos

Os plásticos de modo geral têm uma gama muito grande de aplicações, podendo tomar praticamente qualquer forma. Este fato faz com que diversos setores industriais utilizem este importante material como insumo. Na Figura 25,percebe-se a distribuição do uso de polímeros de acordo com o consumo mundial.



Figura 25 - Consumo de plásticos no mundo em 2006 Fonte: Accenture, 2007

Entretanto, apesar dos plásticos serem utilizados no mundo inteiro, poucos países ou blocos econômicos são responsáveis pela produção maciça destes produtos (Figura 26).



Produção Total = 260 milhões de toneladas

Figura 26 - Produção de plásticos no mundo em 2007 de acordo com os blocos econômicos e países Fonte: Total, 2007

De acordo com os dados apresentados pela DeWitt (2010), as fibras de poliéster (politereftalato de etileno) tem tido um bom crescimento de capacidade nos últimos anos, apesar da recente crise mundial em 2006 (Tabela 1). Entretanto, segundo El-Toufaili (2006), o consumo de PET tem deixado as taxas maiores do que as de produção.

Região	2005	2006	2007	2008	2009	2010
America do Norte	1118	1140	1169	1195	1221	1293
America do Sul	170	186	189	192	194	195
Europa Ocidental	516	571	603	635	668	696
Europa Oriental	158	176	186	195	203	207
África e Oriente Médio	337	385	412	440	469	535
Ásia	6437	7920	8766	9492	10238	9681
TOTAL	8736	10378	11325	12149	12993	12607

Tabela 1 - Produção mundial de fibras de poliéster de acordo com o ano e região

*Produção dada em milhares de toneladas

Fonte: DeWitt, 2010

3.2.3.2 Cinética de polimerização do politereftalato de etileno

Rieckmann e Völker (2001) em seu artigo afirmam que o mecanismo de polimerização do PET é do tipo condensação (*step-growthpolymerization*), e que seu total entendimento ainda não foi alcançado devido a algumas ambigüidades.

De acordo com Liu e Seavey (2008), a polimerização por condensação pode ser entendida como a reação entre um composto nucleofílico com um eletrofílico. Deste modo, a cinética pode ser modelada de acordo com estas propriedades. O Quadro 3 apresenta alguns exemplos de moléculas nucleofílicas e eletrofílicas presentes na polimerização do nylon e do PET. Quadro 3 - Classificação de algumas moléculas presentes na polimerização do nylon e PET em termos de afinidade eletrônica.

Descrição	Exemplos
Radical com 1 grupo terminal eletrofilico (E-GRP)	0 0 (CH ₂) ₅ NH ₂
Radical com 1 grupo terminal nucleofilico (N-GRP)	HO (CH ₂) ₅ NH
Radical com 2 grupos terminais eletrofilicos (EE-GRP)	
Radical com 2 grupos terminais nucleofilicos (NN-GRP)	_0_(CH ₂)₂
Radical com 1 grupo terminal nucleofilico e outro eletrofilico (EN-GRP)	O (CH ₂) ₅ NH

Fonte: Liu e Seavey, 2008

Para modelar todas as reações presentes na polimerização do PET ou outros polímeros que seguem a polimerização do tipo condensação, é usual descrever as reações em termos dos grupos terminais (*endgroups*, "-e") e unidades de repetição (*repetition units*, "-r") presentes no polímero final (Figura 27).



Figura 27 - Classificação dos compostos participantes (radicais) de acordo com a função estrutural no polímero final

Sendo assim, é necessário primeiramente determinar quais serão as substâncias envolvidas nas reações presentes. Os compostos envolvidos na polimerização do PET são apresentados no Quadro 4.

Símbolo	Composto	Fórmula	MM (g/mol)	Estrutura
AA	Acetaldeido	C_2H_4O	44,05	°→CH ³
DEG	Dietileno glicol	$C_4H_{10}O_3$	106,12	H0 (CH2)2 (CH2)2 OH
DEG-e	Dietileno glicol / grupo terminal	$C_4H_9O_3$	105,11	HQ(CH_2)2(CH_2)2
DEG-r	Dietileno glicol / unidade de repetição	$C_4H_8O_3$	104,1	0 (CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂
EG	Etileno glicol	$C_2H_6O_2$	62,07	HO (CH2) OH
EG-e	Etileno glicol / grupo terminal	$C_2H_5O_2$	61,06	HO_(CH2)2
EG-r	Etileno glicol / unidade de repetição	C2H4O2	60,05	_00_ (CH ₂)2
H2O	Âgua	H_2O	18,02	Н—О—Н
PTA	Ácido Tereftálico	$C_8H_6O_4$	166,13	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
PTA-e	Ácido Tereftálico / unidade de repetição	$C_8H_5O_3$	149,12	HO-C-C
PTA-r	Ácido Tereftálico / grupo terminal	$C_8H_4O_2$	132,12	Hor
V-e	Vinil / grupo terminal	C_2H_3O	43,04	CH2 CH2
BHET	Bis-2-hidroxietileno tereftalato	$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_{6}$	254,24	(CH2)2-0 (CH2)2 0

Quadro 4 - Lista de compostos presentes no modelo cinético de polimerização do politereftalato de etileno

Reações de síntese do PET e reações paralelas

Segundo Rieckmann e Völker (2001), a síntese do PET pode ser dividida em duas etapas, a esterificação ("a") e polimerização ("b" e "c"). Na primeira etapa, os insumos presentes, EG e PTA, reagem para formar o monômero BHET. Na segunda etapa, as moléculas BHET reagem entre si para formar compostos com cadeias maiores (oligômeros).

a) $2EG + PTA \Leftrightarrow BHET + 2H_2O$ b) $P_m + P_n \Leftrightarrow P_{m+n} + H_2O$; m, n = 1, 2, 3...c) $P_m + P_n \Leftrightarrow P_{m+n} + EG$; m, n = 1, 2, 3...Onde: P = polímero EG = etileno glicol H2O = água BHET = monômero do PETm e n = são os números de monômeros presentes nas cadeias de polímeros

El-Toufaili (2006) em seu trabalho afirma que existem diversas outras reações paralelas que acabam gerando produtos como o dietileno glicol (DEG), grupos vinil, acetaldeído, dentre outros. A formação do DEG ocorre principalmente nos estágios iniciais do processo, já que a concentração de EG ainda é grande. Um excesso de dietileno glicol pode afetar muito as propriedades mecânicas do polímero final, além da afinidade tintorial da fibra para o caso de aplicação têxtil.



A formação de grupos vinil e acetaldeído, apresentadas abaixo, ocorrem principalmente devido a degradação térmica das ligações de éster fazendo com que haja a cisão de cadeias poliméricas.



A concentração de acetaldeído em embalagens ou outros materiais que entrem em contato com alimentos é controlada, pois a difusão deste composto pode contaminar a comidas e bebidas alterando o seu sabor.



Dados cinéticos

A literatura sobre a cinética de polimerização do PET é bem vasta. Entretanto existe uma divergência no que tange a seleção das reações envolvidas no processo e os dados cinéticos utilizados.

Rieckmann e Völker (2001) em seu artigo apresentam onze reações presentes no processo de síntese do PET, considerando também reações paralelas como a formação de dietileno glicol e acetaldeído. Em seu artigo, os autores também consideram que as reações existentes são catalisadas pela presença de íons hidrônio (catálise ácida, Equação 3.1).

$$k_i = C_{\acute{a}cidos}.k_o.e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}$$
Eq. 3.1

As reações consideradas e suas constantes cinéticas podem ser visualizadas respectivamente no

Quadro 5 e Tabela 2.

Número	Reação	ki+	ki-
1	$2EG - e \leftrightarrow EG - r + EG$	k1	k1/Keq1
2	$EG-e+PTA-r \rightarrow PTA-e+AA$	k2	-
3	$2EG - e \rightarrow DEG - r + H_2O$	k3	-
4	$EG - e + EG \rightarrow DEG - e + H_2O$	k4	-
5	$2EG \rightarrow DEG + H_2O$	k5	-
6	$EG + PTA \leftrightarrow EG - e + PTA - e + H_2O$	k6	k6/Keq6
7	$\textit{EG} + \textit{PTA} - \textit{e} \leftrightarrow \textit{EG} - \textit{e} + \textit{PTA} - \textit{r} + \textit{H}_2\textit{O}$	k7	k7/Keq7
8	$EG - e + PTA \leftrightarrow EG - r + PTA - e + H_2O$	k8	k8/Keq8
9	$EG - e + PTA - e \leftrightarrow EG - r + PTA - r + H_2O$	k9	k9/Keq9
10	$EG - r + PTA - r \rightarrow PTA - e + V - e$	k10	-
11	$EG - e + V - e \rightarrow EG - r + AA$	k11	-

Quadro 5 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Rieckmann e Völker (2001)

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo com

Núm ero	ko*	Keq	Ea [J/mol]
1	3,64E-01	0,5	74000
2	8,32E+07	-	125000
3	2,17E+06	-	125000
4	2,17E+06	-	125000
5	2,17E+06	-	125000
6	4,68E-01	2,5	75000
7	4,68E-01	2,5	75000
8	2,34E-01	1,25	75000
9	2,34E-01	1,25	75000
10	7,20E+09	-	158000
11	1,36E+03	-	77000

Rieckmann e Völker (2001)

* unidades: mol, m³ e min

Kang, Lee e Ihm (1996) em seu artigo, apresentam um modelo mais simples, considerando somente seis reações. Os autores não contemplam em seu modelo reações paralelas como a degradação térmica e a formação de acetaldeído ou de grupos vinil. As

reações e suas constantes podem ser visualizadas respectivamente no Quadro 6 e Tabela 3.

Número	Reação	ki+	ki-
1	$EG + PTA \leftrightarrow EG - e + PTA - e + H_2O$	k1	k1/Keq1
2	$EG + PTA - e \leftrightarrow EG - e + PTA - r + H_2O$	k2	k2/Keq2
3	$EG - e + PTA \leftrightarrow EG - r + PTA - e + H_2O$	k3	k3/Keq3
4	$EG - e + PTA - e \leftrightarrow EG - r + PTA - r + H_2O$	k4	k4/Keq4
5	$2EG - e \leftrightarrow EG - r + EG$	k5	k5/Keq5
6	$2EG - e \rightarrow DEG - r + H_2O$	k6	-

Quadro 6 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Kang, Lee e Ihm (1996)

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo com

Número	ko*	Keq	Ea [cal/mol]
1	5,62E+04	2,5	18000
2	5,62E+04	2,5	18000
3	2,81E+04	1,25	18000
4	2,81E+04	1,25	18000
5	2,81E+04	0,5	18000
6	1,35E+08	-	29800
* unidades:	mol, L e min		

Kang, Lee e Ihm (1996)

Lucas et al. (2007) apresentam em seu artigo uma cinética considerando nove reações possíveis, incluindo reações paralelas. Em seu modelo, os autores não consideram a influência da catálise ácida em suas reações. As reações consideradas, juntamente com suas constantes podem ser visualizadas respectivamente no Quadro 7 e Tabela 4.

Número	Reação	ki+	ki-
1	$EG + PTA \leftrightarrow EG - e + PTA - e + H_2O$	k1	k1/Keq1
2	$EG + PTA - e \leftrightarrow EG - e + PTA - r + H_2O$	k2	k2/Keq2
3	$EG - e + PTA \leftrightarrow EG - r + PTA - e + H_2O$	k3	k3/Keq3
4	$EG - e + PTA - e \leftrightarrow EG - r + PTA - r + H_2O$	k4	k4/Keq4
5	$2EG - e \leftrightarrow EG - r + EG$	k5	k5/Keq5
6	$2EG - e \rightarrow DEG - r + H_2O$	k6	-
7	$EG - r + PTA - r \rightarrow V - e + PTA - e$	K7	-
8	$EG - e + PTA - r \rightarrow AA + PTA - e$	K8	-
9	$EG - e + V - e \rightarrow EG - r + AA$	K9	-

Quadro 7 - Reações presentes na síntese de PET, de acordo com Lucas, Seavey e Liu (2007)

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos das reações presentes na síntese de PET, de acordo com Lucas, Seavey e Liu (2007)

ko*	Keq	Ea [cal/mol]
8,08E+14	2,5	17600
8,08E+14	2,5	17600
4,08E+14	1,25	17600
4,08E+14	1,25	17600
3,24E+14	0,5	18500
1,08E+17	-	29800
2,16E+12	-	37800
1,38E+12	-	29800
3,24E+14	-	18500
	ko* 8,08E+14 8,08E+14 4,08E+14 3,24E+14 1,08E+17 2,16E+12 1,38E+12 3,24E+14	ko*Keq8,08E+142,58,08E+142,54,08E+141,254,08E+141,253,24E+140,51,08E+17-2,16E+12-1,38E+12-3,24E+14-

* unidades: kmol, m³ e h

Apesar de diversos autores apresentarem uma gama de possibilidades para modelar as reações de síntese do PET, os dados apresentados na literatura devem ser utilizados com cautela. Tremblay (1999), em sua publicação, utiliza vários dados cinéticos de diferentes fontes, e recomenda que os dados cinéticos utilizados sejam reinterpretados no momento da simulação, já que cada planta de PET possui suas próprias especifidades. Neste trabalho foram utilizados os dados fornecidos por Liu e Seavey (2008)
3.2.3.3 Processo produtivo do politereftalato de etileno

Grande parte da produção de politereftalato de etileno é feita usualmente de modo contínuo (Figura 28), entretanto, plantas mais antigas ainda possuem linhas de produção em modo semi-batelada ou batelada.



Figura 28 - Típico diagrama de uma planta de produção contínua de PET Fonte: Tremblay, 1999

O processo produtivo pode ser dividido em duas etapas distintas, a esterificação e a polimerização.

No primeiro, o ácido tereftálico e o etileno glicol reagem para formar água e ésteres de cadeia curta, como o BHET ou algum oligômero subseqüente. Durante esta etapa a água evapora e acaba sendo retirada do processo por evaporação. Entretanto, o vapor retirado ainda possui grande concentração de etileno glicol (EG), algo em torno de 5% em

massa. Por isso, geralmente se acopla colunas de destilação para purificar a água e devolver o EG para o processo (Figura 29).



Figura 29 - Coluna de destilação acoplada a um esterificador para a purificação da água e devolução de etileno glicol para o processo.

Fonte: Tremblay, 1999

Segundo Liu e Seavey (2008), o esterificador primário (EP) opera geralmente a temperaturas entre 250 °C a 280 °C, e pressões entre 1bar e 8bar. O esterificador secundário (ES) geralmente opera a temperatura mais elevadas do que o EP, 260 °C a 290 °C, e pressões mais próximas à pressão atmosférica. De acordo com Tremblay (1999), os esterificadores usualmente são compostos por várias seções, podendo ser vertical ou ainda horizontal.

Na polimerização, os ésteres formados na primeira etapa são polimerizados, formando etileno glicol e cadeias poliméricas maiores. Para promover uma maior taxa de

polimerização, o etileno glicol formado é retirado por vácuo do processo. Deste modo, a reação de polimerização tem o seu ponto de equilíbrio deslocado para a formação do polímero. Segundo Tremblay (1999), o baixo polimerizador (BP) ou pré-polimerizador é geralmente um reator do tipo tanque agitado, onde o vácuo feito para retirar o etileno glicol possui valores entre 50 mmHge 500 mmHg. A temperatura deste reator não é definida, mas seus valores são normalmente muito próximos aos valores da temperatura do último esterificador. O alto polimerizador, ou AP, (Figura 30) é um reator do tipo película descendente (*wiped film reactor*), e normalmente é composto por uma sequência de discos ou gaiolas (Figura 31), que ao girarem promovem o aumento da área de contato da mistura com o vácuo.



Figura 30 - Ilustração de um reator de películas descendente (a) para processos em batelada e (b) para processos contínuos.

Fonte: Polymer Technology

É importante salientar que, nesta etapa, a reação é fortemente limitada pela transferência de massa, já que o etileno glicol proveniente da reação difunde lentamente pela pasta polimérica (alta viscosidade fundida).



Figura 31 - Gaiolas internas de um reator do tipo película descendente e ilustração do reator completo

Fonte: Patel, 2008.

O reator de película deve operar com a menor pressão possível, normalmente estes valores estão entre 0,5 mmHg e 2 mmHg. Sua temperatura deve estar entre 270° C e 290° C (Tremblay, 1999).

3.2.4 Propriedades físicas e termodinâmicas de polímeros

Para uma correta modelagem e simulação de processos químicos, é necessária a utilização correta de dados e modelos termodinâmicos, por exemplo, a escolha errada do modelo de equilíbrio de fases pode incorrer em erros absurdos e levar a resultados totalmente incorretos. Sendo assim, é necessário buscar exaustivamente na literatura dados confiáveis e modelos adequados. De acordo com Lucas (2005), modelos termodinâmicos clássicos, normalmente ensinados a estudantes de graduação, não são úteis para o cálculo de propriedades termodinâmicas de polímeros. Deste modo, modelos específicos e não convencionais devem ser aplicados ao estudo de processos químicos envolvendo polímeros.

3.2.4.1 Equilíbrio de Fases

De acordo com Liu e Seavey (2008), as misturas poliméricas são extremamente não ideais na fase líquida e ideais na fase gasosa. Normalmente os processos modelados envolvendo polímeros possuem moléculas polares e operam a pressões de baixas a moderadas (menores do que 10 bar). Levando em conta as considerações feitas, podemos modelar o equilíbrio de fases utilizando a abordagem do coeficiente de atividade (Equação 3.2).

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot \varphi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} = y_i \cdot \varphi_i^m \cdot P$$
 Eq. 3.2

Onde x_i é a fração molar da espécie *i* na fase líquida, y_i é a fração molar da espécie *i* na fase gasosa, γ_i é o coeficiente de atividade da espécie *i*, φ_i^m é o coeficiente de fugacidade da espécie *i* na mistura do sistema, φ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade da espécie *i* pura nas condições de saturação, P_i^{sat} é a pressão de saturação da espécie *i* e *P* é a pressão do sistema (Figura 32).



Figura 32 - Equilíbrio de fases para um sistema contendo polímeros, considerando a abordagem do coeficiente de atividade

3.2.4.2 Coeficiente de atividade

Bokiset al. (1999), em seu trabalho, dão uma ótima descrição de como escolher

o modelo termodinâmico de equilíbrio de fases para soluções contendo polímeros. Os autores sugerem que seja usado um modelo que contenha coeficientes de atividade em vez de equações de estado, quando se está modelando processos que envolvem polímeros e compostos polares como água, acetonas e alcoóis (baixas e moderadas pressões). Para a modelagem de polímeros com a cinética do tipo condensação, como o nylon e o politereftalato de etileno, é aconselhável a utilização do modelo de coeficientes de atividade Poly-NRTL (*polymer-non-randon-two-liquids*). De acordo com Seavey (2003), o modelo possui vantagens sobre modelos tradicionais:

Possui uma maior precisão e cobre um maior intervalo de temperaturas;

 Possui uma vasta base de dados para os polímeros mais usuais e leva em conta as interações binárias entre o polímero e o meio.

Segundo Liu e Seavey (2008), o coeficiente de atividade Poly-NRTL pode ser descrito como a soma de contribuições dos termos relativos ao modelo NRTL e Flory-Huggins, que é aplicado principalmente para materiais poliméricos (Equação 3.3). Quando este modelo é utilizado em sistemas que não possuem materiais poliméricos, acaba-se reduzindo a um modelo NRTL normal.

$$\ln \gamma_I = \ln \gamma_I^{NRTL} + \ln \gamma_I^{FH}$$
Eq. 3.3

O termo de Flory-Huggins pode ser calculado de acordo com as Equações 3.4 e 3.5.

$$\ln \gamma_I^{FH} = \ln \left(\frac{\phi_I}{X_I}\right) + 1 - m_I \sum_J \left(\frac{\phi_J}{m_J}\right)$$
Eq. 3.4

$$\phi_I = \frac{n_I m_I}{\sum_J n_J m_J}$$
Eq. 3.5

Nestas equações os índices maiúsculos denotam os componentes, os índices minúsculos denotam os segmentos, X_I é a fração molar volumétrica do componente I na fase líquida, m_I é razão molar volumétrica do componente I em relação aos segmentos totais, Φ_I é a fração volumétrica do componente I (aproximadamente igual à fração molar) e n_I é o número de mols total do componente I na fase líquida. Os termos relativos ao NRTL calculados para o solvente e para o polímero são diferentes. Sendo assim, para um solvente *s* são utilizadas as Equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.

$$\ln \gamma_{I=s}^{NRTL} = \frac{\sum_{j} x_{j} G_{j,s} \tau_{j,s}}{\sum_{j} x_{j} G_{j,s}} + \sum_{j} \left(\frac{x_{j} G_{j,s}}{\sum_{k} x_{k} G_{k,j}} \right) \left(\tau_{s,j} - \frac{\sum_{k} x_{k} G_{k,j} \tau_{k,j}}{\sum_{k} x_{k} G_{k,j}} \right)$$
Eq. 3.6

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$$
 Eq. 3.7

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT$$
 Eq. 3.8

$$x_{i} = \frac{X_{I} . r_{i,I}}{\sum_{J} \sum_{I} X_{J} r_{j,J}}$$
Eq. 3.9

Onde g_{ij} é a energia de interação entre os componentes i e j, τ_{ij} é o parâmetro interação binária, α é o termo de randomicidade, G_{ij} é o termo que relaciona a fração molar volumétrica global dos segmentos com a local, $r_{i,I}$ é o grau de polimerização do segmento i no componente I, R é a constante dos gases e x_i é a fração molar do segmento $_i$ na fase líquida.

Para um polímero p pode-se calcular o termo NRTL utilizando a Equação 3.10.

$$\ln \gamma_{I=p}^{NRTL} = \sum_{i} r_{i,p} \left[\frac{\sum_{j} x_{j} G_{j,i} \tau_{j,i}}{\sum_{k} x_{k} G_{k,i}} + \sum_{j} \frac{x_{j} G_{j,i}}{\sum_{k} x_{k} G_{k,i}} \left(\tau_{i,j} - \frac{\sum_{k} x_{k} G_{k,j} \tau_{k,j}}{\sum_{k} x_{k} G_{k,j}} \right) \right]$$
Eq. 3.10

Normalmente podem-se encontrar os valores do parâmetro de interação binária em termos da temperatura do sistema de acordo com a Equação 3.11.

$$\tau_{i,j} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} \cdot \ln(T) + D_{ij}$$
 Eq. 3.11

Os valores das constantes utilizadas na Equação 3.11 para os componentes presentes na síntese do PET podem ser visualizadas no Quadro 8

Componente i	Componente j	Aij	Aji	Bij	Bji
EG	H2O	-0,0567	0,348	-147	34,8
PTA	H2O	-6,52	6,76	2390	-1000
EG	PTA	-3,85	-5,16	1230	3770
H2O	DEG	0	0	18,385	-43,805
H20	AA	0	0	264,6	505,6
EG	DEG	-2806	-0,583	2320,7	-312,2
EG	AA	0	0	-172,9	334,1
PTA	DEG	0	0	562,3	-330,8
DEG	AA	0	0	-337,8	-207,4
PTA	AA	0	0	1068,2	-633,4
PTA	EG-e, PTAe,DEG-e,V-e, EG-r,PTAr,DEG-r	0	0	0	0
EG	EG-e, PTAe, DEG-e, V-e, EG-r, PTAr, DEG-r	0	0	350	350
H20	EG-e, PTAe, DEG-e, V-e, EG-r, PTAr, DEG-r	0	0	0	0
DEG	EG-e, PTA-e,DEG-e,V-e, EG-r,PTA-r,DEG-r	0	0	350	350
AA	EG-e, PTA-e, DEG-e, V-e, EG-r, PTA-r, DEG-r	0	0	0	0
*Consideramosto	dos os outros termos iguais a zero e alfa igua	a 0,3			

Quadro 8 - Valores dos parâmetros do modelo Poly-NRTL para os componentes envolvidos na síntese do PET.

Fonte: Liu e Seavey, 2008

3.2.4.3 Pressão de vapor

Segundo Liu e Seavey (2008), para modelar a pressão de vapor de compostos presentes na polimerização do politereftalato de etileno, pode-se utilizar a equação de Antoine estendida (Equação 3.12). Sendo assim, temos os seguintes valores apresentados

no Quadro 9.

$$P_{i}^{sat} = \exp(A_{i} + \frac{B_{i}}{T} + C_{i} . \ln T + D_{i} . T^{E})$$

$$F_{i} < T < G_{i}; T = [K], P = [Pa]$$

Eq. 3.12

Quadro 10 - Valores das constantes da equação de Antoine estendida para os compostos envolvidos na síntese do PET

Componente	Ai	Bi	Ci	Di	Ei	Fi	Gi
AA	206	-8480	-31,5	0,0463	1	150,15	461
DEG	74,6	-10600	-6,82	9,1E-18	6	262,7	680
EG	195	-14600	-25,4	2,01E-05	2	260,15	645
PTA	-4010	-177000	-630	-0,512	1	523	700,15
H ₂ O	73,6	-7260	-7,3	4,17E-06	2	273,16	647,13
* Pressão em Pa e temperatura em K							

Fonte: Liu e Seavey, 2008

3.2.4.4 Reatividade de polímeros

Segundo Gupta e Kumar (2003), para cadeias poliméricas, a constante préexponencial não possui variação de valores quando a moléculas analisadas possuem cadeias com mais de oito monômeros (Figura 33). Esta hipótese é geralmente assumida quando se modela reações de polimerização, e pode ser comprovada experimentalmente no laboratório.



Figura 33 - Relação do parâmetro cinético pré-exponencial com o tamanho de uma cadeia polimérica contendo um grupo carboxílico

Fonte: Gupta e Kumar, 2003

3.2.5 Simulação computacional de processos de síntese de polímeros

De acordo com Chen (2002), a simulação de processos é uma ferramenta poderosa, e é aplicada com diversos fins, como projetos de novos equipamentos, novas unidades, revamp, otimização de processos dentre outras aplicações. Segundo o autor, a aplicação da simulação computacional era usualmente restrita a processos relativos à indústria do petróleo, mas hoje em dia, o seu uso foi expandido a outras indústrias, como a de polímeros (Quadro 11)

Polímero	Autor	Aplicação
PBT	Jackson et al. (1990)	Simulação utilizada para o projeto de plantas de PBT
PET	Tremblay (1999)	Simulação computacional para a otimização energética e de produção de fibra PET
Nylon 6-6	Loth et al. (1998)	Otimização e desenvolvimento de processos de produção de nylon 6-6
LDPE	Bokis et al. (2002)	Simulação de modelos cinéticos e de reatores de produção de LDPE
HDPE	Cheluget et al. (2002)	Simulação de propriedades fisicas de HDPE para aplicação industrial
PP	Schimidt e Mahling (2001)	Simulação computacional para a otimizaçao de produção de uma planta de PP

Quadro 11 - Artigos científicos publicados com aplicações indústrias de simulação computacional de polímeros

Inovações na simulação de polímeros são relativamente recentes, pois a complexidade do processo fez com que modelos mais antigos fossem rejeitados devido à sua baixa confiabilidade ou limitação. Entretanto, na década de 90, houve um ponto de ruptura. A publicação de vários artigos e o desenvolvimento de novas tecnologias fez com que as novas ferramentas criadas fossem adotadas rapidamente pela indústria de polímeros. Normalmente os maiores problemas relativos à simulação destes compostos tão complexos estão relacionados a:

– Estrutura molecular do polímero: É essencial que os cálculos e modelos matemáticos desenvolvidos levem em conta as estruturas presentes nas longas cadeias poliméricas. Caso contrário, cálculos como estimativa de parâmetros ou qualquer outro atributo podem conter erros severos.

 Cinética de polimerização: A modelagem da cinética de polimerização é muito complexa, pois ao contrário do que ocorre em muitos processos, existem dezenas ou centenas de reações paralelas acontecendo ao mesmo tempo em um reator. Propriedades físicas: É necessário fazer a abordagem correta para que se possa obter uma boa estimativa das propriedades físicas do polímero.

Muitos dos problemas citados foram resolvidos ao longo dos anos, com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de modelos termodinâmicos aplicados a moléculas poliméricas.

3.3 Metodologia

3.3.1 Software de simulação computacional

Para a realização da simulação computacional da etapa de esterificação, utilizou-se o software *Aspen Plus*®. Este *software* é um simulador de processos, que possui inúmeros blocos de cálculo e modelos termodinâmicos que possibilitam simular com boa precisão plantas químicas reais. Neste trabalho, utilizou-se também o *suíte Polymers Plus*®, que faz parte do *software Aspen Plus*®, e possui bancos de dados e modelos cinéticos específicos para a aplicação em indústrias de polímeros.

3.3.2 Dados da simulação

Para este trabalho optou-se por simular somente os equipamentos envolvidos na esterificação do ácido tereftálico e etileno glicol, ou seja, foram simulados somente os esterificadores e a coluna de recuperação de etileno glicol presente no esterificador primário devido a grande complexidade de se modelar uma planta inteira (Figura 34).



Figura 34 - Limite de bateria do sistema simulado: esterificadores e coluna

Como base para a simulação foram utilizados dados de diversas fontes, incluindo artigos como o de Tremblay (1999), Ravindranath e Mashelkar (1986); e principalmente dados reais de processo de uma empresa de PET. Grande parte dos dados cinéticos e de processo também foram retirados da obra de Liu e Seavey (2008). Os dados cinéticos utilizados e as reações envolvidas podem ser visualizados no Quadro 12.

Todas as reações mostradas no Quadro 12 foram colocadas manualmente dentro do Aspen Plus, para que a simulação pudesse ser feita.

Quadro 12- Constantes	cinéticas e re	ações e	envolvidas	na síntese	do PET	segundo	Liu e
	Seavey (2	2008) -	- Vide Ane	exo A			

ki	ko (mol, m ³ , min)	Ea (kJ/kmol)	Keq			
k1	2,08E+03	7,46E+04	2,5			
k2	2,08E+03	7,46E+04	-			
k3	1,76E+02	7,74E+04	0,161			
k4	2,22E+08	1,61E+05	-			
k5	8,32E+04	1,25E+05	-			
kб	2,50E+05	1,25E+05	-			
k7	1,14E+05	1,25E+05	-			
k8	4,77E+07	1,25E+05	-			
	Reaçõe	:5				
1	Esterificação envolvendo B	CG e DEG				
2	Esterificação envolvendo EG-e e DEG-e					
3	Hidrólise do polímero	Hidrólise do polímero				
4	Polimerização (troca de ésteres)					
5	Formação do DEG rota 1 (PTA -e, EG-e)					
б	Formação do DEG rota 2(V-e, EG-e)					
7	Desidratação do EG					
8	Formação do AA					

As especificações dos equipamentos, das correntes e dos compostos utilizados na simulação podem ser visualizadas respectivamente na Figura 35 e nos Quadro 13, Quadro 14 e Quadro 15.

Capítulo 3 - Modelo computacional da esterificação utilizando o software Polymer Plus



Figura 35 - Flowsheet da simulação feita no Aspen Plus

Esterificador Primário (EP)				
Temperatura (°C)	270			
Pressão (bar)	4,6			
Tempo de residência (min)	165			
Fração volumétrica líquida	65%			
Modelo no Aspen Plus	CSTR			
Esterificador Secundá	rio (ES)			
Temperatura (°C)	279			
Pressão (bar)	0,99			
Tempo de residência (min)	40			
Fração volumétrica líquida	64%			
Modelo no Aspen Plus	CSTR			
Coluna de destilação (COLEP)			
Pressão condensador (bar)	3,5			
Pressão refervedor (bar)	4,6			
Número de estágios	14			
Estágio de alimentação	8			
Tipo	Recheio estruturado			
Modelo no Aspen Plus	RadFrac			

Quadro 13 - Especificações gerais dos equipamentos modelados

Corrente 1				
W PTA (kg/h)	9150			
WEG (kg/h)	4180			
W H2O (kg/h)	100			
Temperatura (oC)	70			
Pressão (bar)	4,6			
CEG (mmol/kg)	8202			
DPN	0			
Razão molar de EG/PTA	1,22			
Corrente 5				
Temperatura (oC)	270			
Pressão (bar)	4,6			
CEG (mmol/kg)	1500 a 2100			
DPN	1a3			
Conversão de PTA	80% <u>a</u> 90%			
Corrente 7				
Temperatura (oC)	280			
Pressão (bar)	0,99			
CEG (mmol/kg)	300 a 600			
DPN	3a5			
Conversão de PTA	95% a 99%			

Quadro 14 - Especificações gerais das correntes modeladas, baseadas em dados reais de

processo

Component ID	Туре	Component name	Formula
PET	POLYMER	POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE)	PET
PTA-R	SEGMENT	TEREPHTHALATE-R	C8H4O2-R
PTA-E	SEGMENT	TEREPHTHALIC-ACID-E	C8H5O3-E
PTA	CONV	TEREPHTHALIC-ACID	C8H6O4-D3
EG-R	SEGMENT	ETHYLENE-GLYCOL-R	C2H4O2-R
EG-E	SEGMENT	ETHYLENE-GLYCOL-E	C2H5O2-E
EG	CONV	ETHYLENE-GLYCOL	C2H6O2
DEG-R	SEGMENT	DIETHYLENE-GLYCOL-R	C4H8O3-R
DEG-E	SEGMENT	DIETHYLENE-GLYCOL-E	C4H9O3-E
DEG	CONV	DIETHYLENE-GLY COL	C4H10O3
AA	CONV	ACETALDEHYDE	C2H4O-1
H2O	CONV	WATER	H2O
V-E	SEGMENT	OXYVINYL-E	C2H3O-E-1
BHET	OLIGOMER	BIS-2-HYDROXYETHYL-TEREPHTHALATE	C12H14O6

Quadro 15 - Especificações gerais das substâncias utilizadas na simulação do processo de produção do PET

3.3.3 Procedimento da simulação

Para o procedimento de simulação, utilizou-se como base o processo descrito por Liu e Seavey (2008), que contém uma descrição detalhada de como se fazer uma simulação de uma planta de politereftalato de etileno utilizando-se o *software Aspen Plus*. O *flowsheet* da simulação pode ser visto na Figura 35.

3.4 Resultados e discussão

Ao final da simulação computacional, percebeu-se que os dados das correntes de saída não satisfaziam as condições estabelecidas pelo processo real, por exemplo, os valores de grupos terminais carboxílicos na saída do Esterificador Secundário (ES) é dez vezes mais do que o intervalo de valores estabelecido (Figura 36). Sendo assim, buscaram-

se alternativas para corrigir o problema. Primeiramente, foi feita uma correção nos dados de entrada, como temperaturas, pressões e tempos de residência. Os valores utilizados foram variados em um intervalo de mais ou menos 30% do valor médio da planta (Quadro 16).

Parâmetro	Valor inferior	Valor médio	Valor superior
Тер	189.0 °C	270.0 °C	351.0 °C
Tes	195.3 °C	279.0 °C	362.7 °C
Pep	3.2 bar	4.6 bar	6.0 bar
Pes	0.7 bar	1.0 bar	1.3 bar
WPTA	6405.0 kg/h	9150.0 kg/h	11895.0 kg/h
WEG	2926.0 kg/h	4180.0 kg/h	5434.0 kg/h
tep	115.5 min	165.0 min	214.5 min
tes	28.0 min	40.0 min	52.0 min

Quadro 16 - Valores utilizados para o ajuste do processo

Apesar das tentativas, os resultados não se aproximaram dos resultados reais. Sendo assim decidiu-se modificar os dados cinéticos e manter os valores originais de tempo de residência, composição, temperatura, pressão, etc.

Apesar da utilização de outros modelos cinéticos presentes na literatura como o de Kang et al. (1996) e Rieckmann e Völker (2001), os resultados acabaram ficando longe dos resultados reais. Para adequar o modelo, foi feita uma simulação utilizando os dados de Liu e Seavey (2008), que levaram a resultados mais próximos dos valores encontrados na planta.



Figura 36 - Comparação dos valores de CEG simulados, com os valores especificados

Devido a estes problemas, decidiu-se fazer simplificações no modelo fornecido por Liu e Seavey (2008). Primeiramente foram retiradas todas as reações que são relativas à polimerização do PET (Quadro 17), já que não é possível ter a formação de polímeros com graus de polimerização muito altos nos esterificadores. Assim somente as reações de esterificação foram utilizadas como: a reação de esterificação com o etileno glicol e dietileno glicol (1), a reação de esterificação com os grupos terminais de etileno glicol e dietileno glicol (2) e a reação de hidrólise do éster pela água (3).

Quadro 17 - Modelo simplificado de reação utilizadas na simulação

Reação	Tipo	Reagentes
1	Esterificação	EG/DEG + PTA/PTA-e
2	Esterificação	EG-e/DEG-e + PTA/PTA-e
3	Hidrólise	$H_2O + éster$

Para encontrar os valores ótimos dos parâmetros cinéticos, foi utilizada a

ferramenta *sensitivity analysis*. Com esta ferramenta, é possível determinar valores e intervalos que uma variável de entrada deve variar, para que a resposta do sistema seja analisada. Sendo assim, variaram-se os valores das constantes cinéticas (k_1 , k_2 e k_3) juntamente com os valores da energia de ativação (Ea₁, Ea₂, Ea₃) das reações, buscando-se os valores de CEG, conversão e o grau de polimerização (DPN). O procedimento de cálculo da análise de sensibilidade levou cerca de três horas, e analisou cerca de 5800 combinações diferentes para uma faixa de valores. Ao final da simulação decidiu-se utilizar parâmetros cinéticos diferentes para o Esterificador Primário (EP) e Secundário (ES), sendo que os valores ótimos encontrados podem ser vistos na Tabela 5. Esses valores foram adotados como valores ótimos porque, quando utilizados para o cálculo de CEG e DPN para os dois esterificadores, levaram a valores mais próximos aos valores reais medidos na planta.

		Novos	<u>valores</u>	Valores originais		
Reator	Reação	ko (mol, m3, h)	Ea (kcal/kmol)	ko (mol, m3, h)	Ea (kcal/kmol)	
	1	3.85E+08	1.43E+04	2.08E+06	1.78E+04	
EP	2	5.23E+07	1.90E+04	2.08E+06	1.78E+04	
	3	6.37E+07	1.72E+04	1.76E+05	1.78E+04	
	1	3.85E+08	1.40E+04	2.08E+06	1.78E+04	
ES	2	5.23E+07	1.75E+04	2.08E+06	1.78E+04	
	3	6.37E+07	1.65E+04	1.76E+05	1.78E+04	

Tabela 5 - Valores ótimos para as reações presentes no EP e no ES

A escolha de alterar os valores dos parâmetros cinéticos e diferenciar as reações em cada reator foi feita, pois os modelos antes utilizados generalizavam as reações presentes no processo de esterificação. Entretanto, o processo modelado não comporta tal hipótese, já que os ésteres (oligômeros) formados possuem cadeias com menos de oito monômeros e, por isso, as suas reatividades se diferem muito (Gupta e Kumar, 2003). Os valores finais obtidos para as correntes podem ser vistos na Tabela 6.

			Correntes				
	1	2	3	4	5	6	7
		Mas	ss Flow kg	/hr			
РЕТ	-	0,00	-	-	8.369,28	0,00	10.342,51
РТА	9.150,00	0,00	-	-	513,10	0,00	35,28
EG	4.180,00	22,22	0,16	22,06	4,12	27,00	2,34
DEG	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AA	-	0,00	0,00	-	0,00	-	-
H2O	100,00	1.505,59	1.504,38	1,21	110,66	439,35	17,72
BHET	-	10,07	0,00	10,07	2.928,30	13,00	1.048,26
Total Flow	13.430,00	1.537,88	1.504,54	33,34	11.925,46	479,35	11.446,10
Vapor Frac	-	1,00	-	-	-	1,00	-
LiquidFrac	1,00	-	1,00	1,00	1,00	-	1,00
Temperature C	30,00	270,00	138,94	223,08	270,00	279,00	279,00
Pressure bar	4,60	4,60	3,50	4,59	4,60	0,99	0,99
		P	ET SFRA	С			
PTA-R	-	-	-	-	0,24	-	0,41
РТА-Е	-	-	-	-	0,23	-	0,06
EG-R	-	-	-	-	0,20	-	0,33
EG-E	-	-	-	-	0,32	-	0,20
DEG-R	-	-	-	-	0,00	-	0,00
DEG-E	-	-	-	-	0,00	-	0,00
V-E	-	-	-	-	0,00	-	-
		PET S	FLOW kn	nol/hr			
PTA-R	-	-	-	-	20,59	-	44,29
РТА-Е	-	-	-	-	19,88	-	6,40
EG-R	-	-	-	-	16,82	-	36,46
EG-E	-	-	-	-	27,42	-	22,06

Tabela 6 -	Valores das	correntes a	após a	simulação	do	processo	
1 00 0 100 0		•••••••••		511101002000		p100000	

DEG-R	-	-	-	-	0,00	-	0,00
DEG-E	-	-	-	-	0,00	-	0,00
V-E	-	-	-	-	0,00	-	-
DPN	-	-	_	-	3,58	-	7,67
PET MWN							
MWN (g/mol)	-	-	-	-	353,91	-	726,65
CEG (mmol/kg)	8.208,56	-	-	-	2.185,25	-	596,44
Conversão (%)	0,0%	-	-	-	94,4%	-	99,6%

Capítulo 3 - Modelo computacional da esterificação utilizando o software Polymer Plus

Os resultados encontrados ao final da simulação validam o modelo da simulação computacional da planta de PET. Entretanto, valores como o grau de polimerização (DPN) ficaram um pouco acima dos valores esperados quando comparados com os resultados obtidos por outros pesquisadores como Ravindranath e Mashelkar (1986) e Tremblay(1999). Quanto maior o DPN maior será o número médio das cadeias de polímeros formadas no processo, caso o processo tenha um polímero com o número médio de três monômeros o DPN será igual a três, e assim por diante.

A Tabela 7 mostra os valores alcançados na simulação e os valores esperados do processo.

Corrente 5						
	Valores obtidos por simulação	Valores reais de processo				
CEG (mmol/kg)	2185	1500 a 2100				
DPN	3,6	1 a 3				
Conversão de PTA	94,40%	80% a 90%				
Corrente 7						
	Valores obtidos por simulação	Valores reais de processo				
CEG (mmol/kg)	596	300 a 600				
DPN	7,7	3 a 5				
Conversão de PTA	99,60%	95% a 99%				

Tabela 7 - Resumo dos resultados obtidos na simulação e os valores reais de processo.

3.4.1 Reposta do sistema a mudança de condições de operação

Para avaliar o comportamento do CEG com possíveis alterações no processo, foram feitas várias análises de sensibilidade utilizando a simulação. Estas possibilitaram analisar qualitativamente e quantitativamente a relação entre alguns parâmetros controlados do processo e os valores de CEG.

Na Figura 37 pode-se analisar o comportamento do CEG no EP e no ES quando ocorre uma mudança de patamar na pressão de operação do primeiro reator. Claramente pode-se perceber que a alteração da pressão causa uma grande influência nos valores de CEG no EP e uma mudança bem menos significativa no ES. Este fenômeno acontece, pois o aumento de pressão no EP faz com que mais água fica retida no reator, em solução. Isto faz com que haja um favorecimento da reação de hidrólise que acaba por quebrar os ésteres já formados, tornando-os novamente em etileno glicol e PTA. Sendo o excesso de PTA o responsável pelo aumento de CEG. Capítulo 3 - Modelo computacional da esterificação utilizando o software Polymer Plus



Figura 37 - Influência da pressão do primeiro esterificador nos valores de CEG nas correntes de saída do EP e ES

Na Figura 38, pode-se notar a influência da alteração da temperatura do EP nas correntes de saída do EP e ES.



Figura 38 - Influência da temperatura do primeiro esterificador nos valores de CEG nas correntes de saída do EP e ES

Os valores de CEG na saída do EP estão intimamente ligados aos valores de temperatura do primeiro reator, mas os valores na saída do ES pouco se alteram com a mudança de temperatura do primeiro reator. O comportamento decrescente das curvas é explicado pelo favorecimento da reação de esterificação com o aumento da temperatura do reator e consequentemente com a diminuição do CEG, que representa em última análise o grau de esterificação do sistema.

A Figura 39 mostra o forte decréscimo dos valores de CEG para um aumento de temperatura no ES. Novamente, esse decréscimo pode ser atribuído ao favorecimento da reação com o aumento de temperatura do reator.



Figura 39 - Influência da temperatura do ES nos valores de CEG na corrente de saída do reator

Um parâmetro importante no processo de produção do politereftalato de etileno é a razão molar (RM) entre o etileno glicol (EG) e o ácido tereftálico purificado (PTA). Entretanto, devido à presença de uniformidades nas matérias-primas e eventuais distúrbios no processo de dosagem (principalmente no PTA – sólido), podem ocorrer variações na razão molar. Além disso, a alteração da proporção de reagentes sempre leva a alterações de taxas de reação. A Figura 40 mostra o valor geralmente especificado para a razão molar e a relação entre a razão molar e os valores do CEG na saída do EP e do ES.



Figura 40 - Influência da razão molar de alimentação nos valores de CEG nas correntes de saída do EP e ES

Como pode ser visto, a mudança da RM na entrada do processo pode trazer consequências desastrosas, pois o CEG nas saídas dos dois reatores está intimamente ligado a este parâmetro. Quando são adicionados mais PTA ou EG, a proporção destes compostos muda, alterando a taxa de reação e deslocando o equilíbrio de algumas reações. Com o excesso de EG, a reação de DEG é favorecida, produzindo impurezas não desejadas. Por outro lado, a falta de EG favorece altos níveis de PTA não reagido, aumentando o valor de CEG na saída dos reatores, o que também não é interessante para o processo, pois aumenta a quantidade de matéria-prima fora da especificação.

3.5 Conclusões

Ao final deste capítulo, pode-se concluir que a simulação realizada se adequou aos dados reais de processo e atendeu às expectativas do trabalho, como poder ser visto na Tabela 7. Entretanto, é válido salientar que os dados de parâmetros cinéticos existentes na literatura não podem ser utilizados sem uma prévia análise, sendo necessário levantar dados cinéticos diferentes para a polimerização e esterificação e ajustar os parâmetros à planta simulada.

Pode-se perceber também pelas Figuras 37 a 40 que a razão molar é o parâmetro que mais influencia os valores de CEG no processo, e que a simulação computacional é capaz de prever com relativa precisão medidas *online* de parâmetros como o CEG, sendo, deste modo, uma ferramenta importante para o controle de processos. A utilização dessa simulação permite a análise qualitativa de possíveis perturbações e alterações que podem vir a ser feitas na planta, fazendo com que modificações nos parâmetros de controle sejam testadas de antemão evitando possíveis problemas como geração de produtos sem especificação ("*offspec*").

Observa-se, entretanto, que o resultado encontrado na simulação apresentou uma diferença ao que se encontra realmente na fábrica, o que pode ser justificado por dois motivos: a falta de um modelo de transferência de massa no simulador (motivo principal) e a dados e modelos cinéticos não parcialmente correspondentes. No caso dos esterificadores primário e secundário, a difusão e reação do EG com o PTA determinam a cinética de reação e as taxas de conversões, alterando também as concentrações dos produtos intermediários da reação. Sendo assim, a utilização de um modelo de transferência de massa na reação de esterificação do PTA no estado sólido (pó) com o glicol líquido é condição importante para que se tenha uma boa simulação e maior proximidade dos dados reais, já que o PTA se dissolve lentamente na solução de EG (dissolução não é instantânea).

Essa simulação incluindo a transferência de massa não foi possível, uma vez que o Aspen não possui nenhum código padrão para calcular transferência de massa em sólidos. Uma prova simples de que a transferência de massa é necessária é o resultado encontrado para a conversão das reações. Enquanto que no processo real obtém-se uma conversão de 95-97% no EP, encontra-se uma conversão mais alta para o modelo simulado (98-99%). Isso se deve à rápida taxa de esterificação do modelo simulado que considera que todo o PTA já se encontra em solução, aumentando a taxa de reação. Vale a pena

salientar que o modelo cinético utilizado tentou se ajustar o máximo possível dos dados reais, mas com as limitações citadas, como a falta de um modelo de transferência de massa, fez com que alguns valores e parâmetros, como a conversão, ficassem distorcidos ou diferentes dos valores reais.

Uma possível forma para incluir esse tipo de cálculo seria construir um código à parte em Fortran, que possui interface com o Aspen, calculando as taxas de transferência de massa dentro de cada equipamento, ficando aqui como sugestão para trabalhos futuros.

No capítulo seguinte, é apresentada outra abordagem para a predição inferencial de propriedades, porém focando aplicações em tempo real.

CAPÍTULO 4. DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR VIRTUAL DE VISCOSIDADE E SUA APLICAÇÃO NO CONTROLE DO PROCESSO DE PET

4.1 Introdução do capítulo

Este capítulo apresenta a implantação de um sensor virtual (*soft-sensor*) para um processo industrial de polimerização, baseando-se em redes neurais artificiais (RNA). O sensor atua como medidor redundante da viscosidade do polímero na fase líquida.

O uso de redes neurais neste trabalho é uma metodologia bastante adequada tendo-se em vista as complexidades cinéticas relacionadas aos sistemas poliméricos. Neste presente trabalho, foi utilizado o algoritmo de retropropagação com apenas uma camada intermediária (*hidden*) para uma rede do tipo *feedforward*. O algoritmo do *soft-sensor* foi implementado em um sistema supervisório (SETCIM-Aspentech), onde um banco de dados é atualizado em tempo real. O sistema supervisório é executado em um servidor Alpha-Server 1000, que está interconectado com CLP's (controladores lógicos programáveis).

Todos os dados no Setcim são organizados em unidades fundamentais (*Record*). As aplicações podem ler ou escrever dados que usem (entre outras opções) uma rica Interface de Programação de Aplicações (API – *Aplication Programming Interfaces*), suportado por Serviços de Chamadas Remotas a Procedimentos (RPC- *Remote Procedure Call*). Isto propiciou o desenvolvimento de diversos *soft-sensors*, para diferentes unidades de forma simultânea.

A utilização de sensor virtual como estimador de variável de processo para controle possibilita um controle robusto e ainda permite, no caso de ocorrência de algum distúrbio sobre a variável controlada, a identificação das variáveis causadoras de tal variação.

Portanto, este capítulo aborda os seguintes tópicos:

- O que é o modelo, no que se baseia e quais são os algoritmos utilizados;
- Descrição do procedimento e dos critérios;
- Implantação do modelo e acompanhamento;

• Integração com o SETCIM

A literatura tem reportado várias aplicações de sucesso dos *Soft-Sensors* nas mais variadas aplicações da Engenharia Química, pois em face às dificuldades de medida, alto custo envolvido na obtenção de algumas variáveis de processo, ou ainda a deterioração da qualidade dos dados medidos devido a problemas nos sensores, por exemplo, têm-se investido muito no desenvolvimento de *Soft-Sensors* como alternativa para contornar tais problemas. Neste trabalho, propõe-se utilizá-los como um sensor virtual para estimar a viscosidade em tempo real dos reatores de polimerização, proporcionando uma leitura alternativa e robusta da viscosidade.

ANN-Based Soft-Sensor for Real-Time

Process Monitoring and Control of an

Industrial Polymerization Process

J. C. B. Gonzaga^a, L.A.C.Meleiro^b, C.Kiang^a, and

R. Maciel Filho^c

^a M&G/Rhodia-Ster. Av. Nações Unidas, 12551 8th Floor.

São Paulo - SP, Brazil.

^b Department of Chemical Engineering, FederalUniversity of Paraná. Curitiba - PR, Brazil.

^cSchool of Chemical Engineering, StateUniversity of Campinas. Campinas - SP, Brazil.

Abstract

This paper presents the development and the industrial implementation of a virtual sensor (soft-sensor) in the polyethylene terephthalate (PET) production process. This soft-sensor, based on a feedforward artificial neural network (ANN), was primarily used to provide online estimates of the PET viscosity, which is necessary for process control purposes. The ANN-based soft-sensor (ANN-SS) was also used for fault diagnosis, providing redundant measurements of the viscosity that could be compared to the results obtained from the process viscometer. It was shown that the proposed ANN-SS was able to adequately infer the polymer viscosity, in such a way so as this soft-sensor could be used in the real-time process control strategy. The proposed control system has successfully been applied in servo and regulatory problems, thus allowing an effective and feasible operation of the plant. <u>Key words</u>: Soft-sensor, Artificial neural networks, Polymerization process, Polyethylene terephthalate, Process control, Distributed control system.

4.2 Introduction

Polyethylene Terephthalate (PET) is a thermoplastic polymer resin of the polyester family that is used in synthetic fibers, beverage, food and other liquid containers, thermoforming applications, and engineering resins often in combination with glass fiber. It is one of the most important raw materials used in man-made fibers.

Depending on its processing, PET may exist both as an amorphous (transparent) and as a semi-crystalline (opaque and white) material. Its monomer can be synthesized by the esterification reaction between terephthalic acid and ethylene glycol with water as a byproduct or the transesterification reaction between ethylene glycol and dimethyl terephthalate with methanol as a byproduct. Polymerization is carried out through a reaction of the immediately polycondensation monomers done after esterification/transesterification - with ethylene glycol as the byproduct. The ethylene glycol is recycled in production.

The majority of the world's PET production is for synthetic fibers (60%) with bottle production accounting for around 30% of global demand. In discussing textile applications, PET is generally referred to as simply ``polyester'' while ``PET'' is used most often to refer to packaging applications.

The large-scale industrial production of PET resin for fibers has reached its 50^{th} year, and PET has been established as a container plastic for 30 years. However, PET did not achieve significant product volumes and market dominance until around 12 years ago. Over the past 10 years we have seen more major scale-up and technology improvements for PET resin plants than seen in the first 40 (Mcgehee et al., 2004).

In a industry report, Thiele (2000) predicted that PET line sizes would probably

reach the 800-1000 T/d rate in the next decade. This milestone was realized much quicker, just over three years later in mid-2003 at M&G's PET resin plant located in Mexico.

Additional world scale process units in this capacity range utilizing UOP Sinco technology are in operation, as well as under construction, with on stream dates in 2005. Further increases in PET line size are under active consideration. The current trend is toward 1000 T/d single melt phase units coupled with two individual 500 T/d SSP (Solid State Polymerization) lines. This is an optimal configuration at current market conditions for new project objectives, as evidenced by the M&G plant comprising of a single line InvistaTM Continuous Polymerization and dual line UOP Sinco SSP plants (Mcgehee et al., 2004).

While the driving forces toward maximum capacity plants are very strong, it is critical that with scale-up of plants two key issues be confronted (Mcgehee et al., 2004): *i*) The technical risks need to be understood, managed and controlled; and *ii*) The plant must run reliably and continuously near its design capacity and without waste or off-specification product.

With the modern, high-capacity SSP units, the financial consequences of producing un-saleable product are enormous. Product off-takers have very high sensitivity to product quality parameters. For example, a product with high viscosity variation may cause change in the strain hardening point and thereby affect the material distribution in the blown bottle, as well as the sidewall crystallinity and other important properties which can be higher than the level imposed on the resin manufacturer. Nevertheless, the final product specifications must be achieved (Mcgehee, 2004).

Mcgehee et al. (2004) also reported that the key process factors that can influence the cost of production are: *i*) Ineffective equipment utilization; *ii*) Unscheduled down-time and upsets; *iii*) Transitions during product grade changes, as well as start-up and shutdowns; and *iv*) Variations in product quality.

Regarding only the product quality factor, one of the most important

specifications that must be maintained is the Intrinsic Viscosity (IV). PET viscosity is dependent upon the length of its polymer chains. The longer the chains, the stiffer the material, and therefore the higher the viscosity. The viscosity is the main controlled variable of the PET polymerization process (Gonzaga, 2003).

Intrinsic or relative solution viscosities and melt flow index are widely used in the specification of many polymer resins used in the fiber industry. Although the solution viscosity provides a measure of the molecular weight of a polymer, the precision of these measurements can be relatively poor (De Laney& Oliver, 2002).

Although the viscometers relating to this work usually provide reliable on-line viscosity measurements, special care must be taken to ensure their perfect operation, e.g., adequate temperature control, and regulation of the pump velocity during process operation. Despite all efforts to avoid such problems, capillary obstruction and subsequent pump malfunction often occurs. In such occasions, viscometers provide incorrect values of the PET viscosity and this problem is only detected by laboratory analysis, with a considerable time delay. This delay causes problems such production of out-of-specification polymer, and interventions in the viscometers to proceed accurate capillary cleaning, pump exchanges, gauging the pressure transmitters, etc. (Gonzaga, 2003).

To overcome the technical difficulties associated with real-time measurement of the PET viscosity, the authors proposed the development and on-line application of an ANN-based soft-sensor (ANN-SS) to provide reliable estimations of this property. The estimated viscosity was then used in the control strategy of this polymerization process.

The remainder of this paper proceeds as follows: Section 2 introduces the industrial polymerization process and describes in a detailed way each part of the polymerization plant, as well as the digital distributed control system. Soft-sensor principles and definition are presented in Section 3, while the results concerning the development of the proposed ANN-based soft-sensor, its performance, and the resulting control system are discussed in Section 4. Finally, the concluding remarks are addressed in Section 5.

4.3 The Polymerization Process

Most polyethylene terephthalate (PET) is produced from purified terephthalic acid (PTA) and ethylene glycol (EG). Although many process configurations are found in the polyester industry, they all involve a series of three or more reactors (Tremblay, 1999).

The process flow diagram of the plant studied in this work is shown in Figure 41. Although the whole production process of the PET resin is carried out in two stages - liquid and solid state polymerization - only the liquid polymerization stage is studied in this work. In this process, PET resin is produced from a paste composed of PTA, EG, and purified isophtalic acid (PIA). The chemical reactions that occur in liquid polymerization stage are esterification and polymerization. The final product of this stage is the polyester resin (PET) in amorphous state, which should still pass through the solid state polymerization (SSP) for attainment of the necessary characteristics required in the production of packings. During liquid polymerization stage, water, EG and solids are generated as by-products.



Figure 41 - General flow diagram of the PET Polymerization Process.
The polymerization process is characterized by complex and unknown dynamics. This complexity is related to the kinetic mechanism of polymerization, as well as to aspects of fluid dynamics and transport phenomena (Chan& Nascimento, 1994).

The M&G/Rhodia-Ster PET resin plant is composed of four production lines with total capacity of 45.000 ton a year. Since this process involves a significant amount of equipments and process variables, a Distributed Control System (DCS) was designed to allow the automatic supervision and control of the main process variables. In this full-automated plant, the supervisory system was built by using a net structure interconnecting Programmable Logical Controllers (PLC), which actuate directly on process equipments, with Man-Machine User Interfaces (IHM). The use of this structure makes possible the development of several control loops and their integration to the proposed soft-sensor. The main process variables of the liquid polymerization stage, highlighted in Figure 41, are shown in Table A.1, Appendix A.

4.3.1 Paste Mixing Tank

In order to obtain PET resin, it is necessary that two chemical reactions happen: esterification and polymerization. The esterification is the chemical reaction that occurs between (mono) ethylene glycol (EG) and purified terephthalic acid (PTA), yielding the monomer bishidroxyethyl terephthalate (BHET). Since the PET produced to packing manufacturing is a copolymer, purified isophtalic acid (PIA) is used as copolimerization agent in small amounts, which also reacts with EG producing the monomer bishidroxyethyl isophtalate (BHEI).

Figure 42 shows the detailed flow diagram of the paste mixing tank, where PTA is mixed with EG and PIA in carefully metered amounts. The mole ratio of these reactants is a critical process variable, so that many plants use control schemes to adjust the EG rate to keep the paste density constant. The resulting paste is fed to the first reactor, the primary

esterification reactor (PE).



Figure 42 - Flow diagram of the paste mixing tank (RM).

Previous studies related that the correct mole ratio of reactants has a great influence on the final viscosity of the polymer. The adequate proportion of reactants is achieved via metering valves located in the feed lines between the reservoirs and the mixing tank. This operation is automatically controlled by a PLC in order to fill up the mixing tank. RM tank works in batch mode and, after attaining 80% of capacity, it is ready to supply the primary esterification reactor. The paste flow is controlled according to the level of the PE reactor, by manipulating the velocity of the pump BB-1.2 (Gonzaga, 2003).

4.3.2 Primary Esterification Reactor

The reactions of production of the monomers BHET and BHEI occur in the primary esterification reactor (PE) and in secondary esterification reactor (SE) under specific and controlled conditions of residence time, temperature and pressure. In the esterification process, PE is responsible for nearly 80% yield of the polymerization reaction (Gonzaga, 2003). This reactor is showed in detail in Figure 43.



Figure 43 - Flow diagram of the primary esterification reactor (PE)

Typically, the primary esterification reactor is operated at a pressure of 1-8 bar and a temperature of 255-280° C. At lower temperatures, the reactor performance is limited by the solubility of PTA in the oligomer. The behavior of the reactor is highly non-ideal because the apparent reactor volume depends on the amount of solid PTA. At higher temperatures the reactor performance is limited by the solid-liquid mass-transfer rate. Under these conditions, the reactor performance depends on the PTA particle size (Tremblay, 1999). In the primary esterification, a reboiler is used to heat the reactor, where the pressure control valve PV-2.1 is manipulated by a cascade control scheme that combines the temperature and the pressure controllers, TIC-2.1 and PIC-2.2, respectively. This valve regulates the pressure of the thermal fluid in order to maintain the reactor temperature at the set-point (Gonzaga, 2003).

Some oscillations in the paste flow rate as well as the heating process itself lead to pressure variations inside the reactor. As a consequence, alterations in the evaporation rates of EG and water may occur. The pressure control of the reactor is carried out by the controller PIC-2.1 that manipulates the pressure valve PV-2.2 at the output gas line of the distillation column. This strategy guarantees an adequate pressure control of the reactor-column system. Water and ethylene glycol leaving the PE in gas phase are separated in the distillation column, where the condensed EG is returned to reactor and the water is sent to a wastewater treatment unit. The top section of the column is controlled by the temperature controller TIC-2.2 that manipulates the reflux ratio using the pump BB-2.1, while the bottom section of the column is controlled by the temperature controller TIC-2.3 that actuates in the valve FV-2.1 to regulate the flow of the thermal fluid (Gonzaga, 2003).

4.3.3 Secondary Esterification Reactor

Monomer produced in the primary esterification reactor are transferred to the secondary esterification reactor (SE) by differential pressure. While PE operates at atmospheric conditions, the pressure of the SE may vary from 0 to 7 *bar*. SE is used to complete the esterification reaction initiated at the PE, where the esterification rate grows up from 80 to 98% (Gonzaga, 2003). This reactor is showed in detail in Figure 44.



Figure 44 - Flow diagram of the secondary esterification reactor (SE)

The level control of the SE is performed by the controller LIC-3.1 that manipulates the monomer flow rate from LE using the valve LV-3.1. The temperature control of the SE is performed in the same way as was described for the PE. In this case, the cascade control scheme (TIC-3.1 and PIC-3.1 controllers) uses the valve PV-3.1 to regulate the pressure of the thermal fluid of the reboiler in order to maintain the reactor temperature at the set-point. The column control of the SE is also similar to the PE. Ethylene glycol leaving the SE in gas phase is condensed in the column and returned to the EG Feeding Tank at the Paste Mixing Tank system. The top section of the column is controlled by the temperature controller TIC-3.2 that manipulates the reflux ratio using the pump BB-3.1. The bottom section of the column is controlled by the temperature controller TIC-3.1 to regulate the flow of the thermal fluid through

the reboiler (Gonzaga, 2003).

4.3.4 Low Polymerizer

Polymerization occurs after esterification is concluded, when monomers BHET and BHEI react each other through the polycondensation reaction forming a chain of high molecular weight. The polymerization reaction also occurs under specific conditions of temperature, pressure and residence time. Additives are added to speed up the catalytic polymerization reaction as well as to guarantee the thermal stabilization and to reduce the polymer yellowing. The low polymerizer (LP) is typically composed of a simple CSTR where chemical reactions occur between the monomers to form polymer with molecular weight of the order of 2500g/mol and ethylene glycol (EG) as the main byproduct. LP operates at a medium vacuum pressure (50-500 Torr) in order to strip off most of the excess of EG and water remaining in the polymer. The polymer intrinsic viscosity (IV) in the LP is approximately about 0.2 (Gonzaga, 2003). This reactor is showed in detail in Figure 45.



Figure 45 - Flow diagram of the low polymerizer (LP)

Monomers are transferred from SE to LP by differential pressure. The flow control in this line is performed by the controller PDIC-4.1, which uses the differential pressure between the first and the second stages of the LP to regulate the opening of the valve LV-4.1. The polymerization reaction begins at the first stage of the LP, where the temperature is controlled by the cascade control scheme composed of the controllers TIC-4.1 and PIC-4.1 and the valve PV-4.1. In this stage, the vacuum is low enough to avoid the monomers stripping. Monomers flow through downcomers from the first to the second stage of the LP in order to complete the low polymerization reaction. The reaction temperature of the second stage is performed by the controller TIC-4.2 that uses the valve PV-4.2 to control the flow coming from the reboiler. Vacuum control is performed by the controller PIC-4.3 that actuates in the vacuum break valve PV-4.3 (Gonzaga, 2003).

4.3.5 High Polymerizer

High polymerizer (HP) is the final stage of the polymerization process and, at this point, it is important the accurate control of the molecular weight of the polymer. While in the LP molecular weight of the order of 2500g/mol is obtained, in the HP the polymerization reaction continues until the molecular weight reaches a final value about 15000 to 20000g/mol. The polymer intrinsic viscosity (IV) in the HP is about 0.6 to 0.64, depending on the type of the resin produced (Gonzaga, 2003). This reactor is showed in detail in Figure 46.



Figure 46 -Flow diagram of the high polymerizer (HP)

Low density monomers are transferred from LP to HP due to the differential pressure. The flow control in this reactor is performed in the same way as was described for the LP, i.e., the controller PDIC-4.1 uses the differential pressure between the first and the second stages of the LP to regulate the opening of the valve LV-4.1. In the HP, polymerization reaction takes place in a horizontal single-shaft low-revolution reactor that contains a number of annular disks attached to the rotating shaft. Polymer flows through the holes into the disks in such a way that, as the disks rotate, they generate a surface film that enhances the evaporation rate. The reaction temperature is controlled by the cascade control scheme composed of the controllers TIC-5.1 and PIC-5.2 and the valve PV-5.2, which regulates the reboiler pressure. Vacuum control is performed by another cascade control scheme composed of the controllers VIC-5.1 and PIC-5.1 that actuates in the vacuum break valve PV-5.1. The VIC-5.1 operates according to a pre-specified value of intrinsic viscosity (Gonzaga, 2003).

Due to the high viscosity of the polymer, the performance of the HP is limited by the liquid-vapor mass transfer rate. This makes the reactor performance a function of the shaft rotation, as well as the temperature and pressure (Tremblay, 1999).

The vapor phase from the HP is recovered using a cascade of spray condensers in the condenser-scraper unit, which recover most of the ethylene glycol generated by the reactions. The EG recovered in the spray condensers may be further purified or recycled directly to the paste mixing tank (Gonzaga, 2003).

4.3.6 The Viscometer

Intrinsic viscosity (IV) is a relative measure of the resin molecular weight (or the polymer chains length), and also is a common descriptor of the PET flowability. Besides, IV is used in the specification of many resins used in industry (De Laney& Oliver, 2002). The ideal would be to directly measure the chain length, but this analysis requires sophisticated measurement systems and is too expensive (Gonzaga, 2003). The IV operating range for PET resin is 0.60 to 0.64 for amorphous polymer, and 0.74 to 0.84 for after-condensed polymer. Viscosity plays an important role in the PET pos-processing units, since for many PET-based materials, e.g. bottle production, process conditions like temperature and pressure of the injection and blowing stages, may be better specified depending on the resin viscosity. If IV is very low, the bottle mould is not obtained because polymer flows off easily. On the other hand, if IV is very high, increased temperature and pressure conditions are required in the injection and blowing processes. These altered conditions may cause low productivity, generate bottles with low resistance to impact and imperfect transparency (Gonzaga, 2003).

Usually, the intrinsic viscosity measurements used by the polymer industry have been carried out off-line, by laboratory analysis. However, with the drive of producers towards improved productivity and efficiency in recent years, there has been a much greater focus on automated in-process measurements. On-line viscometers have been used to continuously monitor the IV in polymerization processes. Recent years have shown significant developments in these instruments, which have expanded their role beyond just monitoring a process, to one of control applications (De Laney& Oliver, 2002).

In this industrial plant, the viscosity is directly measured in the process output line by using a capillary viscometer. The viscometer is installed in the polymer transfer line from the liquid to the solid state polymerization unit (see Figure 41), close to the extrusion head. The signal from the on-line viscometer, representing the PET IV, is sent to the master viscosity controller VIC-5.1 that, in a cascade control configuration, sets the pressure to be provided by the slave controller PIC-5.1 in the high polymerizer (Gonzaga, 2003). Figure 47 shows the block diagram of the viscosity control loop.



Figure 47 - Viscosity control loop

Although these viscometers can provide quite good on-line measurements, it is necessary to carefully control some operational aspects related to this sensor during the PET production process, such as the viscometer block temperature, and the polymer pumping velocity. Despite all efforts to avoid operational problems, regular maintenance of the viscometers are necessary due mainly to capillary obstruction, pump exchange, calibration of the pressure transmitter, and correction of the conversion scales. During these malfunction periods, on-line viscometers provide incorrect measurement of the PET viscosity and this problem is only detected, with a considerable time delay, by laboratory analysis. This problem was the main driving force behind the development of the ANNbased soft-sensor (ANN-SS) presented in this work (Gonzaga, 2003).

4.3.7 The Digital Distributed Control System

A distributed control system (DCS) is a dedicated control system usually used in manufacturing processes or any kind of dynamic systems, in which the controller elements are not central in location, but are distributed throughout the system with each component sub-system under the control of one or more controllers. The entire system may be networked for communication and monitoring, and are used in industrial applications to monitor and control distributed equipment in processes that are continuous or batchoriented, with or without remote human intervention. DCSs are connected to sensors and actuators and use a collection of modules, each one with its own specific function, tightly interconnected, to carry out an integrated data acquisition and control applications in order to adequately control the flow of material and energy through the plant. A DCS typically uses computers, usually workstations, as controllers and use both proprietary interconnections and protocols for communication. Input/Output (I/O) modules form component parts of the DCS. The processor, which is a part of the controller, receives information from input modules and sends information to output modules. The input modules receive information from sensors in the process and output modules transmit control actions to the instruments in the plant. DCSs also connect the distributed controllers with the central controller and finally to the Human-Machine Interface (HMI) or control consoles. A DCS solution does not require operator intervention for its normal operation, but permits operator interaction via HMI or control consoles. Distributed control systems may employ one or several workstations and can be configured at the workstation or by an off-line personal computer. Local communication is handled by a control network with transmission over twisted pair, coaxial, or fiber optic cable. A server and/or applications processor may be included in the system for extra computational, data collection, and reporting capability mgh03.

4.3.7.1 PET Distributed Control System

As described in subsections 2.1 to 2.6, the PET production process involves a number of equipments and process variables. In order to adequately deal with such a significant amount of process data, a distributed control system is used to supervise the entire plant events as well as to run algorithms that automatically control the main process variables. The distributed control architecture used in this plant allows the independence of the PET production lines, providing higher flexibility and performance improvement. Besides, the choice for this DCS structure is due to the high number of manufacturing systems and process units at the M&G/Rhodia-Ster polymerization site.

This distributed control system is formed by a net of Programmable Logic

Controllers (PLC) and another net of Human-Machine Interface (HMI), the latter located in a net server, where the database is stored. The integration of these two nets (PLC and HMI) forms the industrial local net, or the Local Area Network (LAN), thus constituting the PET Digital Distributed Control System. All equipments are linked to the LAN using a TCP/IP communication protocol. To optimize the response time, each PLC possess two communication ports: *i*) Data Highway Plus (DH+), that it is a manufacturer's communication protocol for PLCs; and *ii*) Ethernet, for communication with the HMI. Figure 48illustrates the industrial LAN of the polymerization process.



Figure 48 - Communication net topology of the industrial plant

4.3.7.2 The Supervisory System

Supervisory system is a modulary organized structure composed of specialized programs that reside permanently in the computer's main memory and control the processing of user's programs. Supervisory systems have been increasingly used during the development of real-time industrial automation systems since they offer many options, such as: Centralized survey of dislocated units; Management of the units; Remote changing of the engineering and process parameters, and; On-line monitoring.

As described previously, the PLC's main function is to provide an adequate and easy way to implement the control strategies in the process. In this plant, the communication interface between process engineers and PLCs is carried out through a supervision system (SETCIM) developed by AspenTech. The HMI used in the PET plant is composed of two redundant servers (AlphaServer 1000) - where the Database Management Software (DMS) is installed - and six Alpha Station 200 operation consoles, where the Graphic Console Systems (GCS) are installed. The supervision system runs under an Alpha platform, using the operational system OpenVMS.

4.3.7.3 The Real-Time Database System - SETCIM

The real-time database system, SETCIM, provides various automation and supervisory functions including model calculations and process trending. The database and associated applications reside on an OpenVMS operating system with DEC Alpha hardware.

SETCIM is used for database management in such a way that the process data is updated in real-time in the resident memory in a dynamic and standard storage protocol. All process data are organized in basic units, the so-called records. Softwares can read or write these data using Application Programming Interfaces (API), which is a set of software functions used by an application program as a means for providing access to a specific application or operating system's capabilities.

4.4 Soft-Sensors

Soft-sensor or virtual sensor is a common name for software where several measurements are processed together. The interaction of the signals can be used for calculating or to estimate new quantities that cannot be measured. Soft-sensors are especially useful in data fusion, where measurements of different characteristics and dynamics are combined. It can be used for fault diagnosis as well as for control applications.

A virtual sensor is a conceptual device whose output or inferred variable can be modeled in terms of other parameters that are relevant to the same process. The virtual sensor, also known as soft-sensor, should be conceived at the highest cognitive level of abstraction so that a sufficiently accurate characterization of the total system behavior could be attained in terms of errors between the measured data and the predicted outputs (Rallo et al., 2002).

Software sensors can also be understood as an association of a sensor (a hardware), which allow on-line measurements of some process variables, with an estimation algorithm (a software) in order to provide on-line estimates of unmeasurable variables, model parameters or to overcome measurement delays (Assis& Maciel Filho, 2000).

Several estimation techniques have been proposed in the literature. Among these techniques, four have been recognized to have strong potential in on-line estimation tasks (Assis& Maciel Filho, 2000): *i*) estimation through elemental balances; *ii*) adaptive observers; *iii*) stochastic techniques (e.g. Kalman filter); and *iv*) artificial neural networks (ANN). In fact, many authors proposed the soft-sensor approach to overcome the problem of on-line estimation of process variables (e.g. Tham et al., 1989; Martin, 1997; Févotte et al., 1998; Ohshima e Tanigaki, 2000; Abonyi et al., 2003; Sharmin et al., 2006).

Artificial neural networks are an adequate choice because they can receive realtime readings of several process variables as well as feedback signals of downstream online analyzers for the target property. Both sets of data are needed for training the virtual sensor. Once trained, this virtual device uses only real time measurements of the selected process variables obtained by process sensors at certain times to infer the value of the product target property. The output can be redirected as information to the plant operator or to the control system to maintain optimal plant operation for a given product quality. In addition, ANN can improve performance with time, i.e., they are capable of learning real cause/effect relations between sensors stimulus and its response when historical databases of the whole process are used for training (Rallo et al., 2002).

Although artificial neural networks are often used in the development of softsensors (e.g.Zhang et al., 1997; Huang and Liao, 2002; Zhang and Friedrich, 2003; Karatas et al., 2007), recent works also refer to the use of fuzzy logic, as well as hybrid algorithms combining neural networks and fuzzy set theories in the implementation of soft-sensors (e.g. Carpenter et al., 1991, 1992; Isermann and Ball, 1997; Rallo et al., 2002; Afantitis et al., 2005; Liu, 2006; Meleiro et al., 2006; Uraikul et al., 2007).

4.5 **Results and Discussions**

In this study, an artificial neural network was used to build a soft-sensor to predict the polymer viscosity by using easily measured process variables. The study was conducted using data collected from the industrial polymeration process described in Section 2.

4.5.1 Soft-Sensor Development

In this work, authors used a feedforward artificial neural network in the development of a soft-sensor aiming to provide on-line estimates of the polymer viscosity. This ANN, which uses easily measured process variables in the input layer, was trained with the historical operational dataset of the plant. The proposed ANN-based soft-sensor

(ANN-SS) was able to accurately infer the PET viscosity in such a way so as these estimates could be on-line used in the process control strategy. The ANN-SS was also used for fault diagnosis purposes, providing redundant measurements of the PET viscosity that could be compared to the results obtained from the process viscometer and from laboratory analysis.

4.5.1.1 Selection of the Input Variables

In the process of building a neural inferential measurement system, a reduction in the dimension of the input space would simplify the input layer of the neural architecture and reduce the time needed for training (Rallo et al., 2002). Additionally, due to their generic structures, neural models usually require the estimation of a large number of parameters. Generally, the number of parameters and data needed to provide a desired degree of accuracy increases exponentially with the dimension of the input space of the mapping to be approximated (Meleiro et al., 2006). This is the well-known problem called ``Curse of Dimensionality" (Kosko, 1997; Haykin, 1999). In this sense, a great effort must be done in order to reduce the dimension of the input space.

In this work, a preliminary set of input variables for the neural model was selected considering a priori knowledge about the process. These input variables were further analyzed considering their degree of correlation with the polymer viscosity by using sensitivity analysis. Based on these considerations, eight variables (see Figure 41) were selected for the input layer of the neural model: PE temperature (T-1); SE temperature (T-2); LP second stage temperature (T-4); HP temperature (T-5); LP first stage pressure (P-1); LP second stage pressure (P-2); HP pressure (P-3); and Additive flow rate into LP (F-1). The patterns used in the output layer of the ANN (the target variable) during the training procedure was the actual viscosity obtained from the plant viscometer (V-1).

4.5.1.2 Selection of the Historical Data

Three basic steps in any data-based modeling or monitoring scheme are data collection, data preprocessing and development of the model. Though it has received little attention in the literature, data preprocessing can be the key to the success or failure of the final application (Sharmin et al., 2006). As some variables are more relevant than others, also some input patterns of data may be more unique than others and should be considered for training. The appropriate selection of patterns for the training process is one of the most important tasks in model building (Rallo et al., 2002).

In the present study, a representative dataset containing 6500 input/output patterns, corresponding to approximately two months of process operation, was used for ANN training. Considering the ANN-SS development, special care was taken for selecting all significant information from the complete set of available patterns contained in the data records.

However, process measurements are often corrupted with noise. Low signal to noise ratio leads to reduced resolution and may cause false alarms during process monitoring. The same effect is observed if outliers are present in the measurements (Sharmin et al., 2006). Outliers, wich are commonly defined as observations that are not consistent with the majority of the data, includes missing data points or blocks, and observations that deviate significantly from normal values (Lin et al., 2007).

Data-driven soft-sensors usually deteriorate in the presence of abnormal observations, resulting in model misspecification. Therefore, outliers detection constitutes an essential step for designing an ANN-based soft-sensor. In this work, these effects were reduced by filtering the training data using the three standard deviation confidence interval $(3\sigma \text{ rule})$ as specification criterion. The key idea was to include as learning examples those data that contain most of the important information about the PET polymerization process. These patterns, Mich are those that best represent the different process operating conditions, were included in the training set to supply the neural model with suitable examples.

A different sequence of process data consisting of 2250 patterns was further used to evaluate the performance of the ANN-SS.

4.5.1.3 Neural Network Structure Selection

Before the training process is started, the network architecture must be defined. As a general rule, the number of neurons must be large enough to form a map region that is as complex as necessary for a given problem. However, it must not be so large that many of the necessary weights of connections cannot be accurately estimated from the available training data. Furthermore, a trained ANN is effective only if a high degree of generalization performance is achieved. Besides, another features should also be specified, such as the number of layers, the type of activation functions, the training method, learning rates, and the set of initial weights.

One-hidden-layer feedforward neural network using hyperbolic tangent as activation functions was selected as the neural paradigm. ANNs were configured for training using the Levenberg-Marquardt optimization algorithm together with the cross validation based early stopping mechanism to prevent over-fitting. Early stopping is an implicit way to implement regularisation, which can improve model robustness (Sjoberg et al., 1995). During network training, the optimization algorithm continuously checks the network error on the test dataset. Training was terminated at the point where the ANN error on the test data reached a minimum. The training strategy implemented has the advantages of speed and not over-fitting the noise in the data.

Several feedforward ANNs were investigated considering different number of hidden neurons, ranging from 5 to 25. Each network was trained at least three times using different sets, randomly generated, of initial weights. The number of neurons in the hidden layer was chosen considering the performance of the network giving the least error on the test data.

The neural model selected in this work was an one-hidden-layer feedforward

neural network with eight neurons in the input layer (see Section 4.1.1), nine hyperbolic tangent hidden neurons, and one linear neuron in the output layer, representing the estimated PET viscosity. The predictions provided by the selected neural model - exhibited in Section 4.1.4 - showed a quite good agreement with the validation process data.

4.5.1.4 Soft-Sensor Performance

The datasets used for training and testing the proposed soft-sensor were acquired from the historical logs recorded at the M&G PET polymerization plant. In what follows, the reliability of the ANN-SS predictions is illustrated by comparing their estimates with actual process data from the validation set.

Figure 49 shows the estimates of the PET viscosity provided by the ANN-SS using the test data selected from the industrial polymerization process. This figure illustrates the good performance of the virtual sensor when their predictions are compared with actual data, obtained from the process viscometer, in the course of approximately 40 hours of process operation. Viscosity values were normalized for the sake of trade secret.



Figure 49 - Performance of the ANN-SS using the validation dataset

Prediction errors corresponding to the same time interval of process operation are plotted in Figure 50. It should be highlighted that the maximum absolute prediction error was less than 5 poise. This value corresponds to a relative error of approximately 0.3%, as illustrated in Figure 51.



Figure 50 - Estimation errors of the ANN-SS using the validation dataset



Figure 51 - Estimation relative errors of the ANN-SS using the validation dataset

According to the histogram of the estimation errors shown in Figure 52, most of prediction errors belong to the 0-1 poise interval.



Figure 52 - Histogram of the estimation errors using validation dataset

4.5.2 On-Line Soft-Sensor Implementation

Soft-sensor implementation aims to allow its use directly in the PET control strategy as well as to supply plant engineers with redundant measurements of the polymer viscosity for fault diagnosis purposes. Once trained, this soft-sensor is able to use real time measurements of the selected process variables to infer the viscosity of the PET leaving the high polymerizer. The ANN-SS output is then sent to the control system that uses this information to maintain the optimal plant operation for a prespecified value of viscosity. Figure 53 illustrates the soft-sensor-based control system proposed in this work.



Figure 53 - Structure of the ANN-SS and its integration with the viscosity control system

4.5.2.1 Integration of Soft-Sensor and SETCIM

One of the main features offered by SETCIM is the possibility of complex application development (external tasks) using scientific programming languages, such as FORTRAN and C, and associate them to the process database. The use of this kind of programming structure makes possible, if necessary, the development and use of several soft-sensors. Figure 54 shows an application example of the SETCIM in the PET polymerization process.



Figure 54 - Schematic representation of SETCIM data management

As described in Section 2.7.3, SETCIM is used for database management in such a way that the process data is updated in real-time in the resident memory. In order to integrate ANN-SS into SETCIM environment, an external task (TSK-SSNS) was created to link on-line process data and the soft-sensor code through the Application Programming Interface (API). Input process data is processed inside the soft-sensor module (SENS-X) and the inferred viscosity is sent to the PLC used in the IV control system (seeFigure 53).

4.5.2.2 Soft-Sensor in the Process Control Strategy

The main motivation behind the development of a soft-sensor for on-line use in the viscosity control strategy was to supply an alternative way to deal with the operational problems occurring with the viscometers (see Sections 1 and 2.6) at the M&G polymerization plant.

The initial approach proposed by the process engineers to overcome this problem was to use the electric current demand from motor ME-5.1 (seeFigure 46) as an

indicator of the degree of polymerization, since the required amperage increases as the polymerization reaction proceeds. However, this strategy was not successful.

Considering the necessity to provide a more robust and reliable control of the PET viscosity, the ANN-SS described in this work was used to replace the viscometer measurements. Since the soft-sensor shown to be able to supply accurate inferences of viscosity, it was used in the main control loop, while the viscometer was kept operating in parallel for, the sake of security.

To guarantee the quality of the ANN-SS predictions, a safety plant operation procedure was implemented to detect eventual operating fails in both sensors, real and ANN-based: When the absolute error between the measured and estimated viscosity is greater than 50 poise, a polymer sample is analyzed in the laboratory to check which value is the more accurate. This fault diagnosis procedure shown to be helpful to identify if the ANN-SS should be re-trained, by updating the database, or if the viscometer should be sent to the maintenance department. Another procedure was further implemented to avoid possible incorrect evaluation that may occur when the error analysis is based upon a single sample. This strategy considers mean errors taken from longer time intervals.Figure 55 and Figure 56 show the performance of the industrial process control system using the proposed ANN-SS to provide on-line estimates of the PET viscosity.

Figure 55 shows the closed-loop performance of the process control system in a typical regulatory problem, i.e., when the controller must be able to reject disturbances acting on the process and the controlled variable should be kept in a prespecified setpoint.



Figure 55 - On-line closed-loop viscosity control in regulatory operation mode

Figure 56 presents the closed-loop performance of the control system when the process was required to track an imposed setpoint change, i.e., the servo control problem.



Figure 56 - On-line closed-loop viscosity control in servo operation mode: Reference and process output (above), and manipulated variable (below)

4.6 Concluding Remarks

In the present work, an alternative way to deal with operational problems occurring with process viscometers in an industrial polymerization plant was proposed. A feedforward artificial neural network (ANN) has been used in the development of a soft-sensor to predict the polyethylene terephthalate (PET) viscosity in the polymerization process. Off-line and real-time results have shown that the ANN-based soft-sensor (ANN-SS) can accurately infer the PET viscosity based on easily measured process variables. ANN-SS was integrated in the industrial process control system through a supervision system (SETCIM) developed by process engineers. Based on the ANN-SS predictions, the proposed control strategy shown good performances in both servo and regulatory problems, thus allowing an effective and feasible operation of the polymerization plant.

4.7 Conclusões do capítulo

Neste capítulo, foram apresentadas as principais informações para construção de um sensor virtual, de funcionamento *online* com o processo, utilizando uma rede de CLPs, um sistema supervisório e um programa de aplicação de RNA. É importante salientar que a utilização de RNA para construção de um sensor virtual implica em trabalhar com uma base de dados de treinamento bem alterada nas faixas operacionais de domínio da entrada; ou seja, que contenha o máximo de situações diferentes do processo possível, no que tange a amplitude e frequência, visto que a RNA apresenta um mecanismo de aprendizado proveniente de exemplos.

A utilização de um sensor virtual como variável de processo para os controladores é uma opção que possibilita um controle robusto e permite ainda que, no caso de ocorrência de um distúrbio no controle, possa-se identificar com facilidade qual ou quais as variáveis de processo que provocaram tal variação.

A implantação de redes neurais (*soft-sensor*) para validar medidas de sensores físicos que estão instalados na planta é uma alternativa que pode ser usada e traz excelentes resultados para as indústrias.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho como um todo apresentou uma simulação e dois estudos de aplicação de *Plantwide Control*, descrevendo procedimentos de controle alternativos para melhorias nos controles existentes em plantas de poliéster, sendo que os processos de polimerização se caracterizam por complexidades dinâmicas de monitoração e controle relacionadas às não-linearidades do processo.

No capítulo 2, apresentou-se a aplicação do controle *feedforward* para controlar os níveis dos reatores na etapa de polimerização, controle que não usa apenas as informações passadas, mas que funciona olhando para frente, medindo o distúrbio do processo e atuando diretamente na variável manipulada. Por meio desse controle, foi possível reduzir significantemente as variações do processo e contribuir para a redução da produção de refugo.

No capítulo 3, pôde-se concluir que a simulação realizada se adequou aos dados reais de processo e atendeu às expectativas. A discrepância encontrada entre os resultados simulados e os dados reais pode ser justificada principalmente por não ter sido utilizado um modelo de transferência de massa no simulador, porém, ainda assim, a simulação computacional mostrou ser uma ferramenta poderosa para o controle de processo de forma qualitativa. Por meio da simulação, podem-se determinar possíveis perturbações e alterações que podem vir a acontecer na planta, evitando problemas como a geração de produtos sem especificação ("*offspec*"), sendo a simulação uma importante ferramenta para tomada de decisões.

No capítulo 4, foi apresentada a implantação de um sensor virtual (*soft-sensor*), utilizando RNA, para atuar como um medidor redundante da viscosidade, funcionando de forma *online* com o processo. Salientou-se que a utilização de RNA para construção de um sensor virtual implica em trabalhar com uma base de dados de treinamento bem alterada nas faixas operacionais de domínio da entrada; ou seja, que contenha o máximo de situações diferentes do processo possível, no que tange a amplitude

e frequência. Além disso, por meio da utilização do *soft-sensor*, concluiu-se reduzir o número de intervenções no medidor e o tempo de reparo associado, que dependia da parada de fábrica ou de peças sobressalentes disponíveis.

De forma geral, os três estudos tiveram em comum a apresentação de procedimentos para controle do processo de produção de poliéster, e, com base no estudo realizado, seguindo a mesma linha de pesquisa, algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Desenvolver modelos matemáticos híbridos com redes neurais, a fim de modelar os principais reatores e aplicar conceitos de controle avançado para otimizar o controle da planta;
- 2. Simular toda a planta de PET, incluindo as etapas de mistura e polimerização;
- Utilizar blocos escritos em FORTRAN para implementar modelos de transferência de massa nos equipamentos simulados;
- Fazer uma simulação dinâmica do processo para avaliar as respostas e fazer a sintonia dos controladores;
- 5. Fazer a otimização energética da planta;
- 6. Desenvolvimento de Soft-Sensor para medição de viscosidade no estado sólido;
- Eliminação dos viscosímetros, através de sua substituição por Soft-Sensors em todas as linhas de processo;
- 8. Implementar um controlador multivariável sobre as variáveis de entrada do *Soft-Sensor;*
- 9. Desenvolver uma interface de visualização de variabilidade das variáveis de entrada do *Soft-Sensor*.
- Levantar parâmetros cinéticos para as etapas de esterificação e polimerização separadamente.

O controle de processos para a produção de polímeros apresenta muitas particularidades e, por conta disso, torna-se um assunto complexo, sendo um desafio modelar e controlar cada única unidade de produção. E assim, essa área de pesquisa, talvez

pouco explorada, apresenta ainda muitas oportunidades de estudo e melhoria.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABONYI, J., NEMETH, S., VINCZE, C., and ARVA, P. Process analysis and product quality estimation by Self-Organizing Maps with an application to polyethylene production. **Computers in Industry**. Vol. 52, 2003, pp. 221-234.

ACCENTURE, Trends in Manufacturing Polymers.Dísponível em: <www.accenture.com/Global/Services/By_Industry/Chemicals/R_and_I/TrendsWorld.html >. Acesso em 24/10/2010.

AFANTITIS, A., MELAGRAKI, G., MAKRIDIMA, K., ALEXANDRIDIS, A., SARIMVEIS, H., and IGLESSI-MARKOPOULOU, O. Prediction of high weight polymers glass transition temperature using RBF neural networks. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. Vol. 716, 2005, pp. 193-198.

ANDRADE, G.V.L. **Projeto de estrutura de controle para uma planta de produção de etanol**. 2008, 114p. Dissertação (Mestrado em Controle de Processos) – Engenharia Química, Universidade do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

ASPENTECH. **Polymers Plus 11.1 User's Manual**. Cambridge: Aspen Technology Inc, 2001, 842 p.

ASSIS, A.J., and MACIEL FILHO, R. Soft sensors development for on-line bioreactor state estimation. **Computers and Chemical Engineering**, Vol. 24, 2000, pp. 1099-1103.

BOKIS, C. P.; ORBEY, H.; CHEN, C. C. Properly Model Polymer Processes. **Chemical Engineering Progress**, Cambridge, v. 95, p. 39-52, 1999.

BOKIS, C. P.; RAMANATHAN, S.; FRANJIONE, J.; BUCHELLI, A.; CALL, M. L.; BROWN, A. L. Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density Polyethylene Tubular Reactor Process. **Industrial Chemical Engineering Research**. Cambridge, v. 41, p. 1017-1030, 2002.

BUCKLEY, P.S. Techniques of Process Control. Wiley and Sons, New York, 1964.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: An introduction. 7a ed. p. cm. United States of America, 2007

CARPENTER, G.A., GROSSBERG, S., and ROSEN, D. Fuzzy ART: Fast stable learning and categorization of analog patterns by an adaptive resonance system. **Neural Networks**. Vol. 4, Issue 6, 1991, pp. 759-771.

CARPENTER, G.A., GROSSBERG, S., MARCUZON, N., REINOLDS, J.H., and

ROSEN, D.B. Fuzzy ARTMAP: A neural network architecture for incremental supervised learning of analog multi-dimensional maps. **IEEE Transactions on Neural Networks**. Vol. 3, 1992, pp. 698-713.

CHAN, W., and NASCIMENTO, C.A.O. Use of Neural Networks for Modeling of Oleofin Polymerization in High Tubular Reactors. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 53, 1994, pp. 1277-1289.

CHELUGET, E. L.; BOKIS, C. P.; WARDHAUGH, L.; CHEN, C. C.; FISHER, J. Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial Chemical Engineering Research**.Cambridge, v. 41, p. 968-988, 2002.

CHEN, C. C. **An Industry Perspective on Polymer Process Modeling**. Disponível em: <www.castdiv.org/archive/PolymerSimulation.pdf>. Acesso em: 11/09/2010.

COMPUTERS & CHEMICAL ENGINEERING (Website). Disponível em: http://elsevier.dmdelivery.com/x/?S7Y1_p9ra2L6v8jWxMTQ3AwAN65. Acesso em: 25/09/2011 .

DE LANEY, D., and OLIVER S. On-Line Viscosity Measurements on Fiber Forming Polymers. **Proceedings of the** Society of Plastics Engineers - SPE 61st Annual Technical Conference, 2002.

DEWITT.**Market Commentary: Polymers Newsletter**. Disponível em: http://www.dewittworld.com/portal/Commentaries/MarketCommentary.aspxProductID=1 04>. Acessoem: 24/10/2010.

DOWNS, J.J. and E.F. VOGELA plantwide industrial process control problem. **Computers Chemical Engineering**, 17, 245-255, 1993.

EL-TOUFAILI, F. A. **Katalytische und MechanistischeStudien der Polyethylenterephthalat-Synthese**.2006. 152 p. Tese (Doutorado em Ciência Naturais). -Faculdade de Matemática e Ciência Naturais, Universidade Técnica de Berlim, Berlim, 2006.

FÉVOTTE, G., MCKENNA, T.F., OTHMAN, S., and SANTOS, A.M. A combined hardware/software sensing approach for on-line control of emulsion polymerisation processes. **Computers and Chemical Engineering**. Vol. 22, Suppl. 1998, pp. S443-S449.

FINDEISEN, W.; BAILEY, F. N.; BRDYS, M.; MALINOWSKI, K.; TATJEWSKI, P.; WOZNIAK, W. Control and Coordination in Hierarchical Systems, Wiley, New York1980.

FOSS, C.S.Critique of chemical process control theory. AIChEJournal19(2), 209-214, 1973.

GONZAGA, J.C.B.. Real Time Process Integration for Monitoring and Control: A PET Production Plant Application. M.Sc. Thesis, State University of Campinas - UNICAMP. Campinas, SP, Brazil (in Portuguese), 2003.

GUPTA, R.K.; KUMAR, A. Fundamental of Polymer Engineering. 2^a edição. Nova York: Marcel Dekker Inc., 2003, 685 p.

HAGE Jr, E.Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 6-9, 1998.

HAYKIN, S.. Neural Networks: A Comprehensive Foundation - Second Edition. Prentice Hall, 1999.

HUANG, H.-X., and LIAO, C.-M. Prediction of parison swell in plastics extrusion blow molding using a neural network method. **Polymer Testing**. Vol. 21, 2002, pp. 745-749.

ISERMANN, R., and BALL, P. Trends in the application of model-based fault detection and diagnosis of technical processes. **Control Eng. Practice**. Vol. 5, No. 5, 1997, pp. 709-719.

JACKSON, C.; PHIPPS, D. L.; MOCK, T. L.; DENHOLM, D. Use of Simulation in the Design and Analysis of the Polybutylene Terephthalate Polymerization Process. In: AIChE ANNUAL NATIONAL MEETING, 7., 1990, Chicago. **Anais...**Chicago: AIChE, 1990.

KANG, C. K.; LEE, B. C.; IHM, D. W. Modeling of Semibatch Direct Esterification Reactor for Poly(ethylene terephthalate) Synthesis. Journal of Applied Polymer Science.Nongseo-Ri, v. 60, p. 2007-2015, 1996.

KARATAS, Ç., SÖZEN, A., ARCAKLIOGLU, E., and ERGÜNEY, S. Modelling of yield length in the mould of commercial plastics using artificial neural networks. **Materials & Design.** Vol. 28, 2007, pp. 278-286.

KOSKO, B. Fuzzy Engineering. Prentice Hall, 1997.

LARSSON, T. **Studies on plantwide control**, Ph.D. Thesis, NorwegianUniversity of Science and Technology, Trondheim, 2000.

LIN, B., RECKE, B., KNUDSEN, J.K.H., and JØ RGENSEN, S.B. A systematic approach for soft sensor development. **Computers and Chemical Engineering**. Vol. 31, 2007, pp. 419-425.

LIU, J. On-line soft sensor for polyethylene process with multiple production grades.

Control Engineering Practice. In Press, Corrected Proof, Available on line 21 February 2006.

LIU, Y.A.; SEAVEY, K.C. Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design. 1^aedição. Nova Jersey:John Wiley & Sons, 2008, 712 p.

LOTH, W.; VONEND, J.; LEHEN, U.; KORY, G.; HUNDENBERG, K. D. Simulation of the Entire Process for the Development and Optimization of Polymer Process Concepts. In: International Wokshop On Polymer Reaction Engineering, 4., 1998, Berlim. **Anais...**Berlim: DECHEMA, 1998.

LUCAS, B. Fundamental Modeling of Solid-State Polymerization Process Systems for Polyesters and Polyamides. 2005. 475 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Instituto Politécnico de Virgínia, Universidade Estadual de Virgínia, Blacksburg, 2005.

LUCAS, B.; SEAVEY; K. C.; LIU; Y. A. Steady-State and Dynamic Modeling for New Product Design for the Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate). **Industrial and Engineering Chemistry Research**.Blacksburg, v. 46, p. 190-202, 2007.

LUYBEN, W. L. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers**. 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1990.

LUYBEN, W. L. Design and control degrees of freedom. Ind. Eng. Chem. Res. 35(7), 2204-2214, 1996.

LUYBEN, W., B. TYREUS, AND M. LUYBEN. Plantwide Process Control, McGraw-Hill, New York, 1999

LUYBEN, W.L.; TYREUS, B.D.; LUYBEN, M.L. Plantwide control design procedure, AIChE J. 43, 3161, 1997.

LYMAN, P. R.; GEORGAKIS, C. Plantwide Control of the Tennessee Eastman Problem. **Comp. andChem. Eng.**, 19, 321 1995

MANO, E. B.; MENDES, L. C; Introdução a polímeros, 2^a ed., Edgard BlücherLtda: São Paulo, 1999.

MARTIN G. Consider soft sensors. **Chemical Engineering Progress**. Vol. 7, 1997, pp.66-70.

MCAVOY, T.J.; YE, N. Base control for the Tennessee Eastman problem, **Computers and Chemical Engineering** 18 (5), 383–413, 1994.

MCGEHEE, J.F., JOHNSON, J.A., AND BERTELLI, C.. Maximizing PET SSP Line Profitability Through World Scale Process Design and Operations. **Proceedings of the** POLYESTER 2004 9th World Congress. Zürich, Switzerland, 2004.

MCGRAW-HILL COMPANIES. IncMcGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 2003.

MELEIRO, L.A.C., CAMPELLO, R.J.G.B., MACIEL FILHO, R., and AMARAL, W.C. Application of Hierarchical Neural Fuzzy Models to Modeling and Control of a Bioprocess. Applied Artificial Intelligence. Vol. 20, No. 9, 2006, pp. 797-816.

MOLLENKAMP, R.A. Controle Automático de Processos. EBRAS Editora Brasileira, SMAR – ISA, 1988.

MORAWETZ, H. **Polymers: The Origins and Growth of a Science**. 2^aedição. Nova York: DoverPhoenix Editions, 1995, 301 p.

OHSHIMA, M., and TANIGAKI, M. Quality control of polymer production processes. Journal of Process Control. Vol. 10, 2000, pp. 135-148.

PATEL, H. Der Einfluss des Verhältnisses der Oligomer-Endgruppen auf die katalysiertePolykondensation von Poly(ethylenterephthalat). 2008. 93p. Tese (Doutorado em Ciência Naturais). - Faculdade de Matemática e Ciência Naturais, Universidade Técnica de Berlim, Berlim, 2008.

POLYMER TECHNOLOGY. **Industrial Polymerization**.Dísponívelem: < http://polymer.w99of.com/category/industrial-polymerization/>. Acesso em: 28/10/2010. PRICE, R.M.; LYMAN, P.R.; GEORGAKIS, C. Throughput manipulation in plantwide control structures, **Ind. Eng. Chem. Res**. 33, 575, 1994.

RALLO, R., FERRE-GINÉ, J., ARENAS, A., and GIRALT, F. Neural virtual sensor for the inferential prediction of product quality from process variables. **Computers and Chemical Engineering.** Vol. 26, 2002, pp. 1735-1754.

RAVIDRANATH, K.; MASHELKAR, R. A. Polyethylene Terephtalate I – Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties. **Chemical Engineering Science**, Pune, v. 41, p. 2197-2214, 1986.

RICKER, N.L.Decentralized Control of the Tennessee Eastman. Challenge Process. J. of Process Control, 6, 205 1996.

RIECKMANN, T.; VÖLKER, S.Micro-kinetics and mass transfer in poly(ethyleneterephthalate)synthesis. **Chemical Engineering Science**, Colonia, v. 56, p. 945-953, 2001.

RUDIN, A.**The Elements of Polymer Science and Engineering**.2^a edição.San Diego: Academic Press, 1999, 509p.
SAMANT, K.D.; NG, K.M.Synthesis of Prepolymerization Stage in Polycondensation Processes. **AIChe Journal**, Amherst, v. 45, n. 8, p. 1808-1829, 1999.

SCHIMIDT, C. U.; MÄHLING, F. O. Model Application in the Polyolefin Industry. In: INTERNATIONAL WOKSHOP ON POLYMER REACTION ENGINEERING, 7., 2001, Hamburgo. **Anais...**Hamburgo: DECHEMA, 2001.

SEAVEY, K. C. Research and Development of Simulation and Optmization Technology for Commercial Nylon-6 Manofacturing Processes.2003. 296 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Instituto Politécnico de Virgínia, Universidade Estadual de Virgínia, Blacksburg, 2003.

SHARMIN, R., SUNDARARAJ, U., SHAH, S., GRIEND, L.V., and SUN, Y-J. Inferential sensors for estimation of polymer quality parameters: Industrial application of a PLS-based soft sensor for a LDPE plant Chemical Engineering Science. Vol. 61, 2006, pp. 6372-6384.

SJOBERG, J., ZHANG, Q., LJUNG, L., BENVENISTE, A., DELYON, B., GLORENNEC, P.Y., HJALMARSSON, H., and JUDITSKY, A. Nonlinear black-box modelling in system identification: a unified overview. **Automatica.** Vol. 31, 1995, pp. 1691-1724.

SKOGESTAD, S. "Control structure design for complete chemical plants", **Computers** and Chemical Engineering, v. 28, 2004, pp. 219-234.

SKOGESTAD, S.; POSTLETHWAITE, I. Multivariable feedback control: analysis and design.JohnWileyand Sons, Chichester, UK, 1996.

SPINACE, Márcia Aparecida da Silva; DE PAOLI, Marco Aurelio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, Feb. 2005.

STEPHANOPOULOS, G.; NG, C. Perspectives on the synthesis of plant-wide control structures. **Journal of Process Control** 10, 97–111, 2000.

STEPHANOPOULOS, G. Synthesis of control systems for chemical plants - a challenge for creativity. **Computers & Chemical Engineering** 7(4), 331–365, 1982.

SUN, S. F. **Physical Chemistry of Macromolecules**. 2^a edição. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004, 549p.

THAM, M.T., MORRIS, A.J., and MONTAGUE, G.A. Soft-sensing: A solution to the problem of measurement delays. Chemical Engineering Research & Design. Vol. 67, 1989, pp.547-554.

THIELE, U. Structural Change in the Polyester Industry. Chem. Fibers Int. Man-Made

Fiber Year Book 2000, 2000.

TOTAL.**Plastics: The Boom in Production**. Dísponível em: http://www.planete-energies.com/content/oil-gas/petrochemistry/plastics.html. Acessoem 24/10/2010.

TREMBLAY, D. A. Using Simulation Technology to Improve Profitability In the Polymer Industry. In: AIChE ANNUAL NATIONAL MEETING, 16., 1999, Houston. Anais...Houston: AIChE, 1999.

URAIKUL, V., CHAN, C.W., and TONTIWACHWUTHIKUL, P. Artificial intelligence for monitoring and supervisory control of process systems. **Engineering Applications of Artificial Intelligence.** Vol. 20, 2007, pp. 115-131.

YOKOGAWA ELETRIC CORPORATION. CS3000 User's Manuel. Toquio: Yokogawa Inc, 2005, 1758 p.

ZHANG, J., MARTIN, E.B., MORRIS, A.J., and KIPARISSIDES, C. Inferential Estimation of Polymer Quality Using Stacked Neural Networks. **Computers and Chemical Engineering**. Vol. 21, Suppl., 1997, pp. S1025-S1030.

ZHANG, Z., FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and Technology.** Vol. 63, 2003, pp. 2029-2044.

ZHENG, A.; MAHAJANAM, R.V.A Quantitative Controllability Index and Its Applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2B, 999, 1999.

APÊNDICE A

TableA.1:

Main process variables of the liquid polymerization stage

RM	Paste MixingTank	
PE	PrimaryEsterificationReactor	
SE	SecondaryEsterificationReactor	
LP	LowPolymerizer	
HP	High Polymerizer	
F-1 (kg/h)	Additive flow indication and control	
L-1 (%)	RM tank level indication and control	
L-2 (%)	PE level indication and control	
L-3 (%)	SE level indication and control	
L-4 (%)	HP input level indication and control	
L-5 (%)	HP levelindication	
P-1 (<i>mmHg</i>)	Vacuum in the first stage of the LP	
P-2 (<i>mmHg</i>)	Vacuum indication and control (LP 2 nd stage)	
P-3 (<i>mmHg</i>)	Vacuum indication and control (HP)	
P-4 (bar)	Pressure indicator of the extrusion process	
S-1 (rpm)	Feed pump speed indication and control (PE)	
S-2 (rpm)	Stirrer speed indication and control (HP)	

S-3 (rpm)	Polymer pump speed indication and control (HP)
T-1 (°C)	Temperature indication and control (PE)
T-2 (°C)	Temperature indication and control (SE)
T-3 (°C)	Temperature indication and control (LP 1 st stage)
T-4 (°C)	Temperature indication and control (LP 2 ^{<i>nd</i>} stage)
T-5 (°C)	Temperature indication and control (HP)
V-1 (poise)	Viscosity indication and control (HP)
V-2 (amperage)	Stirrer amperage indication and control (HP)

ANEXO A

Reações presentes na modelagem e simulação da planta de PET segundo Liu e Seavey (2008).

Reaction Stoichiometry	Reaction Rate	
Main Reactions		
WATER FORMATION		
$1. \text{ EG} + \text{TPA} \Longrightarrow \text{T-EG} + \text{T-TPA} + \text{W}$	$R_1 = 4k_1[\text{EG}][\text{TPA}]$	
	$= - k_1/K_1[\text{T-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]} [\text{W}]$	
2. EG + T-TPA \implies T-EG + B-TPA + W	$R_2 = 2k_1[\text{EG}][\text{T-TPA}]$	
	$= k_1/K_1[\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]} [\text{W}]$	
3. $DEG + TPA \implies T-DEG + T-TPA + W$	$R_3 = 4k_1[\text{DEG}][\text{TPA}]$	
	$- k_1/K_1$ [T-DEG] $\frac{$ [T-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}[W]	
4. $DEG + T-TPA \implies T-DEG + B-TPA + W$	$R_4 = 2k_1[\text{DEG}][\text{T-TPA}]$	
	$- k_1/K_1$ [T-DEG] $\frac{$ [B-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}[W]	
5. $T-EG + TPA \implies B-EG + T-TPA + W$	$R_5 = 2k_2 [\text{T-EG}][\text{TPA}]$	
	$-k_1/K_1$ [B-EG] $\frac{[T-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$ [W]	
6. $T-EG + T-TPA \implies B-EG + B-TPA + W$	$R_6 = k_2 [\text{T-EG}] [\text{T-TPA}]$	
	$= k_1/K_1[\text{B-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]} [\text{W}]$	
7. T-DEG + TPA \implies B-DEG + T-TPA + W	$R_7 = 2k_2[\text{T-DEG}][\text{TPA}]$	
	$= k_1/K_1$ [B-DEG] $\frac{[T-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$ [W]	
8. T-DEG + T-TPA ⇒ B-DEG	$R_8 = k_2[\text{T-DEG}][\text{T-TPA}]$	
+ B-TPA + W	$-k_1/K_1$ [B-DEG] $\frac{$ [B-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}[W]	
9. T-VIN + T-TPA + W \longrightarrow AA + TPA	$R_9 = k_1 / K_1 [\text{T-VIN:T-TPA}][\text{W}]$	
10. T-VIN + B-TPA + W \longrightarrow AA + T-TPA	$R_{10} = k_1 / K_1 [\text{T-VIN:B-TPA}][\text{W}]$	

Anexo A

Reaction Stoichiometry	Reaction Rate
ESTER INTERCHANGE	
11. $EG + B-EG \implies T-EG + T-EG$	$R_{11} = 2k_3[\text{EG}][\text{B-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[T-EG][T-EG] \frac{[T-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$
12. EG + T-DEG \implies DEG + T-EG	$R_{12} = 2k_3[\text{EG}][\text{T-DEG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= 2k_3/K_3[\text{DEG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
13. $EG + B-DEG \implies T-DEG + T-EG$	$R_{13} = 2k_3[\text{EG}][\text{B-DEG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[\text{T-DEG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
14. EG + B-EG \implies T-EG + T-EG	$R_{14} = 2k_3[\text{EG}][\text{B-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= - k_3/K_3[\text{T-EG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
15. $EG + T$ - $DEG \implies DEG + T$ - EG	$R_{15} = 2k_3[\text{EG}][\text{T-DEG}]\frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= \frac{2k_3}{K_3}$ [DEG][T-EG] $\frac{[B-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$
16. $EG + B-DEG \implies T-DEG + T-EG$	$R_{16} = 2k_3[\text{EG}][\text{B-DEG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[\text{T-DEG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
17. $DEG + T-EG \implies EG + T-DEG$	$R_{17} = 2k_3[\text{DEG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$- \frac{2k_3}{K_3}[\text{EG}][\text{T-DEG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
18. DEG + B-EG ⇐ T-EG + T-DEG	$R_{18} = 2k_3[\text{DEG}][\text{B-EG}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$-k_3/K_3$ [T-EG][T-DEG] [T-TPA] + [B-TPA]
19. DEG + B-DEG ⇐ T-DEG + T-DEG	$R_{19} = 2k_3[\text{DEG}][\text{B-DEG}]\frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[T-DEG][T-DEG] \frac{[T-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$

Anexo A

Reaction Stoleniometry	Reaction Rate
20. DEG + T-EG ⇒ EG + T-DEG	$R_{20} = 2k_3[\text{DEG}][\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= \frac{2k_3}{K_3}[\text{EG}][\text{T-DEG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
21. $DEG + B-EG \implies T-EG + T-DEG$	$R_{21} = 2k_3[\text{DEG}][\text{B-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[\text{T-EG}][\text{T-DEG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
22. $DEG + B-DEG \implies T-DEG + T-DEG$	$R_{22} = 2k_3[\text{DEG}][\text{B-DEG}]\frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
	$= k_3/K_3[\text{T-DEG}][\text{T-DEG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
23. EG + T-VIN \longrightarrow AA + T-EG	$R_{23} = 2k_3[\text{EG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
24. EG + T-VIN \longrightarrow AA + T-EG	$R_{24} = 2k_3[\text{EG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
25. $DEG + T$ -VIN \longrightarrow AA + T-DEG	$R_{25} = 2k_3[\text{DEG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
26. DEG + T-VIN \longrightarrow AA + T-DEG	$R_{26} = 2k_3[\text{DEG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
27. T-EG + T-VIN \longrightarrow AA + B-EG	$R_{27} = k_3[\text{T-EG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
28. T-EG + T-VIN \longrightarrow AA + B-EG	$R_{28} = k_3[\text{T-EG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
29. T-DEG + T-VIN \longrightarrow AA + B-DEG	$R_{29} = k_3[\text{T-DEG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{T-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$
30. T-DEG + T-VIN \longrightarrow AA + B-DEG	$R_{30} = k_3[\text{T-DEG}][\text{T-VIN}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}]}$

DEGRADATION OF DIESTER GROUP

31. B-TPA + B-EG \longrightarrow T-VIN + T-TPA $R_{31} = k_4$ [B-EG] $\frac{[B-TPA]}{[T-TPA] + [B-TPA]}$

Reaction Stoichiometry	Reaction Rate	
DETHYLENE GLYCOL FORMATION		
32. B-TPA + T-EG + T-EG \longrightarrow T-TPA + T-DEG	$R_{32} = k_{5}[\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]} [\text{T-EG}]$	
33. T-VIN + T-EG \longrightarrow B-DEG	$R_{33} = K_6[\text{T-VIN}][\text{T-EG}]$	
EFHYLENE GLYCOL DEHYDRATION		
34. 2T-EG \longrightarrow B-DEG + W	$R_{34} = k_7 [\text{T-EG}]^2$	
35. T-EG + EG \longrightarrow T-DEG + W	$R_{35} = 2k_7[\text{T-EG}][\text{EG}]$	
36. 2EG \longrightarrow DEG + W	$R_{36} = 4k_7 [EG]^2$	
ACETALDEHYDE FORMATION		
37. B-TPA + T-EG \longrightarrow AA + T-TPA	$R_{37} = K_8[\text{T-EG}] \frac{[\text{B-TPA}]}{[\text{T-TPA}] + [\text{B-TPA}]}$	