



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO



Reconciliação Robusta de Dados de Coluna de Destilação com Erro de Modelo

Autor: Bernardo Brito Vacaro

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, RS

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO



Reconciliação Robusta de Dados de Coluna de Destilação com Erro de Modelo

Bernardo Brito Vacaro

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do título
de Engenheiro Químico.

Orientador:
Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, RS

2019

Agradecimentos

À minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos e por todos ensinamentos que vieram a formar o caráter que ostento e tenho orgulho de mostrar ao mundo diariamente. Vocês são e sempre serão meu maior exemplo de como se deve amar, respeitar e se dedicar com quem lhe é importante. Não posso deixar passar em branco a oportunidade de agradecer a vocês, também, pelo ambiente alegre que nossa casa sempre apresentou, pois crescer rindo e onde piadas uns com os outros são normais e sadias, mostra muito bem quem eu sou e como gosto de levar minha vida.

Ao meu orientador, Pedro Fernandes, por toda a paciência, disposição e competência ímpar, sem teu apoio esse trabalho não existiria. Saliento que sou teu fã desde os tempos que comandava a CONGRAD e que desde o início da cadeira de Controle de Processos Industriais já queria ter assinado com contrato do TCC. Tu és demais!

A todas as amizades que criei e cultivei ao longo dos anos, desde as remanescentes dos tempos de Ilha da Pintada até as criadas no grupo de formandos 2019/1. Cada encontro (na sua maior parte churrascos) foi fundamental para poder seguir com um sorriso no rosto.

Resumo

Objetivando-se aumentar a confiabilidade dos dados de processo de plantas industriais, torna-se necessário ajustar as variáveis medidas e, se possível, estimar as variáveis não medidas de tal forma que elas satisfaçam aos balanços de massa e energia. Este objetivo pode ser alcançado pela reconciliação de dados, a qual é uma técnica computacional que ajusta variáveis de processo com base em medições de planta e dados de confiabilidade dos medidores de um modelo que as relaciona. Deste modo, as técnicas de reconciliação de dados são ferramentas importantes para o acompanhamento operacional de processos. Os erros vinculados às medidas de processo podem ser de dois tipos, aleatórios ou grosseiros, que devem ser tratados matematicamente de forma diferente. Em particular, as colunas de destilação, por sua importância técnica e econômica, são operações unitárias para as quais a reconciliação e a estimação de variáveis não medidas se tornam muito importante. Neste trabalho, foram aplicadas técnicas de reconciliação robusta de dados nos dados de uma coluna de destilação simulada da mistura BTX (benzeno, tolueno e xileno), operando em estado estacionário e apresentando erro grosseiro no modelo termodinâmico, caracterizando um problema de discrepância planta-modelo. Os modelos foram implementados no software MATLAB e usaram as funções normal contaminada e Fair como função objetivo de reconciliação. Os resultados indicam uma melhor resposta da reconciliação robusta frente à reconciliação clássica em casos onde há erro grosseiro no modelo termodinâmico da coluna, particularmente para as variáveis de vazão na coluna.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Símbolos	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Medições e Erros de Medição	3
2.2 Classificação de Variáveis	4
2.3 Reconciliação de Dados	5
2.3.1 Reconciliação de Dados Clássica	6
2.3.2 Reconciliação de Dados Robusta	6
2.3.2.1 Função Normal Contaminada	7
2.3.2.2 Função <i>Fair</i>	7
2.4 Detecção de Erros Grosseiros	8
3 Metodologia	9
3.1 Descrição do Modelo da Coluna de Destilação	9
3.2 Equilíbrio Termodinâmico	11
3.3 Reconciliação de Dados com Discrepância no Modelo	11
3.3.1 Solução estacionário da coluna	13
3.3.2 Geração de ruídos na solução estacionária	14
3.3.3 Erro Grosseiro no parâmetro do Modelo Termodinâmico	15
3.3.4 Resolução do problema da reconciliação de dados	15
4 Resultados e Discussão	17
4.1 Efeito da Reconciliação Robusta sobre as Vazões	21
4.1.1 Reconciliação Robusta utilizando Função Normal Contaminada	22
4.1.2 Reconciliação Robusta utilizando Função <i>Fair</i>	24
4.2 Efeito da Reconciliação Robusta sobre as Composições	25
4.1.1 Reconciliação Robusta utilizando Função Normal Contaminada	26
4.1.2 Reconciliação Robusta utilizando Função <i>Fair</i>	27
5 Conclusões	28
6 Referência Bibliográficas	29

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação de erros aleatórios em uma amostra	4
Figura 2.2: Representação esquemática da técnica de RD	5
Figura 3.1: Representação do modelo de coluna de destilação utilizado	9
Figura 3.2: Esquema da RD com discrepância no modelo termodinâmico.	12
Figura 4.1: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação para $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as vazões molares	18
Figura 4.2: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação, com $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as composições	19
Figura 4.3: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação, com $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as composições (exceto xD2)	20

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Valores de vazão para estimativa inicial	13
Tabela 3.2: Parâmetros especificados para as otimizações via estrutura <i>optimset</i> . .	14
Tabela 3.3: Dados reais da coluna	14
Tabela 4.1: Influência do valor de α tolueno na RD clássica	17
Tabela 4.2: Valores médios obtidos com $N_{run} = 100$	21
Tabela 4.3: Two-Sample t-test aplicado aos dados de vazões molares	22
Tabela 4.4: Erros de reconciliação para as vazões molares, utilizando a função objetivo normal contaminada, normalizados pelo erro da estimativa pela média das medições.	23
Tabela 4.5: Erros de reconciliação para as vazões molares, utilizando a função objetivo Fair, normalizados pelo erro da estimativa pela média das medições.	24
Tabela 4.6: <i>Two-Sample t-test</i> aplicado aos dados de composições	25
Tabela 4.7: Normalização dos erros de reconciliação para as composições, utilizando a função objetivo normal contaminada	26
Tabela 4.8: Normalização dos erros de reconciliação para as composições, utilizando a função objetivo <i>Fair</i>	27

Lista de Símbolos

e = erro total na medição

y = valor medido

x = valor real

\mathcal{E} = parcela aleatória do erro

δ = parcela sistemática do erro

N_c = número de componentes

N_s = número de estágios

N_f = número do estágio de alimentação

F = vazão molar de alimentação

R = vazão molar de refluxo

D = vazão molar de destilado

B = vazão molar de produto de fundo

V = vazão molar de vapor que retorna do refeedor para a coluna

W_i = vazão molar interna de vapor no estágio i

L_i = vazão molar interna de líquido no estágio i

z_n = composição da alimentação para o componente n

$x_{i,n}$ = composição de equilíbrio para a fase líquida do componente n no estágio i

$y_{i,n}$ = composição de equilíbrio para a fase vapor do componente n no estágio i

P = pressão

q = qualidade

α_n = volatilidade relativa do componente n na mistura

N_{pc} = número de períodos das composições

N_{pf} = número de períodos das vazões

std_f = desvio padrão especificado para as vazões

std_c = desvio padrão especificado para as composições

N_r = número de reconciliações que obtiveram sucesso

1 Introdução

Em processos industriais, uma enorme quantidade de variáveis necessita ser acompanhada, objetivando garantia do funcionamento dos sensores de medição, o controle da incidência de erros e a otimização do sistema gerencial. Esses dados de processos gerados por instrumentos podem possuir erros de medição e/ou erros grosseiros, que se devem a problemas em equipamentos. Estes erros podem vir a afetar diretamente o cômputo dos balanços de massa e energia do processo.

Colunas de destilação são equipamentos de grande importância dentro da indústria de processos, sendo uma das operações de maior gasto energético. A necessidade de eficácia em suas medições traz grande potencial para a aplicação de técnicas de tratamento de dados. A Reconciliação de Dados (RD) é amplamente utilizada na resolução de problemas onde há grandes quantidades de dados a serem tratados. Esta técnica consiste em ajustar as medidas de processo visando aumentar a precisão dos dados a partir da propriedade da redundância das variáveis, buscando satisfazer um grupo de restrições, sendo elas equações de balanço de massa, modelos termodinâmicos e restrições impostas enquanto uma função objetivo (medida da diferença entre valores corrigidos e valores observados) é minimizada. Conforme Oliveira Junior (2006), a reconciliação de dados consiste em um tratamento matemático aplicado a dados que representam um processo experimental ou industrial qualquer, fazendo-os obedecer a um modelo pré-concebido do processo.

Modelos de colunas de destilação estão sujeitos a inúmeras simplificações ou erros de modelagem. Uma grande fonte de incerteza são os modelos termodinâmicos e seus parâmetros. Este trabalho tem por objetivo testar a utilização da Reconciliação Robusta de Dados, com diferentes funções objetivo, aplicada em uma coluna de destilação da mistura BTX com erro grosseiro no modelo termodinâmico, avaliando os parâmetros ideais de ajuste das funções objetivo.

A estrutura deste trabalho se apresenta em 5 capítulos. No Capítulo 1 introduz-se o tema que será abordado. O Capítulo 2 traz informações da literatura sobre os temas: Medições e Erros de Medição, e Classificação de Variáveis, Reconciliação de Dados e Detecção de Erros Grosseiros. O Capítulo 3 apresenta detalhamento da metodologia utilizada, como o modelo da coluna e simplificações consideradas, dados da planta e parâmetros do problema de otimização intrínseco à reconciliação. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados e, finalmente, no Capítulo 5 as principais conclusões.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo trará uma revisão dos conceitos mais relevantes do tema e os apresentará em quatro seções. Os tópicos que serão abordados neste capítulos são: Medições e Erros de Medição, Classificação de Variáveis, Reconciliação de Dados e Detecção de Erros Grosseiros.

2.1 Medições e Erros de Medição

Medidas de variáveis de processo são de extrema importância para a indústria, pois estas tornam possível todos os tipos de controles de processo, balanços de massa, otimizações e avaliações econômicas. Todavia, a precisão destes dados é diretamente relacionada à instrumentos de medição e ao quão confiáveis são as suas aferições.

Atualmente, são medidas e armazenadas em grandes quantidades variáveis como vazões, níveis, temperaturas, pressões, etc. Esta enorme quantidade de dados pode apresentar diferentes tipos de erros, sejam eles aleatórios ou grosseiros. O erro total da medição (e) é obtido através da diferença entre o valor medido (y) e o valor real (x), ou pode ser visto como a soma de duas parcelas, de contribuições distintas, uma aleatória (ε) e uma segunda (δ) que pode conter erros sistemáticos ou erros grosseiros, chegando à seguinte definição (Eq. 2.1), conforme a BIPM - Bureau international des Poids et Mesures, 2019:

$$e = y - x = \varepsilon + \delta \quad (2.1)$$

A impossibilidade de prever tanto a magnitude quanto o sinal do erro em si, configura o erro como aleatório. Assim, ao se repetir medidas com o mesmo instrumento de medição, sob condições externas idênticas, pode-se obter valores diferentes que serão distribuídos de acordo com o valor do erro aleatório. A origem destes erros pode ser oriunda de: flutuações na rede elétrica, ruídos tanto na transmissão quanto na conversão do sinal, entre outras. Ou seja, os erros aleatórios estão presentes em todos os tipos de medição e a sua total eliminação é impossível (Farias, 2009).

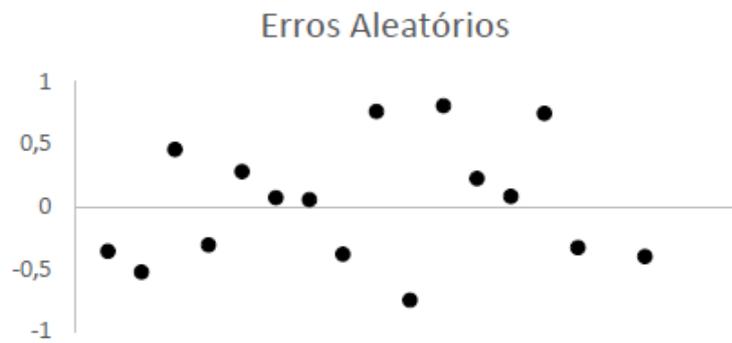


Figura 2.1: Representação de erros aleatórios em uma amostra, Fonte: Zani (2016).

Em contrapartida, os erros sistemáticos possuem magnitude e sinal fixos ou repetíveis, ocasionados por eventos não aleatórios (BIPM, 2019). As causas destes erros podem ser o mau funcionamento de instrumentos, falha na calibração, vazamento em algum trecho da linha, deposição sobre os sensores. No caso dos erros grosseiros, estes podem apresentar maior magnitude e mesmo possuindo origem que pode ser aleatória, devido à sua maior magnitude, sua detecção é facilitada, pois eles causam variações pontuais na medição como, por exemplo falhas humanas na leitura de escalas, decorrentes de inexperiência, desatenção, ou falta de qualificação (Farias, 2009).

A presença de erros de medição acarreta em inúmeros problemas, com relação à confiabilidade e ao desempenho de uma planta industrial, já que esta é diretamente ligada aos balanços de massa e energia do processo. A utilização de técnicas de reconciliação de dados tem por objetivo ajustar os dados permitindo otimizar a eficiência do processo (Fontoura, 2018).

2.2 Classificação de Variáveis

As quantidades de variáveis de processo existentes na indústria se encontram na casa de centenas (ou até mesmo milhares), distribuídas nas mais diversas formas. Contudo, nem todas estas variáveis podem ser medidas, seja por questões técnicas ou econômicas. Este fato torna atrativa a possibilidade de estimar as variáveis não-medidas, ou conjunto de dados vinculados a uma variável cujo instrumento de medição venha a falhar (Farias, 2009).

Visando organizar e separar estas variáveis, podemos classificá-las segundo foi apresentado por Vaclavek e Loucka (1976) *apud* Farias (2009):

- Variável redundante: ao se remover a medição da variável ela continua sendo observável, ou seja, pode ser estimada a partir de equações do modelo;
- Variável não-redundante: ao se remover a medição da variável ela passa a ser não-observável, ou seja, não pode ser estimada a partir de equações do modelo.

Este tipo de classificação de variáveis permite inferir se a reconciliação poderá ser utilizada como técnica para o ajuste dos dados. Segundo Farias (2009), utiliza-se este método para redução do número de variáveis do problema, eliminando variáveis não-redundantes. A partir disto, ainda segundo Farias (2009), é possível definir a reconciliação de dados como uma técnica que aumenta a precisão de dados medidos utilizando-se das propriedades da redundância, que também são utilizadas para a Detecção de Erros Grosseiros (DEG).

2.3 Reconciliação de Dados

Devido à enorme quantidade de dados de processo que são armazenados (nos mais diversos intervalos de tempos) e a necessidade de se ter confiabilidade nos mesmos, a utilização de métodos que aumentam a precisão dos dados de processo se faz necessário. Neste cenário, tanto a Reconciliação de Dados quanto a Detecção de Erros Grosseiros se mostram técnicas eficazes para minimizar erros de medição.

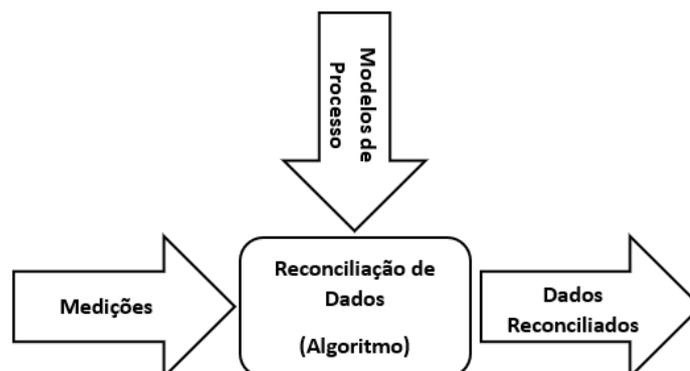


Figura 2.2: Representação esquemática da técnica de RD

2.3.1 Reconciliação de Dados Clássica

Como dito anteriormente, para se aumentar a precisão de dados de processo, se faz necessário a aplicação de técnicas de reconciliação de dados e, segundo Fontoura (2018), esta pode ser dividida em 3 etapas básicas:

- Classificação de Variáveis;
- Reconciliação de Dados;
- Detecção de Erros Grosseiros.

A técnica conhecida como Mínimos Quadrados Ponderados é conhecida por ser o método mais comum da Reconciliação de Dados (Gauss, 1895 *apud* Farias, 2009). Todavia sua implementação na indústria só ocorreu na década de 60 (Reilly et al., 1963 *apud* Farias, 2009).

Matematicamente, a Reconciliação de Dados pode ser definida pelo seguinte problema de otimização:

$$\min_{x_i} \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - x_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (2.2)$$

Com as seguintes restrições:

$$f_k(x_i) = 0; \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.3)$$

A função objetivo (2.2) traz a soma total ponderada dos quadrados dos ajustes feitos às variáveis medidas, onde y_i é o valor medido e x_i é a estimativa reconciliada, e a exatidão da medida é representada por $1/\sigma_i$. Já a equação (2.3) define as restrições de igualdade do modelo do processo (Zanetti, 2012).

2.3.2 Reconciliação de Dados Robusta

Em casos onde há a presença de erros grosseiros, ocorrem discrepâncias de maior magnitude dentre as variáveis medidas. Isto faz com que a Reconciliação de Dados clássica perca eficácia, pois suas inferências estatísticas deixam de ser válidas, gerando estimativas contaminadas (Farias, 2009).

A Reconciliação de Dados Robusta tem por objetivo superar este problema, através do uso de funções mais robustas do ponto de vista da estatística, que permitam a obtenção de estimativas mais confiáveis. Um problema da técnica é a sua perda de sensibilidade a desvios da idealidade (Albuquerque e Biegler, 1996 *apud* Zanetti, 2012).

A seguir serão apresentadas duas funções estatísticas que trabalham de forma robusta.

2.3.2.1 Função Normal Contaminada

Partindo do princípio que os erros grosseiros apresentam distribuição normal, mas com centro deslocado, média e desvio padrão desconhecidos, desenvolve-se uma função objetivo (F) que é a combinação linear de duas funções de distribuições normais (G e H). Segundo Farias (2009), podemos partir do princípio de que um percentual (1-p) das observações das variáveis é exatamente descrito pela distribuição normal (G) e que o restante seja proveniente de uma distribuição desconhecida (H). Portanto:

$$F = (1 - p).G + p.H \quad (2.4)$$

Zanetti (2012) nos diz que a função objetivo a ser minimizada na hipótese de distribuição normal, partindo da função conjunta de probabilidade, é:

$$J_{CG}(\varepsilon) = -\sum_{i=1}^m \ln \left[(1 - p) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^2}{\sigma_i^2}\right) + \frac{p}{b} \exp\left(-0,5 \frac{\varepsilon_i^2}{\sigma_i^2 b^2}\right) \right] \quad (2.5)$$

Onde a probabilidade da existência de Erros Grosseiros é dada por p e a razão dos desvios padrão dos Erros Grosseiros e dos erros aleatórios é dada por b . Segundo Farias (2019), a distribuição normal contaminada é limitada para altos valores de erros grosseiros, mas esta restrição pode ser contornada através do ajuste dos parâmetros p e b . Quanto menores os valores impostos a cada um destes parâmetros, mais próximo da distribuição normal será o comportamento de estimador.

2.3.2.2 Função Fair

Segundo Farias (2019 *apud* Zanetti, 2012), esta função de estimativa das medições é dada por:

$$J_F = c^2 \left[\frac{|\varepsilon_i|}{c\sigma_i} - \ln \left(1 + \frac{|\varepsilon_i|}{c\sigma_i} \right) \right] \quad (2.6)$$

Sendo c um parâmetro de sintonia. A função *Fair* se aproxima da distribuição normal à medida que o parâmetro c aumenta, mas a eficiência computacional do estimador sofre redução com a diminuição do parâmetro c (Albuquerque e Biegler, 1996). Na prática, menores eficiências demandam maiores tempos em ambiente computacional para que a otimização atinja a convergência. O equilíbrio do “binômio robustez-eficiência” torna-se um problema e torna necessária a avaliação caso a caso para analisar a disponibilidade computacional.

2.4 Detecção de Erros Grosseiros

Conforme já abordado, erros grosseiros são aqueles que, com o instrumento de medição sob mesmas condições, ao se realizar uma série de medidas, observa-se uma contribuição sistemática do erro de mesma grandeza.

Em um conjunto de variáveis medidas, que apresenta um ou mais erros grosseiros, ao se aplicar uma técnica de reconciliação de dados clássica serão obtidas estimativas afetadas e, portanto, não representarão com fidelidade o estado real do processo. Segundo Farias (2009) o tratamento matemático de variáveis com erros grosseiros é denominado Detecção de Erros Grosseiros e suas técnicas clássicas baseiam-se em testes estatísticos da hipótese de que os erros de medição seguem uma distribuição com média zero e desvio padrão desconhecido.

O teste global e o teste da medição são bastantes simples e frequentemente utilizados em conjunto segundo a literatura (Farias, 2009). O primeiro destes testes baseia-se no valor objetivo do problema de reconciliação de dados clássica, mas levando em conta, ao mesmo tempo, a média de todos os dados. Já o segundo tem como base os ajustes aplicados em cada medição a partir do problema de reconciliação de dados, ou seja, é realizada uma reconciliação prévia para obter os valores de ajuste.

3 Metodologia

Este capítulo tem por objetivo apresentar detalhes dos procedimentos utilizados para a obtenção dos resultados. Os mesmos serão apresentados na seguinte ordem: descrição do modelo da coluna, metodologia de inserção de discrepâncias planta-modelo e aplicação da reconciliação de dados.

3.1 Descrição do Modelo da Coluna de Destilação

O modelo da coluna de destilação utilizado foi simulado no *software MATLAB* (versão R2012a), considerando que a mesma opera em estado estacionário e atende as hipóteses descritas a seguir. Considerou-se que o número de componentes (N_c) do sistema é igual a 3, sendo eles: benzeno (B), tolueno (T) e xileno (X). A vazão molar de alimentação da coluna é representada por F , a vazão molar de refluxo por R e a vazão de vapor do refeedor por V . As vazões molares de destilado e de produto de fundo são, respectivamente, D e B , sendo a condensação total. As composições de alimentação, destilado e produto de fundo são, respectivamente, z , x_D e x_B . A Figura 3.1 foi adaptada de Zani (2016) e mostra a configuração considerada para a coluna.

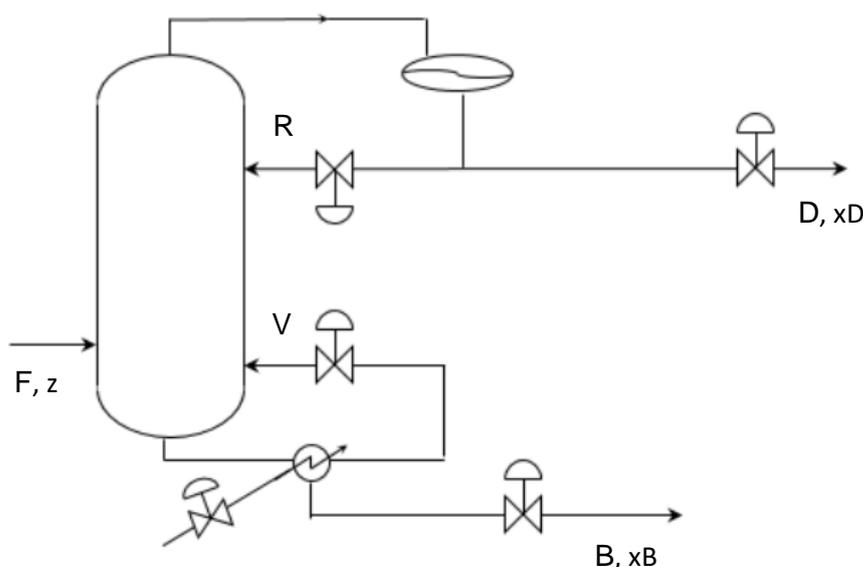


Figura 3.1: Representação do modelo de coluna de destilação utilizado.

As seguintes simplificações são aplicadas ao modelo:

- 100% de eficiência nos estágios;
- Equilíbrio termodinâmico entre as fases;
- Ausência de perdas térmicas;
- Vazões internas constantes por seção da coluna.

Nas seções de retificação e esgotamento, as vazões molares internas de líquido (L) e vapor (V) seguem o seguinte equacionamento:

$$L_i = R, \quad \text{para } i < N_f \text{ (retificação)} \quad (3.1)$$

$$L_i = R + F \cdot q, \quad \text{para } i \geq N_f \text{ (esgotamento)} \quad (3.2)$$

$$W_i = V + F(1 - q), \quad \text{para } i \leq N_f \text{ (retificação)} \quad (3.3)$$

$$W_i = V, \quad \text{para } i > N_f \text{ (esgotamento)} \quad (3.4)$$

onde i é o número do estágio, R é a vazão de refluxo, W a vazão interna de vapor em cada estágio, N_f o estágio de alimentação e q a qualidade da alimentação.

Os balanços molares por componente n , em cada estágio i , em estado estacionário são descritos pelas seguintes equações:

- Para condensado total:

$$V_2 \cdot y_{2,n} - (R + D) x_{1,n} = 0, \quad n = 1, \dots, N_c \quad (3.5)$$

- Para a seção de retificação ($i = 2, \dots, N_c - 1$):

$$L_{i-1} \cdot x_{i-1,n} + V_{i+1} \cdot y_{i+1,n} - L_i \cdot x_{i,n} - V_i \cdot y_{i,n} = 0, \quad n = 1, \dots, N_c \quad (3.6)$$

- Para o estágio de alimentação ($i = N_f$):

$$F \cdot z_n + L_{i-1} \cdot x_{i-1,n} + V_{i+1} \cdot y_{i+1,n} - L_i \cdot x_{i,n} - V_i \cdot y_{i,n} = 0, \quad n = 1, \dots, N_c \quad (3.7)$$

- Para a seção de esgotamento ($i = N_f + 1, \dots, N_s - 1$):

$$L_{i-1} \cdot x_{i-1,n} + V_{i+1} \cdot y_{i+1,n} - L_i \cdot x_{i,n} - V_i \cdot y_{i,n} = 0, \quad n = 1, \dots, N_c \quad (3.8)$$

- Para o refeedor ($i = N_s$):

$$L_{i-1} \cdot x_{i-1,n} - B \cdot x_{i,n} - V_i \cdot y_{i,n} = 0, \quad n = 1, \dots, N_c \quad (3.9)$$

onde R é a vazão molar de refluxo, D é a vazão molar de destilado e B é a vazão molar de produto de fundo.

3.2 Equilíbrio Termodinâmico

Empregando o modelo seguido por Fontoura (2018), o equilíbrio líquido-vapor pode ser descrito, em cada estágio, através de volatilidades relativas constantes e pode ser representado por:

$$y_n = \frac{\alpha_n \cdot x_n}{\sum_{n=1}^{Nc} \alpha_n \cdot x_n} \quad (3.10)$$

onde y_n é a fração molar no vapor do componente n , x_n é a fração molar no líquido do componente n e α_n é a sua volatilidade relativa.

As volatilidades relativas adotadas para o modelo nominal da coluna de destilação, também segundo Fontoura (2018), foram obtidas através simulação no software *Aspen Plus*, utilizando dados de entrada nominais e pressão de 1 atm, modelo Gás Ideal / *NRTL (Non-Random Two-Liquid)* e calculando-se a média geométrica para as volatilidades obtidas em cada estágio, para ter-se um valor médio e poder aproximá-los como constantes ao longo da coluna. O resultado para as volatilidades relativas (ao xileno) é $\alpha_{benzeno} = 5,78$, $\alpha_{tolueno} = 2,42$ e $\alpha_{xileno} = 1,00$.

3.3 Reconciliação de Dados com Discrepância no Modelo

O problema proposto, ilustrado na Figura 3.2, consiste em verificar como se comporta a reconciliação frente a erros de diferentes magnitudes na volatilidade relativa do tolueno, composto de volatilidade intermediária, na mistura BTX. Inicialmente resolvem-se as equações da coluna para uma alimentação fixada utilizando o modelo nominal. Os resultados obtidos são considerados como dados nominais do processo. A estes é adicionado um ruído aleatório com média zero e distribuição normal e dessa distribuição toma-se a média como sendo as “medições” do processo. O problema da reconciliação é conduzido utilizando o modelo com discrepância, simulando erro grosseiro interno no modelo.

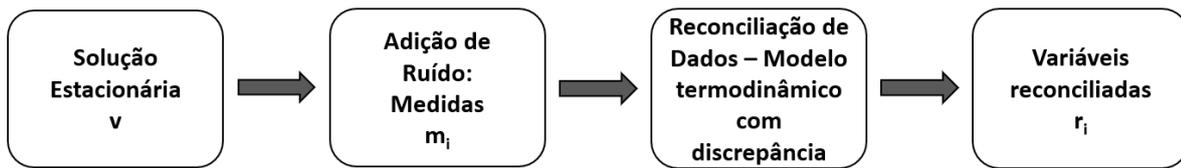


Figura 3.2: Esquema da RD com discrepância no modelo termodinâmico.

Os testes estatísticos são uma ferramenta importante para o julgamento da validade das medidas do processo e para reconciliação de dados e estão em constante desenvolvimento. O tratamento dos dados das unidades industriais envolve uma série de tarefas que permite o processamento dos dados provenientes das diferentes fontes (sistema de aquisição em linha, laboratório, anotações dos operadores, etc.), transformando-os em informações de processos confiáveis. A confiabilidade dos dados é de suma importância, pois eles são utilizados para identificação e/ou controle de processos (Ramamurthi et al., 1993).

A aplicação de técnicas estatísticas, estabelecidas para a estimação de dados, são amplamente utilizadas na indústria química e mostram-se de grande importância como ferramenta auxiliar de trabalho do engenheiro para o monitoramento de um processo industrial.

Vale salientar que a reconciliação de dados é um procedimento estatístico gerando estimativas das variáveis. Em função dos erros aleatórios presentes nas medidas, isto é, correspondentes a uma distribuição de probabilidades, as estimativas decorrentes também serão caracterizadas por distribuições nas variáveis reconciliadas. Deste modo, é importante analisar a tendência central (média) e a distribuição das estimativas para um conjunto de amostras (corridas de reconciliação).

3.3.1 Solução estacionária da coluna

Como este trabalho tem por objetivo analisar apenas erros relacionados ao modelo termodinâmico da coluna de destilação, outros parâmetros são fixados. A pressão de operação (P) é considerada constante e igual a 1 kgf/cm². A qualidade da alimentação (q) igual a 1, ou seja, correspondendo a líquido saturado. As composições de alimentação também são fixadas: fração molar de Benzeno (z_{benzeno}) igual a 0,61, fração molar de Tolueno (z_{tolueno}) igual a 0,25 e fração molar de Xileno (z_{xileno}) igual a 0,14. A coluna apresenta número de estágios (N_s) igual a 34, sendo o primeiro o condensador e o último o refeedor, e o estágio de alimentação (N_f) é o de número 16.

Para se obter os valores dos dados nominais é necessária resolução das equações de balanço para a coluna em estado estacionário, respeitando a relação termodinâmica anteriormente descrita (equação 3.10) para as volatilidades relativas. A função *fsolve* do *MATLAB* é utilizada para resolver o problema e obter os dados nominais empregados. Para a simulação foram especificados F , D e R (conforme a tabela 3.1), sendo V e B obtidos por equações de balanço global. A estimativa inicial para as composições da fase líquida foi 0,333 para todos os componentes e estágios.

Tabela 3.1: Valores de vazão para estimativa inicial

Variável	Valor	Descrição
F	8 kmol/min	Especificação
D	5 kmol/min	Especificação
R	12 kmol/min	Especificação
$V = D + R - (1 - q) F$	17 kmol/min	Balanço Global
$B = F - D$	3 kmol/min	Balanço Global

As opções da otimização adotadas no trabalho, para especificar as tolerâncias das iterações, são descritas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Parâmetros especificados para as otimizações via estrutura *optimset*

Descrição	Valor
Tolerância terminal no valor do vetor otimização	1,00E-06
Tolerância terminal no valor da função objetivo	1,00E-06
Tolerância para violação das restrições	1,00E-06
Número máximo permitido de avaliações da função	1,00E+05
Número máximo permitido de iterações	1,00E+05

A partir da simulação da coluna em estado estacionário foram obtidos os seguintes valores para os dados nominais das composições, mostrados na Tabela 3.3:

Tabela 3.3: Dados reais da coluna

Variável	Descrição	Valor
$X_{D,benzeno}$	Composição de benzeno no topo	0,9760
$X_{D,tolueno}$	Composição de tolueno no topo	0,0240
$X_{D,xileno}$	Composição de xileno no topo	0,0000
$X_{B,benzeno}$	Composição de benzeno no fundo	0,0000
$X_{B,tolueno}$	Composição de tolueno no fundo	0,6267
$X_{B,xileno}$	Composição de xileno no fundo	0,3733

3.3.2 Geração de ruídos na solução estacionária

A fim de simular os erros aleatórios que ocorrem no processo e obter, então, os valores correspondentes às “medições” de processo, adiciona-se um distúrbio aleatório que segue uma distribuição normal com média zero e desvio padrão especificado. Para cada variável a ser reconciliada foi somado um vetor de valores aleatórios gerado pelo comando *randn*, onde o número de períodos (parâmetro necessário para o comando *randn*) das composições (N_{pc}) escolhido foi 10 e das vazões (N_{pf}) 50, números considerados representativos de especificações reais. Em

relação ao valor nominal da variável, o desvio padrão (std_f) escolhido para as vazões foi de 10% e para as composições (std_c), 1%.

Foram então obtidos os valores médios (vetor *Média*) e a variância (vetor *Variância*) desses. O vetor *Média* corresponde às medidas que serão usadas na reconciliação.

3.3.3 Erro Grosseiro no parâmetro do Modelo Termodinâmico

O erro sistemático imposto ao modelo termodinâmico da coluna de destilação foi introduzido na volatilidade relativa do tolueno (α_{tolueno}) na mistura, de forma a tornar a diferença entre as volatilidades relativas do benzeno e do tolueno menor.

Os valores de α_{tolueno} utilizados para este estudo foram 2,42 (nominal), 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5. Com valores altos na volatilidade relativa do Tolueno, a mesma se aproxima bastante da volatilidade do Benzeno na mistura.

3.3.4 Resolução do problema da reconciliação de dados

A reconciliação utiliza o modelo termodinâmico com discrepância e a função do *MATLAB* *fmincon* para resolver o problema de otimização. As variáveis reconciliadas são obtidas inicialmente resolvendo-se o modelo da coluna (com a discrepância proposital no modelo termodinâmico descrito na seção anterior) via função *fsolve* do *MATLAB* tendo como estimativa inicial os valores do vetor *Média* para as vazões e para a composição da alimentação. A primeira função objetivo que será utilizada na resolução do problema tem como base de cálculo a reconciliação de dados por mínimos quadrados ponderados e é chamada de função *ezobjetivo1* no *MATLAB*:

$$F_y = \sum_i \frac{(m_i - r_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.11)$$

onde m_i são as variáveis medidas (vetor *Média*, vetor das variáveis com ruído), r_i são os valores reconciliados e σ_i o desvio padrão do vetor das variáveis com ruído da variável i , onde $i = 1, \dots, N$ (número de variáveis reconciliadas). O resultado obtido é o vetor *s0* utilizado como vetor de partida da otimização que visa minimizar a função objetivo descrita pela equação (3.11).

Na reconciliação, as restrições de igualdade são dadas pelas equações de balanço da coluna e pela relação termodinâmica descrita na seção anterior. As restrições de desigualdade são os limites físicos e operacionais: limites inferiores e superiores de 0 e 1,01 para as composições e para as vazões de 0 e 100 kmol/min.

As variáveis que foram reconciliadas são: D , R , B , F , $Z_{benzeno}$, $Z_{tolueno}$, Z_{xileno} , $X_{D,benzeno}$, $X_{D,tolueno}$, $X_{D,xileno}$, $X_{B,benzeno}$, $X_{B,tolueno}$, $X_{B,xileno}$.

As variáveis estimadas são a vazão de vapor V do refeedor e as composições nos estágios internos.

Para a resolução do problema envolvendo erros grosseiros, é utilizada a reconciliação robusta e nesta foram implementadas e comparadas duas funções objetivo distintas. A função *ezobjetivo2* tem como base a função normal contaminada (equação 2.5) e a função *ezobjetivo3* tem como base a função *Fair* (equação 2.6).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a reconciliação de dados do modelo de coluna de destilação descrito no Capítulo 3 deste trabalho, em diversos cenários com erro no modelo termodinâmico que descreve a volatilidade relativa dos componentes (BTX). Foram comparadas três formas de reconciliação: clássica (equação 2.2), normal contaminada (equação 2.5) e *Fair* (equação 2.6).

Primeiramente, foi analisada a influência do erro de modelo no resultado da reconciliação de dados clássica. Para isto, foram realizadas 50 corridas de reconciliação para cada valor de volatilidade relativa de tolueno (α_2) mencionado na Seção 3.3.3, sendo em cada uma destas realizado o procedimento descrito na Seção 3.3. O objetivo deste número de corridas é gerar resultados estatisticamente conclusivos. A Tabela 4.1 mostra os valores das vazões molares e composições reconciliados e seus respectivos erros (em fração).

Tabela 4.1: Influência do valor de α_{tolueno} na RD clássica

Variável	Valor Nominal	$\alpha_2 = 3,0$	$\alpha_2 = 3,5$	$\alpha_2 = 4,0$	$\alpha_2 = 4,5$
		Erro Médio da Reconciliação			
D	5,00	0,020	0,044	-0,008	-0,194
L	12,00	0,357	0,485	1,156	1,817
B	3,00	0,221	0,146	0,045	-0,336
F	8,00	0,241	0,190	0,037	-0,530
zbenzeno	0,61	0,002	0,001	0,015	0,043
ztolueno	0,25	0,001	0,003	0,011	0,020
zxileno	0,14	0,003	0,001	0,001	-0,007
xD,benzeno	0,98	-0,019	-0,001	-0,033	-0,088
xD,tolueno	0,02	-0,011	0,001	0,033	0,088
xD,xileno	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
xB,benzeno	0,00	0,026	0,026	0,100	0,240
xB,tolueno	0,63	-0,004	-0,007	-0,031	-0,074
xB,xileno	0,37	-0,007	-0,005	-0,002	0,002

É possível observar que há efeito nas composições de tolueno em todos os casos, que a partir de $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$ o erro grosseiro de modelo começa a afetar de forma significativa nos valores reconciliados das demais composições do sistema

BTX. Além disso, para valores de $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,5$ o erro de modelo começa a ser espalhado também para as vazões resultantes. Assim, com base nesses dados, foi escolhido o valor de $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$ para os demais estudos neste trabalho.

O próximo passo foi a realização de reconciliações variando-se o número de corridas com erro de modelo fixado, com a finalidade de estudar a influência do número de corridas nos resultados estatísticos de reconciliação. Neste ponto foram realizadas reconciliações com 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 corridas. Foram plotadas curvas de número de corridas vs. erro da reconciliação dos valores de erro obtidos para as vazões molares (figura 4.1) e para as composições (figuras 4.2 e 4.3).

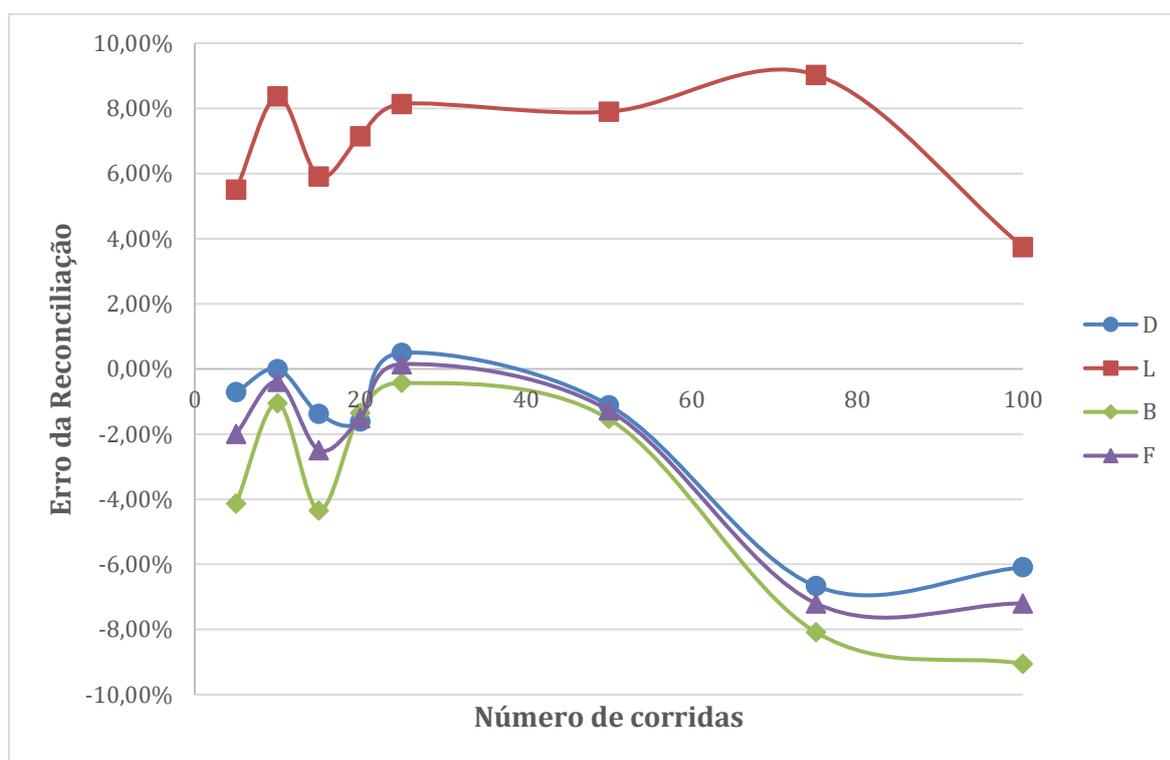


Figura 4.1: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação, com $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as vazões molares

Observa-se que para a maior parte das variáveis (exceto L), a tendência dos erros inicia a se estabilizar a partir de 80 corridas.

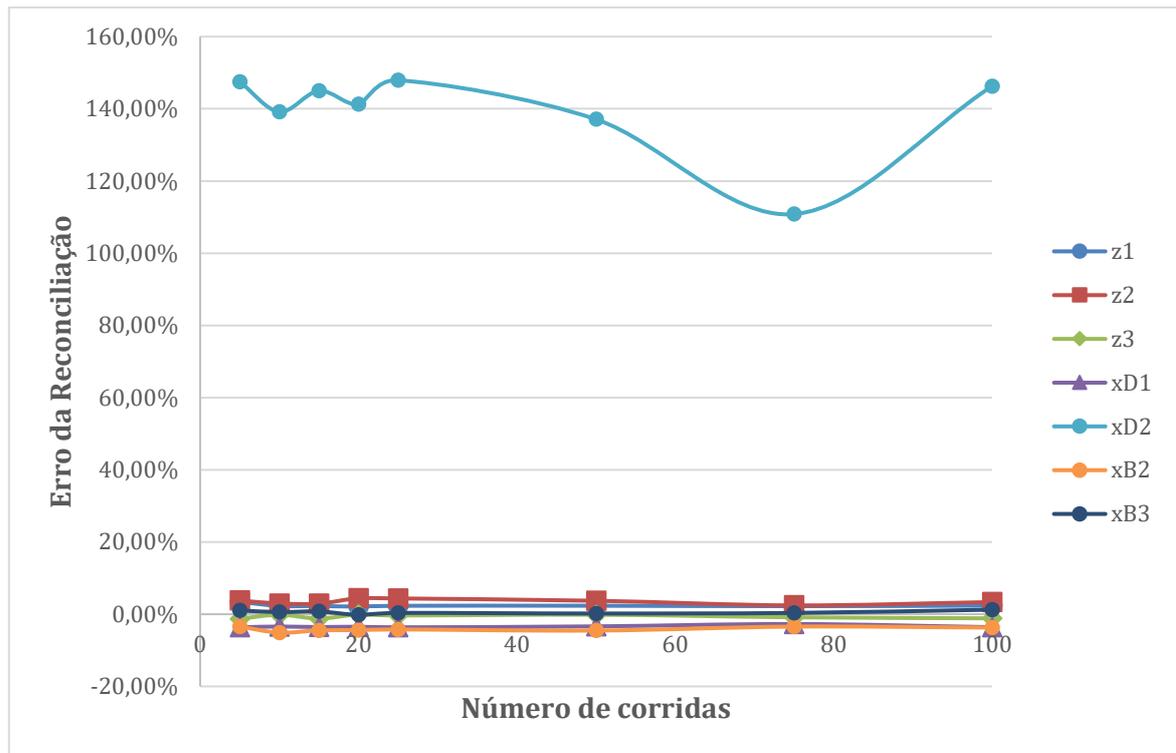


Figura 4.2: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação, com $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as composições

A curvas z1, z2 e z3 referem-se às composições de alimentação, respectivamente, do benzeno, tolueno e xileno, as curvas xD1 e XD2 às composições de benzeno e tolueno da corrente de topo da coluna e as curvas xB2 e xB3 às composições de tolueno e xileno da corrente de fundo da coluna. A composição xD2 sofre impacto direto do erro sistemático no modelo termodinâmico e isto justifica o alto erro vinculado a sua reconciliação. Além disso, é visível que a curva xD2 não apresenta tendência a se estabilizar. Para analisar melhor as demais curvas de composição, plotou-se novamente retirando a curva xD2.

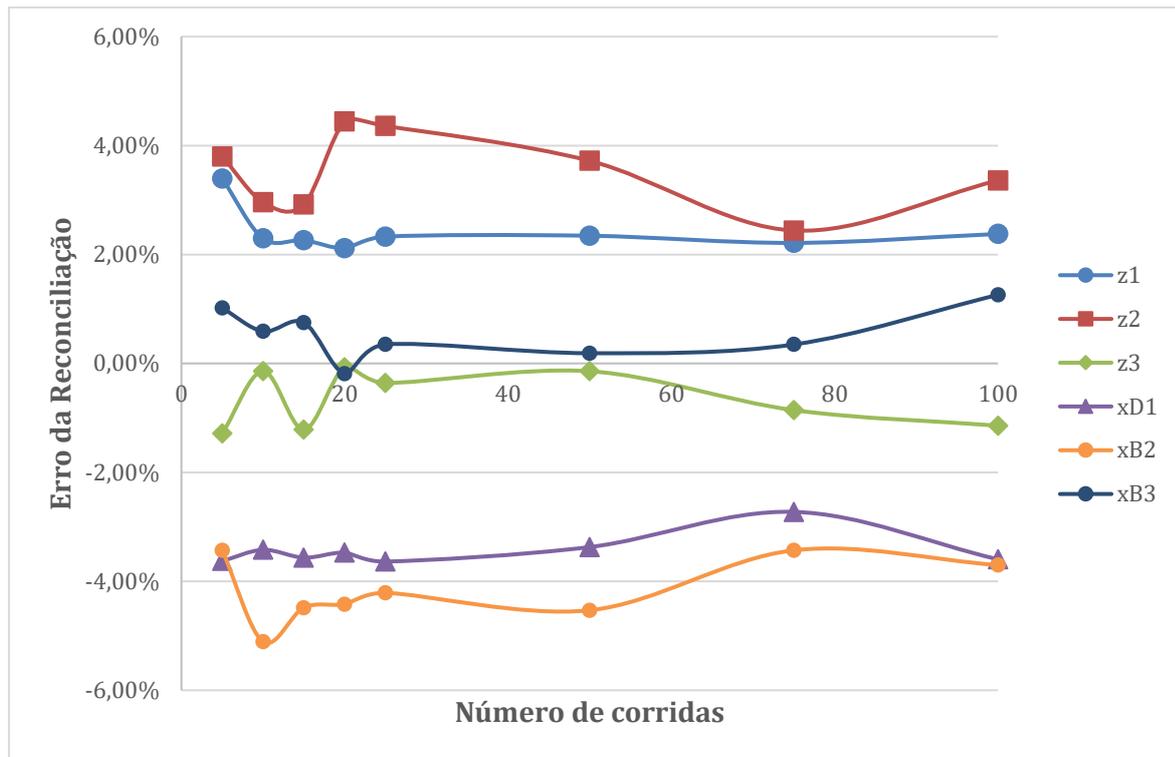


Figura 4.3: Número de corridas vs. Erro da Reconciliação, com $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$, para as composições (exceto xD2)

A partir destes resultados, foram fixados os parâmetros iniciais gerais para os estudos de reconciliação robusta, ou seja, $\alpha_{\text{tolueno}} = 4,0$ e número de corridas (N_{run}) igual a 100. A Tabela 4.2 apresenta os valores utilizando estes parâmetros para a média das medições, média das reconciliações quando o modelo é igual ao nominal e média das reconciliações com erro de modelo. Observe que os dados nominais são os mesmos em todas as situações.

Tabela 4.2: Valores médios obtidos com $Nrun = 100$

Variável	Medições	Erro em relação ao Nominal	Desvio Padrão	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Erro em relação ao Nominal	Desvio Padrão	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Erro em relação ao Nominal	Desvio Padrão
<i>D</i>	4,930	-0,070	0,431	4,911	-0,089	0,569	4,883	-0,117	0,560
<i>L</i>	11,801	-0,199	0,908	11,843	-0,157	1,299	12,614	0,614	1,385
<i>B</i>	2,788	-0,212	0,230	2,992	-0,009	0,416	2,855	-0,145	0,374
<i>F</i>	7,496	-0,504	0,784	7,902	-0,098	0,964	7,738	-0,262	0,920
<i>zbenzeno</i>	0,605	-0,005	0,020	0,613	0,003	0,008	0,625	0,015	0,008
<i>ztolueno</i>	0,251	0,001	0,010	0,250	0,000	0,004	0,259	0,009	0,005
<i>zxileno</i>	0,138	-0,002	0,007	0,140	0,000	0,003	0,139	-0,001	0,003
<i>xD,benzeno</i>	0,994	0,018	0,049	0,981	0,005	0,017	0,941	-0,035	0,006
<i>xD,tolueno</i>	0,024	0,000	0,001	0,019	-0,005	0,017	0,059	0,035	0,006
<i>xD,xileno</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>xB,benzeno</i>	0,000	0,000	0,000	0,007	0,007	0,015	0,083	0,083	0,029
<i>xB,tolueno</i>	0,626	-0,001	0,029	0,628	0,001	0,008	0,601	-0,025	0,016
<i>xB,xileno</i>	0,377	0,003	0,014	0,371	-0,002	0,008	0,376	0,003	0,007

De maneira geral, pode-se observar que o erro médio da reconciliação com modelo correto é menor do que o da estimativa através das médias das medições (coluna 2 da tabela 4.2). No entanto, o desvio padrão das estimativas é maior do que o da média das medições para as variáveis de vazão, ao menos para este número de corridas. Além disso, pode-se observar também claramente o efeito do erro do modelo no resultado das reconciliações. A seguir são apresentados os resultados obtidos pelas reconciliações robustas, subdivididas entre vazões e composições, devido às diferenças de escalas e influência do erro grosseiro.

4.1 Efeito da Reconciliação Robusta sobre as Vazões

Primeiramente, para verificar se há diferença estatística significativa nas distribuições das estimativas das variáveis obtidas pelas reconciliações clássica e robusta, foi realizado o *Two-Sample t-test* (*ttest2* no *MATLAB*), que testa a hipótese nula de dois vetores virem de amostras aleatórias independentes de distribuição normal com médias iguais e com variâncias conhecidas. O teste foi realizado com dois vetores: o primeiro é o dos resultados das reconciliações clássicas com erro no modelo e o segundo é o dos resultados das reconciliações robustas. No caso da hipótese nula (resultado do teste igual a zero), não se pode descartar a hipótese de que as médias são iguais, no caso, com nível de significância de 5%. A Tabela 4.3

apresenta os resultados obtidos para este teste aplicado aos dados de vazões molares.

Tabela 4.3: *Two-Sample t-test* aplicado aos dados de vazões molares

Variável	Função Normal Contaminada				Função Fair			
	$p = 0,1$ e $b = 5$	$p = 0,1$ e $b = 10$	$p = 0,3$ e $b = 5$	$p = 0,3$ e $b = 10$	$c = 10$	$c = 5$	$c = 3$	$c = 1$
<i>D</i>	0	1	1	1	0	0	0	0
<i>L</i>	1	1	1	0	1	1	1	1
<i>B</i>	1	1	0	0	0	0	0	0
<i>F</i>	0	1	1	1	0	0	0	0

O teste de hipóteses indica que os resultados obtidos através da utilização da função normal contaminada como função objetivo da reconciliação robusta tem mais tendência a apresentar diferença estatística com relação à reconciliação clássica com erro, especialmente para os valores de parâmetros $p = 0,1$ e $b = 10$. Além disso, pode-se observar também que os parâmetros da função *Fair* aparentemente não têm influência nos resultados.

4.1.1 Reconciliação Robusta utilizando Função Normal Contaminada

Após a geração dos dados nominais, foram realizadas 100 corridas e, para cada uma delas, gerou-se medições, que por sua vez foram submetidas à reconciliação clássica, tanto para o modelo correto da coluna (com α_{tolueno} igual a 2,42) quanto para o modelo com erro (com α_{tolueno} igual a 4,0). Por fim, com estas mesmas medidas rodou-se a reconciliação utilizando a função objetivo normal contaminada (equação 2.5), para diferentes valores de p e b . Os valores arbitrados para o parâmetro p foram 0,1 e 0,3, e para o parâmetro b foram 5 e 10. A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos para as reconciliações realizadas com as quatro combinações possíveis entre os 2 parâmetros existentes.

Diferentes valores das “medições” em cada caso influenciam diretamente na comparação com os demais erros. Estas diferenças ocorrem em função da aleatoriedade durante a geração dos dados “medidos”, que são baseados na adição de termos randômicos aos dados nominais. Com isto, para cada reconciliação

realizada, independente do número de corridas realizadas no *script* do *MATLAB*, os cenários reconciliados serão diferentes. Com o intuito de tornar possível a comparação entre reconciliações para diferentes realizações do erro, os resultados são apresentados através da normalização dos erros das reconciliações pela média dos dados medidos em cada cenário. A tabela 4.4 apresenta a relação entre os erros das reconciliações robustas utilizando a função objetivo normal contaminada, para as quatro vazões molares, tendo como base o erro das medições.

Tabela 4.4: Erros de reconciliação para as vazões molares, utilizando a função objetivo normal contaminada, normalizados pelo erro da estimativa pela média das medições

Variável	p = 0,1; b = 5			p = 0,1; b = 10		
	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta
D	73,2%	19,2%	15,2%	170,1%	166,2%	80,2%
L	18,8%	158,8%	7,4%	78,1%	38,1%	6,3%
B	0,7%	16,0%	11,8%	17,4%	27,0%	16,5%
F	17,7%	9,1%	7,8%	59,1%	70,0%	38,0%
Variável	p = 0,3; b = 5			p = 0,3; b = 10		
	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta
D	3,8%	3,2%	22,8%	162,4%	96,8%	23,9%
L	33,1%	84,0%	60,8%	12,5%	112,2%	91,8%
B	9,5%	4,6%	23,5%	39,6%	37,9%	41,8%
F	17,4%	7,3%	30,6%	104,6%	79,7%	58,8%

A análise da tabela 4.4 se dá pela comparação direta com o erro das “medidas” com o qual as reconciliações foram normalizadas, ou seja, o erro das medições é visto como base igual a 100% do valor a ser comparado. Portanto, é possível afirmar que, no caso dos parâmetros $p = 0,1$ e $b = 5$, o erro vinculado à reconciliação robusta da vazão molar D é 15,2% do valor da média das medições.

Deste modo, com parâmetros p igual a 0,1 e b igual a 5 e 10 para a função objetivo normal contaminada, todos os valores reconciliados para as vazões mostraram melhora quando comparados às médias das medidas.

Entretanto, ao se analisar em conjunto estes resultados com os do teste de hipótese *Two-Sample t-test*, mostrados na Tabela 4.3, é possível afirmar que os

valores $p = 0,1$ e $b = 10$ são os que apresentam melhor desempenho, uma vez que, nessas condições, o teste foi não nulo para todas as vazões molares. Portanto, por mais que haja proximidade nos valores, as médias da reconciliação clássica e robusta são distintas entre si, do ponto de vista estatístico.

4.1.2 Reconciliação Robusta utilizando Função *Fair*

Nas mesmas condições da seção 4.1.1 foi utilizada a função objetivo *Fair* (equação 2.6), para diferentes valores do parâmetro de ajuste c . Os valores arbitrados para o parâmetro c foram 10, 5, 3 e 1.

Os resultados também são apresentados através da normalização dos erros das reconciliações com o erro relacionado à estimativa pela média dos dados medidos. A Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos para as reconciliações realizadas com os quatro valores deste parâmetro.

Tabela 4.5: Erros de reconciliação para as vazões molares, utilizando a função objetivo *Fair*, normalizados pelo erro da estimativa pela média das medições

Variável	c = 10			c = 5		
	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta
D	66,3%	66,5%	48,2%	139,7%	79,9%	74,2%
L	40,6%	108,0%	142,1%	84,1%	43,1%	34,9%
B	28,0%	33,2%	29,8%	15,0%	18,1%	17,9%
F	91,3%	100,4%	82,8%	33,2%	26,0%	25,0%
Variável	c = 3			c = 1		
	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta
D	442,7%	270,9%	306,9%	73,2%	19,2%	41,4%
L	22,6%	86,9%	74,3%	18,8%	158,8%	129,2%
B	80,8%	73,6%	74,9%	0,7%	16,0%	12,8%
F	215,0%	162,0%	172,9%	17,7%	9,1%	0,8%

Conforme já mencionado, a sensibilidade a desvios da idealidade da função *Fair* é diretamente ligada ao valor do parâmetro de sintonia e aumenta com a diminuição de c . Ao analisar tabela 4.5 é possível concluir que, com parâmetro c igual a 5, a função objetivo *Fair* apresenta boa resposta para as quatro vazões molares frente a reconciliação clássica. Porém, ao analisarmos em conjunto com resultados

com os do teste de hipótese Two-Sample *t*-test, é possível afirmar que esta função objetivo não apresentou bom desempenho, uma vez que, nessas condições, o teste foi nulo em todas as reconciliações para as vazões molares D, B e F. Portanto, não se pode descartar a hipótese de que as médias da reconciliação clássica e robusta são as mesmas, do ponto de vista estatístico.

4.2 Efeito da Reconciliação Robusta sobre as Composições

Assim como para as vazões molares, a fim de verificar o efeito do erro de modelo na forma das distribuições das estimativas das variáveis de composição obtidas pelas reconciliações, foi realizado o *Two-Sample t-test* (*ttest2* no *MATLAB*). A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para este teste aplicado aos dados de composições.

Tabela 4.6: *Two-Sample t-test* aplicado aos dados de composições

Variável	Função Normal Contaminada				Função Fair			
	$p = 0,1$ e $b = 5$	$p = 0,1$ e $b = 10$	$p = 0,3$ e $b = 5$	$p = 0,3$ e $b = 10$	$c = 10$	$c = 5$	$c = 3$	$c = 1$
<i>zbenzeno</i>	1	1	1	0	1	1	1	1
<i>ztolueno</i>	1	1	1	1	1	1	1	0
<i>zxileno</i>	0	1	1	1	0	1	0	0
<i>xD,benzeno</i>	0	1	1	1	1	1	1	1
<i>xD,tolueno</i>	0	1	1	1	1	1	1	1
<i>xD,xileno</i>	0	0	0	1	0	0	1	1
<i>xB,benzeno</i>	0	1	0	0	1	1	0	0
<i>xB,tolueno</i>	1	1	1	1	1	1	1	0
<i>xB,xileno</i>	1	1	1	1	0	1	0	0

Segundo o teste de hipóteses ambas as funções objetivo utilizadas na reconciliação robusta tem tendência semelhante a apresentar diferença estatística com relação à reconciliação com erro de modelo. Entretanto, é possível afirmar que dentre as reconciliações realizadas as duas que obtiveram melhor resposta ao *Two-Sample t-test* foram a que utilizou a função normal contaminada com parâmetros $p = 01$ e $b = 10$ e a que utilizou a função *Fair* com parâmetro $c = 5$.

4.2.1 Reconciliação Robusta utilizando Função Normal Contaminada

Os dados de reconciliação para as composições são obtidos simultaneamente (no mesmo problema de otimização) aos das vazões molares. Portanto, assim como para estes, há a necessidade da normalização dos erros de reconciliação com o erro da estimativa pela média dos dados medidos para que seja possível a comparação entre reconciliações. A tabela 4.7 apresenta esta comparação.

Tabela 4.7: Normalização dos erros de reconciliação para as composições, utilizando a função objetivo normal contaminada

Variável	p = 0,1; b = 5			p = 0,1; b = 10		
	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta
<i>zbenzeno</i>	2,8%	141,5%	103,8%	153,6%	535,7%	317,9%
<i>ztolueno</i>	13,0%	339,1%	178,3%	166,7%	2733,3%	766,7%
<i>zxileno</i>	16,7%	66,7%	37,5%	125,0%	625,0%	150,0%
<i>xD,benzeno</i>	28,6%	256,4%	260,9%	13,6%	625,4%	989,8%
<i>xD,tolueno</i>	760,0%	6820,0%	6940,0%	800,0%	36900,0%	58400,0%
<i>xB,tolueno</i>	29,7%	223,7%	414,4%	2,5%	182,4%	653,8%
<i>xB,xileno</i>	219,0%	123,8%	190,5%	17,9%	71,8%	350,0%
Variável	p = 0,3; b = 5			p = 0,3; b = 10		
	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta	Reconc. α^2 sem erro	Reconc. α^2 com erro	Reconc. Robusta
<i>zbenzeno</i>	6,1%	70,4%	41,9%	246,4%	603,6%	578,6%
<i>ztolueno</i>	57,6%	200,0%	66,1%	44,4%	122,2%	55,6%
<i>zxileno</i>	102,8%	50,0%	11,1%	150,0%	257,1%	92,9%
<i>xD,benzeno</i>	59,0%	139,5%	121,5%	75,7%	428,4%	682,4%
<i>xD,tolueno</i>	12100,0%	28600,0%	24900,0%	5600,0%	31700,0%	50500,0%
<i>xB,tolueno</i>	98,9%	376,9%	1076,9%	100,0%	38,3%	233,3%
<i>xB,xileno</i>	187,7%	103,1%	644,6%	100,0%	67,9%	112,3%

Ao analisar a tabela 4.7 podemos concluir que, quando comparados os três tipos de reconciliação, as reconciliações dos dados de composição são muito influenciadas pelo erro no modelo. Quando comparadas somente as reconciliações com erro grosseiro, a reconciliação robusta se mostrou mais eficaz para as composições de alimentação da coluna, para todos os valores dos parâmetros p e b . Para as demais composições, com nenhuma das combinações de parâmetros testados a reconciliação robusta teve melhor resultado do que a reconciliação clássica.

4.2.2 Reconciliação Robusta utilizando Função *Fair*

A tabela 4.8 apresenta os resultados das reconciliações robustas utilizando a função objetivo *Fair* para as composições.

Tabela 4.8: Normalização dos erros de reconciliação para as composições, utilizando a função objetivo *Fair*

Variável	c = 10			c = 5		
	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta
<i>zbenzeno</i>	87,3%	162,7%	157,8%	77,8%	301,9%	279,6%
<i>ztolueno</i>	38,7%	141,9%	151,6%	1,4%	112,3%	116,4%
<i>zxileno</i>	227,8%	277,8%	294,4%	15,4%	138,5%	138,5%
<i>xD,benzeno</i>	175,0%	406,5%	427,2%	39,6%	743,7%	772,9%
<i>xD,tolueno</i>	8050,0%	18700,0%	19650,0%	950,0%	17850,0%	18550,0%
<i>xB,tolueno</i>	11,3%	103,8%	109,0%	18,2%	1086,4%	1131,8%
<i>xB,xileno</i>	144,3%	190,0%	192,9%	14,6%	100,0%	106,2%
Variável	c = 3			c = 1		
	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta	Reconc. $\alpha 2$ sem erro	Reconc. $\alpha 2$ com erro	Reconc. Robusta
<i>zbenzeno</i>	66,3%	185,9%	159,8%	2,8%	141,5%	109,4%
<i>ztolueno</i>	88,9%	455,6%	511,1%	13,0%	339,1%	365,2%
<i>zxileno</i>	156,3%	262,5%	231,3%	16,7%	66,7%	62,5%
<i>xD,benzeno</i>	53,5%	155,8%	156,3%	28,6%	256,4%	281,2%
<i>xD,tolueno</i>	11500,0%	33500,0%	33600,0%	760,0%	6820,0%	7480,0%
<i>xB,tolueno</i>	12,8%	56,8%	63,0%	29,7%	223,7%	255,9%
<i>xB,xileno</i>	108,8%	167,6%	152,9%	219,0%	123,8%	128,6%

Ao analisar a tabela 4.8 podemos concluir que quando comparadas as reconciliações com erro grosseiro, não houve nenhum caso em que o resultado com a função *Fair* fosse qualitativamente muito diferente da reconciliação clássica com erro, dentro dos valores dos parâmetros de ajuste estudados. Deve-se observar, no tanto, que muitos dos resultados são estatisticamente diferentes, conforme apresentado na Tabela 4.6.

5 Conclusões

Este trabalho abordou a reconciliação de dados de colunas de destilação com erro de modelo. Para tanto, foi aplicado um erro grosseiro na volatilidade relativa do tolueno na mistura BTX, com o intuito de gerar uma discrepância no modelo termodinâmico da coluna de destilação em estudo. Como esperado o erro gerou alterações significativas nos resultados da reconciliação de dados clássica, tanto para as vazões molares quanto para as composições, um efeito conhecido por espalhamento do erro.

Visando encontrar uma resolução para o problema da estimativa das variáveis neste caso, foram testadas as funções objetivo normal contaminada e *Fair* na reconciliação robusta de dados. Foram também testados diferentes valores para seus parâmetros, a fim de encontrar o melhor desempenho possível. Analisando-se os resultados das reconciliações realizadas nos dados de vazão molar com a função objetivo normal contaminada, observou-se que o melhor conjunto de parâmetros foi o que possuía $p = 0,1$ e $b = 10$, pois nele os resultados da reconciliação robusta foram satisfatórios. Ao analisar os resultados das reconciliações realizadas com a função objetivo *Fair*, observou-se que o melhor resultado obtido foi com o parâmetro de sintonia c igual a 5, porém pior do que o resultado com a função normal contaminada.

Quanto aos resultados das reconciliações realizadas com os dados das composições, se pôde observar que o erro grosseiro no modelo termodinâmico teve grande impacto e que de modo geral a reconciliação robusta não foi capaz de apresentar resultados qualitativamente diferentes da reconciliação clássica. A única exceção para este caso foi a reconciliação robusta com função normal contaminada para as composições de alimentação da coluna, para todos os valores dos parâmetros p e b . Deste modo, a reconciliação robusta com a função normal contaminada pode ser empregada com vantagem para as variáveis do balanço total da coluna e para a estimativa da composição de carga da coluna, o que é muito importante para métodos de análise termodinâmica de colunas de destilação.

6 Referências

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - BIPM. **Guide to the expression of uncertainty in measurements.** Disponível em <<https://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>>. Acesso em: 31 de mar. de 2019.

OLIVEIRA JUNIOR, A. M. **Estimação de parâmetros em modelos de processo usando dados industriais e técnicas de reconciliação de dados.** Tese (Pós-graduação em Engenharia Química). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

FARIAS, A. C. **Avaliação de estratégias para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

FREIRE, E. O.; CARVALHO, E. A. N.; CARDOSO, C. A. V.; LUCIANO, B. A. **Execution monitoring applied to data estimation processes.** In: LATIN AMERICAN ROBOTICS SYMPOSIUM (JRI 2008 - EnRILARS2008). Salvador, BA, Brasil: [s.n.], 2008.p. 97-102.

VACLAVEK, V., LOUCKA, M. **Selection of measurements necessary to achieve multicomponent mass balances in chemical plant.** *Chemical Engineering Science*, v. 31, pp. 1109-1205, 1976.

RAMAMURTHI, Y.; SISTU, P. B., BEQUETTE, P. W. **Control-Relevant Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation.** *Computers & Chemical Engineering*, v.17, pp. 41-59, 1993.

ZANETTI, J. P. C. **Detecção de erros grosseiros e reconciliação de dados numa central petroquímica.** Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZANI, J. B. **Reconciliação de Dados em Coluna de Destilação Aplicada à Estimação da Composição da Alimentação.** Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

FONTOURA, G. B. **Reconciliação de dados com discrepância de modelo aplicada a uma coluna de destilação**. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

GAUSS, C. F., 1809. *In*: FARIAS, A.C. Avaliação de estratégia para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros, 2009, p. 15.

REILLY, P., CARPANI, R., 1963. *In*: FARIAS, A.C. Avaliação de estratégia para reconciliação de dados e detecção de erros grosseiros, 2009, p. 15.

ALBUQUERQUE, J. S., BIELGER, L. T., 1996. *In*: Detecção de erros grosseiros e reconciliação de dados numa central petroquímica, 2012, p. 7.