



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Reconciliação de dados em processos de separação

Autor: Lucas Mariani Lunelli

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, dezembro de 15

Sumário	
Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Erros aleatórios	3
2.2 Erros grosseiros	4
2.3 Classificação das variáveis	6
2.4 Reconciliação de dados	7
3 Metodologia	11
3.1 Otimização	11
3.1.1 Método poliedros flexíveis	12
3.1.2 Método quasi-Newton BFGS	12
3.2 Softwares	13
3.2.1 Scilab	13
3.2.2 iiSE	13
3.3 Método computacional	14
3.4 Formulação matemática	15
4 Estudos de Caso	17
4.1 Unidade piloto	17
4.2 Destilação de hidrocarbonetos	18
4.3 Splitter de C4	18
5 Resultados e Discussão	21
5.1 Unidade piloto	21
5.2 Destilação de hidrocarbonetos	22
5.2.1 Avaliação da função objetivo	23
5.2.2 Tempo de convergência	25
5.2.3 Análise dos resultados	25
5.3 Splitter de C4	26
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
7 Referências	30

Agradecimentos

Aos meus pais, Aires e Marilice, pela educação e valores que me foram dados. Muito obrigado pelo apoio e incentivo de vocês durante toda minha vida.

À minha namorada, Isabela, pela parceria, pelo carinho e pelo amor, que tornaram a realização deste trabalho menos desgastante.

Ao Professor Rafael Pelegrini de Soares, pela dedicação, pelos conselhos e pelas boas idéias que conduziram este trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia Química, pelo ensino de qualidade.

E aos meus amigos e familiares que contribuíram me apoiando durante esta caminhada.

Resumo

Medições de processos confiáveis e precisas são fundamentais para garantir a competitividade, a eficiência e a segurança na indústria química, petroquímica e de processamento em geral. Porém, os dados do processo contêm informações inerentemente imprecisas, já que são obtidos por instrumentos que apresentam precisão finita. Nesse âmbito, surge a necessidade do uso de técnicas para aumentar a confiabilidade das medições, entre elas, destaca-se a reconciliação de dados. Essa técnica faz com que os valores medidos sejam ajustados de forma que o conjunto reconciliado obedeça às leis de conservação e demais restrições físicas impostas ao sistema. Neste trabalho, foram propostas e comparadas duas metodologias para a resolução do problema de reconciliação de dados. O resultado de ambas as técnicas de reconciliação de dados, que diferem no uso do gradiente da função objetivo na etapa de otimização foram aplicados em três diferentes processos, sendo o foco principal unidades de destilação. A técnica que faz uso do gradiente da função objetivo se mostrou mais eficiente computacionalmente. Além disso, um dos sistemas estudados faz parte de unidade industrial, onde foram verificadas, a partir da comparação dos valores reconciliados com os medidos, as vantagens e benefícios que o uso da reconciliação de dados pode trazer.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Exemplo de erros aleatórios.	3
Figura 2.2: Exemplo de distribuição normal.	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.3: Exemplo de erros grosseiros tipo sistemático.	5
Figura 2.4: Exemplo de erros grosseiros tipo espúrio.	5
Figura 2.5: Hierarquia de etapas para reconciliação de dados. (Adaptado de Benqlilou, 2004)	8
Figura 3.1: Iterações do método dos poliedros flexíveis. (Secchi, 1997)	12
Figura 3.2: Integração iiSE e Scilab.	15
Figura 4.1: Representação por blocos da unidade piloto.....	17
Figura 4.2: Fluxograma da unidade produtora de 1-buteno.	19
Figura 4.3: Comparação entre os modelos termodinâmicos para a mistura 1-buteno e n-butano a 65,55 °C.	20
Figura 5.1: Comparação da reconciliação com e sem gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.	22
Figura 5.2: Comparação das técnicas neldemead e fminsearch para reconciliação sem gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.	23
Figura 5.3: Comparação das técnicas optim/qn e optim/gc obtidas com auxílio da função getSensitivities para reconciliação com gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.	24
Figura 5.4: Comparação das técnicas optim/qn e optim/gc obtidas por perturbações nas simulações para reconciliação com gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.	24
Figura 5.5: Perfil de temperatura da coluna de destilação Splitter de C4.	28

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Técnicas mais utilizadas para reconciliação de dados. (Adaptado de Farias, 2007)	9
Tabela 4.1: Especificações para a coluna de separação de hidrocarbonetos.	18
Tabela 4.2: Especificações do sistema de destilação industrial C4 Splitter.	20
Tabela 5.1: Valores medidos e reconciliados para as vazões volumétricas da unidades piloto. Valores em m ³ /s.....	21
Tabela 5.2: Valores medidos e desvio-padrão do sistema de destilação de hidrocarbonetos.	22
Tabela 5.3: Tempo necessário para a convergência dos métodos estudados.	25
Tabela 5.4: Resultados dos valores reconciliados para as diversas técnicas estudadas. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 5.5: Valores medidos e reconciliados para o sistema de destilação industrial C4 Splitter.	27

1 Introdução

O amplo, fácil e rápido acesso à informação em tempo real tem se transformado em um recurso fundamental para as empresas competirem em um mercado cada vez mais exigente e dinâmico. Para a tomada de decisões, visando ao controle efetivo da produção, é fundamental saber o estado real da unidade em qualquer momento. Neste contexto, medições de processos confiáveis e precisas são cruciais para garantir a competitividade, a eficiência e a segurança na indústria química, petroquímica e de processamento em geral. Sendo assim, entre os maiores desafios para análise de desempenho operacional estão a aquisição, validação e reconciliação da informação do processo.

Os dados do processo contêm informações inerentemente imprecisas, uma vez que são obtidos por medições com instrumentos que apresentam precisão finita. Os dados medidos são sempre corrompidos, seja com pequenos erros aleatórios ou com erros grosseiros. Os erros grosseiros podem ter causas relacionadas a um erro humano ou a falhas nos instrumentos, como: aferição, instalação imprópria, entre outros fatores. Somado a este fato, ainda tem-se as naturais variabilidades da operação do processo, causadas por perturbações não controladas das muitas variáveis de operação. A partir disso, não se pode esperar que os dados obtidos pelas medições reais respeitem, rigorosamente, as leis de conservação (balanços de massa e energia, por exemplo). Conseqüentemente, para que os dados medidos resultem em informações precisas e retratem o processo de forma confiável, se faz necessária a aplicação de uma técnica de retificação de dados. (Wang e Romagnoli, 2003)

O procedimento mais comum de retificação de dados é a reconciliação de dados. Os valores medidos são ajustados de forma que o conjunto reconciliado obedeça às leis de conservação e demais restrições físicas impostas ao sistema. Esta estratégia envolve uma série de etapas. Primeiramente, é determinado se existe informação suficiente para a reconciliação de dados. Após essa fase, são procurados valores medidos que não sigam a distribuição estatística admitida para o conjunto de dados (usualmente considera-se uma distribuição normal), uma vez que esses invalidam a base estatística utilizada. O princípio fundamental para garantir a confiabilidade e a qualidade dos valores obtidos pela técnica de reconciliação de dados é a redundância. Esta é obtida através da associação de medidas do processo com o modelo do processo. (Narashiman e Jordache, 2000)

O procedimento de reconciliação de dados começou a ser usado há mais de 50 anos como uma ferramenta de monitoramento de processo e, desde então, essa técnica já foi empregada nas mais diversas áreas, visando às mais variadas aplicações. A reconciliação de dados possibilita vários benefícios, como: satisfação das leis de conservação; obtenção de um valor mais provável para as variáveis não medidas; detecção de falhas em instrumentos e vazamentos no processo; obtenção de uma melhor caracterização do estado atual do processo; melhor estimativa da eficiência dos equipamentos, entre outras. Com todas essas vantagens a técnica de reconciliação de dados é, inegavelmente, uma ferramenta muito útil em ambientes industriais agregando valor ao processo.

Este trabalho tem como objetivo propor e comparar duas técnicas de reconciliação de dados, que diferem no método de otimização utilizado. Um dos métodos utiliza o gradiente da função objetivo enquanto o outro não. Um segundo objetivo é obter os valores reconciliados para uma unidade industrial usando tais técnicas. Simultaneamente, o resultado de ambas as técnicas de reconciliação de dados e suas variantes serão

estudados em três diferentes processos, sendo o foco principal unidades de destilação. A escolha de sistemas de destilação foi feita devido a sua importância, diversidade de aplicações e presença em um grande número de indústrias.

O presente trabalho é dividido como segue: no Capítulo 2 será mostrada uma breve fundamentação teórica do processo de reconciliação de dados. Serão expostas as diferenças entre erros aleatórios e grosseiros e como proceder na presença destes. Também serão abordadas as diversas possibilidades de usos e a importância da reconciliação de dados na indústria.

A metodologia utilizada será relatada no Capítulo 3, onde serão introduzidas as técnicas de otimização usadas, assim como os softwares que serviram de base para o presente trabalho.

No Capítulo 4 serão apresentados os diferentes sistemas que servirão de exemplo, entre eles, um sistema simples, onde apenas o balanço de massa será considerado, uma coluna de destilação baseada na literatura e uma coluna de destilação utilizando dados de uma planta industrial.

Os resultados e discussão estão no Capítulo 5. No primeiro momento, serão validadas as técnicas utilizadas e posteriormente serão expostas as diferenças entre os valores medidos e reconciliados para os casos estudados, mostrando a importância e a utilidade da técnica. Simultaneamente, será discutida a influência do uso do gradiente na otimização, evidenciando suas vantagens.

Finalmente, no capítulo 6 serão apresentadas as conclusões finais e proposta de trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Erros aleatórios

Geralmente é observado que, se a medição de uma variável de processo é repetida sob condições idênticas e com o mesmo instrumento de medição, o mesmo valor não é obtido. Este fato ocorre devido à presença de erros aleatórios nas medições. Estes erros não podem ser previstos ou completamente eliminados, além de estarem presentes em qualquer medição. Uma consequência da presença deste tipo de erro é que a diferença entre o valor medido e o valor real de variáveis, como vazão de correntes, impede que a equação de balanço de massa seja satisfeita. Ou seja, o modelo matemático que representa o modelo físico do processo não é satisfeito. (Narashiman e Jordache, 2000)

O erro aleatório está relacionado às componentes de alta frequência do sinal medido, podendo ser pequeno em magnitude. Um número grande de fontes pode ser o causador destes erros, como por exemplo: flutuações no fornecimento de energia, ruído na rede de transmissão, ruído na conversão do sinal, filtros, mudanças nas condições ambientais, ruído térmico nos componentes eletrônicos, etc. (Farias, 2007)

A Figura 2.1 mostra como se comporta o erro aleatório presente em uma medição. Esta consiste de um gráfico gerado no Microsoft Excel com cem números aleatórios, seguindo uma distribuição normal, com média igual a zero e desvio padrão igual a um.

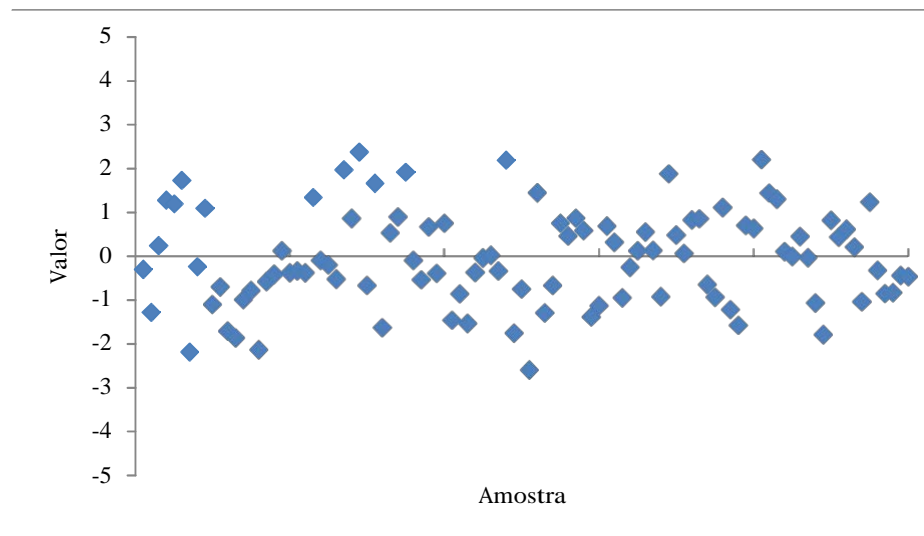


Figura 2.1: Exemplo de erros aleatórios.

O erro aleatório pode ser definido como uma variável aleatória:

$$\varepsilon = y - \gamma \quad (2.1)$$

Onde:

ε : erro aleatório

y : valor medido

γ : valor verdadeiro

Assim sendo, o valor medido da variável na presença de erros aleatórios pode ser definido como:

$$y = y + 0, 0 \sim O(0,0) \quad (2.2)$$

Sendo o erro aleatório caracterizado pela matriz de variância V .

A maior parte dos estudos na literatura segue a premissa que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal, porém, em alguns casos, este argumento não é válido (Bagajewicz e Jiang, 1997). Entretanto, tal premissa apresenta vários aspectos interessantes e as principais razões para crer que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal são resumidas por Madron (1992) através das seguintes afirmações:

1. Já foi constatado que a distribuição normal aproxima bem o comportamento das medições nas ciências naturais, particularmente dentro do intervalo médio de $\pm 3\sigma$;
2. Um erro é, muitas vezes, a soma de um grande número de erros elementares. De acordo com o teorema do limite central, sob certas condições aceitáveis, a distribuição deste somatório se aproxima da distribuição normal (para um grande número de erros elementares);
3. A teoria do erro de modelo normal é bem desenvolvida e fácil de tratar matematicamente. Os valores para a função de probabilidade para a distribuição normal padrão estão disponíveis em tabelas em qualquer livro de estatística, o que facilita a resolução de problemas práticos.

2.2 Erros grosseiros

Além dos erros aleatórios, outros fatores interferem no valor das medidas das variáveis, causando incerteza nas mesmas. São os chamados erros grosseiros. Estes usualmente apresentam maior magnitude e ocorrem com menor frequência em comparação com os erros aleatórios. São categorizados de duas maneiras: sistemáticos (bias) e espúrios (outlier).

O erro grosseiro do tipo sistemático pode ser definido como a diferença entre a média de um determinado número de medições e o valor verdadeiro da variável. Este erro se caracteriza por medições com valores constantemente errados acima ou abaixo do valor real da variável medida. Desta forma, a presença do erro sistemático faz com que a média de um conjunto de medições se afaste do valor verdadeiro da variável medida, afetando a exatidão do resultado. Geralmente este erro ocorre em função de uma causa constante, como, por exemplo, instrumento de medição descalibrado ou instalação incorreta do mesmo. (Liebman et al., 1992)

Erros grosseiros do tipo sistemático são exemplificados na Figura 2.2. Usando como base a Figura 2.1, pode-se notar que, a partir de certo ponto, houve um acréscimo permanente na média, característica do erro sistemático.

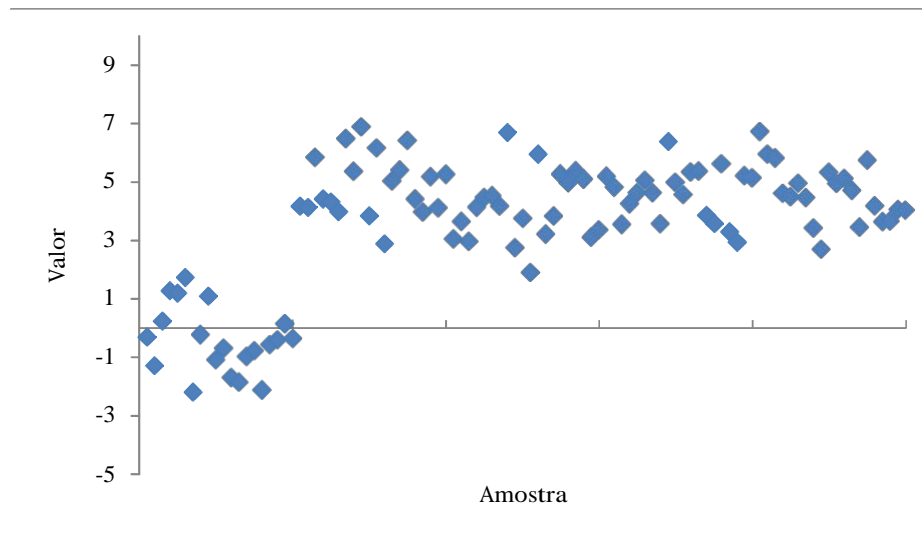


Figura 2.2: Exemplo de erros grosseiros tipo sistemático.

O erro grosseiro do tipo espúrio, quando presente nas medições das variáveis de um processo, compromete a correta estimativa da média e da variância, além de dificultar a determinação de uma base estatística para a distribuição da amostra de dados. Esse tipo de erro tem sua origem em eventos pontuais como: falhas eletrônicas ou descargas elétricas. O valor medido tem pouca ou nenhuma relação com o verdadeiro valor da propriedade desejada, não tendo relação com a precisão do instrumento de medição. (Magalhães, 2013)

Erros grosseiros do tipo espúrio são exemplificados na Figura 2.3. Partindo como base os números que geraram o gráfico da Figura 2.1, foram alterados cinco valores, todos ficando de fora da faixa média de $\pm 3\sigma$. A alteração provocou uma mudança na média e no desvio padrão da amostra.

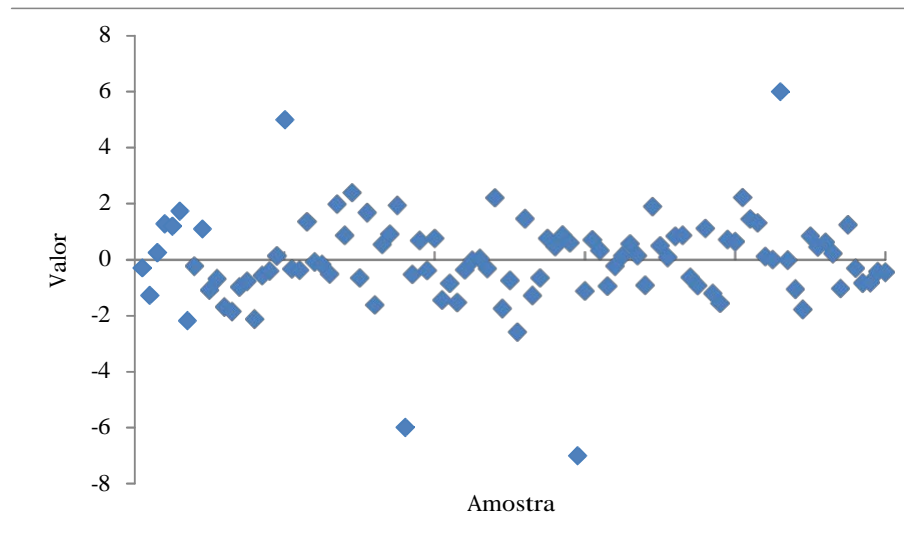


Figura 2.3: Exemplo de erros grosseiros tipo espúrio.

Quando as medidas são ajustadas para atender as leis de conservação na presença de erros grosseiros, as estimativas resultantes serão afetadas pelo espalhamento destes erros por todo o conjunto de dados. Este efeito é conhecido como smearing, ou

contaminação das medições. Estes dados reconciliados estarão corrompidos, não sendo um indicativo confiável da realidade do processo (Liebman et al., 1992). O tratamento matemático das variáveis contaminadas com erros grosseiros, visando à sua identificação e eliminação, chama-se detecção de erros grosseiros, sendo realizado antes, simultaneamente ou após a aplicação da técnica de reconciliação de dados.

A presença de erros grosseiros do tipo espúrio dificulta a determinação de uma base estatística conhecida para a distribuição dos dados das medições das variáveis, já que a distribuição normal, geralmente considerada para os erros aleatórios, é invalidada. A detecção deste tipo de erro tem sido o objetivo principal de vários trabalhos realizados sobre reconciliação de dados. Em contrapartida, poucos pesquisadores têm se importado em desenvolver técnicas para detectar desvios sistemáticos. (Feldman, 2007)

Diversos testes estatísticos foram desenvolvidos para detectar erros grosseiros, com o objetivo de explorar as relações entre o conjunto de medições e o modelo do processo. O método mais comum é o teste estatístico de hipótese, que requer a seleção de uma base estatística com uma distribuição conhecida (ou assumida) para a realização do mesmo. Um erro grosseiro é encontrado quando o teste estatístico calculado excede um valor crítico, o qual é selecionado a partir de uma tabela de valores para a distribuição assumida, dado um nível de confiança. (Prata, 2009)

2.3 Classificação das variáveis

Uma etapa importante antes de aplicar a técnica de reconciliação de dados (RD) é a classificação das variáveis do processo. Por questões técnicas e até mesmo econômicas, não é possível medir todas as variáveis. Sendo assim, é importante saber se as variáveis não medidas podem ser estimadas através das medidas, ou se em caso de falha de algum instrumento de medição, a variável pode ser estimada. A etapa de classificação das variáveis determina a observabilidade e redundância do sistema, que são atributos desejáveis para as variáveis do processo. (Farias, 2007)

As variáveis medidas podem ser classificadas de duas maneiras: (Romagnoli e Sanchez, 2000)

- Variável redundante: a variável medida é chamada redundante quando continua sendo observável mesmo após a sua medição ser removida;
- Variável não-redundante: a variável medida é chamada não redundante quando ela é não observável após a sua medição ser removida.

Da mesma forma, as variáveis não medidas podem ser classificadas em: (Romagnoli e Sanchez, 2000)

- Variável observável: a variável é chamada observável se pode ser estimada a partir das variáveis medidas usando as equações do modelo;
- Variável não observável: a variável é chamada não observável se não pode ser estimada a partir das variáveis medidas usando as equações do modelo.

A redundância de um sistema pode ser dividida em duas categorias: (Narashiman e Jordache, 2000)

- Redundância espacial: as variáveis do processo relacionam-se, umas com as outras, por restrições físicas como leis de conservação de massa e energia. Dado um conjunto de restrições, um número mínimo de medidas é necessário para calcular as variáveis do sistema. Se existem mais medidas que este mínimo, então existe redundância, chamada neste caso de espacial, e a reconciliação de dados pode ser feita;
- Redundância temporal: as medições de processo são obtidas continuamente no tempo, produzindo mais dados do que o necessário para determinar o estado estacionário do processo. No estado estacionário, a redundância temporal pode ser explorada para aumentar a precisão da reconciliação, servindo também como pré-tratamento dos dados e auxiliando na eliminação dos erros grosseiros.

A formulação do problema de reconciliação de dados, além da sua interpretação estatística, depende da unicidade da solução do problema de otimização. Sendo assim, a classificação das variáveis tem extrema importância para definir as variáveis não redundantes que não serão reconciliadas e quais variáveis não medidas não podem ser estimadas (Prata, 2009). As duas principais abordagens para resolver o problema de classificação de variáveis são: a topológica e a baseada em equações.

A topologia se utiliza de uma teoria gráfica. Esta se baseia na representação de um processo qualquer por meio de arcos e nós. Nos processos da indústria química, os nós são as unidades (ou equipamentos), enquanto os arcos representam as correntes, que podem abranger fluxos de massa e/ou energia. Essa abordagem se mostra eficiente para sistemas lineares e bilineares, mas para sistemas altamente não-lineares, ela perde a eficácia. (Prata, 2009; Martínez-Maradiaga et al., 2013)

A segunda abordagem se utiliza das matrizes associadas aos sistemas de equações que representam o processo. É utilizada a matriz de incidência quando o sistema é constituído de correntes contendo apenas um componente, onde cada linha desta matriz representa uma unidade de processo e cada coluna representa uma variável do sistema. Esta técnica serve para sistemas lineares, podendo ser estendida a sistemas bilineares. Quando se necessita de uma maior flexibilidade para estudo do processo, é utilizada a matriz de ocorrência, pois permite a utilização de equações de balanço de massa e energia, podendo também ser adaptada a sistemas dinâmicos. (Prata, 2009; Martínez-Maradiaga et al., 2013)

2.4 Reconciliação de dados

Engenheiros responsáveis por plantas industriais possuem enorme interesse em obter medições precisas e exatas, visando ao aumento tanto da segurança quanto da eficiência do processo. Porém, as medições das variáveis do sistema, tais como vazões mássicas, pressões e temperaturas, são realizadas por equipamentos físicos de precisão finita, estando assim sujeitas a erros de medição. Aliada a esses erros, ainda existe variabilidade inerente do processo, portanto não se pode esperar que um conjunto de medidas obedeça às leis de conservação, como balanços de massa e energia. Nesse contexto, surge a reconciliação de dados, cujo objetivo principal é reduzir a variância das variáveis do processo e aumentar a qualidade dos dados medidos, respeitando as leis de conservação. (Crowe, 1996)

Reconciliação de dados pode ser definida como o ajuste das medições de processos, a fim de satisfazer um determinado conjunto de leis de conservação e restrições de processo (como descrito por um modelo matemático). A principal diferença entre reconciliação de dados e técnicas de filtragem é que a reconciliação de dados faz uso das restrições do modelo do processo, obtendo estimativas de valores para as medições e ajustando as mesmas de modo que satisfaçam as restrições. (Romagnoli e Sanchez, 2000)

O uso de procedimentos de RD para análise de dados do processo foi originalmente proposto em (1961) por Kuehn e Davidson. Inspirados por este trabalho, Reilly e Carpani (1963) apresentaram, dois anos depois, o primeiro caso de aplicação industrial. O avanço da capacidade dos computadores e a grande quantidade de dados disponíveis para análise fizeram com que cada vez mais estudos fossem feitos sobre o tema. Dados de diversas categorias diferentes de processos industriais já foram tratados com RD, entre eles, processamento de minérios (Vasebi et al., 2014), distribuição de energia e utilidades (Heyen e Kalitventzeff, 1997), processos de destilação (Schlady e Hu, 2007), reatores de polimerização (Prata et al., 2010), entre outros. Como RD não é um fim em si mesma, a técnica é geralmente incorporada a métodos complementares que se aproveitam das suas estimativas. Pode-se encontrar aplicações diversas, como monitoramento de processo (Martini et al., 2013), otimização em tempo real (Manenti et al., 2011) e simulação de planta (Reimers et al., 2008).

A Figura 2.4 mostra a hierarquia do processo de reconciliação de dados e otimização de plantas industriais. Pode-se ver que o pré-processamento dos dados e a reconciliação dos dados são etapas que não competem entre si, mas sim etapas complementares.

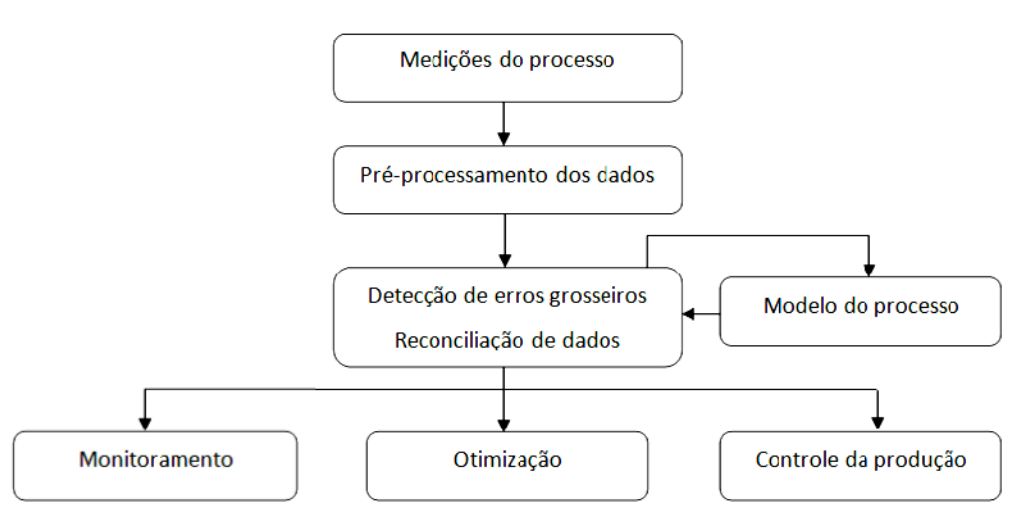


Figura 2.4: Hierarquia de etapas para reconciliação de dados. (Adaptado de (Benqilou, 2004)

O problema de reconciliação de dados é usualmente tratado como uma questão de minimização dos ajustes feitos nas medições. As restrições são modelos do processo, sendo as mais simples as lineares, quando apenas o balanço material é utilizado. Porém, estas podem ser bilineares, quando são utilizados balanços por componentes ou balanços energéticos, porém sem reação química e, no caso mais geral, não-lineares, quando é utilizado também o balanço energético, relações de equilíbrio de fases e reações químicas no modelo. A RD também se divide em aplicações em estado estacionário ou dinâmico.

A reconciliação de dados só será efetiva quando não houver erros grosseiros nas medições, já que a mesma trata especificamente do erro aleatório presente nas medidas. A partir disso, a RD, quando realizada em conjunto com a detecção de erros grosseiros pode, ainda, ser dividida em dois grupos:

- reconciliação de dados clássica: a detecção de erros grosseiros é realizada separadamente da RD com auxílio de outros algoritmos;
- reconciliação de dados simultânea com detecção dos erros grosseiros: a detecção de erros grosseiros é realizada simultaneamente com a RD. A otimização pode ser resolvida juntamente com a estimativa dos erros grosseiros, ou, como na reconciliação robusta, a função objetivo pode rejeitar a presença destes erros.

A grande maioria dos trabalhos relacionados à técnica de RD descritos na literatura está direcionada ao estudo de definição de funções objetivo e proposição de metodologias para minimizá-las. A melhor forma de resolvê-las depende da natureza do conjunto das restrições do problema (Feldman, 2007). A Tabela 2.1 mostra um panorama geral das técnicas mais utilizadas para resolver o problema de RD.

Tabela 2.1: Técnicas mais utilizadas para reconciliação de dados. (Adaptado de Farias, 2007)

Problema	Estacionário			Dinâmico	
Restrição	Linear	Bilinear	Não-linear	Linear	Não-linear
Técnicas	Solução Analítica	Solução Aproximada	Linearização	Filtros de Kalman	Filtros de Kalman Estendidos
	QP	QP	QP	Solução Bayesiana	Solução Bayesiana
	SQP	SQP	SQP	Wavelets	Filtros Particulados
	Decomposição QR	Decomposição QR	MINLP	MHE Redes	NDDR Redes
	Matriz de Projeção	Matriz de Projeção	Poliedros Flexíveis	Neurais	Neurais
	Reconciliação Robusta	Reconciliação Robusta	Reconciliação Robusta	Reconciliação Robusta	
	MILP	Linearização	Algoritmos Genéticos		

A reconciliação de dados em estado estacionário pode ser formulada como um problema de otimização. Ou seja, um problema de minimização do erro quadrático entre as variáveis medidas e as do modelo, sujeitas a restrições, sendo matematicamente expressa da seguinte maneira:

$$\min_{\mathbf{y}} J = (\mathbf{y} - \mathbf{x})^D D^{OO} (\mathbf{y} - \mathbf{x})$$

Sujeito a:

$$h(\mathbf{y}) = 0$$

(2.3)

$$D(y) \geq 0$$

Onde:

J: função objetivo

y: vetor das medidas discretas no tempo

X: vetor das variáveis estimadas

V: matriz de covariâncias (variâncias)

h: vetor das equações restrições lineares e/ou não lineares

g: vetor das equações de desigualdade incluindo os limites das variáveis

Assumindo que as medições são contaminadas apenas por erros aleatórios independentes, de média zero e covariância V, a função objetivo pode ser simplificada para a seguinte forma:

$$0 = \sum_D (y_D - \gamma_D)^2 \frac{1}{\sigma_D^2} \quad (2.4)$$

Onde:

σ = vetor dos desvios padrões das medidas

3 Metodologia

3.1 Otimização

Otimização é uma ferramenta importante e com crescente uso em diversos ramos da ciência, na engenharia e na indústria. Para garantir seu uso correto, é essencial o entendimento dos algoritmos de otimização. O conhecimento das capacidades e limitações destes leva a uma melhor compreensão do seu impacto em diversas aplicações, garantindo que as decisões corretas sejam tomadas. O primeiro passo para realizar a otimização de um processo é a identificação do objetivo, das variáveis e das restrições do problema, isto é, deve ser modelado o sistema. A construção de um modelo apropriado é, por vezes, o passo mais importante no processo de otimização, já que um modelo simplista não vai dar informações úteis sobre o problema prático, enquanto um muito complexo pode apresentar dificuldades na resolução (Campbell et al., 2006). Uma vez que o modelo tenha sido formulado, um algoritmo de otimização deve ser usado para encontrar a sua solução, geralmente com o auxílio de um computador.

A escolha do algoritmo apropriado para uma aplicação específica é uma etapa importante, porque pode determinar se o problema será resolvido rapidamente ou lentamente e, até mesmo, se a solução será, de fato, encontrada. Não há nenhum algoritmo de otimização universal, mas sim um conjunto de algoritmos, cada um mais adequado a um tipo específico de problema. O que distingue um algoritmo de outro é a estratégia utilizada para passar de uma iteração para a próxima, já que começa com uma estimativa inicial das variáveis (ou várias estimativas iniciais) e gera uma sequência de estimativas melhores até chegar a uma solução. Entretanto, bons algoritmos possuem algumas características em comum. Estas propriedades podem entrar em conflito e, por isso, uma das questões centrais na otimização numérica achar um equilíbrio entre elas. As principais características são resumidas por Baudin e Steer (2009):

- Robustez: o algoritmo deve resolver bem uma grande variedade de problemas na sua classe, para diferentes valores de partida;
- Eficiência: não deve exigir tempo ou armazenamento excessivo;
- Precisão: deve ser capaz de identificar uma solução com precisão, sem ser excessivamente sensível a erros nos dados ou aos erros de arredondamento presentes em métodos numéricos.

Podemos dividir os algoritmos de otimização em dois grandes grupos, os que usam as informações das derivadas da função objetivo e os que não a utilizam. Essa diferença tem forte influência sobre a utilização prática do método. Se for necessário o gradiente, este pode ser obtido por cálculos simbólicos ou por diferenças finitas, esta última é útil em aplicações onde a derivada das funções não está disponível ou é custosa do ponto de vista computacional. No entanto, o uso de diferenças finitas pode não ser efetivo, em alguns casos, porque o número de avaliações da função pode ser muito grande, além do fato de que a abordagem não ser confiável na presença de ruído. Neste contexto surge a otimização sem o uso de gradientes, permitindo otimizar funções não-diferenciáveis. As desvantagens destes métodos são sua ineficiência para lidar com restrições e o fato de convergirem mais lentamente que os métodos que usam derivada. (Nocedal e Wright, 2000)

Neste trabalho serão utilizados e comparadas as respostas para o método dos poliedros flexíveis e para o método quasi-Newton BFGS.

3.1.1 Método poliedros flexíveis

O método dos poliedros flexíveis (simplex) é um método de busca multivariável, proposto por Nelder e Mead em 1965, possuindo grande uso na engenharia química, na química e na medicina. O objetivo deste algoritmo é minimizar uma função não-linear com valor escalar, em função de n variáveis reais, utilizando apenas os valores de função objetivo, não sendo necessário o cálculo de derivadas.

Cada iteração começa com um simplex (ou poliedro) com $n + 1$ vértices e seus valores da função objetivo associados. Em uma única iteração do algoritmo, procura-se remover o vértice com o pior valor da função objetivo e substituí-lo por outro ponto com um valor melhor. O novo ponto é obtido através de reflexão, expansão ou contração do simplex ao longo da linha que une o pior vértice com o centróide dos vértices restantes. Se um valor melhor não for encontrado, o vértice com o melhor valor da função objetivo é mantido, e ocorre a retração do simplex movendo todos os outros vértices em direção a este valor. (Lagarias et al., 1998)

A Figura 3.1 ilustra o pior vértice de um poliedro com $n + 1$ vértices sendo substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centróide.

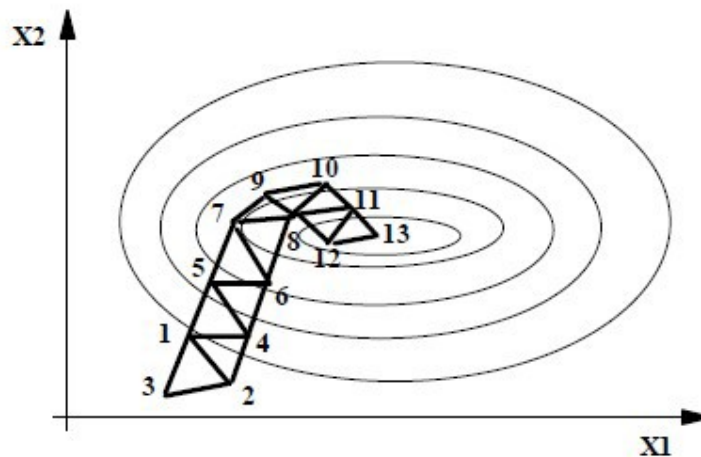


Figura 3.1: Iterações do método dos poliedros flexíveis. (Secchi, 1997)

3.1.2 Método quasi-Newton BFGS

Métodos quasi-Newton fornecem uma alternativa atraente para o método de Newton, já que requerem somente o gradiente da função objetivo, não exigindo o cálculo de Hessiana e ainda assim atingem uma taxa superlinear de convergência. Em lugar da verdadeira Hessiana, estes métodos utilizam uma aproximação que é atualizada após um número determinado de iterações levando em conta o conhecimento adicional adquirido durante a solução. A atualização usa o fato de que as mudanças no gradiente fornecem informações sobre a segunda derivada da função. Os métodos quasi-Newton podem, muitas vezes, ser mais eficientes do que o método de Newton, mesmo este convergindo mais rapidamente, já que o custo por iteração é normalmente superior, devido a necessidade do cálculo das segundas derivadas e da solução de um sistema linear. (Bofill, 2003)

O algoritmo quasi-Newton mais popular é o método BFGS, nomeado para seus inventores Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno. O algoritmo é robusto e com uma alta taxa de convergência. O método BFGS tem propriedades eficazes de auto-correção. Se a matriz Hessiana for incorretamente estimada e essa estimativa desacelerar a iteração, então a aproximação da Hessiana tenderá a corrigir-se dentro de alguns passos. As propriedades de auto-correção do BFGS somente se mantem quando uma linha de busca adequada é realizada. (Nocedal e Wright, 2000)

Para problemas com um grande número de variáveis o método BFGS pode se tornar lento devido a necessidade de armazenar os valores da Hessiana. Nesses casos o método de memória limitada L-BFGS é indicado. A idéia principal por trás dele é a construção da Hessiana utilizando apenas informações recentes do gradiente. As informações de iterações mais antigas, que são menos prováveis de serem relevantes para o real comportamento da Hessiana na iteração atual, são descartadas poupando armazenamento. A principal desvantagem do método L-BFGS é que ele converge lentamente em problemas mal condicionados. (Nocedal e Wright, 2000)

3.2 Softwares

3.2.1 Scilab

Computação numérica tem como principal objetivo encontrar soluções numéricas aproximadas para problemas matemáticos. Possui grande importância e diversas aplicações, já que nem todos os problemas matemáticos têm soluções analíticas. Seu uso é mais adequado para tarefas de alto custo computacional, sendo, nestes casos, mais eficiente que a computação simbólica. Porém, a computação numérica possui algumas desvantagens como a introdução de erros de arredondamento e uma curva de aprendizado maior, quando comparado com a computação simbólica.

Scilab é um programa dedicado à computação numérica que integra a capacidade de fazer cálculos, visualização gráfica e programação. Scilab é mantido e desenvolvido pelo Scilab Enterprises sendo distribuído gratuitamente via internet. O programa é atualmente usado em diversos ambientes industriais e educacionais pelo mundo, sendo dedicado principalmente à computação científica. A sintaxe do Scilab é simples e o uso de matrizes, que são fundamentais em diversas áreas da ciência, é facilitado através de funções e operadores específicos.

O Scilab proporciona fácil acesso a diversas bibliotecas numéricas, de áreas como álgebra linear, integração numérica e otimização. Algoritmos complexos podem ser criados em poucas linhas de código, em comparação com outras linguagens como C, Fortran, ou C++. A biblioteca padrão do Scilab inclui centenas de funções matemáticas, além de existir a possibilidade de adicionar programas de várias linguagens. A expansão do ambiente do Scilab também é simples, funcionalidades de bibliotecas externas podem ser facilmente importadas. O ponto fraco do Scilab é que sua execução é, por vezes, muito mais lenta do que Matlab e GNU Octave, programas similares. (Campbell et al., 2006)

3.2.2 iiSE

Simuladores de processo são softwares que permitem a predição do comportamento de um processo pelo uso de relações básicas de engenharia, como balanço de massa, energia e quantidade de movimento, equilíbrio químico e de fases, taxas de reação e

curvas do comportamento de equipamentos específicos. Usando relações termodinâmicas adequadas, condições de operação e modelos dos equipamentos, é possível prever o comportamento da unidade. O uso de simulações auxilia no projeto de novos processos e auxilia no aumento da eficiência de plantas já existentes, isto é, simulações são usadas por todo o ciclo de vida do processo, incluindo as etapas de pesquisa e desenvolvimento, projeto do processo de produção, partida e parada periódicas (Wunsch, 2008). Os simuladores podem ser classificados em estacionários e dinâmicos. Os simuladores estáticos, ou estacionários, são aqueles cujos modelos dos equipamentos usam as equações de balanços mássicos e energéticos sem o termo de acúmulo destas propriedades, ou seja, em estado estacionário. Isto significa que, com estes simuladores, não é possível verificar a resposta transiente da planta ou unidade simulada frente a uma mudança no ponto de operação. Já o simulador dinâmico seria capaz de prever o comportamento da unidade em questão durante a transição de um estado estacionário para o outro.

O software iiSE, acrônimo para Industrial Integrated Simulation Environment (Ambiente Integrado de Simulação Industrial) é um simulador comercial produzido e mantido pela VRTech Tecnologias Industriais Ltda. Uma característica do iiSE é a fácil configuração dos modelos existentes, já que o simulador apresenta uma interface gráfica bastante amigável, sendo cada modelo representado por blocos intuitivos e de fácil acesso e entendimento. iiSE é um simulador de processos de estado estacionário baseado em equações, possuindo em suas bibliotecas as mais importantes operações presentes nas indústrias químicas e petroquímicas, assim como em processos de geração e co-geração de energia. Assim como possui grande parte dos modelos termodinâmicos recentes (equações de estado, regras de mistura, modelos de atividade) implementados de forma a garantir uma boa representação da substância pura e do comportamento da mistura.

A grande vantagem do iiSE é sua abordagem baseada em equações, enquanto a maioria dos simuladores comerciais disponíveis hoje é baseado na antiga tecnologia sequencial modular. Esta última requer um mecanismo individual de cálculo para cada equipamento, além de necessitarem um outro mecanismo de convergência para processos com correntes de reciclo, impondo várias limitações para o usuário. Já no iiSE, a implementação da tecnologia baseada em equações, também conhecida como tecnologia de solução simultânea, traz alguns benefícios: as especificações do usuário não estão limitadas a cada equipamento e, conseqüentemente, um conjunto de especificações mais flexível é possível, desde que o grau global de liberdade seja respeitado. Desta forma, é possível uma visão mais ampla de todo o processo, além de facilitar a otimização do mesmo. Outras vantagens do iiSE são a interface existente entre este e outros programas como Microsoft Excel, Scilab, Matlab, Java e Python e o fato de ser livre para uso acadêmico. (iiSE - User Guide 2015)

3.3 Método computacional

A Figura 3.2 mostra um esquema da estrutura de reconciliação de dados utilizada neste trabalho. No estágio de reconciliação de dados apenas as especificações (variáveis independentes), x , são considerados como variáveis da otimização. As medições pertencentes a x são ajustadas no Scilab usando o algoritmo de otimização. No estágio de simulação, os valores das variáveis dependentes variáveis, y , são calculados. A simulação é realizada em iiSE, onde o modelo a ser estudado está descrito.

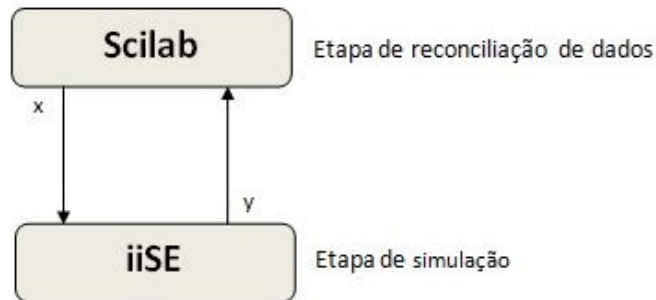


Figura 3.2: Integração iiSE e Scilab.

O procedimento de reconciliação de dados pode ser resumido da seguinte forma: um código do Scilab lê um conjunto de medidas com o seu correspondente desvio-padrão. Em seguida, os valores do vetor x são definidos como as novas especificações do problema. Com essas entradas, o iiSE resolve o modelo do sistema, armazenando os valores das variáveis dependentes que são medidas. A partir destes valores o Scilab avalia a função objetivo. As funções utilizadas no Scilab foram `fminsearch` e `neldermead` para a otimização sem o uso do gradiente e `optim` e suas variantes para a otimização com gradiente. O método então procura por novos valores de x , a fim de minimizar a função objetivo. Este procedimento é repetido até que um valor de terminação seja alcançado. Este pode ser um valor máximo de iteração, uma tolerância para os valores de x ou para a função objetivo. O iiSE se comunica com o Scilab através de uma interface entre o simulador e o software, que torna possível tanto a aquisição de dados do iiSE pelo Scilab quanto a definição de variáveis do iiSE através do Scilab.

A função `neldermead` fornece três algoritmos baseados em poliedros flexíveis, que permitem resolver problemas de otimização, sem restrição ou com restrições não-lineares, baseados no método de Nelder e Mead. Essa função não exige o gradiente da função objetivo. A função `fminsearch` é um uso específico do método `neldermead`. Este algoritmo sem restrições é eficiente para pequenos problemas, sendo sua exigência de memória $O(n^2)$. O método geralmente requer apenas uma ou duas avaliações de função por iteração, sendo eficaz ao trabalhar com funções "ruidosas", ou seja, situações em que a função objetivo é a soma de uma função não linear e uma função geral de ruído de baixa magnitude. (Baudin et al., 2011)

A função `optim` resolve problemas de otimização não lineares com ou sem restrições. A função `optim/"qn"` é um método quasi-Newton que usa uma fórmula Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para atualizar a matriz Hessiana aproximada. Este método tem uma exigência de memória $O(n^2)$. O algoritmo `optim/"gc"` é um método BFGS de memória limitada, sendo eficiente para problemas de grandes tamanho, devido à sua exigência de memória $O(n)$, entretanto este método pode ter uma convergência mais lenta que o anterior. Para ambos os algoritmos, uma função que calcula o gradiente deve ser fornecida. (Baudin et al., 2011)

3.4 Formulação matemática

Um dos objetivos do presente trabalho é comparar técnicas de reconciliação de dados que utilizam com as que não utilizam o gradiente da função objetivo no momento da realização da otimização. Quando as medições são contaminadas apenas por erros aleatórios independentes, de média zero e desvio-padrão σ , a função objetivo assume a

forma descrita na Equação 2.5. Para a reconciliação de dados que necessita do gradiente da função objetivo, este pode ser deduzido da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 0 &= \mathbf{D} (y_D - y_D)^D \frac{1}{\sigma_D^D} \\
 \frac{D0}{DD_D} &= \mathbf{D} \frac{D(y_D - y_D)^D}{DD_D} \frac{1}{\sigma_D^D} \\
 \frac{D0}{DD_D} &= \mathbf{D} -2 (y_D - y_D) \frac{1}{\sigma_D^D} \frac{Dy_D}{DD_D}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde:

0 : função objetivo

y : vetor das medidas discretas no tempo

y : vetor das variáveis estimadas

σ : desvios padrões das medidas

D_D : especificação do sistema que são as variáveis de otimização

$\frac{D0}{DD_D}$: derivada da variável y em relação à especificação D_D (sensibilidades)

O gradiente da função objetivo será, portanto, um vetor com tamanho igual ao número de especificações (variáveis de otimização).

A derivada da variável y em relação à especificação D_D foi calculada de duas formas distintas. No primeiro caso foi utilizada a função `getSensitivities` presente no `iiSE`. Essa função retorna a sensibilidade de uma variável do processo em relação a uma determinada especificação, sendo essa sensibilidade a derivada da variável em respeito à especificação. No segundo caso, essa derivada foi calculada através de pequenas perturbações em cada uma das especificações e, ao rodar a simulação novamente, foi realizada a diferença entre os valores e, posteriormente, uma divisão pelo tamanho da perturbação, como segue:

$$\frac{Dy}{DD_D} = \frac{y_{DD} - y_D}{D} \tag{3.2}$$

onde:

y_{DD} : valor da variável y após a perturbação

y_D : valor da variável y antes da perturbação

D : valor da perturbação acrescida na especificação

4 Estudos de Caso

Para o presente trabalho foram avaliados três diferentes sistemas. Primeiramente, foi estudado um sistema simples, onde apenas o balanço de massa foi avaliado. O objetivo deste caso foi validar os métodos propostos, já que os dados deste sistema, tanto das variáveis medidas quanto dos dados reconciliados, estão presentes na literatura. Posteriormente, uma coluna de destilação de hidrocarbonetos foi estudada com o intuito de comparar diferentes métodos propostos para a reconciliação de dados. Por último, a técnica de reconciliação de dados foi aplicada a um sistema com dados reais, uma coluna de destilação da unidade produtora de buteno-1 da empresa Braskem, visando obter valores mais confiáveis de suas variáveis.

O foco principal deste trabalho são as unidades de destilação, já que este é o processo de separação de misturas mais utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas. Essas unidades são cruciais na engenharia química, surgindo na etapa de purificação das matérias-primas que entram no processo, na separação dos produtos de reações e na separação e purificação de produtos antes de poderem ser vendidos. A destilação é baseada na diferença da volatilidade relativa entre os componentes de uma mistura. No interior da coluna de destilação, devido à diferença de massa específica entre as fases líquidas e vapor, o líquido flui no sentido descendente, caindo de prato em prato, enquanto o vapor flui no sentido ascendente, entrando em contato com o líquido em cada prato. O líquido que atinge o fundo da coluna (rico em componentes menos voláteis) é parcialmente vaporizado em um refeedor para prover vaporização, retornando à coluna. O vapor que atinge o topo da coluna (rico em componentes mais voláteis), por sua vez, é condensado no condensador, parte retorna na forma líquida à coluna como refluxo (Perry e Green, 1999).

4.1 Unidade piloto

Um sistema simples, onde apenas o balanço de massa é considerado, será utilizado para validar as implementações construídas no presente trabalho. Este sistema foi proposto por (Dovi e Solisio, 2001) e consiste de um processo em escala piloto, onde a alimentação (C1) é introduzida em um reator (R) cuja produção (C3) passa por dois processos de separação (S1 e S2). O produto de topo da primeira unidade de separação (C2) é reciclado para o reator, enquanto o produto de fundo (C4) é alimentado para a segunda unidade de separação, onde a mistura é separada e transformada em produto final (C5 e C6). O diagrama de blocos para a unidade é ilustrado na Figura 4.1.

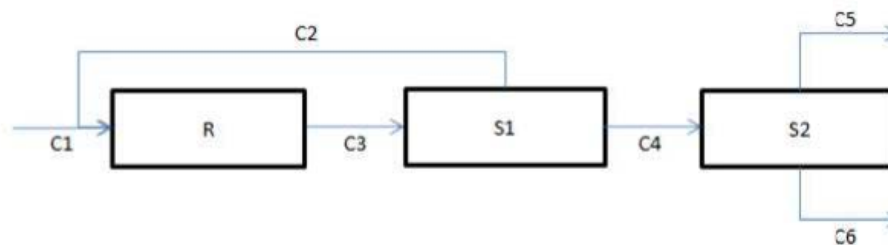


Figura 4.1: Representação por blocos da unidade piloto.

Como o interesse são apenas as vazões mássicas, pode-se usar o procedimento desenvolvido sem reações químicas e sem considerar os diferentes componentes presentes na mistura.

4.2 Destilação de hidrocarbonetos

A coluna de destilação estudada faz parte de uma unidade da Zoller Gas Plant e foi analisada por (Krishnamurthy e Taylor, 1985), possuindo um condensador total e um refeedor. Foi assumido que a coluna possui 12 pratos com alimentação sendo realizada no sexto prato. A corrente de alimentação é uma mistura de 11 componentes, compostos por hidrocarbonetos alcanos e seus isômeros. As especificações estão descritas na Tabela 4.1.

O modelo termodinâmico utilizado foi o Peng-Robinson, o qual descreve adequadamente as relações entre os hidrocarbonetos utilizados com base em equações de estado. A regra de mistura utilizada foi do tipo van der Waals específica para hidrocarbonetos (vdW HC-HC).

Tabela 4.1: Especificações para a coluna de separação de hidrocarbonetos.

Especificações	Valor	Unidade	Composto	% molar na carga
			Etano	0,21
Vazão molar de entrada	194,1	kgmol/h	Propano	19,35
Temperatura de entrada	182,07	°C	n-Butano	6,04
Pressão de entrada	11,09	atm	Isobutano	7,68
Razão de refluxo	1,19	-	n-Pentano	1,16
Vazão molar do destilado	66,8	kgmol/h	Isopentano	2,01
Temperatura no topo da coluna	305	K	n-Hexano	1,72
Pressão do condensador	11,09	atm	n-Heptano	8,08
Queda de pressão por estágio	0	atm	n-Octano	22,33
Queda de pressão no condensador	0	atm	n-Nonano	16,94
			n-Decano	14,48

4.3 Splitter de C4

O chamado trem de gases da UNIB RS (Unidade de Insumos Básicos) tem como objetivo a extração dos diferentes compostos com quatro carbonos. O processo se inicia nas unidades de butadieno, onde o 1,3-butadieno é extraído e o subproduto é hidrogenado na unidade de hidrogenação de C4. Esta hidrogenação visa a remover o 1,3-butadieno presente na corrente que, caso contrário, tiraria de especificação o 1-buteno produto. Esta corrente de C4 hidrogenado alimenta a unidade de MTBE, onde o isobuteno é consumido, gerando uma corrente rica em 1-buteno, que é a alimentação da unidade de buteno-1, conhecida como Área 04.

As volatilidades relativas dos componentes da carga da A04 são bastante semelhantes. Assim, é de se esperar que para conseguir produzir o 1-buteno dentro dos limites de especificação requeridos sejam necessárias torres de destilação com diversos estágios e que operem com vazões de refluxo bastante elevadas. O fluxograma da unidade é ilustrado na Figura 3.3.

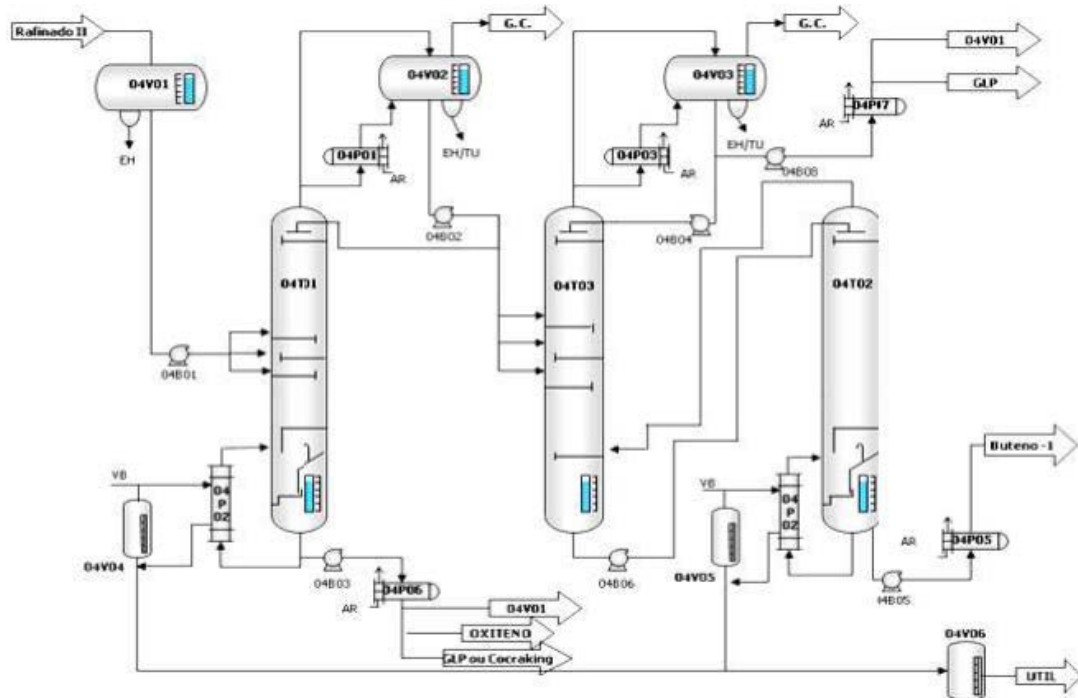


Figura 4.2: Fluxograma da unidade produtora de 1-buteno.

O foco deste trabalho será a C4 Splitter (04T01) que separa os componentes pesados contidos na carga (n-butano, cis-2-buteno e trans-2-buteno) dos componentes leves. A torre de destilação contém 138 pratos do tipo superfrac com alimentação feita no prato 100. Os pratos superfrac possuem válvulas fixas, borbulhadores de vapor e downcomer rebatido. Este conjunto aliado à presença de fluxo cruzado, onde o líquido mantém-se mais tempo em contato com o vapor ascendente, garante uma alta eficiência global para a coluna. O condensador de topo (04P01) usa água de resfriamento e o refeedor (04P02) opera com vapor de baixa pressão.

Para a definição dos dados a serem utilizados na simulação estacionária, foi escolhido um período de operação estável da torre, onde as vazões de carga, fundo, topo e refluxo da torre estejam razoavelmente constantes. Além disso, para efeito da simulação, alguns componentes presentes na carga não são significativos. Assim, foram englobados nas seguintes categorias, onde cada uma é representada pelo componente existente em maior quantidade: oxigenados, que são representados pelo dietil-éter, C3 totais, que são representados pelo propano e C5 totais, que são representados pelo neopentano. As especificações usadas na simulação estão na Tabela 3.3.

Tabela 4.2: Especificações do sistema de destilação industrial C4 Splitter.

Especificações	Valor	Unidade	Composto	% molar na carga
Vazão mássica entrada	10000	kg/h	1-Buteno	49,9
Temperatura de entrada	61,80	°C	Trans-2-buteno	18,4
Pressão de entrada	4,70	atm	Cis-2-buteno	10,57
Pressão do condensador	7,35	atm	Isobuteno	0,09
Pressão do topo da torre	7,75	atm	n-Buteno	16,7
Pressão do fundo da torre	8,05	atm	Isobutano	3,63
Razão de refluxo	20,80	-	Propeno	0,15
Vazão molar de vapor destilado	1,92	kgmol/h	Neopentano	0,32
Vazão molar de líquido destilado	92,00	kgmol/h	Dietil-éter	0,24

Para escolha do modelo termodinâmico para a obtenção das propriedades foi feita a comparação entre os modelos de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), uma vez que ambos modelos são recomendados para fracionadoras de trens de hidrocarbonetos leves. A Figura 4.3 compara o equilíbrio líquido-vapor experimental com o obtido para os modelos termodinâmicos em questão para a mistura binária de 1-buteno com n-butano. Esses componentes foram escolhidos por representarem dois terços da composição do sistema. A partir da Figura 4.3 pode-se perceber que o modelo de Peng-Robinson foi o que melhor se adequou ao sistema. Sendo assim, a simulação foi realizada com essa equação cúbica de estado. Como regra de mistura foi utilizada o tipo van der Waals específica para hidrocarbonetos (vdW HC-HC).

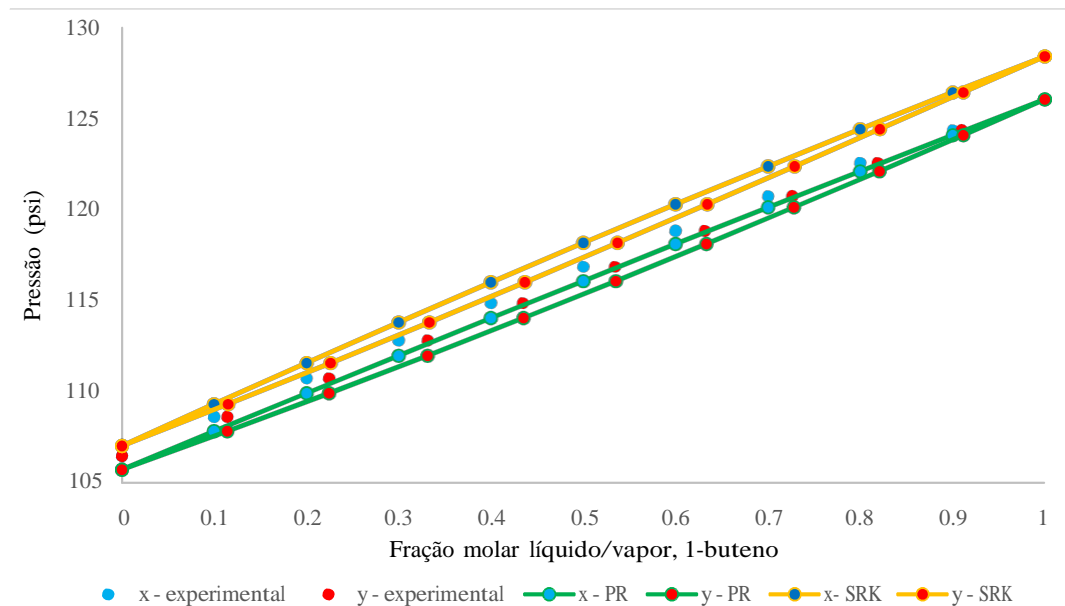


Figura 4.3: Comparação entre os modelos termodinâmicos para a mistura 1-buteno e n-butano a 65,55 °C.

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos estudos de caso descritos na seção anterior. Os resultados do primeiro sistema serão avaliados com o objetivo de validar as técnicas propostas, o segundo sistema terá como objetivo comparar as técnicas propostas mostrando vantagens e desvantagens de cada uma. Por fim, os resultados do terceiro sistema serão analisados e discutidos visando a mostrar as vantagens que a técnica de reconciliação de dados pode trazer em um ambiente industrial.

Os resultados foram obtidos através de otimizações realizadas no Scilab 5.5.2 e simulações no iISE 1.65.29. Todos os algoritmos foram rodados em um computador com processador Intel Core i5-3230M com 8 GB de memória RAM.

5.1 Unidade piloto

Este exemplo tem como objetivo verificar e garantir que os procedimentos propostos e implementados estão corretos. Os valores retirados da literatura (Valle, 2011), assim como os valores obtidos pelas técnicas de reconciliação com e sem uso de gradiente estão presentes na Tabela 5.1. A partir desses dados, é possível verificar que os valores estão de acordo com o esperado, garantindo a validade da técnica.

Tabela 5.1: Valores medidos e reconciliados para as vazões volumétricas da unidades piloto. Valores em m^3/s .

Variável	Valor Medido	Literatura	Sem Gradiente	Com gradiente
C1	11,00	11,029	11,030	11,029
C2	9,90	9,957	9,957	9,957
C3	21,25	20,986	20,986	20,986
C4	11,10	11,029	11,030	11,029
C5	7,00	7,178	7,178	7,178
C6	3,80	3,851	3,851	3,851

A Figura 5.1 mostra a comparação entre as técnicas implementadas no presente trabalho com e sem gradiente para este exemplo. Neste simples caso, pode-se verificar a vantagem computacional da técnica que faz uso do gradiente da função objetivo para realizar a otimização, necessitando em torno de cinco vezes menos avaliações da função objetivo. A comparação entre ambas as técnicas será feita de forma mais completa na Seção 5.2.

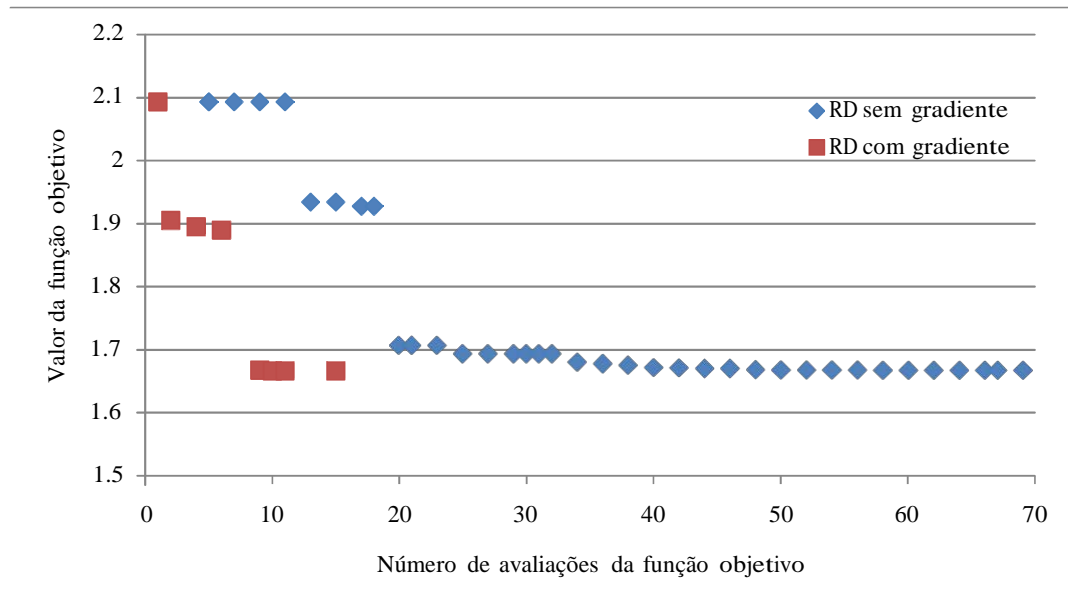


Figura 5.1: Comparação da reconciliação com e sem gradiente.

5.2 Destilação de hidrocarbonetos

Para o problema analisado nesta seção, os valores das medições das variáveis foram obtidos através de perturbações nos valores obtidos pela simulação. O desvio-padrão das medições também foi feito a partir de perturbações, variando de 1,8% até 2,2% do valor medido da variável. Os valores das medições e dos desvios-padrão encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores medidos e desvio-padrão do sistema de destilação de hidrocarbonetos.

Parâmetro	Valor Medido	Desvio-padrão
Vazão molar entrada	194,10	3,68
Vazão molar destilado	66,80	1,40
Vazão molar fundo	108,24	2,28
Temp. Prato 1	305,00	0,75
Temp. Prato 2	368,85	0,75
Temp. Prato 3	386,23	0,75
Temp. Prato 4	402,94	0,75
Temp. Prato 5	416,98	0,75
Temp. Prato 6	455,22	0,75
Temp. Prato 7	480,48	0,75
Temp. Prato 8	487,83	0,75
Temp. Prato 9	492,85	0,75
Temp. Prato 10	497,19	0,75
Temp. Prato 11	504,55	0,75
Temp. Prato 12	525,00	0,75

5.2.1 Avaliação da função objetivo

O primeiro ponto considerado na comparação dos algoritmos e métodos de resolução do problema de reconciliação de dados foi o número de avaliações da função objetivo que devem ser realizadas até a tolerância de convergência. Em todos os casos foi definido esta tolerância absoluta é de 10^{-3} do valor da função objetivo. Como tratam-se de diferentes algoritmos, não é possível usar o número de iterações como parâmetro. Cada algoritmo avalia a função objetivo em um número diferente de pontos em cada iteração, portanto, estes números podem ser diferentes para um mesmo número de iterações. Além disso, o número de avaliações por iteração também varia conforme o algoritmo, e por isso, é mais interessante acompanhar o número de avaliações da função objetivo durante todo o processo, uma vez que esse número fornece um valor real de quantas vezes foi necessário rodar a simulação e, portanto, do custo computacional total.

As Figuras 5.2-5.4 mostram o avanço do valor da função objetivo a cada avaliação realizada por cada algoritmo para o problema em estudo nesta seção. Os algoritmos que usam gradiente conseguem a convergência para o valor ótimo em torno de 30 avaliações (ou simulações). Já o método sem derivada converge com aproximadamente 200 avaliações (considerando o mais eficiente deles), ou seja, quase sete vezes o número necessário para o método que usa derivada. Também chama a atenção o grande número de avaliações que são feitas da função objetivo com o seu valor estável, muito próximo ao valor final. Isto é uma consequência do critério de terminação ser pequeno: tolerância de 10^{-3} do valor da função objetivo. Percebe-se que quando há uso do gradiente esse número de avaliações diminui, enfatizando o papel benéfico do gradiente na otimização.

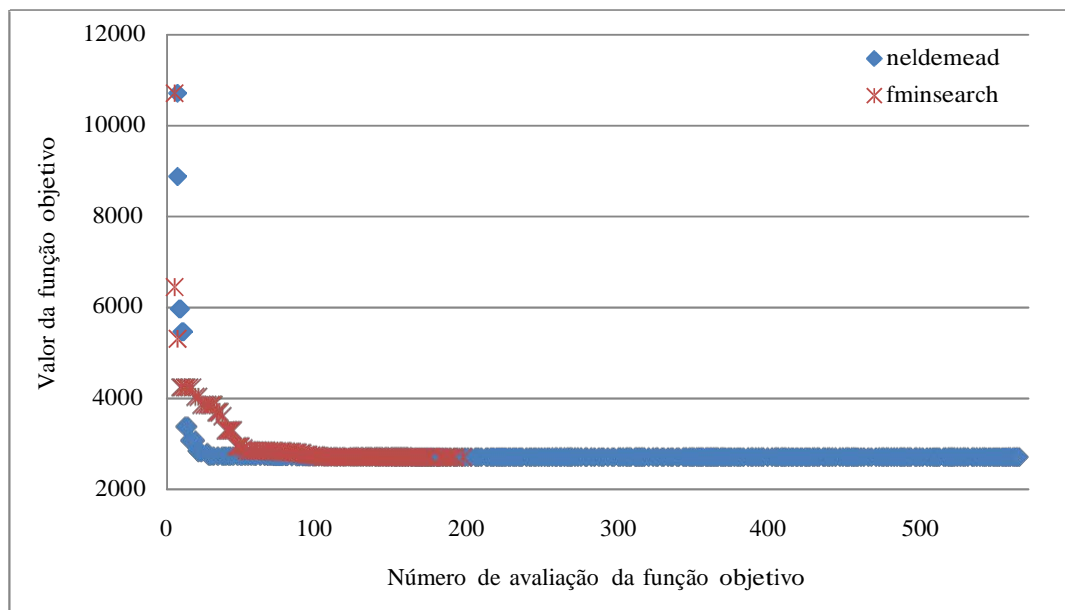


Figura 5.2: Comparação das técnicas neldemead e fminsearch para reconciliação sem gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.

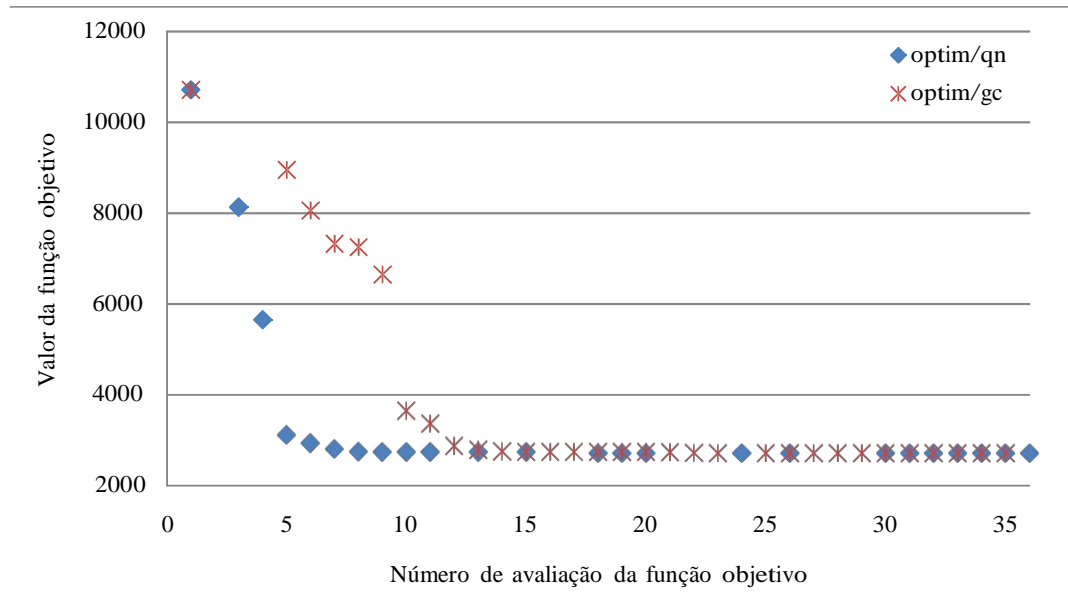


Figura 5.3: Comparação das técnicas *optim/qn* e *optim/gc* obtidas com auxílio da função *getSensitivities* para reconciliação com gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.

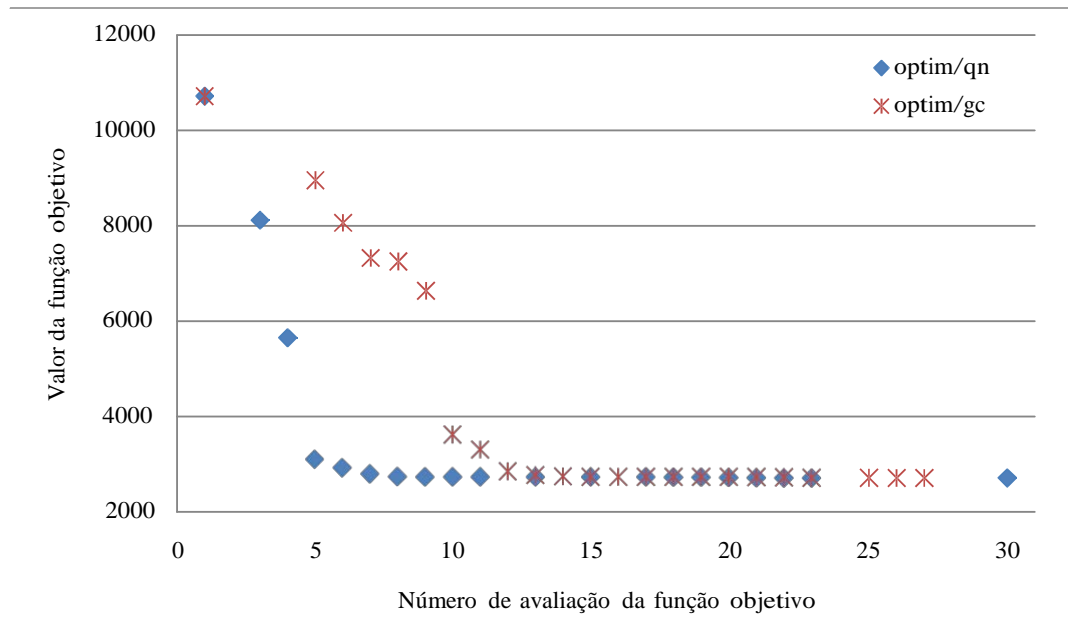


Figura 5.4: Comparação das técnicas *optim/qn* e *optim/gc* obtidas por perturbações nas simulações para reconciliação com gradiente em função do número de avaliações da função objetivo.

Para o caso onde foi calculado o gradiente através das perturbações, o número de avaliações da função objetivo foi limitado a 30. Essa restrição foi aplicada, porque foi visto que passado esse número de avaliações não havia mais ganhos nos valores finais e o algoritmo não conseguia chegar ao limite de tolerância estabelecido. Isto pode ser

explicado pelo fato de que ao informar valores aproximados para as derivadas (por perturbação) o critério de convergência imposto nunca consegue ser respeitado.

A técnica *optim/gc*, que utiliza a técnica BFGS de memória limitada e, em muitos casos, é mais eficiente computacionalmente que a técnica BFGS normal, não apresentou vantagens sobre esta última, convergindo com o mesmo número de avaliações, conforme Figura 5.3. Provavelmente isto aconteceu devido ao baixo número de variáveis de otimização. É de se esperar que com o aumento da quantidade de variáveis esta técnica passe a apresentar um resultado melhor. Um ponto de interesse é o fato de as primeiras avaliações da função objetivo deste método apresentarem um valor da função objetivo maior quando comparado com o *optim/qn*, claramente em função de apenas o gradiente dos últimos pontos serem levados em consideração no cálculo da Hessiana

5.2.2 Tempo de convergência

Um segundo critério utilizado na comparação dos métodos foi o tempo necessário para a convergência. Estes valores encontram-se na Tabela 5.3 e, a partir desta, fica evidente a vantagem da técnica que usa o gradiente, sendo este fornecido pela função *getSensitivies* presente no *iiSE*. Quando as derivadas são calculadas através de pequenas perturbações em cada uma das especificações o tempo de convergência aumenta em torno de seis vezes. Isto acontece devido ao grande número de simulações que devem ser feitas a cada iteração do algoritmo. Vale ressaltar que o tempo nesse caso é limitado a 30 avaliações, devido a questões de convergência.

Tabela 5.3: Tempo necessário para a convergência dos métodos estudados.

Método	Tempo (s)
<i>fminsearch</i>	23,39
<i>neldermead</i>	42,23
<i>optim/qn</i>	3,13
<i>optim/gc</i>	3,45
<i>optim/qn – perturbação*</i>	18,27
<i>optim/gc – perturbação*</i>	19,30

* tempo limitado a 30 avaliações.

5.2.3 Análise dos resultados

Por último, foram analisados os resultados obtidos por cada método. Como era esperado, não houve diferenças significativas entre os métodos sem e com gradiente, quando este foi calculado através da função do *iiSE*. Nos testes com o gradiente calculado através de perturbações, os valores finais não chegaram aos valores desejados devido a essas simulações não terem alcançado os valores de convergência. Os erros destas medições, quando comparados com os valores calculados através dos outros algoritmos, ficaram em torno de 0,5%. Como o objetivo principal do estudo deste sistema é comparar as técnicas e não obter os valores reconciliados, a possibilidade de existir erros grosseiros nos dados foi desconsiderada. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados dos valores reconciliados para as diversas técnicas estudadas.

Parâmetro * Especificação medida ** Especificação não medida	Medidos	Reconciliados					
		fminsearch	neldermead	optim/qn	optim/gc	optim/qn - pert.	optim/gc - pert.
Vazão molar entrada (kgmol/h)*	194,10	182,31	182,31	182,31	182,31	183,34	183,61
Vazão molar destilado (kgmol/h) *	66,80	66,60	66,80	66,60	66,60	66,98	67,07
Temp. do topo (K)**	305,00	305,00	305,00	305,00	305,00	304,79	304,99
Razão de refluxo **	1,19	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69
Vazão molar fundo (kgmol/h)	108,24	115,72	115,71	115,72	115,71	116,37	116,55
Temp. Prato 1 (K)	305,00	305,00	305,00	305,00	305,00	304,79	304,99
Temp. Prato 2 (K)	368,85	345,22	345,22	345,22	345,22	345,19	345,22
Temp. Prato 3 (K)	386,23	375,78	375,78	375,78	375,78	375,67	375,76
Temp. Prato 4 (K)	402,94	410,37	410,37	410,37	410,37	410,25	410,35
Temp. Prato 5 (K)	416,98	437,17	437,17	437,17	437,17	437,12	437,16
Temp. Prato 6 (K)	455,22	455,41	455,41	455,41	455,41	455,43	455,41
Temp. Prato 7 (K)	480,48	469,71	469,72	469,72	469,72	469,81	469,73
Temp. Prato 8 (K)	487,83	485,45	485,46	485,46	485,46	485,57	485,47
Temp. Prato 9 (K)	492,85	498,29	498,29	498,29	498,29	498,37	498,30
Temp. Prato 10 (K)	497,19	507,73	507,73	507,73	507,73	507,77	507,73
Temp. Prato 11 (K)	504,55	515,56	515,56	515,56	515,56	515,59	515,57
Temp. Prato 12 (K)	525,00	523,94	523,94	523,94	523,94	523,95	523,95

5.3 Splitter de C4

Para todas as variáveis desta unidade de destilação industrial foi considerado o desvio-padrão das medições sendo igual a 2,5% do valor medido da variável. Além disso, foi considerada a não existência de erros grosseiros nos dados, uma vez que os resultados da simulação são similares aos dados obtidos da planta.

Este exemplo possui uma alta complexidade que é evidenciada pelo grande número de variáveis (6866). Isto acontece devido aos diversos componentes presentes na alimentação da torre e a grande quantidade de estágios de equilíbrio presentes na coluna de destilação. Devido a esta complexidade, que exige um grande custo computacional, o presente problema só será resolvido utilizando a técnica de otimização que utiliza o gradiente da função objetivo (optim/qn), uma vez que esta provou ser mais eficiente.

Para que a convergência da técnica de reconciliação de dados implementada fosse alcançada, foram necessários 58,66 segundos e 21 avaliações da função objetivo, sendo esta variando do valor inicial de 318,6 até o valor final de 8,43.

Os valores medidos e reconciliados são apresentados na Tabela 5.5. Verifica-se que o erro relativo entre os valores reconciliados e medidos variou entre -2,95% até 3,91%. As temperaturas reconciliadas apresentaram um valor menor que o medido com exceção da temperatura de fundo que exibiu um valor maior. Todas as pressões reconciliadas apresentaram um valor maior que o medido. A especificação das pressões da coluna de

destilação e sua conseqüente escolha com um das variáveis de otimização é um ponto fundamental, uma vez que essa escolha faz com que a incerteza presente no modelo termodinâmico escolhido seja minimizada. A vazão mássica do destilado líquido reconciliada é 18 kg/h menor que a medida, e a vazão mássica de fundo é 34 kg/h maior que a medida. Estes valores embora pareçam pequenos possuem um grande impacto econômico ao fim de um período maior, como um mês, evidenciando que a reconciliação de dados pode trazer benefícios ao saber com maior precisão as quantidades produzidas.

Tabela 5.5: Valores medidos e reconciliados para o sistema de destilação industrial C4 Splitter.

Parâmetro	Valor reconciliado	Valor medido	Erro (%)
Vazão mássica da carga (kg/h)	9964	10000	-0,36
Pressão do condensador (kgf/cm ²)	7,66	7,60	0,73
Pressão do topo (kgf/cm ²)	8,08	8,00	1,05
Pressão do fundo (kgf/cm ²)	8,31	8,30	0,12
Temperatura do fundo (°C)	71,50	69,40	3,03
Temperatura do topo (°C)	58,73	59,30	-0,96
Vazão mássica do destilado líquido (kg/h)	5100	5118	-0,35
Vazão mássica do destilado vapor (kg/h)	109,9	110	-0,05
Vazão mássica do fundo (kg/h)	4754	4720	0,71
Temperatura do prato 40 (°C)	61,85	61,70	-0,25
Temperatura do prato 80 (°C)	62,94	64,14	-1,85
Temperatura do prato 89 (°C)	63,94	65,90	-2,95
Teor molar de 1-buteno no fundo	0,0237	0,0237	0
Teor molar de trans-2-buteno no fundo	0,3886	0,4005	-2,98
Teor molar de cis-2-buteno no fundo	0,2232	0,2277	-1,97
Teor molar de n-butano no fundo	0,3527	0,3394	3,91

A composição dos produtos de fundo e topo é determinada através de cromatografia, porém o tempo entre a aquisição dos dados e a ação de controle é muito grande, devido ao tempo entre as amostras do cromatógrafo. A inferência da composição através da temperatura é algo útil e muito usado, portanto é importante ter dados confiáveis para as temperaturas ao longo da coluna. No caso estudado nesta seção percebe-se uma diferença significativa entre a temperatura medida e reconciliada, principalmente na temperatura de fundo, ficando em torno de 3% para esta. Como os componentes presentes na coluna possuem uma volatilidade relativa muito semelhante, essa diferença muda drasticamente a composição molar da corrente de fundo. Se a temperatura de fundo fosse 69,4 °C, como medido, a composição dessa corrente possuiria em torno de dez vezes mais 1-buteno, o que seria prejudicial para eficiência da unidade, porque este produto possui maior valor agregado e estaria saindo em uma corrente rica em compostos de menor valor. A Figura 5.5 ilustra o perfil de temperatura da coluna, fazendo a comparação entre os valores medidos e os reconciliados.

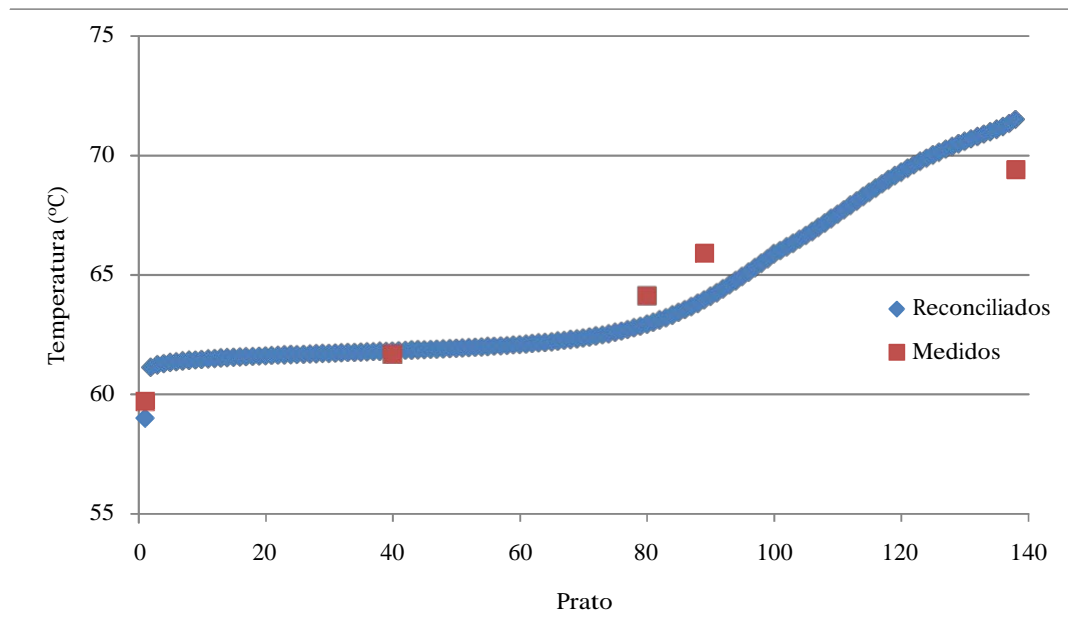


Figura 5.5: Perfil de temperatura da coluna de destilação Splitter de C4.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

A reconciliação de dados visa aumentar a qualidade dos dados obtidos através das medições do processo, utilizando a redundância das variáveis medidas em conjunto com um modelo estatístico e garantindo que as equações de conservação sejam satisfeitas. O foco de vários trabalhos sobre o tema é a busca por alternativas mais eficientes para a otimização, parte fundamental do problema de reconciliação de dados. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi propor, implementar e comparar diferentes formas de fazer a reconciliação de dados, diferindo no método de otimização utilizado. As técnicas foram criadas através de algoritmos no Scilab e, com o auxílio do iiSE, onde as simulações de três casos diferentes foram realizadas, a reconciliação de dados foi efetuada. Foram avaliados três sistemas diferentes, sendo que o primeiro caso serviu para validar os métodos propostos, o segundo caso foi utilizado para comparar diferentes algoritmos de otimização e no terceiro caso foi feita a reconciliação de dados de um sistema industrial, visando encontrar possíveis melhorias.

A respeito das técnicas utilizadas, a reconciliação de dados que foi feita usando o gradiente da função objetivo mostrou-se mais eficaz, tanto no número de avaliações necessárias da função objetivo quanto ao tempo necessário para a convergência. Porém, isso só foi possível graças a função `getSensitivities` presente no iiSE, uma vez que o cálculo do gradiente através de perturbações nas especificações torna a resolução do problema de reconciliação de dados quase tão lenta quanto o método que não usa gradiente, mesmo que o número de avaliações da função objetivo seja muito menor para a otimização com gradiente. Outro ponto negativo da técnica que calcula as derivadas com o uso de perturbações é o fato desta não atingir os valores finais de convergência. Em relação ao caso industrial, o processo de reconciliação de dados trouxe alguns pontos importantes, como todas as pressões do sistema obtiveram valores reconciliados maiores que os medidos e a temperatura de fundo reconciliada ficou significativamente maior que a medida. Além disso, foi possível estimar com maior precisão as vazões de entrada e saída da torre.

Como proposta para trabalhos futuros, o método proposto neste trabalho pode ser implementado fazendo o uso de alguma técnica de detecção de erros grosseiros, que pode ser executado em conjunto com a reconciliação de dados ou como uma etapa anterior. Outra sugestão para trabalhos futuros seria o uso de técnicas de reconciliação dinâmica para o estudo do caso industrial. Desta forma o sistema poderá ser analisado de forma mais completa, e assim seria possível avaliar o comportamento da unidade durante uma mudança no ponto de operação. Outra oportunidade é o uso da reconciliação de dados em conjunto com otimização em tempo real, visando aumentar a eficiência e confiabilidade da unidade.

7 Referências

- BAGAJEWICZ, M.J., JIANG, Q. Integral Approach To Plant Linear Dynamic Reconciliation. *AIChE J.* v. 43, pp. 2546–2558, 1997.
- BAUDIN, M., COUVERT, V., STEER, S. Optimization in Scilab, 2011.
- BAUDIN, M., STEER, S. Optimization with scilab, present e future, in: 2009 IEEE International Workshop. Presented at the Open Source Software for Scientific Computation, pp. pp. 99–106, 2009.
- BENQLILOU, C. Data Reconciliation as Framework for Chemical Processes Optimizaion and Control (Tese). Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, 2004.
- BOFILL, J.M.. Remarks on the Updated Hessian Matrix Methods. *Int. J. Quantum Chem.* v. 94, pp. 324–332, 2003.
- CAMPBELL, S.L., CHANCELIER, J., NIKOUKHAH, R. Modeling and Simulation in Scilab/Scicos. Springer, New York, 2006.
- CROWE, C.M. Data Reconciliation - Progress e Challenges. *J. Process Control* v. 6, pp. 89–98, 1996.
- DOVI, V.G., SOLISIO, C. Reconciliation of censored measurements in chemical processes: an alternative approach. *Chem. Eng. J.* v. 84, pp. 309–314, 2001.
- FARIAS, A.C. Avaliação de Estratégias para Reconciliação de Dados e Detecção de Erros Grosseiros (Dissertação). UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- FELDMAN, R.N. Reconciliação de Dados em Tempo Real para Monitoração e Detecção de Falhas em Terminal de Transporte e Armazenamento de Derivados de Petróleo (Dissertação). UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- HEYEN, G., KALITVENTZEFF, B. Methodology for optimization of operation to reduce site-scale energy use in production plant. *Appl. Therm. Eng.* v. 17, pp. 1005–1014, 1997.
- iiSE. User Guide. VRTech, 2015.
- KRISHNAMURTHY, R., TAYLOR, R. Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v. 24, pp. 513–524, 1985.
- KUEHN, D.R., DAVIDSON, H. Computer Control II. Mathematics of Control. *Chem. Eng. Prog.* v. 57, pp. 44–47, 1961.
- LAGARIAS, J.C., REEDS, J.A., WRIGHT, M.H., WRIGHT, P.E. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM J. Optim.* v. 9, pp. 112–147, 1998.
- LIEBMAN, M.J., EDGAR, T.F., LASDON, L.S. Efficient Data Reconciliation and Estimation for Dynamic Processes Using Nonlinear Programming Techniques. *Comput. Chem. Eng.* v. 16, pp. 963–986, 1992.

- MADRON, F., 1992. *The Process Plant Performance: Measurement and Data Processing for Optimization e Retrofits*. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- MAGALHÃES, A. *Reconciliação de Dados para Estimar a Vazão de Água de Alimentação de uma Usina Nuclear Tipo PWR Utilizando um Algoritmo de Otimização com Inspiração Quântica (Dissertação)*. UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.
- MANENTI, F., GROTTOLI, M.G., PIERUCCI, S. Online Data Reconciliation with Poor Redundancy Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 50, pp. 14105–14114, 2011.
- MARTÍNEZ-MARADIAGA, D., BRUNO, J.C., CORONAS, A. Steady-state Data Reconciliation For Absorption Refrigeration Systems. *Appl. Therm. Eng.* v. 51, pp. 1170–1180, 2013.
- MARTINI, A., SORCE, A., TRAVERSO, A., MASSARDO, A. Data Reconciliation for power systems monitoring: Application to a microturbine-based test rig. *Appl. Energy* v. 111, pp. 1152–1161, 2013.
- NARASHIMAN, S., JORDACHE, C. *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*. Gulf Professional Publishing, Houston, 2000.
- NOCEDAL, J., WRIGHT, S.J. *Numerical Optimization*, 2nd ed. Springer, New York, 2000.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7 ed. ed. McGraw-Hill, New York, 1999.
- PRATA, D.M. *Reconciliação Robusta de Dados para Monitoramento em Tempo Real (Tese)*. UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
- PRATA, D.M., SCHWAAB, M., LIMA, E.L., PINTO, J.C. Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor. *Chem. Eng. Sci.* v. 65, pp. 4943–4954, 2010.
- REILLY, P.M., CARPANI, R.E. Application of Statistical Theory of Adjustment to Material Balances. Presented at the Proceedings of the 13th Canadian Chemical Engineering Conference, Montreal, 1963.
- REIMERS, C., WERTHER, J., GRUHN, G. Flowsheet simulation of solids processes: Data reconciliation and adjustment of model parameters. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* v. 47, pp. 138–158, 2008.
- ROMAGNOLI, J.A., SANCHEZ, M.C. *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*. Academic Press, San Diego, 2000.
- SCHLADT, M., HU, B. Soft sensors based on nonlinear steady-state data reconciliation in the process industry. *Chem. Eng. Process.* v. 45, pp. 1107–1115, 2007.
- SECCHI, A. *Modelagem e Simulação de Processos (Notas de aula)*. UFRGS, Porto Alegre, 1997.

VALLE, E.C. Data Reconciliation Benchmark Problems From Literature Review. GitHub Repos, <https://github.com/EDSONCV/dr-ged> benchmarks/tree/master/data_reconciliation, 2011.

VASEBI, A., POULIN, E., HODOUIN, D. Selecting proper uncertainty model for steady-state data reconciliation – Application to mineral and metal processing industries. *Miner. Eng.* v.65, pp. 130–144, 2014.

WANG, D., ROMAGNOLI, J.A. A Framework for Robust Data Reconciliation Based on a Generalized Objective Function. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 42, pp .3075–3084, 2003.

WUNSCH, D. Proposição de Analisador Virtual para Coluna de EtilBenzeno baseado em Redes Neurais (Trabalho de conclusão de curso). UFRGS, Porto Alegre, 2008.