

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Método dos Modelos Termodinâmicos Simplificados
(MMTS): Uma Abordagem Eficiente para Descrever
o Equilíbrio Líquido - Vapor**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JULIANA FELDENS PARANHOS

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Método dos Modelos Termodinâmicos Simplificados (MMTS): Uma Abordagem Eficiente para Descrever o Equilíbrio Líquido - Vapor

JULIANA FELDENS PARANHOS

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa:

Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e

Otimização de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “Método dos Modelos Termodinâmicos Simplificados (MMTS): Uma Abordagem Eficiente para Descrever o Equilíbrio Líquido-Vapor”, elaborada por Juliana Feldens Paranhos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Escobar Aragão – FURG

Profa. Dra. Paula Bettio Staudt – DEQUI / UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Cassel – PUCRS

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler e Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, pelo incentivo e apoio, por sempre acreditarem que eu conseguiria chegar ao fim. Muito obrigada pela dedicação, pela sabedoria e ensinamento que proporcionaram ao longo dessa jornada. Muito obrigada também ao tempo que dispuseram para me dar suporte mesmo à distância e aos meus prazos curtos e emergenciais. Agradeço também à Petrobrás, pelo fomento à durante a pesquisa.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI), onde eu iniciei a minha formação profissional e a todos os professores e colegas do programa de pós-graduação, exemplos de excelência e dedicação profissional. Em especial aos colegas do GIMSCOP que estiveram comigo nos diferentes momentos dessa caminhada sempre proporcionando bons momentos de descontração, momentos de compartilhar conhecimento e também angústias.

Aos colegas da Braskem Bahia, que entraram no meio dessa jornada, mas mesmo assim sempre me incentivaram e incansavelmente me cobraram o término dessa etapa.

Finalmente, agradeço aqueles que são mais importantes em minha vida: a minha família. Aos meus pais Teotônio e Ana Júlia pelo apoio sempre dado ao longo desses anos para que eu acreditasse e perseguisse os meus sonhos, ao meu irmão Tiago, minha cunhada Taciana e minha afilhada Laura por me acolherem nas vindas a Porto Alegre e torná-las um momento ainda mais agradável e ao Daniel, pelo incentivo naqueles momentos em que eu não tinha mais força, pela paciência e compreensão e principalmente pelo companheirismo e carinho nos momentos em que eu mais precisei. Todos vocês são fundamentais para essa conquista.

Resumo

O estudo e a compreensão da termodinâmica é extremamente importante para todos os processos que envolvam equilíbrio de fases. A determinação das propriedades termodinâmicas de uma mistura pode ser obtida por diferentes formas de cálculo, que podem consumir um grande tempo computacional e apresentar difícil solução. Para casos que envolvam controle e simulações *online*, otimizações em tempo real e até simuladores de treinamento de operadores (OTS) isso pode ser um fator decisivo no emprego da aplicação. Esta dissertação propõe uma nova formulação denominada de Método dos Modelos Termodinâmico Simplificado (MTS) em lugar da utilização dos modelos termodinâmicos locais (MTL), os quais são destinados à redução do tempo computacional de simulações de processos, através da aproximação de modelos rigorosos e da simplificação das rotinas de cálculos termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor. O MTS proposto neste trabalho é constituído por parâmetros que são estimados utilizando dados calculados de forma rigorosa e que permitem a sua utilização em uma região significativamente mais ampla. Inicialmente, avaliaram-se alguns MTLs empregados na literatura e a partir destes foi proposto um novo modelo com adição de um parâmetro capaz de melhorar a dependência da temperatura de ponto de bolha. Para se determinar os parâmetros do MTS, foi formulado um problema de otimização em que a função objetivo envolve os erros nos ajustes das constantes de equilíbrio e o erro na predição da temperatura de ponto de bolha da mistura, tendo como restrição de igualdade o somatório da composição da fase vapor. Nessa nova abordagem todos os parâmetros são obtidos simultaneamente. Em trabalhos anteriores, os parâmetros eram determinados através da resolução de um problema de mínimos quadrados formulados para cada constante de equilíbrio separadamente. As propriedades termodinâmicas obtidas com essa nova metodologia foram comparadas às propriedades obtidas com modelos rigorosos, apresentando boa correlação e solução simples. O novo MTS e a metodologia proposta foram também validados para uma mistura de cinco componentes. Finalmente o modelo obtido para a mistura acetona, benzeno e etanol foi implementado em uma simulação dinâmica de uma coluna de destilação. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, reduzindo o tempo de resolução do problema em aproximadamente 50 vezes quando comparado ao tempo necessário para resolver o mesmo problema utilizando o modelo rigoroso.

Palavras-chave: modelos termodinâmicos locais, equilíbrio de líquido-vapor, tempo de simulação, simulação dinâmica de modelos baseados em estágios de equilíbrio.

Abstract

Thermodynamics is very important for all processes involving phase equilibrium. The determination of the thermodynamic properties of a mixture can be obtained by different ways of calculation, which can spend a large computational time and present difficult solution. For cases involving online control and simulations, real-time optimizations and operator training simulators (OTS) this point can be a decisive factor in the use of application. A new concept is proposed for the use of local thermodynamic models (LTM), which are aimed at reducing the computational time of processes simulations, through the approximation of rigorous models and simplifying thermodynamic routines of phase equilibrium calculations, to be used in a new approach, as a simplified thermodynamic models (STM) with global application. The STM presented consists of parameters that are estimated using data rigorous calculated. First of all, some LTM presented in the literature were evaluated and it was proposed a new model with the addition of one parameter that provides better adjustment to the bubble point temperature. This new model was called STM. After define an STM for a ternary mixture, we a new methodology to obtain the model parameters was proposed. In previous papers, the parameters were determined by solving a least squares problem, it is necessary to obtain separately the parameters of each component model. The new methodology is based on an optimization problem that minimizes the error between the K-value obtained by rigorous model and the K-value predicted by STM, adjusting the parameters of all components simultaneously in the same calculation and estimating the bubble point temperature of mixture. The thermodynamic properties obtained with this new method were compared to the properties obtained with rigorous models, presenting good correlation and simple solution. The new STM and the proposed methodology were also validated for a mixture of five components. Finally the model obtained for the mixture was implemented in a dynamic simulation of a distillation column, in which it was obtained very satisfactory results, reducing the time to resolution of the problem in about 50 times when compared to the time required to solve the same problem using the rigorous model.

Keywords: local thermodynamic models, phase equilibrium, simulation time, dynamics simulation of models based on equilibrium stages.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Estrutura da Dissertação	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Equações de estado e modelos termodinâmicos	6
2.2 Métodos de simplificação de cálculo de processos de separação	9
2.3 Modelo termodinâmico local utilizado na RMTL	14
2.4 Obtenção dos parâmetros do MTL por mínimos quadrados.....	15
Capítulo 3 - Metodologia.....	17
3.1 Novo modelo proposto (MTS)	18
3.2 Nova metodologia para obtenção dos parâmetros do MTS.....	19
3.3 Cálculo do ponto de bolha utilizando o MMTS (MMTS-SPEED).....	23
Capítulo 4 - Estudo de Caso.....	24
4.1 Mistura 1: Acetona/Benzeno/Etanol	25
4.2 Mistura 2: Gás Natural	39
Capítulo 5 - Aplicação do MTS para simulação	42
5.1 Simulação de uma coluna de destilação	42
5.2 Aplicação em um sistema ternário	44
Capítulo 6 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	48
Referências Bibliográficas	51
Apêndice A.....	53
Apêndice B.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Modelos locais mais simples para uma função não linear.	10
Figura 2.2: RMTL composta por três MTL para o cálculo de K_i para um sistema ternário em função da composição da fase líquida.	14
Figura 3.1: Passos na resolução do problema.	21
Figura 4.1: resultados para o MTL obtido através de mínimos quadrados.....	26
Figura 4.2: Resultados para o ajuste em MATLAB do MTL utilizando otimização com a função objetivo 1.	28
Figura 4.3: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 1.....	28
Figura 4.4: Resultados para a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 2.....	30
Figura 4.5: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 2.....	30
Figura 4.6: Resultados para a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 3.....	31
Figura 4.7: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 3.....	32
Figura 4.8: Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 1.	34
Figura 4.9: Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 2.	34
Figura 4.10: Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 3.	35
Figura 4.11: Comparação entre o MTL e MTS utilizando a função objetivo 3.....	36
Figura 4.12: Validação do MTS com os parâmetros encontrados através da função objetivo 3.	36
Figura 4.13: Ajuste polinomial entre o segundo termo do MTS e a temperatura do ponto de bolha.....	38
Figura 4.13: Resultado para a calibração do MTS para o gás natural.	40
Figura 4.14: Resultados para os dados de validação do MTS do gás natural.....	41
Figura 5.1: Perfil de composição ao longo da simulação para o componente A (acetona), componente B (benzeno) e componente C (etanol).....	45

Figura 5.2: Perfil de composições ao longo da coluna para os três componentes em um tempo intermediário, considerando os três casos de diferentes perturbações na composição da carga.

..... 46

Figura 5.3: Perfil de composições ao longo da coluna para os três componentes no estado estacionário, considerando os três casos de diferentes perturbações na composição da carga 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Parâmetros para o MTL obtidos através de mínimos quadrados.	26
Tabela 4.2: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 1.	27
Tabela 4.3: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 1.	27
Tabela 4.4: Valores dos coeficientes de determinação (R^2) para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 1.	29
Tabela 4.5: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 2.	29
Tabela 4.6: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 2.	29
Tabela 4.7: Valores das correlações para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 2.	30
Tabela 4.8: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 3.	31
Tabela 4.9: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 3.	31
Tabela 4.10: Valores das correlações para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 3.	32
Tabela 4.11: Resultados da otimização para cada uma das funções objetivo e para cada software.	33
Tabela 4.12: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 1.	33
Tabela 4.13: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 2.	34
Tabela 4.14: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 3.	34
Tabela 4.15: Valores das correlações para cada uma das funções objetivo utilizando MTS..	35
Tabela 4.16: Valores das correlações para cada uma das funções objetivo utilizando MTS..	37
Tabela 4.17: Parâmetros obtidos para o MTS do gás natural.	40
Tabela 5.1: Erros médios no resultado da simulação para a fração molar da fase líquida dos três componentes.	45
Tabela 5.2: Tempo médio da simulação para cada um dos casos testados.	46

Tabela B.1: Diferentes modelos de MTS testados para o componente 1 de uma mistura ternária.....	58
Tabela B.2: Valores das correlações para os diferentes modelos de MTS testados.....	59

ABREVIACOES

<i>ISAT</i>	<i>In Situ Adaptative Tabulation</i>
<i>mISAT</i>	<i>Modified In Situ Adaptative Tabulation</i>
<i>K-valor</i>	Razão de equilíbrio de vaporizao
<i>MTL</i>	Modelo Termodinâmico Local
<i>MTS</i>	Modelo Termodinâmico Simplificado
<i>MMTS</i>	Método dos Modelos Termodinâmicos Simplificados
<i>MTS-SPEED</i>	Modelo Termodinâmico Simplificado com o cálculo da temperatura do ponto de bolha modificado
<i>OTS</i>	Simulador de treinamento para operadores (<i>Operator Training Simulator</i>)
<i>RMTL</i>	Rede de Modelos Termodinâmicos Locais
<i>RMTL-SPEED</i>	Rede de Modelos Termodinâmicos Locais com o cálculo da temperatura do ponto de bolha modificado
<i>RTO</i>	Otimizao em tempo real (<i>Real Time Optimization</i>)

NOTAÇÃO E SIMBOLOGIA

A, B, C	Parâmetros de um modelo
F	Fugacidade de uma fase
G^E	Energia livre de Gibbs de excesso
K_i	Razão de equilíbrio de vaporização do componente i
N	Número de mols; número qualquer
N_C	Número de componentes
P	Pressão
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
R	Constante universal dos gases
R^2	Coefficiente de correlação
T	Temperatura
V	Volume
X_i	Fração molar do componente i na fase líquida
Y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
ϕ	Coefficiente de fugacidade da fase vapor
$\Theta_{j,i}$	Parâmetro j do componente i do MTL e MTS
γ	Coefficiente de atividade da fase líquida

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Motivação

A indústria de processos investe muito no desenvolvimento e melhorias dos seus processos através de novos projetos, aumento de capacidade, atualizações tecnológicas, com o objetivo de tornar seu desempenho cada vez mais competitivo. Em todas essas atividades a modelagem dos processos é uma ferramenta que engenheiros químicos precisam dominar para facilitar o entendimento de cada processo e desenvolver possíveis melhorias. A aplicação da termodinâmica na simulação de processos permitiu o avanço no projeto de novas plantas e operação de plantas já existentes (Feliu, 2006). Sendo a termodinâmica fundamental para resultados satisfatórios na modelagem de processos, surgem diversas propostas para o desenvolvimento de modelos que descrevam adequadamente as propriedades termodinâmicas de uma forma mais simples e robusta.

Na indústria química, petroquímica e farmacêutica processos de mistura, separação, transformação de uma espécie de uma fase para outra e reação química resultam na mudança de composição de líquidos e gases multicomponentes. As propriedades desses sistemas são fortemente dependentes da composição, temperatura e pressão (Abreu *et al.*, 2005). A termodinâmica é responsável por fornecer as informações teóricas para o cálculo das propriedades físico-químicas das substâncias e suas misturas, assim como os cálculos de equilíbrio químico e de fases. Os dados de equilíbrio podem ser obtidos experimentalmente, porém com custo elevado, ou podem ser calculados a partir de informações dos componentes da mistura e de suas interações (Ribeiro, 2005).

Existem diversos modelos termodinâmicos, como equações de estado e modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que predizem as propriedades físico-químicas, porém não existe nenhum modelo universal que pode ser usado para qualquer substância ou mistura. Alguns modelos são empíricos, outros se originam de fundamentos teóricos. Se tratando de equilíbrio de fases, diferentes modelos descrevem a fase líquida e/ou a fase vapor, como exemplos Peng Robson, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC, NRTL, porém para o cálculo do equilíbrio geralmente é necessário um processo iterativo. Não é possível obter as propriedades termodinâmicas necessárias (temperatura e pressão de bolha e orvalho, composição da fase líquida e vapor) de forma explícita.

Os modelos termodinâmicos rigorosos podem representar bem as propriedades termodinâmicas, porém para serem usados em simuladores de processo é necessário que armazenem uma série de parâmetros para um grande número de componentes (Fernandes, 2001 apud Chimowitz *et al.*, 1983). Devido à complexidade desses modelos e ao grande banco de dados que é armazenado nos simuladores, grande parte do tempo computacional é gasto no cálculo das propriedades termodinâmicas. Como uma alternativa aos modelos rigorosos, surgiram os Modelos Termodinâmicos Locais (MTL). Os MTL são modelos locais simples que aproximam localmente modelos termodinâmicos mais rigorosos. Os problemas de projeto, simulação estacionária para avaliação de processos, simulação e controle online, otimização em tempo real, resolvidos em termos de modelos locais se tornam problemas matemáticos mais acessíveis, cuja solução se torna mais fácil e econômica e podem ser decisivos na viabilidade dessas aplicações.

Os modelos locais não tem validação global, se usados em regiões fora das quais os parâmetros foram ajustados, eles não são bons, porém os parâmetros dos modelos podem ser recalculados na nova região. Este processo é repetido antes do problema ser resolvido. O conceito de Rede de Modelos Termodinâmicos Local, apresentado em Fernandes (2002) permite que uma única rede seja utilizada em todo o processo simulado, apresentando uma grande vantagem sobre os MTL. Os MTL utilizados na rede são validados localmente e interpolados para compor a rede.

As RMTL já apresentam muitas vantagens em relação ao uso de MTL, porém quando se fala de projetos que envolvam otimização, otimização em tempo real (RTO), controle automático de processo e simulações online, simuladores de treinamento para operadores (OTS) é desejável que se tenha os modelos termodinâmicos em equações

explícitas, que sejam geradas e resolvidas de forma simples e eficiente. Com o objetivo de encontrar uma forma de gerar os MTL de forma mais simples e obtê-los de forma explícita para essas utilizações, além de eliminar a necessidade de atualização de parâmetro ao longo da simulação do processo gerando um modelo global, este trabalho apresenta um novo MTL que permite que ele seja usado globalmente e uma nova metodologia para geração dos parâmetros do MTL. Com a possibilidade utilizar um único MTL de forma global, esses novos modelos podem ser chamados de Modelos Termodinâmicos Simplificados (MTS) e podem apresentar ganhos muito expressivos nas aplicações em que se precisa de resolução rápida, solução precisa e de simples obtenção, sem penalizar a precisão.

1.2 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, conforme descrição a seguir.

No Capítulo 1 é introduzido o tema que será abordado, a motivação assim como os objetivos do trabalho. No Capítulo 2 é feita uma revisão de diferentes modelos para predição de propriedades termodinâmicas, desde o modelo do gás ideal ao modelo baseado em propriedades em excesso. São apresentadas as vantagens e limitações de cada modelo. Então são apresentadas as metodologias mais atuais para o cálculo de propriedades em simulações, como ISAT/mISAT, Modelo Termodinâmico Local e Rede de Modelos Termodinâmicos Locais. Posteriormente é demonstrada a derivação do MTL utilizado neste trabalho como comparação ao novo modelo que será proposto no Capítulo 3 e a metodologia já conhecida para obtenção dos parâmetros desse MTL.

No Capítulo 3 é proposto um novo modelo que visa aperfeiçoar o cálculo das propriedades termodinâmicas estimadas podendo ser validado globalmente e também é proposta uma nova metodologia que permite que os parâmetros do MTS sejam obtidos simultaneamente juntamente com a temperatura do ponto de bolha da mistura, obtendo assim uma nova proposta para o cálculo de propriedades termodinâmicas, que passam a ser chamados de Modelos Termodinâmicos Simplificados (MTS).

No Capítulo 4 é apresentado um estudo de caso em que a nova metodologia e o MTS proposto são testados através do cálculo das propriedades termodinâmicas de uma mistura ternária medianamente não-ideal, comparando os resultados obtidos pela nova metodologia com os obtidos pela metodologia já conhecida. Após validar a nova

metodologia e o novo modelo, é feita a aplicação para outra mistura de 5 componentes com aplicação direta na indústria.

No capítulo 5 o MTS e a metodologia desenvolvida são aplicados ao equilíbrio líquido vapor em uma simulação dinâmica de uma coluna de destilação. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

A separação baseada na mudança de composição é muitas vezes o objetivo de um processo, principalmente em operações de transferência de massa. Processos tais como a destilação, a absorção e a extração tem como principal propósito a variação de composição entre duas fases em contato, que enquanto não estão em equilíbrio, tem suas composições alteradas pela transferência de massa. Para o cálculo dessa transferência algumas variáveis como temperatura, pressão e a composição são muito importantes, e podem ser calculadas ou estimadas por diferentes modelos.

Neste capítulo é apresentada uma evolução das diferentes equações de estado que podem ser utilizadas para cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas químicos, físicos ou físico-químicos, como citado em Silveira Junior (2008). Também são apresentadas outras metodologias que foram desenvolvidos para serem utilizadas na solução de problemas de equilíbrio de fases, como os modelos ISAT/mISAT, Modelos Termodinâmicos Locais e a Rede de Modelos Termodinâmicos Locais.

Os modelos termodinâmicos locais derivam de modelos rigorosos de forma a simplificar o cálculo das propriedades termodinâmicas em uma determinada região do espaço e portanto, é fundamental o entendimento da termodinâmica básica envolvida na obtenção dos MTL. No Apêndice A é feita uma revisão da termodinâmica envolvida no equilíbrio de fases, focando nos cálculos de temperatura e pressão do ponto de bolha e orvalho. Este é o primeiro ponto para entender a complexidade desses cálculos e a grande vantagem de utilizar um MTS a fim de simplificá-los.

Ainda neste capítulo são apresentados os conceitos utilizados na derivação do MTL já apresentado na literatura.

2.1 Equações de estado e modelos termodinâmicos

2.1.1 Modelo do gás ideal e Equação de estado tipo Virial

Um gás pode ser considerado ideal quando os efeitos de interação molecular podem ser desprezados. Esse efeito pode ser alcançado separando as moléculas a uma distância suficiente ao ponto de a interação ser desprezada, como também em pressões muito baixas, em que a concentração de moléculas por unidade de volume é muito baixa.

A equação de estado de um gás é função de P , V , T e n . A equação de um gás ideal correlaciona essas variáveis de uma forma muito simples, como apresentado na Equação 2.1.

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

R é definida como a constante universal dos gases ideais. Essa equação é bastante simplificada, de forma que uma variável pode ser colocada em função das outras duas, por exemplo, a pressão ficaria limitada aos valores que V e T podem assumir (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

Ao considerar que a equação do gás ideal é uma aproximação de primeira ordem numa expansão do fator de compressibilidade, z , em série de potências, obtemos a equação 2.2, que para o caso do gás ideal z é igual a 1.

$$PV = nRTz \quad (2.2)$$

Essa equação é uma primeira aproximação para a pressão de um gás real, em que z é uma medida do desvio da idealidade. Outros termos podem ser adicionados conforme a distância da idealidade. Neste caso, uma forma de escrever o produto PV é uma série de potências, conforme Equação 2.3:

$$PV = nRT[1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots] \quad (2.3)$$

Ou segundo a Equação 2.4:

$$PV = nRT \left[1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \right] \quad (2.4)$$

Equações com essa forma são chamadas de Equação do tipo Virial e os coeficientes B, C, D, ... ou B', C', D', ... são chamados de coeficientes de Virial e podem ser determinados experimentalmente.

2.1.2 Equações cúbicas

Uma das limitações da Equação do tipo Virial é a dificuldade na determinação dos coeficientes, o que torna o seu uso prático bastante restrito, mesmo apresentando uma forma que possibilita a sua aplicação na modelagem matemática entre as relações de propriedades de estado em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Em 1873, Van der Waals obteve um avanço na modelagem do comportamento de fluidos. A equação de estado de van der Waals, apresentada na Equação 2.5, foi a primeira a prever a existência simultânea de uma fase líquida e uma fase vapor.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.5)$$

em que a e b são constantes características de cada substância. O primeiro termo da direita da Equação 2.5 representa a contribuição repulsiva entre moléculas, enquanto que o segundo termo representa as interações atrativas (Silveira Junior, 2008).

O modelo de Van der Waals deu origem a um grupo de equações de estado, que são chamadas de equações cúbicas. Manipulando a equação, pode-se perceber mais claramente a dependência cúbica do volume.

$$Pv^3 - Pbv^2 + (a - RT)v - ab = 0 \quad (2.6)$$

Mesmo predizendo a existência simultânea de fases, a equação de Van der Waals apresenta limitações, pois só consegue prever com maior precisão a fase vapor para uma pequena gama de substâncias. A partir dessa limitação, foram desenvolvidas outras equações com o objetivo de melhorar as predições, entre elas estão os modelos de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Esses autores modificaram o termo atrativo da

Equação de Van de Wals de maneira que a predição de propriedades de gases, vapores e algumas substâncias líquidas tivesse uma grande melhora.

2.1.3 Modelos sobre propriedades em excesso

Com a necessidade de prever com maior precisão as propriedades de misturas líquidas, foram desenvolvidos os modelos baseados no conceito de propriedades em excesso, que se fundamentam na diferença entre a propriedade de uma mistura real com relação a uma mistura ideal, nas mesmas condições. Esses modelos tendem a ter uma boa predição quando empregados para misturas, representando bem a fase líquida, por não se levar em conta a pressão. Para modelar a fase gasosa o mais usual é utilizar equações cúbicas.

Conforme citado em Silveira Junior (2008), os modelos baseados em propriedades em excesso mais comuns são Wilson, NRTL, UNIFAC e UNIQUAC. Como um exemplo, a Equação 2.7 apresenta o modelo de Wilson em termos de energia livre de Gibbs em excesso para misturas binárias.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (2.7)$$

Em que x representa a fração molar de cada componente da mistura e Λ é um parâmetro empírico.

2.1.4 Regras de mistura

Para que seja possível aplicar as equações de estado de componentes puros para misturas, é necessário modificá-las para adicionar uma variável que represente a composição do sistema. Essas equações modificadas são chamadas de regras de mistura (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

A regra de mistura clássica contém um parâmetro que considera a atração entre as moléculas da mistura:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (2.8)$$

e outro parâmetro que considera o volume residual da mistura e leva em conta as contribuições individuais dos componentes puros.

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} \quad (2.9)$$

2.2 Métodos de simplificação de cálculo de processos de separação

Os modelos apresentados na seção 2.1 descrevem muito bem as propriedades termodinâmicas, porém quando utilizados em aplicações como a simulação de processos, podem representar uma dificuldade para convergência do modelo, assim como exigir uma demanda computacional elevada. Modelos e métodos cujo objetivo é simplificar o cálculo da propriedade ou do processo para aplicações específicas vem sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos.

2.2.1 Modelos ISAT/mISAT (In Situ Adaptive Tabulation) e modelagem agregada

A modelagem dinâmica de muitos processos recai na resolução de um sistema de equações diferenciais algébricas para o cálculo dos balanços de massa e energia e descrição das propriedades físicas, químicas e termodinâmicas do sistema. Uma alternativa apresentada em trabalhos anteriores seriam as técnicas de modelagem empírica como as redes neurais artificiais. As redes neurais são conhecidas por representarem muito bem processos não-lineares, porém elas apresentam a desvantagem de só serem válidas no domínio treinado. Outras alternativas para simulação de processos são o método *In Situ Adaptive Tabulation* (ISAT) e a Modelagem Agregada (Abrol et al., 2010).

De acordo com Abrol et al. (2010) o método *ISAT* e sua forma modificada *mISAT* são metodologias que visam a redução do tempo computacional de simuladores de processos. O algoritmo *ISAT* está baseado na construção de uma base de dados de valores de entrada e saída, rodando simulações *off-line* e em seguida pesquisa-se uma trajetória válida para as consultas futuras. O método *ISAT* requer uma certa carga computacional para a construção da base dados, porém uma vez criada de forma *off-line* essa base, não será necessário esse gasto computacional quando rodar a simulação *online*. Fornecendo os estados iniciais, os estados finais são aproximados por uma extrapolação linear a partir de uma solução vizinha. A método *mISAT* surgiu para

resolver a deficiência do método ISAT, porém ambos apresentam a mesma limitação, é necessário armazenar uma grande base de dados que seja válida para todo o espaço utilizado.

Uma outra abordagem visando reduzir o tempo computacional é a Modelagem Agregada, a qual é utilizada para a redução de modelos dinâmicos complexos para modelos de menor ordem. Originalmente esse método foi utilizado para o projeto de controladores não-lineares, que requerem modelos de baixa ordem. Mais recentemente o método foi utilizado para reduzir o tempo de simulação em aplicações em tempo real. Porém transformar o sistema original em um sistema reduzido em equações algébricas não aprimora a velocidade de simulação, é necessária uma posterior eliminação das equações algébricas. Após obter um modelo reduzido em equações diferenciais ordinárias encontrou-se uma redução de 10 vezes no tempo computacional quando comparado ao modelo original (Linhart e Skogestad, 2009).

2.2.2 Modelos termodinâmicos locais

Um modelo local é uma representação simplificada de uma função em geral não-linear, que é válida para determinada região. A Figura 2.1 apresenta diferentes modelos locais que podem ser utilizados para aproximar uma determinada função, desde modelos lineares até modelos não lineares (quadráticos), porém todos são computacionalmente mais simples do que a função original e são precisos somente em uma determinada região no domínio da função.

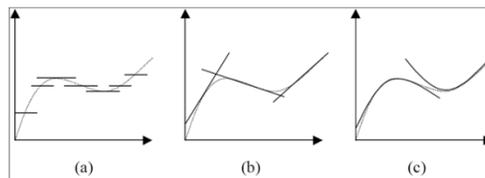


Figura 2.1: Modelos locais mais simples para uma função não linear.

Os modelos termodinâmicos locais (MTL) surgiram na década de 70 como uma alternativa ao cálculo das propriedades termodinâmicas na simulação de processos. Um MTL é uma função simplificada que aproxima o valor de uma dada propriedade de interesse numa região específica do espaço termodinâmico. A qualidade e exatidão desta aproximação da propriedade dependerão da forma do modelo que será utilizado

para representar a propriedade de interesse. A fim de aproximar os modelos termodinâmicos mais rigorosos, os modelos locais tem parâmetros ajustáveis que podem ser estabelecidos para regiões particulares de temperatura, pressão e composição.

Geralmente, esses modelos são voltados para a estimação de propriedades envolvidas no cálculo do equilíbrio de fases, tais como a entalpia das fases e a razão de equilíbrio de vaporização (K-valor) (Straatmann, Fernandes e Trierweiler, 2010).

Os K-valores são definidos pela Equação 2.10, em que y representa a fração molar do componente no vapor e x a fração molar do componente no líquido.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.10)$$

Uma possibilidade para o cálculo dos K-valores para uma mistura com i componentes é dado pela abordagem “ ϕ - γ ”, como mostrado na Equação 2.9 (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat}}{\hat{\phi}_i^V \cdot P} \quad (2.11)$$

onde o índice i refere-se a cada componente ($i = 1, 2, \dots, N_c = \text{número de componentes}$), $\hat{\phi}_i^L$ e $\hat{\phi}_i^V$ são os coeficientes de fugacidade do componente na fase líquida e na fase vapor da mistura, respectivamente, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente puro na condição de saturação, γ_i é o coeficiente de atividade de i na fase líquida, P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente puro e P é a pressão do sistema.

Como descrito em Fernandes (2001), um primeiro modelo para um MTL foi proposto por Leesley e Heyen (1977), em que o produto entre o coeficiente de atividade e a pressão de saturação seguiria uma relação semelhante àquela de algumas equações de pressão de vapor, permitindo escrever:

$$\ln(K_i) = \theta_{i,1} \ln P_i^{sat}(T) + \theta_{i,2} - \ln P \quad (2.12)$$

Em que $\theta_{i,j}$, $j = 1, 2$, são parâmetros ajustados a partir de dados de equilíbrio calculados com relações termodinâmicas convencionais, como modelos rigorosos. Esses modelos representaram bem a dependência de K_i com a temperatura para uma determinada faixa

de pressão, para estender o uso para uma faixa de pressão maior, foi inserido um terceiro parâmetro no modelo, como apresentado na Equação 2.13.

$$\ln(K_i) = \theta_{i,1} \ln P_i^{sat}(T) + \theta_{i,2} - \theta_{i,3} \ln P \quad (2.13)$$

Para evitar problemas de extrapolação esses modelos eram válidos apenas na faixa de pressão e temperatura em torno das quais eles foram ajustados. Os autores relatam que o tempo computacional para o cálculo das propriedades termodinâmicas poderia ser reduzido em até 80% com o uso desses modelos e até 50% no tempo total da simulação, com erros inferiores a 5% no K_i .

Uma outra abordagem foi feita por Chimowitz *et al.* (1983), em que foram propostos modelos locais dependentes da composição a fim de se aproximar os valores de K em misturas com comportamento não ideal. Os autores apresentaram modelos locais para volatilidade relativa e K-valores, obtidos através da relação de equilíbrio de fases. Os modelos propostos eram semelhantes ao modelo da Equação 2.13, porém foram adicionados parâmetros ajustáveis incluídos através do coeficiente de atividade, com o objetivo de se adicionar a dependência das propriedades termodinâmicas com a composição. Uma aproximação local para o valor de K do componente de referência foi dada por:

$$\ln(K_{ref}P) = \theta_{ref,1} \ln P_{ref}^{sat} + \theta_{ref,2}(1 - x_{ref})^2 - \theta_{ref,3} \quad (2.14)$$

Empregando os coeficientes de atividade para uma mistura pseudo-binária formada entre um certo componente (i) e um componente de referência (ref), foram obtidos dois modelos aproximados, o primeiro para o caso de ser considerada a razão entre as fugacidades constante e o segundo para o caso em que esta razão é considerada função da temperatura:

$$\ln(K_i/K_{ref}) = \theta_{i,1} + \theta_{i,2}(1 - x_{ref})^2 + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.15)$$

$$\ln(K_i/K_{ref}) = \frac{\theta_{i,1}}{T} + \theta_{i,2}(1 - x_{ref})^2 + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2 + \theta_{i,4}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.16)$$

Hillestad *et al.* (1989) propuseram um modelo semelhante ao das Equações 2.14, 2.13 e 2.14, porém as pressões de saturação foram substituídas por uma função simples da temperatura.

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2 \quad (2.17)$$

Os autores observaram que os modelos locais são mais adequados para a simulação dinâmica do que para outros tipos de problema e também salientaram que os modelos locais devem ser derivados das relações termodinâmicas a fim de garantir sua validade em uma região maior.

2.2.3 Rede de modelos termodinâmicos locais

As *Redes de Modelos Termodinâmicos Locais* (RMTL), apresentadas em Fernandes (2001) unem os conceitos dos MTLs usados na simulação computacional de processo com os conceitos das redes de modelos locais empregadas nas áreas de identificação, modelagem e controle de processos. As RMTLs são uma solução para muitos dos problemas no uso dos MTLs.

Propriedades utilizadas na simulação de processos, como o K-valor e entalpia, são aproximadas por uma rede: um conjunto de MTLs que quando interpolados reproduzem de forma contínua e suave a propriedade de interesse em toda a superfície de equilíbrio de fases. Cada sub-região do espaço termodinâmico tem um MTL que melhor representa cada uma das subregiões e os MTLs são interpolados de forma a garantir que o modelo global seja contínuo e tenha derivadas contínuas de diversas ordens. Para a geração da RMTL é necessário primeiramente dividir o espaço termodinâmico, gerar os MTLs para cada região e realizar uma interpolação entre eles. Na Figura 2.2 é apresentado um exemplo de uma RMTL que aproxima o valor de K_i para um componente em um sistema ternário, sob pressão constante. Essa rede é formada por três modelos distintos combinados de modo a fornecer uma aproximação de K_i em todo espaço termodinâmico.

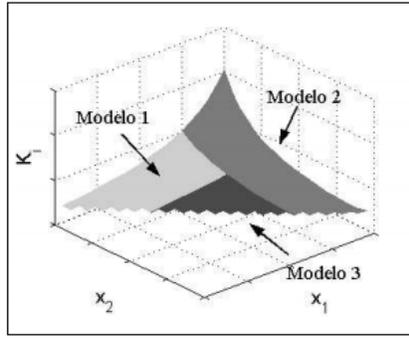


Figura 2.2: RMTL composta por três MTL para o cálculo de K_i para um sistema ternário em função da composição da fase líquida.

As RMTL podem apresentar vantagens sobre as demais metodologias que empregam MTL simples. É possível utilizar uma única rede para todo o processo simulado, visto que as aproximações são válidas em todo o espaço das variáveis independentes. Dispensam atualizações por serem modelos globais e a interpolação dos diversos modelos locais garante a continuidade e suavidade da predição, permitindo obter também boas estimativas analíticas das propriedades termodinâmicas com relação às variáveis independentes. Embora as RMTL representem uma série de vantagens, elas exigem um número elevado de pontos para serem gerados, além de apresentarem uma certa complexidade na sua utilização.

2.3 Modelo termodinâmico local utilizado na RMTL

Um MTL que representa bem o comportamento não ideal através da introdução da dependência do coeficiente de atividade simplificado, utilizado para a geração das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTL) em Fernandes (2001) tem a forma apresentada pela Equação 2.18.

$$\ln(K_i \cdot P) = \theta_{1,i} + \frac{\theta_{2,i}}{T} + \sum_{j=i,j \neq i}^{Nc} \theta_{i,k} x_j^2, \quad k = 3,4, \dots, Nc + 1 \quad (2.18)$$

De acordo com Fernandes (2001) o modelo local apresentado teve sua forma original proposta por Chimowitz et al. (1983), tendo como principal diferença o termo envolvendo a pressão de saturação, que foi substituído por uma função mais simples da temperatura. Apesar desse modelo se tornar menos realista com relação à dependência com a temperatura, esse modelo é independente de rotinas para cálculo de P_i^{sat} ou f_i^0 .

Além disso, o uso de modelos que consideram um componente de referência (componente predominante da mistura), além de tornar mais complexas as rotinas envolvidas, apresenta problemas quando a composição é alterada substancialmente (Perregaard, 1993).

É importante salientar que esse modelo aplicado à mistura binária tem a forma do modelo apresentado na Equação 2.19 para o componente 1.

$$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{1,1} + \frac{\theta_{2,1}}{T} + \theta_{3,1} \cdot (1 - x_1^2) \quad (2.19)$$

Pelo fato desse modelo ser simétrico, qualquer distribuição dos componentes da mistura resultarão em um mesmo valor do coeficiente de atividade, para um valor fixo de x_i , ou seja, está sendo assumido que o componente i interage de forma similar com todos os demais componentes da mistura. Essa consideração pode ser válida para moléculas com tamanhos e formas semelhantes, mas não para misturas constituídas por elementos com diferentes afinidades.

2.4 Obtenção dos parâmetros do MTL por mínimos quadrados

O ajuste de um MTL consiste em determinar os parâmetros θ_{ij} do modelo. Considerando que a variável dependente é $Y = \ln(K_i P)$, os modelos locais são funções lineares nos parâmetros e lineares nas variáveis termodinâmicas transformadas (Y):

$$Y(X) = \theta^T X \quad (2.20)$$

Em que, para o MTL considerando uma mistura binária:

$$X = [1 \quad 1/T \quad (1 - x_i)^2] \quad (2.21)$$

$$\theta = [\theta_{i,1} \quad \theta_{i,2} \quad \theta_{i,3}] \quad (2.22)$$

Os parâmetros são determinados através de valores de K , P , x e T que são obtidos através do cálculo com uma rotina rigorosa, que pode ser, por exemplo, uma equação de estado cúbica para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor e de um modelo para Energia Livre de Gibbs de excesso para o cálculo do coeficiente de atividade.

Considerando P e x as variáveis independentes, a temperatura do ponto de bolha deverá ser calculada por rotinas rigorosas. Cada valor de Y é proveniente da resolução de um problema de ponto de bolha:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i(T, P, x_i, y_i)x_i = 1 \quad (2.23)$$

Finalmente, os parâmetros $\theta_{i,j}$ são obtidos através da resolução de um problema de mínimos quadrados, em que se quer minimizar a norma quadrática da diferença entre o valor \hat{K}_i predito e K_i rigoroso calculado previamente, conforme a Equação 2.19.

$$\min \|\hat{K}_i - K_i\|_2 \quad (2.24)$$

Esse problema tem solução analítica e pode ser resolvida individualmente para cada componente. A temperatura do ponto de bolha é obtida através da Equação 2.25, semelhante à equação 2.23.

$$\sum K_i \cdot x_i = \sum y_i = 1 \quad (2.25)$$

Capítulo 3 - Metodologia

O modelo termodinâmico local utilizado na RMTL é um modelo linear nos parâmetros sem parâmetros dependentes da temperatura. Buscando um melhor ajuste na temperatura é proposto um novo modelo que, derivando de relações termodinâmicas, inclui um parâmetro adicional na equação. A derivação desse novo modelo é apresentada nesse Capítulo. Foram também testados outros diferentes modelos, que não apresentaram resultados tão bons quanto o modelo escolhido para os testes subsequentes. Esses modelos e os resultados estão apresentados no Apêndice B e podem ser utilizados nessa mesma metodologia se forem mais adequados para a mistura de interesse.

Esse novo modelo passa a ser não-linear nos parâmetros e é proposto um problema de otimização para a obtenção desses parâmetros, no qual os erros entre as propriedades calculadas de forma rigorosas e preditas são minimizados simultaneamente, tendo como variáveis de decisão os parâmetros dos modelos locais para todos os componentes da mistura. Após os testes realizados, que são apresentados no Capítulo 4, observou-se que esse novo modelo com os parâmetros obtidos pela nova abordagem não é apenas um modelo local, é um modelo válido em todo espaço de composições e, por isso, será chamado de Modelo Termodinâmico Simplificado (MTS).

3.1 Novo modelo proposto (MTS)

Para que um modelo termodinâmico local e/ou simplificado tenha maior representatividade, é muito importante que ele derive de relações termodinâmicas. O modelo termodinâmico simplificado que está sendo proposto, se baseia na equação de Raoult modificada (Equação 3.1).

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (3.1)$$

Utilizando o conceito de Razão de Equilíbrio de Vaporização (K-valores), a equação 3.1 pode ser reescrita conforme Equação 3.2.

$$K_i \cdot P = \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (3.2)$$

Aplicando logaritmo natural em ambos os lados, obtém-se a Equação 3.3.

$$\ln(K_i \cdot P) = \ln \gamma_i + \ln P_i^{sat} \quad (3.3)$$

O termo da pressão de saturação da espécie i que pode ser descrito pela Equação de Antoine, apresentada na Equação 3.4, cujos parâmetros A, B e C são conhecidos e tabelados para um grande número de espécies.

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.4)$$

Seguindo o MTL proposto em Fernandes (2001), com a adição de um parâmetro de ajuste junto à temperatura, análogo ao parâmetro C da Equação de Antoine, o modelo termodinâmico simplificado (MTS) é proposto na Equação 3.5.

$$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{1,1} + \frac{\theta_{2,1}}{\theta_{5,1}+T} + \theta_{3,1} \cdot x_2^2 + \theta_{4,1} \cdot x_3^2 \quad (3.5)$$

Esse modelo pode ser usado para o componente 1 de uma mistura ternária. A extensão para o caso com mais de três componentes é feita por analogia:

$$\ln(K_i \cdot P) = \theta_{1,i} + \frac{\theta_{2,i}}{\theta_{5,i} + T} + \sum_{j=i, j \neq i}^{Nc} \theta_{i,k} x_j^2, \quad k = 3, 4, \dots, Nc + 1 \quad (3.6)$$

Esse modelo tem a mesma derivação do modelo utilizado para a geração das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTL) em Fernandes (2001), mas a diferença é o parâmetro extra $\theta_{5,i}$ junto à temperatura, fornecendo um grau de liberdade adicional para o ajuste. Por outro lado esse novo parâmetro trará uma não-linearidade nos parâmetros de ajuste, o qual não terá mais solução analítica como na versão do modelo utilizado na RMTL.

3.2 Nova metodologia para obtenção dos parâmetros do MTS

Com a adição de um novo parâmetro $\theta_{5,i}$ no novo modelo proposto (MTS), como apresentado na Equação 3.6, esse modelo passa a ser não linear nos parâmetros e será desenvolvida uma nova sistemática para ser ajustado. O ajuste dos parâmetros está estruturado na forma de um problema de otimização que, com a minimização da diferença entre as propriedades calculadas de forma rigorosas e preditas, são obtidos simultaneamente os parâmetros do MTS para todos os componentes da mistura e ainda a temperatura do ponto de bolha.

A grande vantagem de desenvolvimento dessa metodologia de obtenção dos parâmetros de forma simultânea é o grande potencial de atualização das propriedades com a variação das condições as quais a mistura está submetida. Por exemplo, em uma aplicação de otimização *online*, facilmente se obtém de forma explícita as propriedades necessárias para o cálculo, demandando menor tempo computacional e resultados de forma mais rápida e de solução mais simples, tornando o método mais robusto.

O primeiro passo, ainda antes de resolver o problema de otimização, é a obtenção dos dados calculados pelo modelo rigoroso. Primeiramente, para a mistura com que se vai trabalhar, monta-se uma combinação de diferentes pontos de composição de forma a mapear todo o espaço termodinâmico e a partir desses pontos calculam-se os K-valores da mistura e sua temperatura de bolha em uma pressão fixa. O cálculo dessas propriedades está implementado em MATLAB (R11, The Math-Works, Inc., Natick, USA) e através desse algoritmo são gerados pontos que constituirão o conjunto de dados do problema. O modelo rigoroso utilizado para o cálculo dos dados pode ser escolhido de acordo com a mistura que se está utilizando. Desses pontos é

escolhida uma amostragem dos pontos distribuídos por todo o espaço termodinâmico. Em um primeiro momento utilizou-se 10% dos total de pontos disponíveis, mas esse valor pode variar dependendo do banco de dados disponível. Esses pontos serão utilizados para o ajuste do modelo, ou seja, são os pontos que serão utilizados na resolução do problema de otimização. Os demais pontos serão usados posteriormente na validação do modelo obtido.

A função objetivo para um sistema ternário é construída de forma a minimizar a diferença entre os valores das propriedades preditas e o valor calculado pelo modelo rigoroso. Foram elaboradas três funções objetivo diferentes, que estão apresentadas nas Equações 3.7, 3.8 e 3.9, e serão avaliados os resultados obtidos com a minimização de cada uma delas. As funções objetivo foram elaboradas de forma a variar a influência do erro relativo e do erro absoluto das propriedades termodinâmicas calculadas.

$$\text{Função objetivo 1: } F_{obj,1} = \sum_{k=1}^{N_p} \left\| \frac{\hat{T}_k - T_K}{\hat{T}_k} \right\|_2 + \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{i=1}^{N_p} \left\| \frac{\hat{K}_{k,i} - K_{k,i}}{K_{k,i}} \right\|_2 \quad (3.7)$$

$$\text{Função objetivo 2: } F_{obj,2} = \sum_{k=1}^{N_p} \|\hat{T}_k - T_K\|_2 + \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{i=1}^{N_p} \|\hat{K}_{k,i} - K_{k,i}\|_2 \quad (3.8)$$

$$\text{Função objetivo 3: } F_{obj,3} = \sum_{k=1}^{N_p} \|\hat{T}_k - T_K\|_2 + \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{i=1}^{N_p} \left\| \frac{\hat{K}_{k,i} - K_{k,i}}{K_{k,i}} \right\|_2 \quad (3.9)$$

em que N_p é o número de pontos utilizados no ajuste.

O problema de otimização é então definido:

$$\min_{\theta_{i,j}} F_{obj,p}$$

sujeito a restrição de igualdade, oriunda da equação do ponto de bolha, apresentada na Equação 3.10.

$$\sum_{i=1}^{N_C} K_i \cdot x_i = 1 \quad (3.10)$$

Considerando que as equações para os K-valores preditos ($\hat{K}_{k,i}$) a serem substituídas na função objetivo podem ser escritas, no caso do MTS, na forma das Equações 3.11, 3.12 e 3.13, pode-se classificar qualquer uma das três funções objetivo como funções não lineares (a mesma classificação é feita para o MTL). O problema de

otimização é um problema com restrições sendo que a restrição a qual ele está sujeito é de igualdade não linear. Para o caso de uma mistura ternária, tem-se:

$$K_1 = \exp(\theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51+T}} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2) \quad (3.11)$$

$$K_2 = \exp(\theta_{12} + \frac{\theta_{22}}{\theta_{52+T}} + \theta_{32} \cdot x_1^2 + \theta_{42} \cdot x_3^2) \quad (3.12)$$

$$K_3 = \exp(\theta_{13} + \frac{\theta_{23}}{\theta_{53+T}} + \theta_{33} \cdot x_1^2 + \theta_{43} \cdot x_2^2) \quad (3.13)$$

As variáveis de decisão do problema são os parâmetros $\theta_{j,i}$ do modelo e as temperaturas de ponto de bolha preditas. Na Figura 3.1 é apresentado um resumo dos passos do problema de otimização para o estudo de caso de uma mistura ternária em que já se tinha um banco de 960 dados rigorosos, dividido em duas partes: obtenção e seleção dos dados obtidos a partir do modelo rigoroso e a resolução do problema de otimização. Para a resolução desse problema o método selecionado foi o SQP (*Sequential quadratic Problem*).

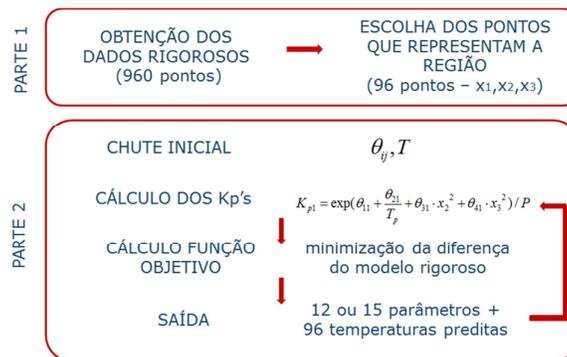


Figura 3.1: Passos na resolução do problema.

O método SQP pode ser usado para problemas com restrições tanto de desigualdade como de igualdade. A cada iteração é feita uma aproximação da Hessiana da função de Lagrange usando um método Quasi-Newton. Sequencialmente é gerado um subproblema QP (Quadratic Problem) cuja solução é usada para obter a direção de busca em uma estratégia de busca em linha.

Para misturas que se aproximem da idealidade uma boa alternativa para valores de inicialização do problema é utilizar os parâmetros da Equação de Antoine para os três primeiros parâmetros e zero para os demais parâmetros vinculados à composição. Outra alternativa para a obter valores para a inicialização é obtê-los pela resolução analítica por mínimos quadrados para cada componente utilizando o MTL no lugar do MTS.

3.2.1 Implementação do problema de otimização

O cálculo das propriedades através do modelo rigoroso foi implementado em MATLAB. O problema de otimização foi implementado em MATLAB e também em GAMS, para que fosse possível fazer uma comparação entre os dois softwares.

No MATLAB, foi utilizada a função `fmincon`, que é um algoritmo que implementa o método SQP e que se baseia em três principais passos (Colemann, Branch e Grace, 1999):

- Estimativa da Matriz Hessiana da Função de Lagrange;
- Solução do problema de Programação Quadrática (QP);
- Cálculo da busca em linha e função objetivo;

No GAMS foram utilizados dois solvers: SNOPT, que é um algoritmo SQP e BARON, que é um algoritmo de otimização global determinístico, em que é necessário determinar os limites das variáveis de decisão.

3.3 Cálculo do ponto de bolha utilizando o MMTS (MMTS-SPEED)

De acordo com Fernandes (2001), a estrutura dos MTLs, em função de sua funcionalidade na temperatura e na composição, torna possível o uso de expressões aproximadas para a temperatura do ponto de bolha que, apresentam uma carga computacional reduzida em comparação com a estratégia usual de solução deste problema. Da mesma forma se aplica esse conceito ao MTS.

A resolução do ponto de bolha é obtida através da “equação do ponto de bolha”,

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo o MTS na Equação 3.14, virá que:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{N_c} \exp\left(\theta_{1,i} + \frac{\theta_{2,i}}{\theta_{3,i}+T} + \sum_{j=i,j \neq i}^{N_c} \theta_{i,k} x_j^2\right) \cdot x_i = 1 \quad (3.15)$$

A resolução da Equação 3.15 para pressão e composição da fase líquida fornecidas, resulta na temperatura do ponto de bolha da mistura, aproximada através do modelo termodinâmico simplificado. Para resolver de forma usual o problema do ponto de bolha e obter T , seria necessário o emprego da Equação 3.15 em uma rotina de resolução de equações algébricas não-lineares, o que teria uma certa demanda computacional, especialmente se repetida muitas vezes, como em uma simulação dinâmica.

Com o objetivo de acelerar o cálculo, é proposto (Fernandes, 2001) buscar uma aproximação polinomial do segundo termo exponencial da Equação 3.15.

$$\exp\left(\frac{\theta_{2,i}}{\theta_{3,i}+T}\right) \approx \sum_{m=0}^{N_m+1} C_{m,i} T^m \quad (3.16)$$

em que N_m é a ordem da aproximação. A aproximação numérica é feita no intervalo de temperaturas do equilíbrio de fases, obtido, por exemplo, pelo ajuste por mínimos quadrados. Com o ajuste dos coeficientes, o resultado é um polinômio em T , que permite o cálculo eficiente da temperatura do ponto de bolha. A combinação desse método e do método dos modelos termodinâmicos simplificados é chamada de MMTS-SPEED.

Capítulo 4 - Estudo de Caso

Neste capítulo, a metodologia e o MTS proposto foram testados a fim de verificar a viabilidade do seu emprego para a simulação e a otimização de processos. Foi feita inicialmente uma comparação entre a metodologia original de obtenção dos parâmetros e cálculo da temperatura de ponto de bolha por mínimos quadrados e pela metodologia proposta nesta dissertação, utilizando o MTL. Após optar pela metodologia que apresentou melhores resultados, é feita uma comparação entre o MTL e o MTS que está sendo proposto. Foram escolhidas duas misturas, sendo a primeira uma mistura ternária medianamente não-ideal (acetona, benzeno, etanol), e a outra uma mistura de 5 componentes com aplicação direta na indústria (Gás Natural: etano, propano, butano, pentano e hexano).

O problema de otimização utilizado na obtenção dos parâmetros do MTL e MTS foi implementado em dois softwares: MATLAB (v. 5.3, The Math-Works, Inc., Natick, USA) e GAMS. Foi utilizada a mistura acetona/benzeno/etanol para definir o software a ser utilizado nos demais estudos, visto que esta é uma mistura empregada como estudo de caso para o desenvolvimento das RMTLs (Fernandes, 2001). Como o MATLAB apresentou melhores resultados em relação ao GAMS, optou-se por utilizar apenas o MATLAB nos estudos subsequentes. Na etapa de escolha do *software* a ser utilizado para a otimização, também foram testadas as três funções objetivo propostas e consolidado o método para o teste com as demais misturas.

4.1 Mistura 1: Acetona/Benzeno/Etanol

O problema de otimização foi implementado em dois diferentes *softwares*, MATLAB e GAMS. Os resultados obtidos foram comparados aos resultados obtidos com a metodologia de geração das Redes de MTL por Fernandes (2001) através de mínimos quadrados, implementada em MATLAB. Nesse primeiro momento de comparação entre o MTL, já existente, e o MTS, proposto neste trabalho, serão comparados tanto os modelos como os métodos de obtenção dos parâmetros dos modelos, assim como as diferentes funções objetivo implementadas na otimização do novo método proposto.

Inicialmente foi gerado um grid uniforme de frações molares com 960 pontos mapeando todo o espaço de composições (fração molar da acetona variando de 0 a 0,6 e fração molar do benzeno e etanol variando de 0 a 1). Para tais pontos calculou-se os K-valores e a temperatura de bolha da mistura na pressão de 1 atm utilizando o modelo rigoroso (UNIQUAC para a fase líquida e Peng Robson para a fase vapor). Destes 960 pontos, foram escolhidos 96 para compor o conjunto de dados de ajuste. Para a seleção deste conjunto de pontos, os mesmos foram ordenados a partir da temperatura de ponto de bolha e foi retirado um ponto a cada dez, sequencialmente até o ponto 960. Posteriormente, foi aplicada a metodologia descrita no Capítulo 3 e foram obtidos os parâmetros do modelo e calculando simultaneamente as temperaturas de ponto de bolha para as 96 combinações de composições molares da fase líquida que compõem o conjunto de ajuste. Os K-valores de cada ponto são calculados através do MTS obtido e a partir deles são calculadas as frações molares na fase vapor; estes valores serão chamados de valores preditos pelo MTL/MTS. Com os pontos não utilizados na estimação de parâmetros do modelo (conjunto de dados de validação), calculam-se os K-valores para as demais composições e comparam-se os K-valores e a temperatura de ponto de bolha com aqueles obtidos através do uso do modelo rigoroso. Para verificar graficamente a discrepância dos resultados obtidos para os dados calculados a partir do MTL/MTS e a partir do modelo rigoroso, plota-se os valores da composição molar da fase vapor obtida pelo modelo rigoroso, y_{rigoroso} , *versus* composição molar da fase vapor obtida pelo MTL/MTS, y_{predito} . Nos gráficos dos resultados é adicionada uma linha cheia na cor preta para auxiliar na visualização do desvio da propriedade estimada em relação à propriedade calculada pelo modelo rigoroso.

4.1.1 Obtenção dos parâmetros do MTL por mínimos quadrados

A Figura 4.1 apresenta o resultado dos parâmetros obtidos através de mínimos quadrados, conforme metodologia descrita no Capítulo 2, e a Tabela 4.1 apresenta os valores para os parâmetros obtidos para o MTL. São plotados os valores de $y_{predito}$ e $y_{rigoroso}$ para os três componentes e ainda a temperatura de bolha predita pelo MTL e rigorosa da mistura. A linha cheia apresentada no gráfico é utilizada para observar o desvio em relação às propriedades calculadas através do modelo rigoroso.

Tabela 4.1: Parâmetros para o MTL obtidos através de mínimos quadrados.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	6,8	-2438,0	1,9	0,3
Benzeno	4,2	-1532,8	1,4	0,0
Etanol	3	-974,8	0,8	0,62

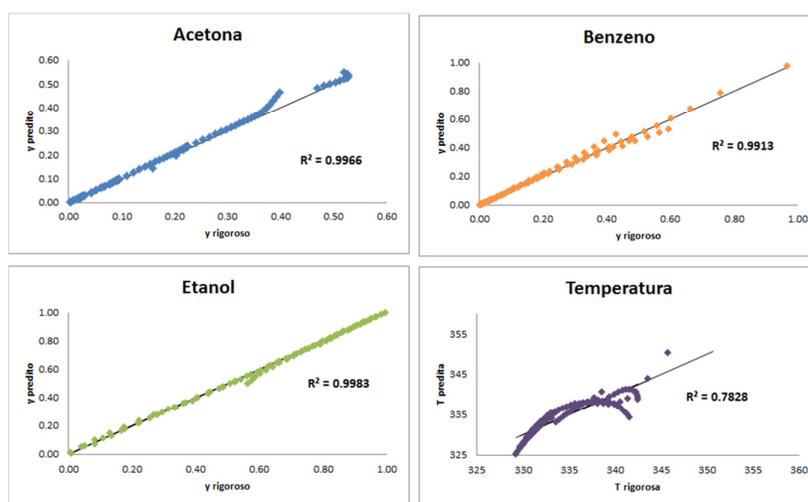


Figura 4.1: resultados para o MTL obtido através de mínimos quadrados.

Pode-se observar através das curvas e também do coeficiente de correlação (R^2) de cada um dos gráficos que os ajustes para os K-valores da Acetona, Benzeno e Etanol foram satisfatórios, porém o ajuste para a temperatura não está satisfatório. Isso possivelmente ocorre pois a temperatura não faz parte do ajuste dos parâmetros, ou seja, não é ponderada nesse ajuste. Outra diferença é que o ajuste dos K_i 's é feito independentemente, sem levar em consideração seu efeito no cálculo da temperatura. Isso significa que bons ajustes individuais não garantem bons ajustes para a propriedade dependente (temperatura).

4.1.2 Obtenção dos parâmetros do MTL por otimização

Inicialmente, é feito apenas o ajuste do modelo aos dados, após a escolha do melhor modelo e da melhor função objetivo, é realizada a validação do modelo. Nesse primeiro momento se utilizou apenas o MTL, por ser possível fazer a comparação entre a qualidade dos ajustes individuais (mínimos quadrados) com o método de ajuste simultâneo proposto neste trabalho. A seguir, se aplica este método à nova formulação de modelo termodinâmico simplificado (MMTS), também proposto nesta dissertação. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam os resultados da implementação do problema de otimização em MATLAB e GAMS, respectivamente, utilizando o MTL e a função objetivo 1, enquanto as Tabela 4.2 e 4.3 apresentam o valor dos parâmetros obtidos para o MTL em cada uma das implementações.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 1.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	6,75	-2452,8	2,09	0,44
Benzeno	4,36	-1587,6	1,32	0,05
Etanol	2,98	-965,9	0,76	0,70

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 1.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	6,8	-2433,9	1,90	0,30
Benzeno	4,2	-1521,6	1,4	0,00
Etanol	2,99	-986,2	0,8	0,62

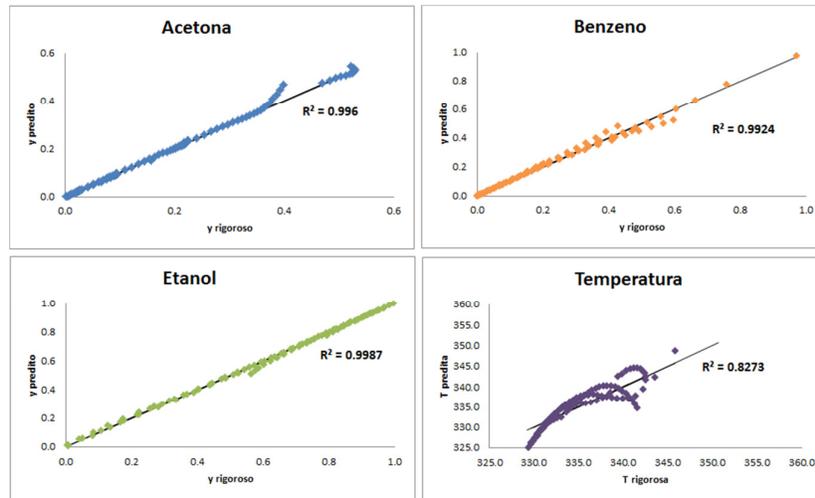


Figura 4.2: Resultados para o ajuste em MATLAB do MTL utilizando otimização com a função objetivo 1.

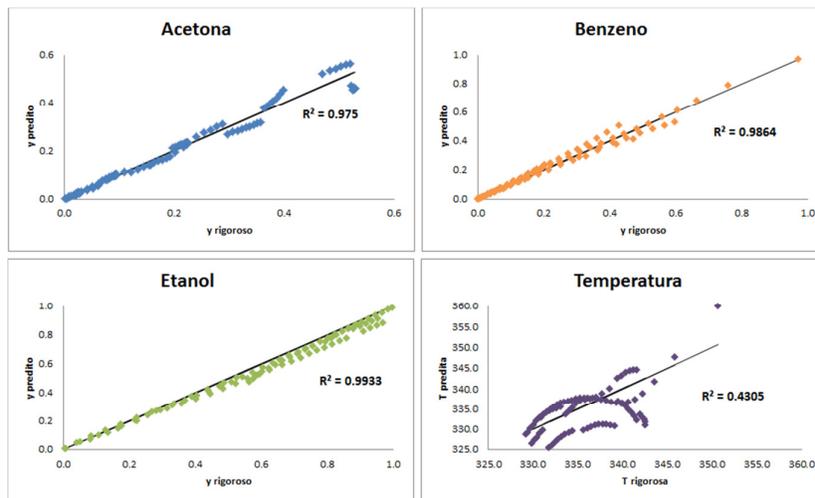


Figura 4.3: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 1.

Através dos coeficientes de determinação (R^2) e de inspeção gráfica, observa-se que o ajuste para os K-valores da Acetona e do Benzeno estão um pouco piores na implementação em GAMS e o ajuste da temperatura em MATLAB está um pouco melhor do que o ajuste por mínimos quadrados (Figura 4.1). Para a implementação em GAMS, por sua vez, o ajuste da temperatura foi ainda menos satisfatório. Nessa primeira avaliação, a implementação do método no MATLAB leva vantagem frente ao GAMS. Em relação à primeira função objetivo testada, já era esperado que o ajuste para a temperatura não fosse tão satisfatório quanto ao ajuste dos K-valores dos componentes. Para a temperatura o uso do erro relativo fornece um peso menor na

função objetivo para o ajuste dessa propriedade. Para os K-valores, por sua vez, os erros relativos aumentam o peso, fornecendo um melhor ajuste para essa propriedade.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de correlação entre os dados para as implementações em MATLAB e GAMS.

Tabela 4.4: Valores dos coeficientes de determinação (R^2) para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 1.

Software	Acetona	Benzeno	Etanol	Temperatura
MATLAB	0,996	0,9924	0,9987	0,8273
GAMS	0,975	0,9864	0,9933	0,4305

Utilizando o MTL, porém com a função objetivo 2, obtêm-se os resultados apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, e as Tabela 4.5 e 4.6 apresentam os parâmetros obtidos para o MTL em cada uma das implementações. Os respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 2.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	13,7	-4841,8	2,18	0,77
Benzeno	15,96	-5606,5	1,62	0,83
Etanol	16,71	-5509,6	0,29	0,23

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 2.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	6,8	-2433,9	1,9	0,30
Benzeno	4,20	-1521,6	1,4	0,00
Etanol	2,99	-986,2	0,8	0,62

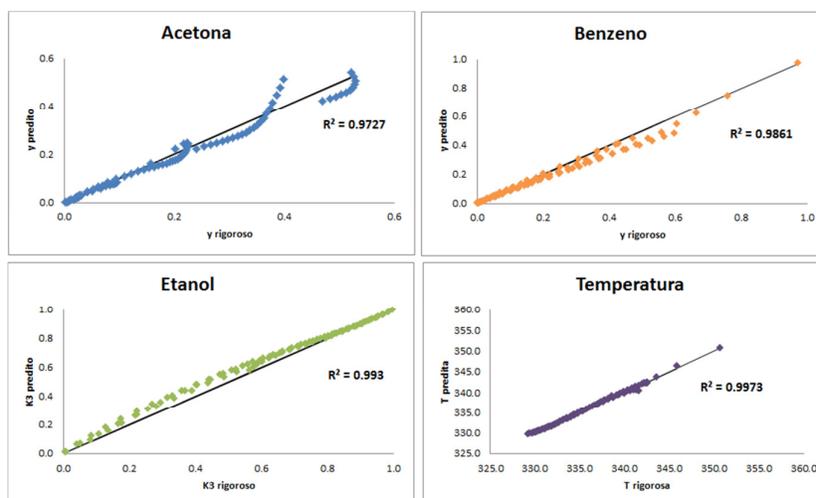


Figura 4.4: Resultados para a implementação em MATLAB para o MLT utilizando a função objetivo 2.

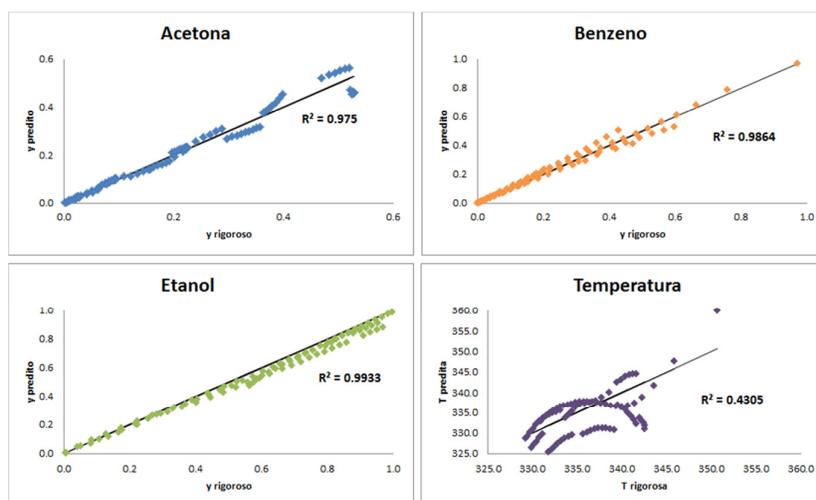


Figura 4.5: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 2.

Tabela 4.7: Valores das correlações para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 2.

Software	Acetona	Benzeno	Etanol	Temperatura
MATLAB	0,9727	0,9861	0,993	0,9973
GAMS	0,975	0,9864	0,9933	0,4305

O ajuste dos K-valores para os dois *softwares* apresentou resultados similares quanto à qualidade do ajuste do modelo para os K-valores, porém o ajuste da temperatura foi bem superior no MATLAB.

Comparando-se os resultados da otimização com as funções objetivo 1 e 2, pode-se observar que se perde na qualidade do ajuste dos K-valores utilizando a função 2, porém o ajuste da temperatura fica muito bom, obtendo um R^2 de 0,9973, quando implementada em MATLAB. Na função objetivo 2 utiliza-se o erro absoluto para a temperatura, o que aumenta o seu peso na função objetivo e melhora o seu ajuste, porém também se utiliza o erro absoluto para o ajuste dos k-valores, o que pode diminuir o peso deste, tornando o ajuste pior.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 estão apresentados os resultados para a otimização com a função objetivo 3, as Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os parâmetros obtidos para o MTL em cada uma das implementações e a Tabela 4.10, as correlações.

Tabela 4.8: Parâmetros obtidos com a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 3.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	19,96	-6980,3	1,57	0,89
Benzeno	8,89	-3120,7	1,29	0,08
Etanol	17,20	-5667,2	0,30	-0,075

Tabela 4.9: Parâmetros obtidos com a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 3.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
Acetona	6,8	-2433,9	1,9	0,30
Benzeno	4,26	-1514,0	1,40	0,00
Etanol	3,04	-972	0,80	0,62

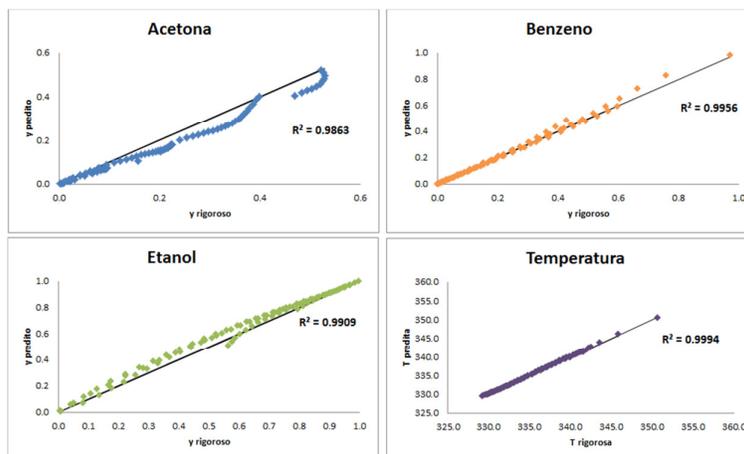


Figura 4.6: Resultados para a implementação em MATLAB para o MTL utilizando a função objetivo 3.

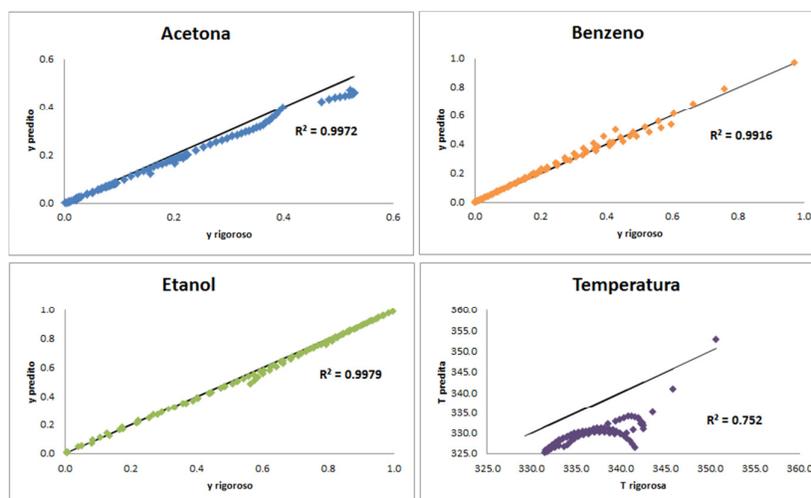


Figura 4.7: Resultados para a implementação em GAMS para o MTL utilizando a função objetivo 3.

Tabela 4.10: Valores das correlações para a implementação em MATLAB e GAMS utilizando MTL e função objetivo 3.

Software	Acetona	Benzeno	Etanol	Temperatura
MATLAB	0,9863	0,9956	0,9909	0,9994
GAMS	0,9972	0,9916	0,9979	0,752

No ajuste dos K-valores da Acetona e do Etanol, o GAMS apresentou resultados um pouco melhores que o MATLAB, porém para o Benzeno e principalmente para a temperatura o ajuste pelo MATLAB foi bem superior. Comparando-se a função objetivo 2 com a função objetivo 3, essa última contempla a melhor combinação: erro absoluto para a temperatura e erro relativo para os K-valores, apresentando um ajuste bem superior. O impacto de se usar erro relativo para os K-valores é ainda maior para a acetona, que, por ser o componente mais pesado, tem K-valores menores do que 1. Ao utilizar o erro relativo, aumenta-se ainda mais o peso para essa propriedade e por isso se observa uma melhoria no ajuste do K-valor da acetona para a função objetivo 3 em relação à função objetivo 2.

Na Tabela 4.11, é apresentada uma comparação final entre os resultados nos dois *softwares* em que se pode observar que o MATLAB alcançou valores menores da função objetivo em todos os testes, o que acarreta em menores erros de predição e consequentemente melhores resultados.

Tabela 4.11: Resultados da otimização para cada uma das funções objetivo e para cada software.

Função Objetivo	Software	Número Iterações	Min f(x)
1	MATLAB	92	1,5251
1	GAMS	130	1,8206
2	MATLAB	147	6,7549
2	GAMS	136	7,4213
3	MATLAB	155	2,5611
3	GAMS	130	3,3250

Com a avaliação dos resultados, pode-se verificar que as implementações no MATLAB apresentaram melhores resultados para essa aplicação. Apesar de o GAMS ser um software que apresenta resultados muito satisfatórios para resolução de problemas de otimização, para esse uso específico de ajuste de parâmetros o MATLAB será o software utilizado nas demais análises. Finalmente, comparando o melhor resultado encontrado (MATLAB com a função objetivo 3) com o método de ajuste por mínimos quadrados, a nova formulação com ajuste simultâneo dos parâmetros apresentou melhor ajuste.

4.1.3 Obtenção dos parâmetros do MTS por otimização

Após a escolha do MATLAB, parte-se para a análise dos resultados obtidos com a utilização do MTS. Esta análise é importante uma vez que este modelo apresenta um quinto parâmetro por componente e ainda torna o mesmo não-linear nos parâmetros. As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados obtidos utilizando o MTS e as funções objetivo 1, 2 e 3, respectivamente. As Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam os parâmetros obtidos para o MTS para cada uma das funções objetivo.

Tabela 4.12: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 1.

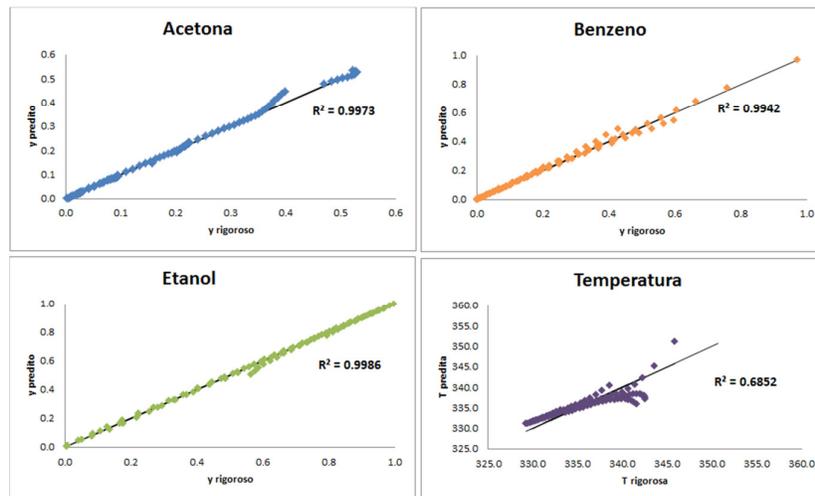
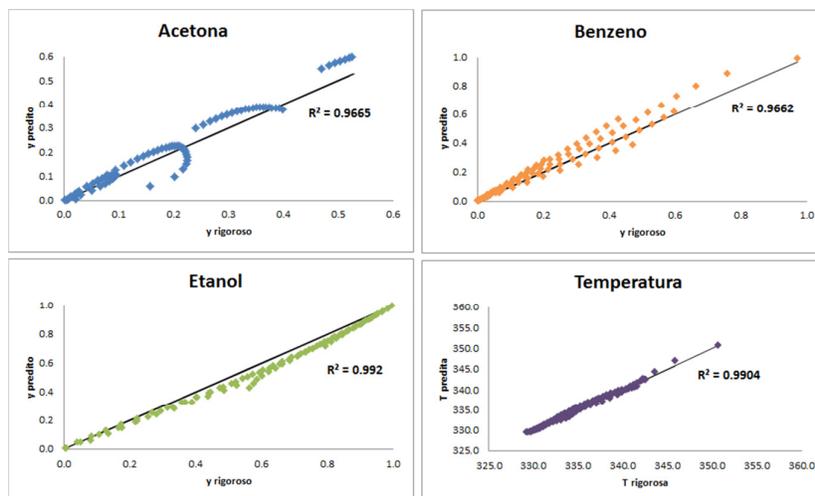
Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
Acetona	8,63	-2442,3	1,68	0,25	-66,45
Benzeno	4,08	-1692,3	1,51	-0,035	45,13
Etanol	6,55	-996,1	0,53	0,09	-178,95

Tabela 4.13: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 2.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
Acetona	7,09	-2438,8	0,79	0,45	-6,95
Benzeno	4,57	-1537,6	0,64	0,24	-14,63
Etanol	3,09	-976,8	0,58	0,40	-13,01

Tabela 4.14: Parâmetros obtidos para o MTS utilizando a função objetivo 3.

Componente	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
Acetona	9,50	-3142,9	1,30	0,42	-22,70
Benzeno	7,11	-1865,5	1,12	0,20	-89,00
Etanol	6,20	-936,8	0,31	0,10	-177,60

**Figura 4.8:** Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 1.**Figura 4.9:** Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 2.

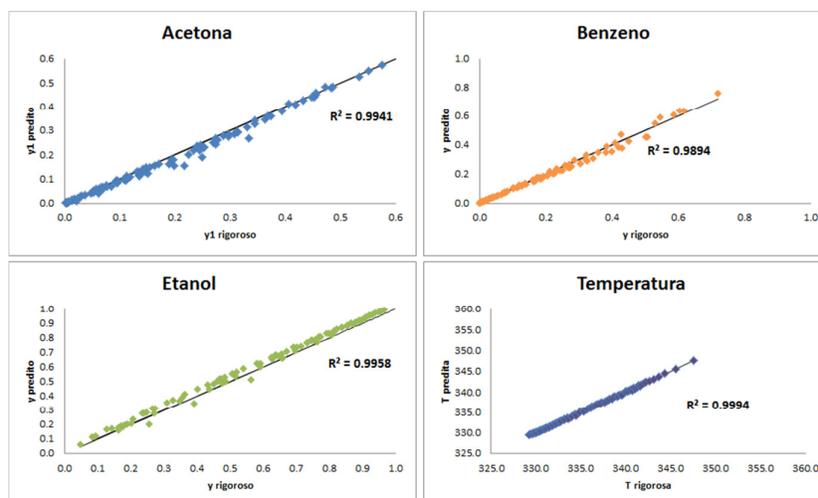


Figura 4.10: Resultados para o MTS utilizando a função objetivo 3.

A otimização empregando a função objetivo 1 apresenta bons ajustes para os K-valores e o ajuste da temperatura já é melhor do que o ajuste quando é utilizado o MTL com a função objetivo 1, indicando que a adição do novo parâmetro representa melhorias na capacidade de predição do modelo. Quando se usa a função objetivo 2 o ajuste dos K-valores perde qualidade, porém o ajuste da temperatura é bem melhor do que com o MTL. Finalizando, a função objetivo 3 é a que apresenta a melhor combinação de ajustes, pois o resultado ficou muito bom tanto para os K-valores quanto para a temperatura. A Tabela 4.15 apresenta os valores das correlações para as três funções objetivo, em que se pode observar que a função objetivo 3 é a que apresenta os melhores resultados.

Tabela 4.15: Valores das correlações para cada uma das funções objetivo utilizando MTS.

Função Objetivo	R ² Acetona	R ² Benzeno	R ² Etanol	R ² Temperatura
1	0,9973	0,9942	0,9986	0,6792
2	0,9665	0,9662	0,992	0,9904
3	0,9941	0,9898	0,998	0,9994

A função objetivo 3 foi a que apresentou os melhores resultados tanto para o MTL quanto para o MTS. A Figura 4.11 compara os resultados obtidos para o MTL e para o MTS, ambos utilizando a função objetivo 3.

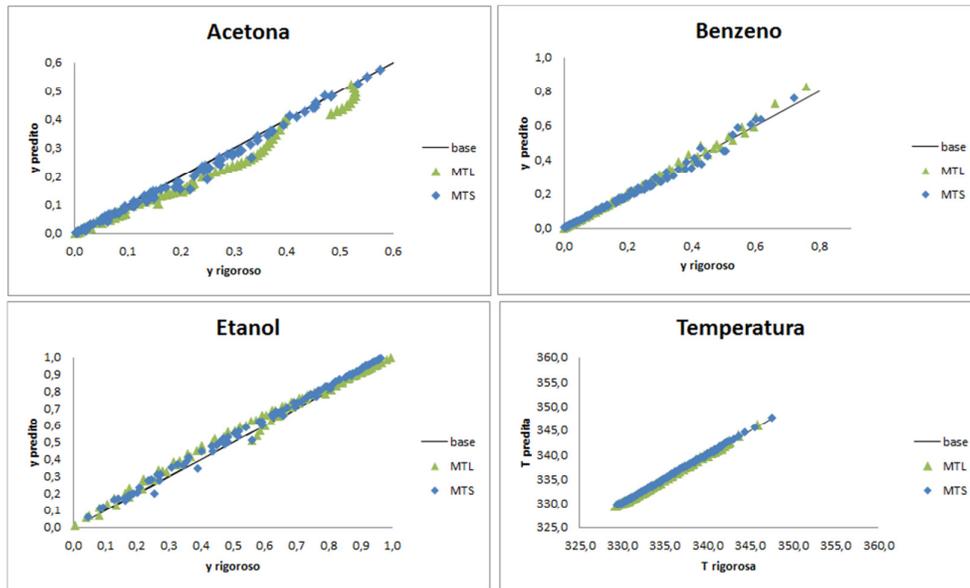


Figura 4.11: Comparação entre o MTL e MTS utilizando a função objetivo 3.

O MTS apresenta melhor ajuste para todos os K-valores, enquanto com relação à temperatura ambos, MTL e MTS, são semelhantes. A maior diferença apresentada está no ajuste do K-valor da Acetona, que no MTS apresenta menor desvio. Parte-se então para a validação do MTS utilizando a função objetivo 3, realizando o cálculo dos K-valores e temperatura dos outros pontos que não foram utilizados no ajuste dos parâmetros. A Figura 4.12 apresenta a validação do MTS com os parâmetros que foram encontrados utilizando a função objetivo 3 no problema de otimização.

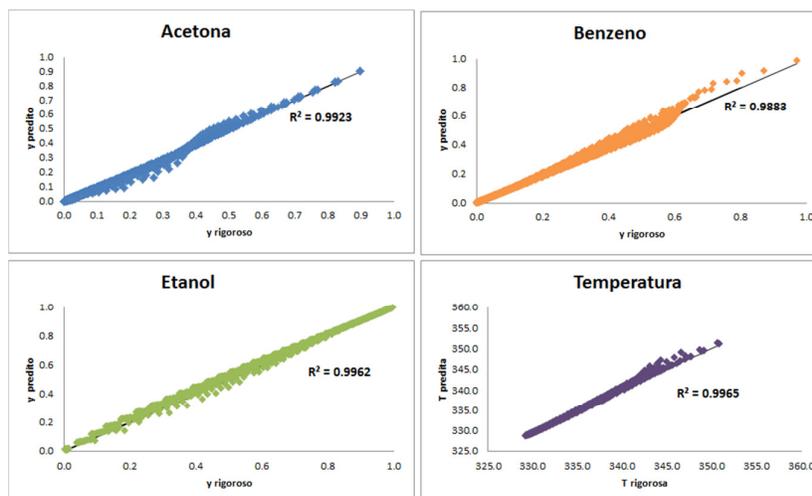


Figura 4.12: Validação do MTS com os parâmetros encontrados através da função objetivo 3.

Os resultados para a validação do MTS foram muito satisfatórios, consolidando para essa mistura a metodologia e o modelo termodinâmico simplificado propostos nesta dissertação, de forma a aproximar o K-valor globalmente todo o espaço de composições.

4.1.4 Validação para faixa de pressão

Para obtenção dos parâmetros dos modelos a pressão foi fixada num valor nominal (no caso, 1 atm), porém é muito comum que haja variação nas condições de pressão nos cálculos a serem realizados, como por exemplo na aplicação do MTS para a simulação de uma coluna de destilação, devido por exemplo à perda de carga nos estágios ou também à variações da pressão de operação. Portanto, uma característica importante para esses modelos simplificados é que eles também possam ser aplicados com razoável precisão quando houver variações de pressão.

Para realizar essa verificação com o MTS proposto, já com os parâmetros obtidos com a nova metodologia, foram gerados dados rigorosos para diferentes pressões, variando de 0,5 a 1,5 atm, e estas foram comparadas com propriedades (K e T) obtidas nessas pressões através do MTS ajustado com os dados a 1 atm. A Tabela 4.16 apresenta os coeficientes de determinação entre $y_{rigoroso}$ e $y_{predito}$ para as diferentes pressões testadas.

Tabela 4.16: Valores das correlações para cada uma das funções objetivo utilizando MTS.

Pressão (atm)	R ² Acetona	R ² Benzeno	R ² Etanol	R ² Temperatura
0,5	0,9802	0,9809	0,9933	0,9773
0,9	0,9922	0,9884	0,9964	0,9996
1,0	0,9923	0,9883	0,9962	0,9965
1,1	0,9921	0,9887	0,9958	0,9953
1,5	0,9892	0,985	0,9931	0,9776

Quanto mais próximo da pressão na qual o MTS foi gerado, melhor será o ajuste, porém para esse caso mesmo com uma variação de 1 atm o modelo ainda teve boa representatividade, se mostrando válido para pequenas variações de pressão.

4.1.5 MMTS-SPEED para a Mistura 1

Conforme descrito no Capítulo 3, de forma a simplificar o cálculo da temperatura do ponto de bolha, obtém-se por regressão polinomial, uma função que relaciona o segundo termo do MTS com a temperatura. Para o caso da Mistura 1 já é conhecida a faixa de temperatura do ponto de bolha (325 a 355°C). Utilizando os parâmetros obtidos no ajuste calcula-se o valor da função $F(T)$ da Equação 4.1 para a faixa de temperatura em questão,

$$F = \exp\left(\frac{\theta_{2,i}}{\theta_{3,i}+T}\right) \approx \sum_{m=0}^{Nm+1} C_{m,i} T^m \quad (4.1)$$

Fazendo o ajuste polinomial obtêm-se as equações apresentadas nos gráficos da Figura 4.13. Encontrou-se um bom ajuste com um polinômio de segunda ordem.

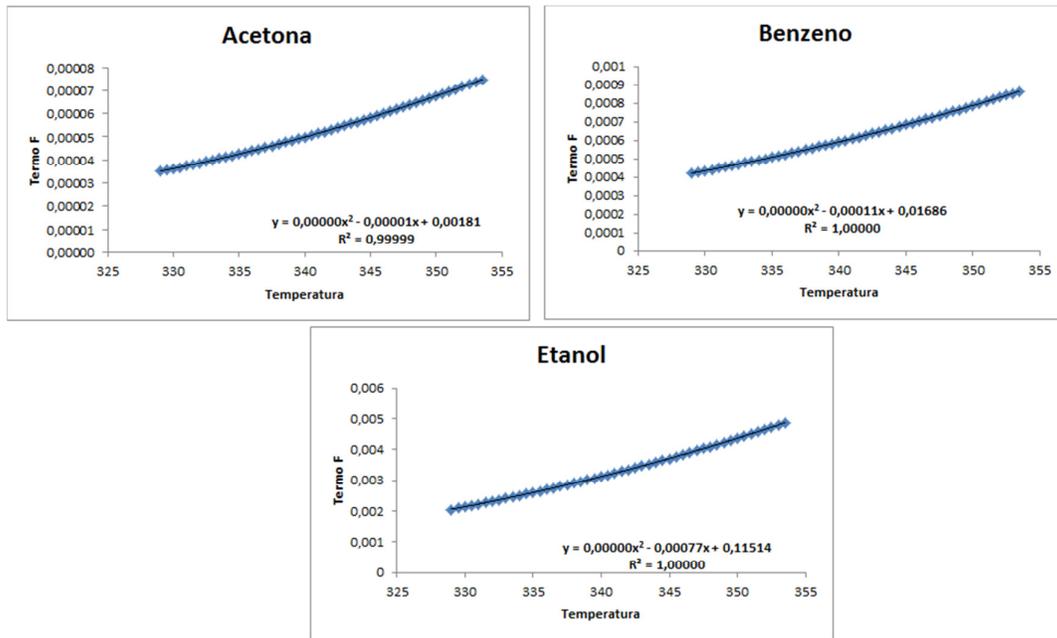


Figura 4.13: Ajuste polinomial entre o segundo termo do MTS e a temperatura do ponto de bolha.

Essas equações serão usadas na simulação dinâmica apresentada no Capítulo 5 para o MTS-SPEED.

4.2 Mistura 2: Gás Natural

Com o objetivo de testar a nova metodologia e o MTS proposto em uma mistura com mais componentes, foi escolhido o gás natural, por ser uma mistura muito utilizada na indústria do petróleo. O gás natural é composto principalmente por metano, etano, propano, butano, além de pequenas frações de pentano e hexano (menos de 5%). A mistura considerada nessa análise é composta por 5 componentes: etano, propano, butano, pentano e hexano e corresponde à carga típica da segunda coluna de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN), ou coluna desetanizadora. A equação que descreve o MTS do componente 1 de uma mistura de 5 componentes é apresentado na Equação 4.1.

$$K_1 = \exp\left(\theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{31} + T} + \theta_{41} \cdot x_2^2 + \theta_{51} \cdot x_3^2 + \theta_{61} \cdot x_4^2 + \theta_{71} \cdot x_5^2\right) \quad (4.1)$$

Foi gerado um grid de composições de 2.000 pontos (fração molar do etano variando de 0,1 a 1; fração molar do propano variando de 0 a 0,8; fração molar do butano variando de 0 a 0,5; fração molar do pentano variando de 0 a 0,2 e fração molar do hexano variando de 0 a 0,25). Foram gerados os dados rigorosos para esses pontos utilizando o Toolbox VrTherm (EMSO) no Matlab, utilizando como modelo rigoroso Peng Robson e pressão fixa de 15 atm. Destes 2.000 pontos, foram empregados 300 pontos para obtenção dos parâmetros do MTS e os demais pontos foram utilizados para a validação do modelo.

Visto que esses hidrocarbonetos constituem uma mistura muito próxima da ideal, uma boa inicialização para o problema de otimização é empregar os parâmetros da Equação de Antoine para cada um dos componentes correspondendo aos parâmetros θ_1 , θ_2 e θ_3 , enquanto os demais parâmetros podem ser inicializados como zero, denotando ausência de efeito da composição.

Os 35 parâmetros obtidos para a mistura de 5 componentes estão apresentados na Tabela 4.17. Os parâmetros θ_2 e θ_3 estão divididos por 1.000, pois a temperatura foi escalonada para facilitar a resolução numérica da otimização.

Tabela 4.17: Parâmetros obtidos para o MTS do gás natural.

Componente	θ_1	$\theta_2/1000$	$\theta_3/1000$	θ_4	θ_5	θ_6	θ_7
Etano	4,35	-0,00626	-0,268	-1,25	-1,95	-3,46	-1,22
Propano	6,65	-1,47	0,0636	-1,90	1,16	2,45	0,789
Butano	8,15	-2,77	0,125	-2,60	-1,01	0,363	0,431
Pentano	11,11	-6,31	0,297	-3,29	-1,19	-0,114	0,417
Hexano	10,36	-5,31	0,194	-4,04	-1,88	-0,910	-0,938

Na Figura 4.13 são plotados os valores de $y_{predito}$ e $y_{rigoroso}$ para os cinco componentes, e ainda a temperatura de bolha predita e rigorosa da mistura para os 300 pontos que foram utilizados no ajuste dos parâmetros.

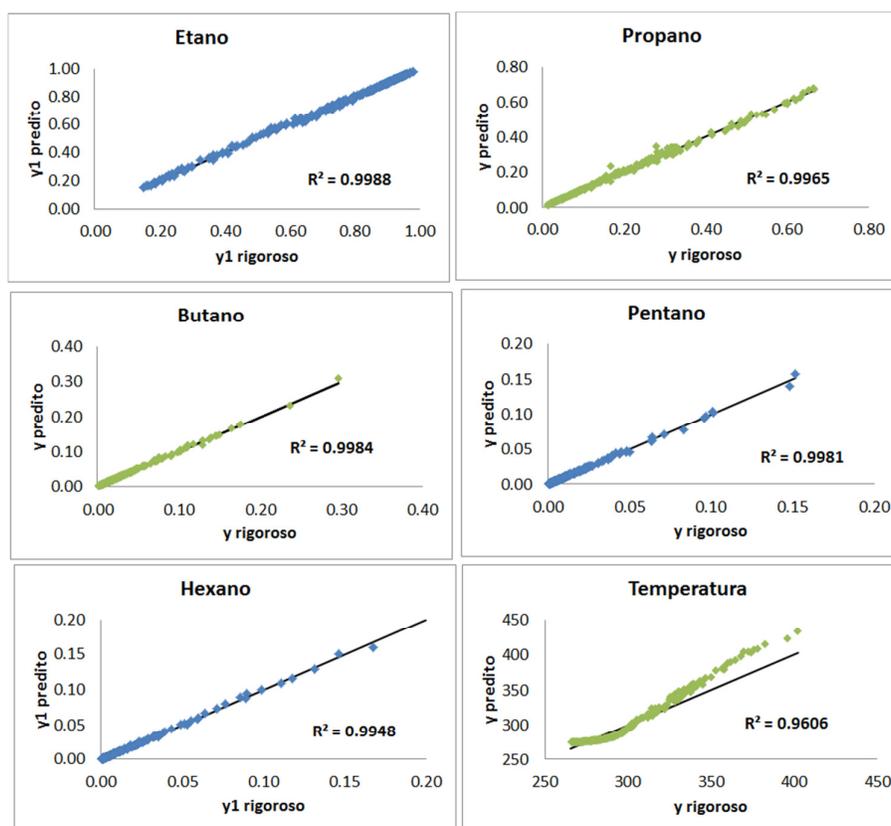


Figura 4.13: Resultado para a calibração do MTS para o gás natural.

O resultado da calibração do modelo usando os dados utilizados no ajuste dos parâmetros ficou muito bom para as composições dos componentes. Para a validação do modelo são utilizados os dados de composição que não foram utilizados no ajuste, calculando os dados preditos através do modelo obtido e comparando com os dados

rigorosos calculados previamente. O resultado da validação do MTS está apresentado na Figura 4.14.

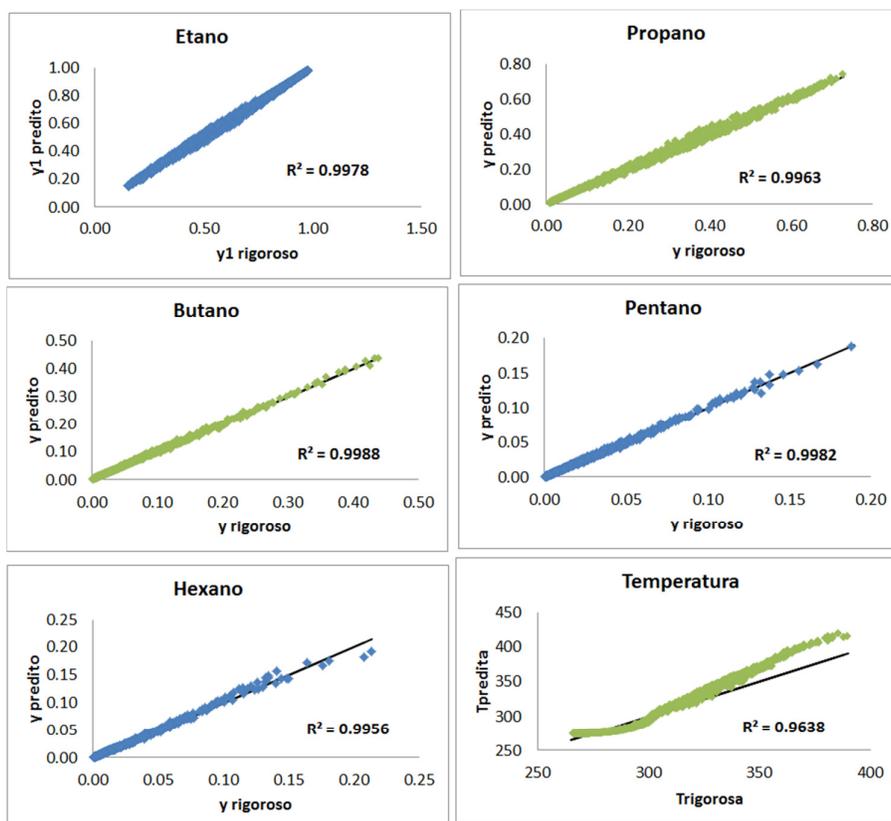


Figura 4.14: Resultados para os dados de validação do MTS do gás natural.

Os parâmetros para o MTS encontrado para o gás natural apresentaram um bom ajuste para a calibração. A temperatura não apresentou um ajuste tão bom quanto o ajuste para a mistura ternária acetona/benzeno/etanol. Essa diferença pode acontecer devido à grande diferença dos pontos de ebulição de cada um dos componentes, fazendo com que a faixa de temperatura para as composições testada varie muito mais do que na Mistura 1. O erro médio na temperatura para os dados de validação foi de 2,36%, sendo o erro máximo de 9%. Estes erros são menores do que os erros típicos de instrumentos de medição de temperatura e por isso podem ser aceitáveis para aplicações práticas.

Capítulo 5 - Aplicação do MTS para simulação

Neste capítulo são empregados os modelos obtidos com a metodologia proposta na simulação dinâmica de um processo típico da Engenharia Química. A mistura utilizada é o sistema ternário acetona, benzeno e etanol.

É feita a comparação dos resultados da simulação utilizando o modelo rigoroso, a RMTL e o MTS proposto neste trabalho. Também são mostrados os resultados empregando o algoritmo de cálculo simplificado do ponto de bolha, tanto com a RMTL (chamado de RMTL-SPEED), quanto para o MTS (MTS-SPEED).

5.1 Simulação de uma coluna de destilação

Para os testes da aplicação do MTL gerado pela metodologia proposta nesse trabalho, é utilizado o mesmo modelo apresentado por Fernandes (2009) em que foi aplicado o conceito de RMTL na simulação dinâmica de uma coluna de destilação.

O modelo da coluna de destilação é constituído por 20 estágios e a mistura é alimentada no estágio 4. A pressão de alimentação é 1,5 atm e a coluna apresenta um perfil linear de pressão ao longo dos estágios, com a pressão do condensador fixada em 1 atm. A vazão de carga é fixada em 10 mol/s, com refluxo de 2 mol/s e vazão de vapor que retorna à coluna igual a 4 mol/s. O modelo considera equilíbrio termodinâmico entre as fases, 100% de eficiência nos estágios e controle perfeito das composições de topo e fundo. As temperaturas dos estágios e composições da fase vapor são calculadas através da resolução de um problema de ponto de bolha. É realizado um distúrbio na composição da carga para observar o comportamento dinâmico do processo.

Modelo

O holdup da fase líquida para o estágio j , exceto o prato de carga, é dado pela Equação 5.1.

$$\frac{dn_{i,j}}{dt} = V_{j+1} \cdot y_{j+1} + L_j \cdot x_j - V_j \cdot y_j - L_j \cdot x_j \quad (5.1)$$

Sendo n_i o número de mols da espécie i , V e L respectivamente vazão de vapor e líquido no estágio correspondente, x_i e y_i a fração molar do componente i na fase líquida e vapor, respectivamente.

A Equação 5.2 apresenta o holdup molar da fase líquida para o prato de carga, sendo F a vazão molar da carga.

$$\frac{dn_{i,j}}{dt} = F \cdot z_i + V_{j+1} \cdot y_{j+1} + L_j \cdot x_j - V_j \cdot y_j - L_j \cdot x_j \quad (5.2)$$

O balanço para o condensador e refeedor é dado pelas Equações 5.3 e 5.4, respectivamente, sendo D a vazão de destilado, R a vazão de refluxo, V_2 a vazão de vapor que entra no condensador, B a vazão de retirada de fundo da coluna, L_{N_s-1} a vazão de líquido que entra no refeedor e W a vazão de vapor que retorna à coluna.

$$D = V_2 - R \quad (5.3)$$

$$B = L_{N_s-1} - W \quad (5.4)$$

As vazões internas são definidas pelas Equações 5.5 e 5.6.

$$V_j = W \quad (5.5)$$

$$L_j = L_{j,base} + \frac{n_j - n_{j,base}}{\beta} \quad (5.6)$$

E as relações constitutivas são dadas pelas Equações 5.7 e 5.8.

$$x_{i,j} = n_{i,j} / \sum_i n_{i,j} \quad (5.7)$$

$$n_j = \sum_i n_{i,j} \quad (5.8)$$

5.2 Aplicação em um sistema ternário

O sistema ternário acetona/benzeno/etanol foi empregado para a aplicação do MTS na simulação dinâmica da coluna de destilação apresentada na seção anterior. Esse sistema também já foi utilizado em Fernandes (2001) para o teste da RMTL. A simulação é feita utilizando cinco alternativas para o cálculo das propriedades termodinâmicas de equilíbrio:

- 1) o modelo rigoroso;
- 2) a RMTL;
- 3) uma versão em que a forma da RMTL é aproveitada para o cálculo não-iterativo da temperatura do ponto de bolha (que aqui será chamado de RMTL-SPEED), ambos apresentados por Fernandes (2001),
- 4) o MTS proposto neste trabalho;
- 5) O MTS-SPEED, versão aprimorada do MTS, descrita no Capítulo 3, cujas equações para o cálculo da temperatura do ponto de bolha foram obtidas no Capítulo 4.

A carga da coluna é uma mistura líquida inicialmente a uma pressão de 1,5 atm com composição [0,3 0,2 0,5] e é simulada uma alteração de composição de carga para três diferentes casos: (1) [0,5 0,2 0,3] (2) [0,25 0,4 0,35] (3) [0,6 0,3 0,1]. São comparados os resultados obtidos verificando a exatidão dos diferentes métodos de cálculo das propriedades termodinâmicas, além do tempo para obtenção dos resultados em cada caso.

O resultado da variação da composição da fase líquida desde a perturbação até atingir o estado estacionário para os três componentes no estágio 8 é apresentado na Figura 5.1, considerando a perturbação na carga referente ao caso 1.

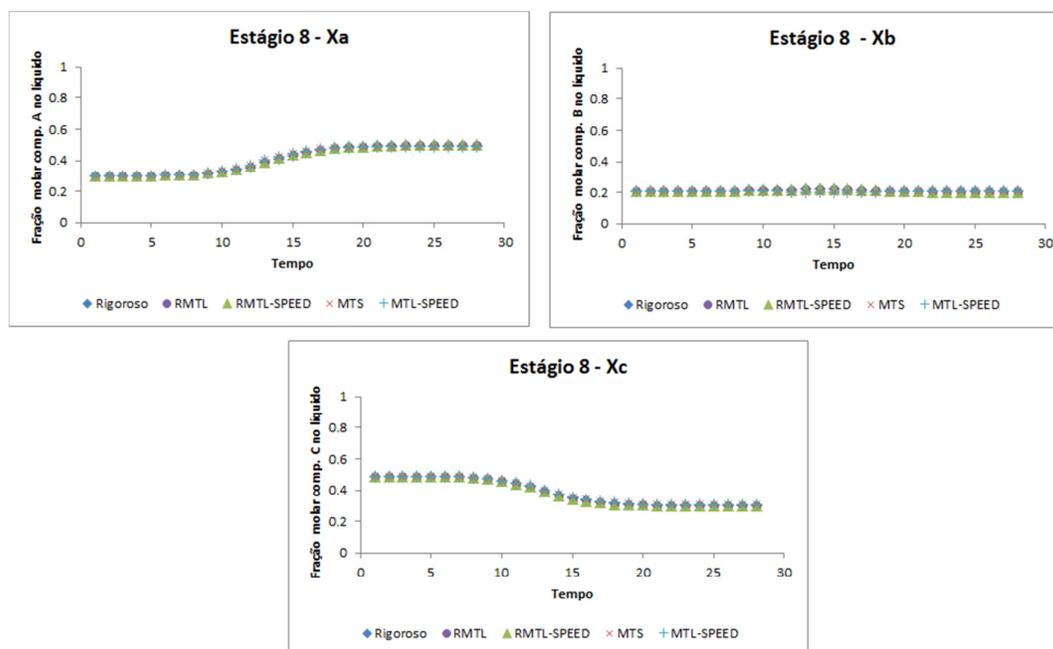


Figura 5.1: Perfil de composição ao longo da simulação para o componente A (acetona), componente B (benzeno) e componente C (etanol).

Todos os métodos apresentaram resultados muito próximos ao resultado para o modelo rigoroso, os erros para a fração molar da fase líquida dos três componentes estão apresentado na Tabela 5.1. Os resultados para o MTS e MTS-SPEED apresentaram erro médio um pouco maior do que a rede. Uma grande vantagem encontrada foi que com RMTL-SPEED chegou-se a um resultado 3,2 vezes mais rápido do que com o modelo rigoroso e para o MTS-SPEED obteve-se o resultado 47,3 vezes mais rápido do que com o modelo rigoroso. O comparativo dos tempos para todos os métodos está apresentado na Tabela 5.2, com os tempos demonstrados em segundos. O tempo apresentado refere-se ao tempo médio obtido de uma série de 10 simulações.

Tabela 5.1: Erros médios no resultado da simulação para a fração molar da fase líquida dos três componentes.

Componente	Erro RMTL	Erro RMTL-SPEED	Erro MTS	Erro MTS-SPEED
Acetona	0,58%	0,57%	1,17%	1,14%
Benzeno	0,72%	0,72%	1,4%	1,39%
Etanol	0,54%	0,53%	0,9%	0,94%

Tabela 5.2: Tempo médio da simulação para cada um dos casos testados.

	Rigorous	RMTL	RMTL-SPEED	MTS	MTS-SPEED
Tempo (s)	70,9	56,2	22,3	34,8	1,5

Apesar de apresentar um erro um pouco maior nos resultados, o ganho no tempo de simulação utilizando o MTL-SPEED é muito grande quando comparado ao modelo Rigoroso e até mesmo quando comparado ao menor tempo de simulação que se tinha anterior a esse trabalho (RMTL-SPEED).

Foi feita a validação para todos os estágios com os cinco métodos e, como o RMTL obteve resultados muito semelhantes ao RMTL-SPEED e da mesma forma o MTS obteve os mesmos resultados que o MTS-SPEED, só serão apresentados os resultados comparando as versões SPEED do RMTL e MTS com o modelo rigoroso, visto que estas apresentam um tempo de simulação muito menor.

O resultado do perfil de composições da fase líquida ao longo dos pratos da coluna, exceto condensador e refeedor, é apresentado na Figura 5.2 para um tempo intermediário entre a perturbação e o estado estacionário e na Figura 5.3 para o tempo final da simulação (estado estacionário). Os resultados apresentados são para as três diferentes perturbações na carga.

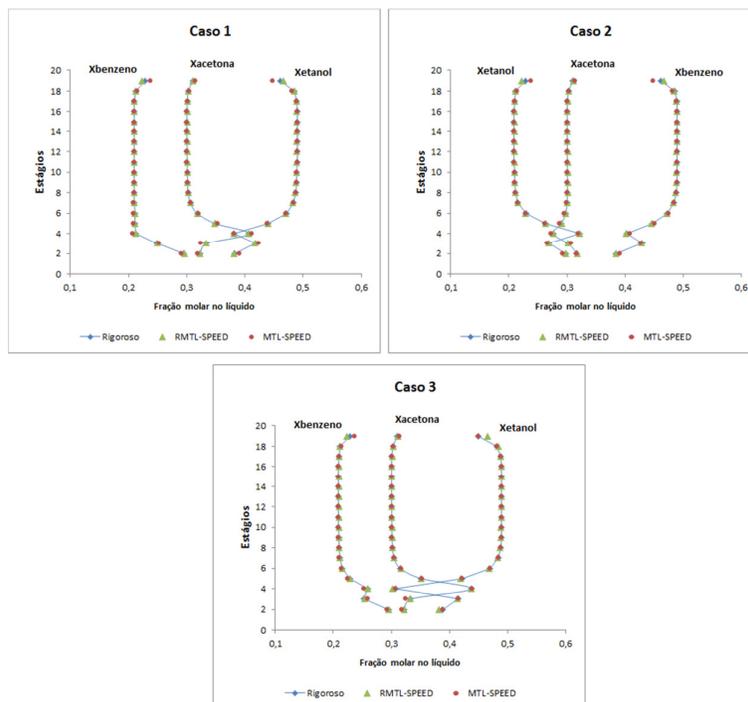


Figura 5.2: Perfil de composições ao longo da coluna para os três componentes em um tempo intermediário, considerando os três casos de diferentes perturbações na composição da carga.

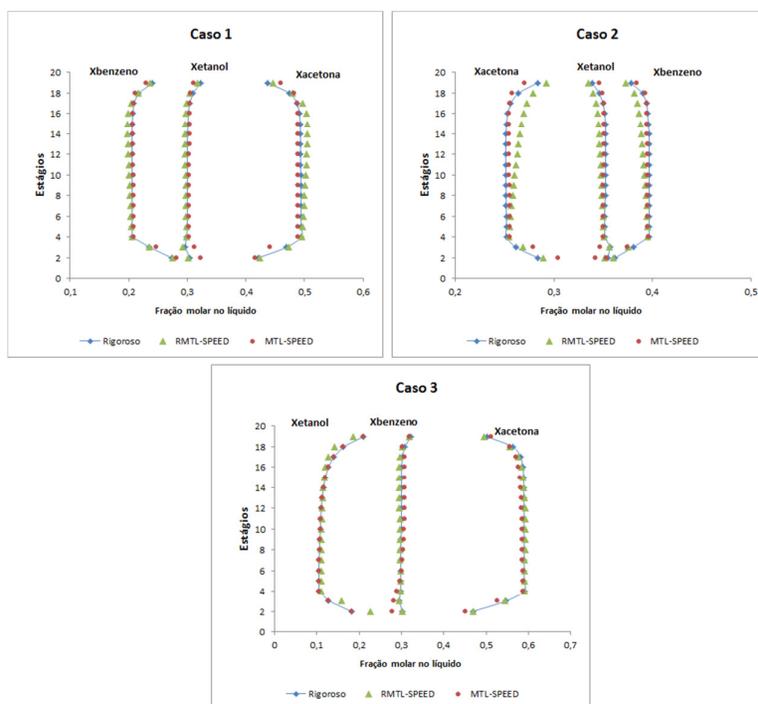


Figura 5.3: Perfil de composições ao longo da coluna para os três componentes no estado estacionário, considerando os três casos de diferentes perturbações na composição da carga

Todos os resultados obtidos com o modelo desenvolvido (MTS) utilizando os parâmetros obtidos com a nova metodologia desenvolvida nesta dissertação apresentaram bons resultados quanto à exatidão das propriedades termodinâmicas obtidas quando comparadas às propriedades rigorosas, o que valida a sua aplicação. O resultado mais significativo é a redução do tempo da simulação que chegou a ser em alguns casos quase 70 vezes mais rápido que a simulação rigorosa. Isso se deve ao fato de o MTS ser uma forma muito mais simples, porém com acuracidade necessária para calcular o equilíbrio líquido-vapor. Esse é um ponto muito importante quando se fala de aplicações industriais, em que os cálculos precisam acontecer de forma rápida e acurada contínua e instantaneamente, sem poder ocorrer interrupções por problemas de convergência e resolução numérica.

Capítulo 6 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Nesta dissertação foi apresentado um novo conceito para o cálculo de propriedades termodinâmicas para simulação de processos: o Modelo Termodinâmico Simplificado (MTS). A proposta abrange a forma funcional do modelo termodinâmico e a metodologia para obtenção dos seus parâmetros de forma simultânea, a partir da resolução de um problema de equilíbrio, com dados obtidos com modelos termodinâmicos rigorosos. Esse trabalho tem grande importância para aplicações em que é necessário se ter confiabilidade no cálculo, tanto em termos de precisão como convergência, assim como a redução do tempo computacional no cálculo de propriedades termodinâmicas de determinada mistura.

Foi proposto um novo modelo termodinâmico para o K-valor com base nos modelos já apresentados na literatura, a partir da adição de um parâmetro de translação da temperatura. A adição deste parâmetro tornou o modelo não linear nos parâmetros, sendo necessário desenvolver uma nova metodologia, diferente da já utilizada na literatura, para obtenção desses parâmetros. A nova metodologia permite que se obtenham de forma simultânea os parâmetros de todos os componentes da mistura. A nova sistemática foi comparada à metodologia já conhecida de obtenção dos parâmetros por mínimos quadrados, apresentando melhores resultados, principalmente no ajuste da temperatura do ponto de bolha. Foram testados diferentes modelos, apresentados no Apêndice B, sendo escolhido um MTS que apresentou os melhores resultados.

Todos os testes iniciais da nova forma de ajuste dos parâmetros e do modelo escolhido para o MTS foram realizados utilizando o sistema ternário acetona/benzeno/etanol, por ser uma mistura medianamente não-ideal já empregada em trabalhos anteriores, para que fosse possível comparar os resultados. Após a validação

para o sistema ternário, aplicou-se o MTS para uma mistura contendo 5 componentes (etano, propano, butano, pentano, hexano). Os resultados obtidos para o ajuste dos K-valores foi muito bom, porém o ajuste da temperatura não foi tão bom como no caso anterior. Isso acontece principalmente em função da grande diferença de ponto de ebulição dos componentes, o que resulta em uma faixa de temperatura muito maior do que a que se tinha na mistura ternária, tornando mais difícil o ajuste dos parâmetros. Uma sugestão para o melhoramento deste modelo é a adição de mais um parâmetro junto à temperatura. Isso pode ser feito sempre que se trabalhar com misturas que possam apresentar uma faixa de temperatura de ebulição muito grande (variação maior que 100°C).

Os modelos obtidos para a mistura acetona/benzeno/etanol foram empregados na simulação dinâmica de uma coluna de destilação. Essa simulação já foi considerada em trabalhos anteriores envolvendo essa mistura (Fernandes, 2001; Fernandes e Trierweiler, 2009), sendo possível a comparação não só com o modelo rigoroso, mas também com as redes de modelos termodinâmicos locais. Além da aplicação direta do MTS na simulação, foi implementado um algoritmo não-iterativo de cálculo aproximado da temperatura do ponto de bolha, chamado de MTS-SPEED, que permite a solução computacionalmente eficiente de problemas de equilíbrio. A fim de empregá-lo com o MTS, a técnica SPEED originalmente proposta por Fernandes (2001) foi adaptada neste trabalho. Com tais aproximações, foi possível obter de forma eficiente a temperatura do ponto de bolha, o que permitiu obter simulações em média 50 vezes mais rápidas do que utilizando o modelo rigoroso, chegando em alguns casos a rodar 70 vezes mais rápido. Esse resultado pode ser comparado ao RMTL-SPEED original, que obteve tempo de simulação aproximadamente 4 vezes menor do que com o uso do modelo rigoroso.

Exemplos de possíveis aplicações para as contribuições desta dissertação são para o cálculo do equilíbrio de fases em analisadores virtuais de composição, nas simulações online de processo, na otimização em tempo real, nos quais já é conhecida a faixa de composições em que o processo opera normalmente. Nesses casos, os parâmetros podem ser ajustados especificamente para aquela região do espaço termodinâmico. Além disso, em muitas situações é necessário representar apenas os componentes-chave da separação, reduzindo o número de componentes e consequentemente o número de parâmetros do MTS, o que possibilita um ajuste ainda melhor dos parâmetros. Para aplicações tais como simuladores de treinamento de

operadores, é importante que o modelo tenha uma abrangência maior, visto que podem ser testados diferentes ponto de operação para determinado processo, assim como na otimização de projetos de equipamentos. Para essa última aplicação também é muito importante que, além de global, o modelo possibilite o cálculo das propriedades termodinâmicas de forma explícita.

Com o objetivo de aprimorar ainda mais o modelo e a metodologia desenvolvidos, ficam como uma sugestão que poder ser interessante um método evolutivo para determinação do modelo, o qual seria construído à medida em que os dados de simulação com os modelos rigorosos são armazenados. Isto também possibilitaria que, à medida em que for necessário, sejam adicionados parâmetros ao modelo, de forma a ajustar ainda melhor os dados. Pode também ser testado o uso de dados reais de planta para o ajuste dos parâmetros ao invés de dados obtidos por modelos rigorosos. Muitas vezes é difícil adequar um modelo rigoroso a determinado processo, visto que cada modelo tem as suas particularidades e muitas vezes não se encontra um modelo que se adeque muito bem aos dados reais. O MTS é então uma alternativa em que o comportamento termodinâmico da mistura será capturado através do ajuste dos parâmetros.

Referências Bibliográficas

- Abreu, C. R. A.; Cabral, V. F.; Martins, L. S. F.; Tavares, F. W.; Castier, M., Termodinâmica e Simulação Molecular, Rio de Janeiro: E-papers, 2005.
- Abrol, S.; Lu, M.; Hill, D.; Herrick, A.; Edgar, T.F., Faster Dynamic Process Simulation using In Situ Adaptive Tabulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 7814-7823, 2010.
- Chimovitz, E. H.; Anderson, T. F.; Macchietto, S.; Stutzman, L. F., Local Models for Representing Phase Equilibria in Multicomponent, Nonideal Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Systems. 1. Thermodynamic Approximation Functions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22, 217., 1983.
- Coleman, T., Branch, M. A., Grace, A., Optimization Toolbox for use with Matlab, vs 2, Natick, The Math Works Inc., 1999.
- Feliu, J. A., Importancia de la termodinâmica en la simulación de procesos, Ingeniería Química, 438, 111-117, 2006.
- Fernandes, P. R., Rede de Modelos Termodinâmicos Locais, 142P. , Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001
- Fernandes, P. R. B.; Trierweiler, J. O., Local Thermodynamic Models Network for Dynamic Process Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8529-8541, 2009.
- Hillestad, M., Sorlie, C., Anderson, T. F., Olsen, L., Hertzberg, T., On estimating the error of local thermodynamic models – a general approach, *Computers & Chemical Engineering*, 13, 789-796, 1989.
- Leesley, M. E., Heyeng, G., The dynamic approximation method of handling vapor-liquid and liquid-liquid systems. 3. Parameter estimation and update, *Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development*, 25, 674-682 (1986).
- Linhart, A.; Skogestad, S., Computational Performance of aggregated distillation models. *Computers and Chemical Engineering*, 33, 296-308, 2009.
- Perregaard, J., Model simplification and reduction for simulation and optimization of chemical processes, *Computer and Chemical Engineering*, 17, 465-483, 1993.
- Prausnitz, J. m., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall International, 1980.

- Prausnitz, J. m., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall International, 1969.
- Ribeiro, V. S., *Predição de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Multicomponentes através de Redes Neurais*, 125P., Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- Silveira Junior, N., *Desenvolvimento de Ferramenta de Cálculo Termodinâmico Usando o Modelo PC-SAFT*, 127P., Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6ª Edição. Singapore: Mc Graw Hill, 2001.
- Straatmann, G. S., Fernandes, P. R., Trierweilwe, J. O., *Rede de Modelos Termodinâmicos Locais aplicada à simulação de processos dinâmicos: uma nova abordagem*, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, 2010.

Apêndice A

Termodinâmica do equilíbrio de fases

A termodinâmica aplicada ao equilíbrio líquido-vapor (ELV) tem como principal objetivo determinar as temperaturas, pressões e composições do equilíbrio. Para isso são necessários modelos que estimem o comportamento dos sistemas em equilíbrio, sendo os mais simples a Lei de Raoult e a Lei de Henry. A Lei de Raoult modificada surge corrigindo a não idealidade da fase líquida.

A.1 Lei de Raoult e Lei de Henry

A Lei de Raoult considera a fase vapor como um gás ideal e a fase líquida como uma solução ideal. Dessa forma suas restrições de aplicação são para sistemas em pressões baixas ou moderadas e para misturas compostas por espécies que não interagem muito. A expressão para a Lei de Raoult é apresentada na Equação A.1.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.1})$$

Onde x_i é a fração molar da fase líquida, y_i , a fração molar da fase vapor, P é a pressão total do sistema e P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i .

Apesar de ser restrita a uma pequena classe de sistemas, a Lei de Raoult é um bom ponto de partida para a análise de sistemas mais complexos. Um das limitações da Lei de Raoult é que ela só pode ser aplicada quando a pressão de vapor é conhecida, requerendo que a espécie seja subcrítica, ou seja, a temperatura da espécie deve ser inferior a sua temperatura crítica (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

Para o cálculo do ELV de espécies dissolvidas em qualquer solvente, em que a temperatura crítica é menor que a temperatura do sistema, a Lei de Raoult não pode ser aplicada e utiliza-se a Lei de Henry. Essa lei diz que a pressão parcial de uma espécie na fase vapor é diretamente proporcional a sua fração molar na fase líquida, conforme Equação A.2.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \mathcal{H}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.2})$$

Sendo \mathcal{H}_i a constante de Henry, que é obtida experimentalmente e pode ser encontrada em tabelas específicas.

Com o objetivo de tornar mais realista a Lei de Raoult, a adição de um termo que corrige a não idealidade da fase líquida, resulta na Lei de Raoult Modificada, apresentada na Equação A.3.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.3})$$

O fator de correção da não idealidade da solução, γ_i , é o chamado coeficiente de atividade e é dependente da temperatura e da composição da fase líquida. O cálculo do ponto de bolha e do ponto de orvalho se torna um pouco mais complexo. Considerando que o somatório das composições molares na fase vapor deve ser igual a 1, como apresentado na Equação A.4, pode-se descrever a pressão do ponto de bolha conforme a Equação A.5 (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

$$\sum_i y_i = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.4})$$

$$P = \sum_i x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.5})$$

A.2 O conceito de K-valor

A razão de equilíbrio de vaporização, conhecida como K-valor, é uma medida que expressa a tendência que uma espécie tem vaporizar, ou seja, passar da fase líquida para a fase gasosa. A expressão que descreve o K-valor relaciona a fração molar da fase vapor com a fração molar da fase líquida da espécie:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{A.6})$$

Quando K_i é maior do que 1, a espécie apresenta uma maior tendência a se concentrar na fase vapor nas condições do sistema (P e T). De forma contrária, quando K_i é menor que 1, a espécie tem uma tendência maior a se concentrar na fase líquida, diz-se que a espécie é mais “pesada”. O K-valor acaba sendo conveniente para uso computacional,

visto que permite eliminar uma das composições, utilizando apenas x_i ou y_i , com a relação de K_i .

Aplicando a Lei de Raoult ao conceito de K-valor, obtém-se a seguinte expressão:

$$K_i = \frac{p_i^{sat}}{P} \quad (\text{A.7})$$

E aplicando a Lei de Raoult modificada:

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^{sat}}{P} \quad (\text{A.8})$$

Considerando que o somatório das composição das espécies em cada fase deve ser igual a 1, pode-se escrever:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (\text{A.9})$$

E conseqüentemente, com base na definição de K-valor:

$$\sum_i K_i x_i = 1 \quad (\text{A.10})$$

Dessa forma, sendo as composições x_i conhecidas, tem-se a resolução do problema do ponto de bolha, em que é necessário encontrar os K-valores que satisfazem a Equação A.10. No cálculo do ponto de orvalho as composições y_i são conhecidas, e a Equação A.10 pode ser escrita como:

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (\text{A.11})$$

Sendo também necessário encontrar os K-valores que satisfazem a Equação A.11.

Essas equações descrevem o cálculo do ponto de bolha e ponto de orvalho utilizando a Lei de Raoult ou a Lei de Raoult modificada, através do conceito de K-valor. A grande vantagem da utilização da Lei de Raoult no cálculo do ponto de bolha e

ponto de orvalho frente à Lei de Raoult modificada é o fato de o cálculo ser função apenas de pressão e temperatura (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

A.3 Método Fi-Gama

O Método Fi-Gama pode ser utilizado para o cálculo do ponto de bolha e ponto de orvalho. A natureza desse cálculo é a mesma do cálculo utilizando a Lei de Raoult e a Lei de Raoult modificada, porém introduzindo conceitos de não-idealidade, o que torna o cálculo mais complexo. A Lei de Raoult modificada já introduz o conceito de coeficiente de atividade, aplicado a fase líquida:

$$f_i^l = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{A.12})$$

O mesmo conceito pode ser aplicado à fase vapor, através da fugacidade:

$$f_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (\text{A.13})$$

Múltiplas fases na mesma pressão e temperatura estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie é a mesma em todas as fases. Para o caso específico do equilíbrio líquido-vapor multicomponente, tem-se:

$$f_i^l = f_i^v \quad (\text{A.14})$$

logo,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{A.15})$$

A composição y_i e a composição x_i podem ser explicitadas da forma:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\hat{\phi}_i P} \quad (\text{A.16})$$

$$x_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (\text{A.17})$$

A Equação A.15 é a formulação Fi-Gamma para o equilíbrio líquido vapor. Para os casos em que $\hat{\phi}_i = 1$ a Equação se reduz a Lei de Raoult Modificada, e para casos em que $\hat{\phi}_i = \gamma_i = 1$, a Lei de Raoult.

Como o somatório das composições em cada fase é igual ao valor unitário, pode-se escrever:

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\hat{\phi}_i P} \quad (\text{A.18})$$

$$1 = \sum_i \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (\text{A.19})$$

E obtém-se a expressão para P em função da composição na fase líquida e da fase vapor:

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\hat{\phi}_i} \quad (\text{A.20})$$

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \hat{\phi}_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} \quad (\text{A.22})$$

Os pontos de bolha e orvalho, ou seja as temperaturas e pressões de bolha e orvalho, podem ser calculadas computacionalmente por método iterativo (Smith, Van Ness e Abbott, 2002).

Apêndice B

Diferentes modelos testados no MTS

O MTS desenvolvido nesta dissertação deriva da Equação de Raoult modificada, conforme apresentado no Capítulo 3. Para o termo $\ln \gamma_i$ foi utilizada a expressão derivada da expansão de Wohl para a energia livre de Gibbs de excesso, porém antes da escolha foram testadas diferentes expressões para esse termo, gerando cada um dos modelos da Tabela B.1., considerando o componente 1 de uma mistura ternária.

Tabela B.1: Diferentes modelos de MTS testados para o componente 1 de uma mistura ternária.

Modelo	
MTS1	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2$
MTS2	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2 + \theta_{61} \cdot x_2 + \theta_{71} \cdot x_3$
MTS3	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2 + \theta_{61} \cdot x_1$
MTS4	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2 + \theta_{61} \cdot x_1 + \theta_{71} \cdot x_2 + \theta_{81} \cdot x_3$
MTS5	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_1 \cdot x_2^2 + \theta_{61} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + \theta_{71} \cdot x_3^2 + \theta_{81} \cdot x_1 \cdot x_3^2 + \theta_{91} \cdot x_1^2 \cdot x_3^2$
MTS6	$\ln(K_1 \cdot P) = \theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{\theta_{51} + T} + (x_2^2 + x_3^2) \cdot (\theta_{41} + \theta_{51} \cdot x_1 + \theta_{61} \cdot x_1^2)$

Os seis modelos apresentados foram testados para a mistura acetona/benzeno/etanol utilizando a metodologia de obtenção dos parâmetros desenvolvida nesse trabalho. Os parâmetros foram obtidos utilizando 96 pontos (etapa de calibração) e testados utilizando os demais pontos que não foram usados para obtenção dos parâmetros (etapa de validação). Os coeficientes de correlação entre y_{rigoroso} e y_{predito} de cada componente mais as temperaturas do ponto de bolha rigorosa e predita para a etapa de validação dos dados estão apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.2: Valores das correlações para os diferentes modelos de MTS testados

Modelo	Acetona	Benzeno	Etanol	Temperatura
MTS1	0,9923	0,9883	0,9962	0,9965
MTS2	0,9843	0,9672	0,9869	0,9443
MTS3	0,9948	0,9874	0,9982	0,9912
MTS4	0,9892	0,9828	0,9944	0,9844
MTS5	0,9697	0,9842	0,9973	0,9981
MTS6	0,9663	0,808	0,9927	0,9909

Todos os modelos apresentaram bons resultados, mas o MTS1 foi escolhido por ter de uma forma geral um melhor ajuste e um número menor de parâmetros, não sendo necessário um modelo com tantos parâmetros para representar o equilíbrio líquido-vapor da mistura. É possível que para outras misturas algum desses MTS tenha maior representatividade, podendo ser utilizado através da mesma metodologia MMTS.