

## CAPÍTULO 1

# INTRODUÇÃO

### 1.1 Motivação e Aplicações desta Pesquisa

O desenvolvimento das aplicações de fluidos supercríticos tem aumentado rapidamente na década passada. Muitas destas aplicações envolvem os solutos diluídos em solventes supercríticos, como é o caso das extrações com fluidos supercríticos. Uma exigência importante em tais desenvolvimentos é o conhecimento das propriedades termodinâmicas destes sistemas. Na região próxima à crítica, a compreensão correta de tais propriedades é de particular importância na previsão do comportamento altamente não-linear para misturas muito diluídas.

O fenômeno de vaporização retrógrada dupla para temperaturas abaixo da temperatura crítica a curva mostra três pontos de orvalho em formato de “S”, enquanto que para temperaturas ligeiramente acima da temperatura crítica a curva mostra quatro pontos de orvalho e como um domo duplo.

Na prática, existem inúmeras situações onde o equilíbrio líquido-vapor em pressões elevadas (próximas à pressão crítica de um dos componentes da mistura) é relevante. Por exemplo, na indústria do petróleo, a determinação das composições das fases presentes numa mistura de hidrocarbonetos permite avaliar a viabilidade econômica da produção e recuperação de óleo em um determinado poço. Na engenharia química, podemos citar o estudo de misturas multicomponentes.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor é parte integrante da resolução do modelo composicional, quando da simulação de escoamento em reservatórios de

petróleo. Como resultado, são obtidas as respectivas frações molares resultantes do cálculo do problema do equilíbrio líquido-vapor. Caso o teste de estabilidade revele a presença de uma única fase, o resultado determina se a fase presente é predominantemente líquida ou vapor.

O trabalho desenvolvido nesta pesquisa tem aplicação em modelos composicionais, na indústria do petróleo, na engenharia química e em quaisquer situações onde o problema da vaporização retrógrada dupla seja relevante. Como exemplo clássico, pode ser citada a previsão de comportamento termodinâmico de misturas altamente assimétricas, como o caso do sistema binário metano + *n*-butano. Tal sistema pode representar (em termos de uma mistura pseudobinária) um fluido de reservatório de petróleo.

O sistema etano + limoneno, também analisado nesta pesquisa, tem aplicação na área de obtenção de produtos a partir de matérias-primas naturais, como óleos de laranja e de limão.

## **1.2 Equilíbrio Líquido-Vapor**

O estado de equilíbrio de um sistema fechado, para uma dada temperatura, pressão e composições globais, é o estado em que a energia livre de Gibbs total é mínima na presença de restrições lineares de igualdades e desigualdades. Portanto, o problema do equilíbrio de fases pode ser tratado como um problema de otimização.

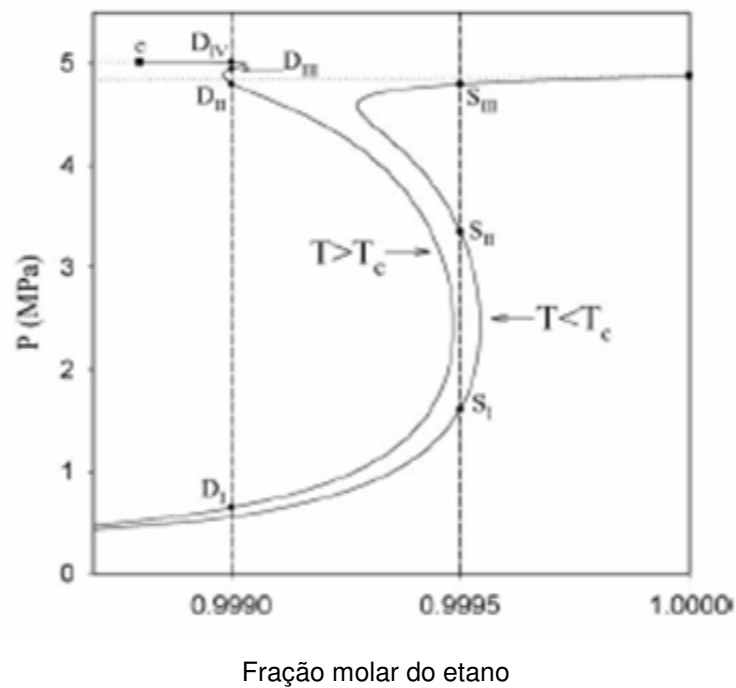
Estes cálculos são normalmente realizados empregando-se equações cúbicas de estado, as quais descrevem as relações PVT (pressão, volume e temperatura). Quando consideramos processos de recuperação de petróleo, observamos que em tais processos a mistura resultante dos fluidos residentes no reservatório mais o fluido injetado pode aproximar-se de um dos seus pontos críticos ou da fronteira da região bifásica líquido-vapor.

Para a avaliação dos processos de separação líquido-vapor, torna-se necessário calcular as composições das fases em equilíbrio. Neste estado, o processo obedece ao critério de igualdade das fugacidades entre as fases:

$$f_i^{(L)}(T, P, x_i) = f_i^{(V)}(T, P, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (1.1)$$

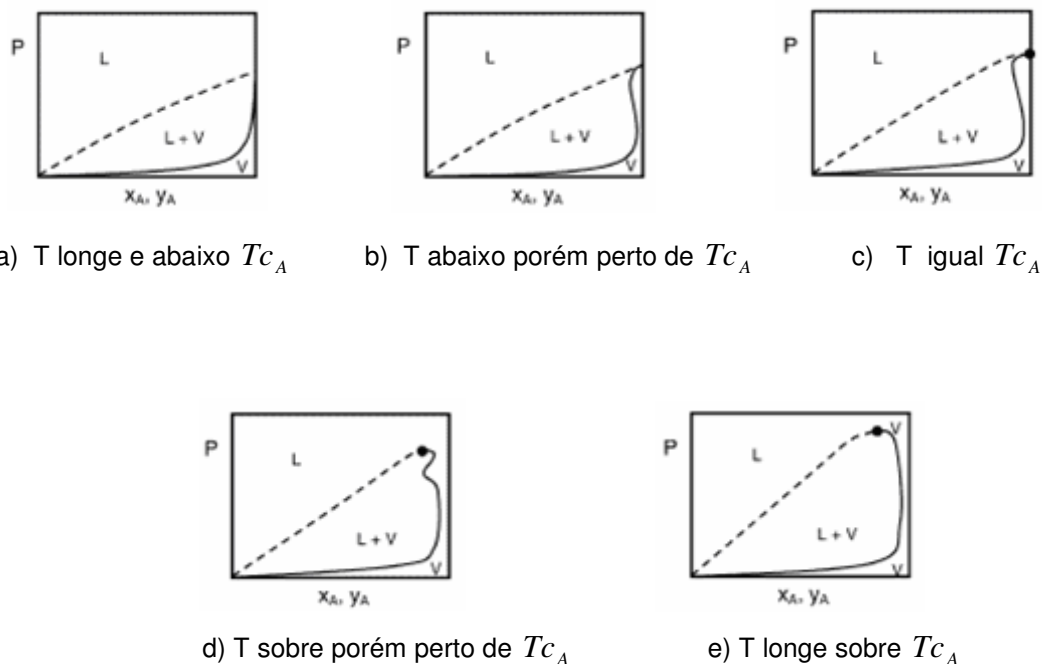
A solução do sistema de equações representado por (1.1) é feita mediante metodologias numéricas clássicas (como o método de Newton) ou, mais atualmente, por técnicas heurísticas de otimização global. A solução correta deste sistema de equações permite avaliar se a mistura em questão poderá ou não apresentar fenômenos termodinâmicos complexos (e, até certo ponto, raros), como a vaporização retrógrada dupla.

A Figura 1.1, a seguir, ilustra o fenômeno de vaporização retrógrada dupla para o sistema etano + limoneno. Observe-se que para temperaturas abaixo da temperatura crítica do etano a curva de pontos de orvalho exibe um formato de “S”, enquanto que para temperaturas ligeiramente acima da temperatura crítica do etano a curva de orvalho apresenta-se como um domo duplo. O cálculo de mais de um ponto de orvalho para uma mesma composição não é adequadamente tratado ao utilizar-se um método determinístico como o método Newton-Raphson.



**Figura 1.1** – Curva de Orvalho em formato de “S” ( $T < T_c$ ) em domo duplo ( $T > T_c$ ) para o sistema etano + limoneno (próximo à região do etano puro).

A Figura 1.2 ilustra o que ocorre em sistemas com vaporização retrógrada dupla. Note-se que o fenômeno só é notado em temperaturas próximas à crítica e em altas diluições de um dos componentes.



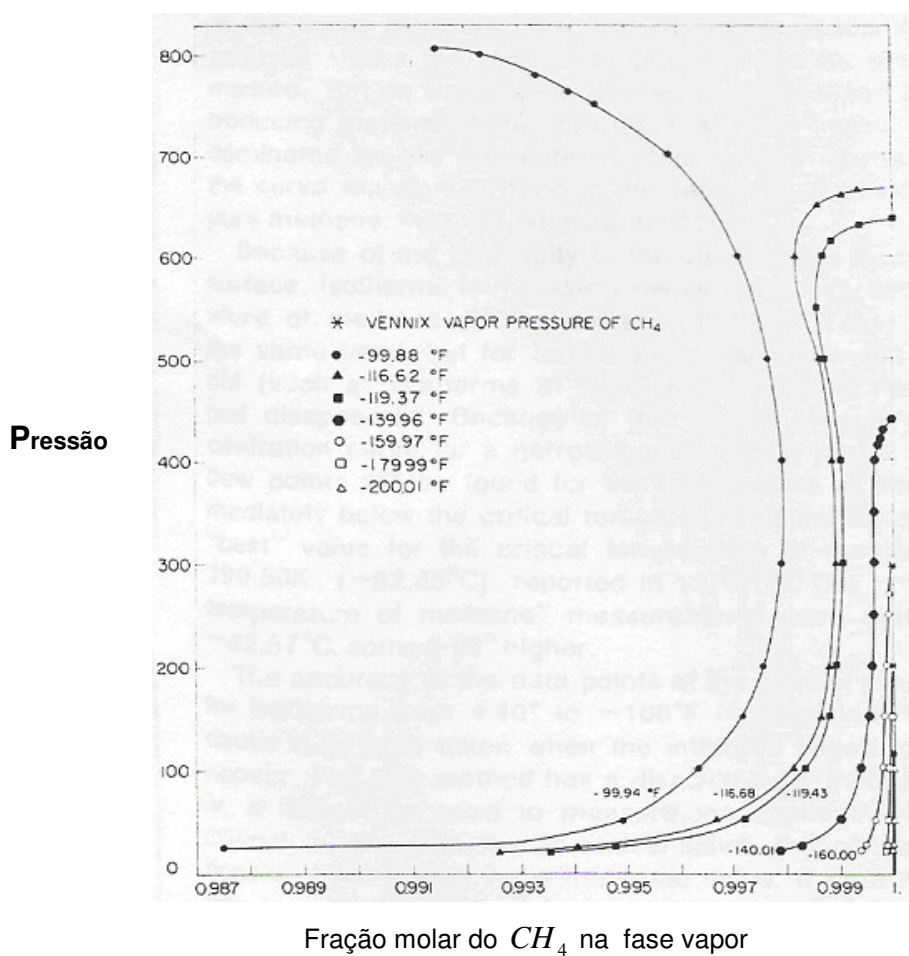
**Figura 1.2** – Curvas de ponto de orvalho (linhas cheias) para diferentes temperaturas.

### 1.3 Revisão Bibliográfica

Os primeiros trabalhos a relatarem o fenômeno conhecido como vaporização retrógrada dupla remontam à década de 1980, iniciando-se com as pesquisas de Chen *et al.* (1974a, b). Nestes trabalhos, os autores apresentam os lugares geométricos de pontos de orvalho para os sistemas metano + *n*-butano e metano + *n*-pentano, respectivamente. Ambos os trabalhos são de cunho essencialmente experimental e, segundo seus autores, “há uma descoberta de um fenômeno interessante”: em temperaturas próximas (mas ligeiramente inferiores) à

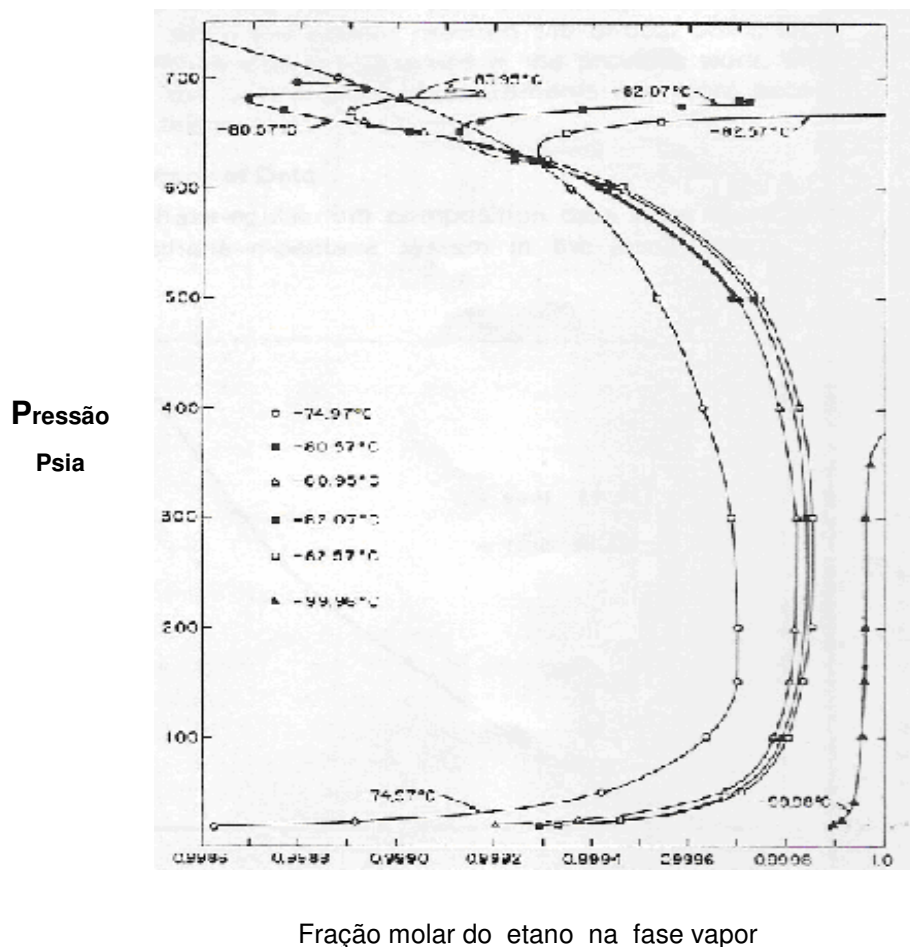
temperatura crítica do metano a curva de pontos de orvalho apresenta uma forma de “S”.

A Figura 1.3, apresentada a seguir, retirada de Chen *et al.* (1974a), ilustra experimentalmente o fenômeno relatado pelos autores, para temperaturas de -116,62° F e -119,37° F.



**Figura 1.3** – Curvas de pontos de orvalho para o sistema metano + *n*-butano em diferentes temperaturas.

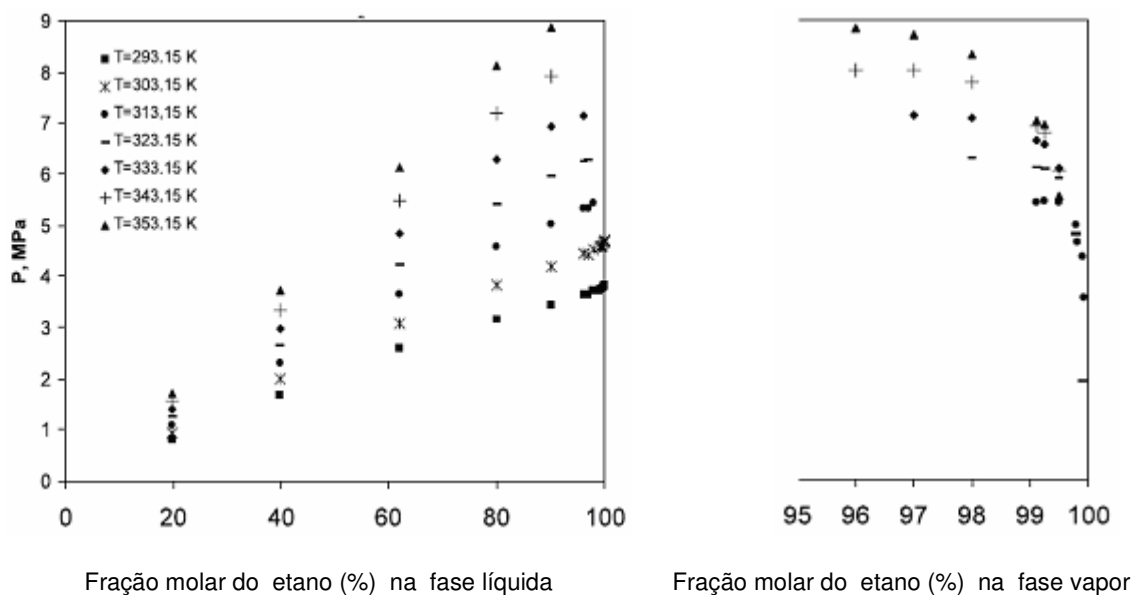
Para o sistema metano + *n*-pentano (Chen *et al.*, 1974b) e em temperaturas ligeiramente maiores do que a temperatura crítica do metano, observa-se a formação de um domo duplo, correspondendo a quatro pontos de orvalho para cada composição do vapor. A Figura 1.4 apresenta os resultados experimentais deste fenômeno, conhecido como vaporização retrógrada dupla. Observe-se que ao aumentar-se a temperatura do sistema acima de um determinado valor (neste caso, -80,57° C), o fenômeno deixa de ocorrer.



**Figura 1.4** – Curvas de pontos de orvalho para o sistema metano + *n*-pentano em diferentes temperaturas.

A vaporização retrógrada dupla também foi experimentalmente verificada em um sistema de interesse na área de produtos naturais: o sistema etano + limoneno. Esta mistura está presente em processos de deterpenação de óleos cítricos (de limão ou laranja, por exemplo) por extração supercrítica (usando etano como solvente supercrítico). Raeissi e Peters (2002) apresentam resultados experimentais e simulações computacionais indicando a presença do referido fenômeno no sistema etano + limoneno.

A Figura 1.5, a seguir, ilustra a existência de quatro pontos de orvalho, para certas composições da fase vapor. Este comportamento produz a configuração de “domo duplo” referida por diversos autores (ver, por exemplo, Figura 1.1).



**Figura 1.5** – Ilustração do fenômeno de vaporização retrógrada dupla (figura à direita) no sistema etano + limoneno.



Em relação ao uso de equações de estado simples (como a equação de Peng-Robinson) para a previsão de vaporização retrógrada dupla, Raeissi e Peters (2003) utilizaram a referida equação com regras clássicas de combinação e de mistura e conseguiram, qualitativamente, reproduzir o fenômeno.

Em trabalho recente, Alfradique e Castier (2005) avaliaram o efeito de diferentes regras de combinação na previsão de curvas de orvalho em formato sigmóide e vaporização retrógrada dupla. Este autores concluíram que, a despeito de sua simplicidade, as regras de combinação clássicas fornecem os melhores resultados entre diversas regras de combinação.

A tese de doutorado de Alfradique (2006) apresenta uma grande quantidade de resultados de previsão de curvas de orvalho em formato sigmóide e vaporização retrógrada dupla, com diferentes regras de combinação e para diferentes sistemas termodinâmicos.

#### **1.4 Metodologia Proposta**

Neste trabalho, trataremos do comportamento de misturas binárias e formados de duas fases apenas (embora, em outros sistemas, possa ocorrer uma segunda fase líquida, produzindo um sistema trifásico). Como definido, uma fase é uma porção de matéria fisicamente distinta que possui propriedades físicas e químicas uniformes. Os conceitos de *ponto de bolha*, *ponto de orvalho* e *ponto crítico*, estarão presentes no tratamento do problema. Inicialmente, faremos algumas considerações para uma substância pura, ou seja, constituída por um único componente. Posteriormente, estenderemos estas considerações para misturas de hidrocarbonetos multicomponentes (ou binárias), que são o nosso objeto de estudo.

Desenvolvemos, implementamos e analisamos os resultados de um algoritmo destinado ao cálculo da vaporização retrógrada dupla para hidrocarbonetos com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). Ainda que pese a vasta quantidade de resultados apresentados em pesquisas anteriores sobre o fenômeno em questão, não há trabalhos enfocando as dificuldades na obtenção de três (ou quatro) pontos de orvalho para uma mesma composição (eventualmente, estes pontos são extremamente próximos).

Três algoritmos foram aplicados na solução deste problema: o método de Newton, o algoritmo *Simulated Annealing* (Kirkpatrick *et al.*, 1983) e o algoritmo de Luus-Jaakola (Luus e Jaakola, 1973).

## **1.5 A Dissertação**

O presente trabalho é composto por 6 capítulos, dispostos do seguinte modo:

- O Capítulo 2 trata do comportamento qualitativo de sistemas termodinâmicos, dando ênfase aos diagramas de fase e aos fenômenos de vaporização (ou condensação) retrógrada e retrógrada dupla;
- O Capítulo 3 apresenta os modelos termodinâmicos utilizados no trabalho, em particular a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (1976) e suas regras de combinação e de misturas;
- O Capítulo 4 trata dos métodos numéricos utilizados para a resolução do problema de ponto de orvalho (que, em última análise, é o que ilustra a

vaporização retrógrada dupla), quais sejam: o método Newton-Raphson para sistemas não-lineares (Ortega e Rheinboldt, 1970), o algoritmo *Simulated Annealing* (Kirkpatrick *et al.*, 1983) e o algoritmo de busca aleatória adaptativa de Luus-Jaakola (Luus e Jaakola, 1973);

- O Capítulo 5 apresenta os resultados e as discussões pertinentes para dois sistemas termodinâmicos de interesse industrial na área de ciência do petróleo e de produtos naturais: o sistema metano + *n*-butano e o sistema etano + limoneno, respectivamente;

- Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

# COMPORTAMENTO QUALITATIVO DE MISTURAS

### 2.1 Introdução

As informações básicas necessárias às aplicações termodinâmicas para solução de problemas científicos e de engenharia são: pressão, volume, temperatura e composição dos fluidos de interesse.

Neste capítulo tratamos do comportamento qualitativo de sistemas heterogêneos constituídos de vários componentes químicos e formados de duas ou mais fases. Uma fase é uma porção de matéria fisicamente distinta que possui propriedades físicas e químicas uniformes. Os sistemas heterogêneos considerados aqui, serão chamados de multifásicos, por serem constituídos de várias fases, e multicomponentes, por serem constituídos de vários componentes. Por exemplo, o sistema trifásico gelo, água e vapor de água é um sistema composto formado pelos subsistemas simples gelo, água e vapor de água. Nesse exemplo, cada subsistema possui apenas um único componente,  $H_2O$ . No entanto em várias situações de interesse prático os subsistemas constituintes são multicomponentes. Esse é o caso dos sistemas fluidos encontrados nos reservatórios de petróleo onde as fases óleo e gás são formadas de uma variedade de hidrocarbonetos, tais como o metano, butano, decano, etc.

Como se terá a oportunidade de observar, o comportamento de um sistema heterogêneo é influenciado pelo número de componentes químicos contidos em cada subsistema. Assim um sistema heterogêneo que possui um único

componente químico (uma substância pura) comporta-se de forma diferente de um outro sistema heterogêneo que possui dois ou mais componentes. Conseqüentemente, a descrição do comportamento de sistemas termodinâmicos com relação ao número de fases, deve iniciar com o estudo de sistemas que possuem apenas um único componente. Este estudo deve então ser seguido da descrição do comportamento de sistemas de dois componentes.

## **2.2 Sistemas com um Único Componente**

Uma substância pura pode se apresentar em três fases: sólida, líquida e gasosa. Por exemplo, a água pode estar, conforme as condições termodinâmicas, na fase sólida (gelo), na fase líquida (água líquida) ou na fase gasosa (vapor de água).

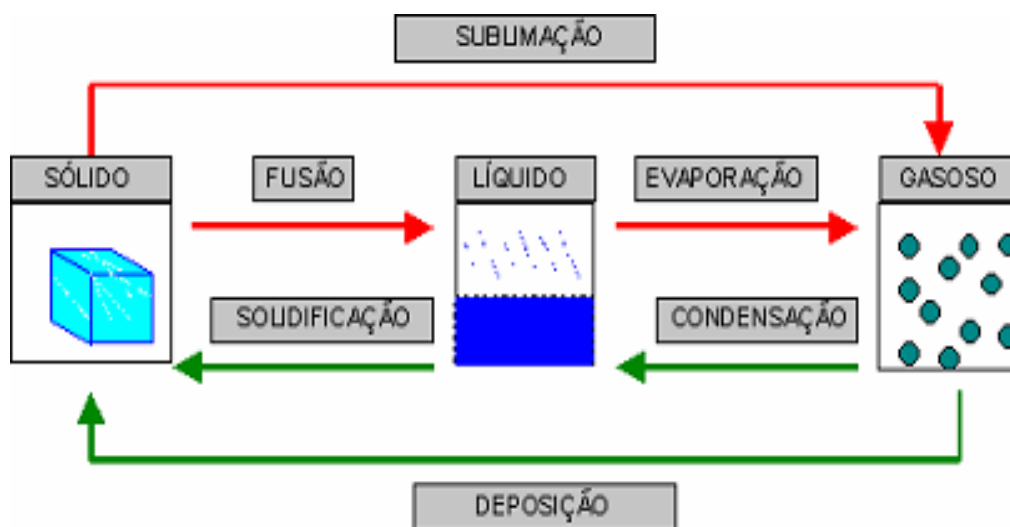
Na fase gasosa, a substância não apresenta nem forma e nem volume definidos. As forças de coesão entre as moléculas são extremamente fracas e permitem grande liberdade de movimentação das moléculas.

Na fase líquida, as distâncias médias entre as moléculas são bem menores que nos gases á mesma pressão. No entanto, o fato da forma do líquido ser facilmente variável indica que suas moléculas ainda possuem certa liberdade de movimentação. a menor distância intermolecular, porém, faz com que as forças de coesão entre as moléculas sejam mais intensas, surgindo uma superfície livre no líquido. Do mesmo modo que nos gases, as moléculas do líquido possuem energia cinética média dependente da temperatura.

Na fase sólida, as moléculas estão dispostas com regularidade, num arranjo especial denominado retículo cristalino. As forças de coesão são intensas, permitindo às moléculas apenas ligeiras vibrações em torno de posições médias. Os sólidos possuem forma e volume bem definidos.

Em determinadas condições de temperatura e pressão, uma substância pode passar de uma fase para outra, ocorrendo então uma mudança de fase ou

mudança de estado de agregação. As mudanças de fase possíveis de uma substância estão representadas na Figura 2.1.



**Figura 2.1** As mudanças de fase de uma substância pura.

Quando um sólido cristalino é aquecido, sua temperatura sobe e suas moléculas passam a se agitar mais intensamente. Na temperatura de fusão, a agitação térmica é suficientemente forte para destruir a estrutura cristalina. As moléculas adquirem energia suficiente para se livrarem das adjacentes, passando a ter a liberdade de movimento característica dos líquidos.

Durante a fusão, a temperatura não varia, pois o calor trocado durante o processo corresponde à energia necessária para desfazer o retículo cristalino do sólido.

Aquecendo-se o líquido, sua temperatura cresce, aumentando a agitação de suas moléculas. Alcançada a temperatura de ebulição, o calor recebido pelo

líquido corresponde à energia necessária para vencer as forças de coesão entre as moléculas: durante a ebulição a temperatura do líquido não varia.

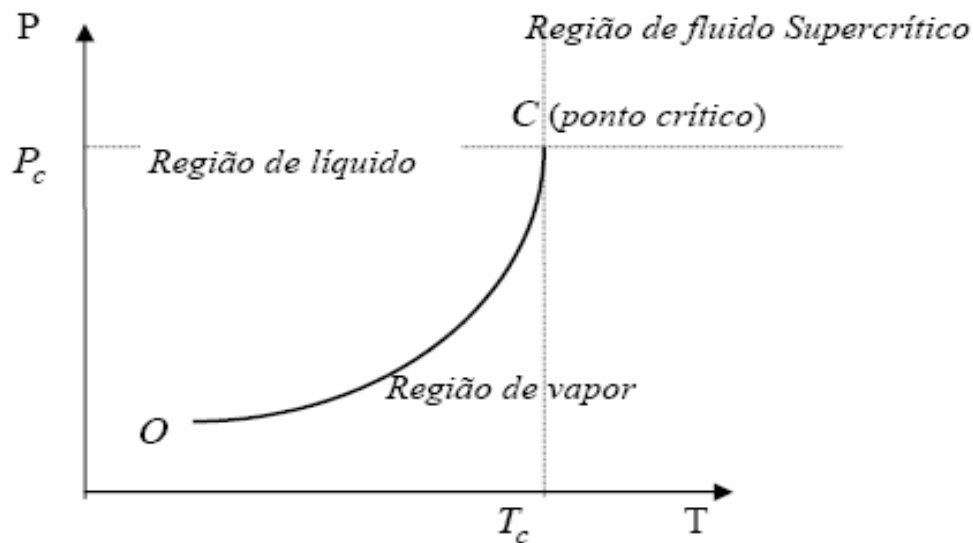
A fase em que uma substância pura se encontra depende de suas condições de pressão e temperatura, podendo estar também num estado que corresponda ao equilíbrio entre duas fases ou mesmo entre as três fases.

Neste tipo de sistema, se ambas as fases líquido e vapor estiverem presentes no equilíbrio é porque a pressão aplicada é exatamente igual à pressão de saturação de vapor de fluido puro. Assim, fluidos puros comportam-se dessa maneira e as fases líquido e vapor podem coexistir em uma dada temperatura se, e somente se, a pressão é igual a pressão de saturação do fluido. Nesse caso, as quantidades de líquido e vapor que coexistem é determinada pelo volume de cada subsistema, e pode variar desde uma quantidade arbitrariamente pequena de líquido até uma quantidade pequena de vapor. Portanto, para um sistema fluido com apenas um único componente, em uma dada temperatura, o valor da pressão determina o número de tipo de fases presentes no estado de equilíbrio. Se a pressão de vapor de saturação é tomada como uma função da temperatura, a curva resultante representa a linha divisória entre as áreas onde o líquido e o vapor coexistem. Na Figura 2.2 essa linha é representada pela curva *OC*. Pontos acima dessa curva representam estados de equilíbrio de um sistema líquido constituído de um único componente. Similarmente, pontos abaixo da curva *OC* representam estados de equilíbrio de um sistema com um único componente e constituído inteiramente de vapor. Se o estado de sistema está representado sobre a curva *OC*, então o sistema é constituído de duas fases, uma de líquido e outra de vapor.

A modelagem termodinâmica que emprega equações de estado nos cálculos do equilíbrio de fases a alta pressão, requer o conhecimento das propriedades críticas e fator acêntrico de todos os compostos do equilíbrio. Para os produtos naturais de alto peso molecular e termicamente instáveis, tais propriedades não podem ser obtidas experimentalmente, portanto devem ser

estimadas.

Em 1869, Thomas Andrews (1813-1885) fez um estudo sistemático do equilíbrio de fases do dióxido de carbono. seus experimentos demonstraram que a zona de equilíbrio líquido-vapor diminui à medida que aumenta a pressão até que ambas se encontram num ponto característico de cada substância chamado *Ponto crítico*.



**Figura 2.2** - Um fluido puro no plano P-T.

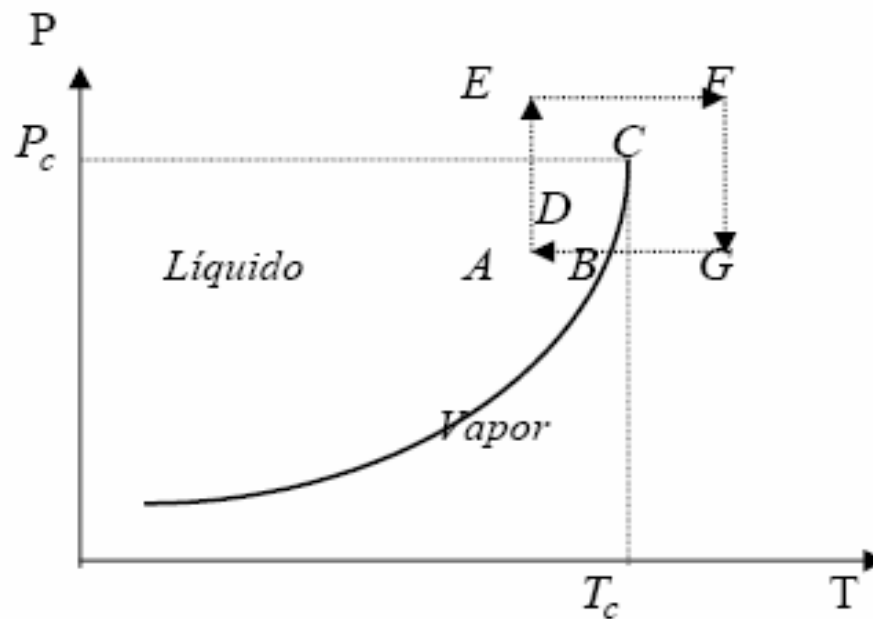
Ainda na Figura 2.2, observa-se que o limite da curva OC (curva de vapor ou vaporização) é o ponto C, chamado de ponto crítico do fluido puro, com coordenadas  $(T_c, P_c)$ , temperatura e pressão crítica do fluido puro. Na região de fluido acima desse ponto as propriedades intensivas das fases líquido e vapor tornam-se idênticas de tal forma que essas não podem mais ser distinguidas fisicamente. Assim, para um sistema com apenas um único componente, a *temperatura crítica* pode ser definida como a temperatura acima da qual o vapor



não pode se liquefeito, independente da pressão aplicada. De forma semelhante, a *pressão crítica* de um sistema com um único componente pode ser definida como a menor pressão necessária para liquefazer o vapor na temperatura crítica. A pressão crítica pode ser vista também como a pressão acima da qual o líquido e o vapor não podem coexistir, independente do valor da temperatura.

A fim de obter uma melhor compreensão do comportamento das fases líquido e vapor, considere a região próxima ao ponto crítico em maior detalhe, como mostrado na Figura 2.3. Em seguida considere dois sistemas cujos estados iniciais de temperatura e pressão são representados pelos pontos *A* e *B* da figura 2.3. Se o sistema em *A* é aquecido à pressão constante, uma segunda fase, menos densa, deverá surgir a partir do ponto *D* sobre a curva de vaporização. A comparação das propriedades intensivas dos dois sistemas no ponto *D* sugere que o sistema que estava originalmente em *A* deve ser líquido em *D*. De maneira semelhante, se o sistema em *B* é resfriado mantendo-se a pressão constante, então uma segunda fase, mais densa, deverá surgir a partir do ponto *D* sobre a curva de vaporização. Isso sugere que o sistema que originalmente estava em *B* deve ser um gás em *D*. Considere agora a seguinte seqüência de processos. Partindo com um sistema no estado *A*, o qual representa um estado líquido, aumentasse a pressão de forma isotérmica para um valor maior do que  $P_c$  até atingir o ponto *E*. Em seguida mantendo-se a pressão constante aumenta-se a temperatura até atingir um valor maior que  $T_c$  no ponto *F*. No próximo processo diminui-se a pressão até que ele atinja o seu valor original no ponto *G*. Finalmente, diminui-se a temperatura mantendo-se a pressão constante até o ponto *B* ser atingido. O sistema agora encontra-se no estado vapor sendo que a transição da fase líquida para a fase vapor foi feita sem uma mudança abrupta. Isso mostra que a fase líquida e vapor são na realidade muito semelhantes. Os estados de vapor e líquido são formas separadas da mesma matéria, e é possível passar de uma

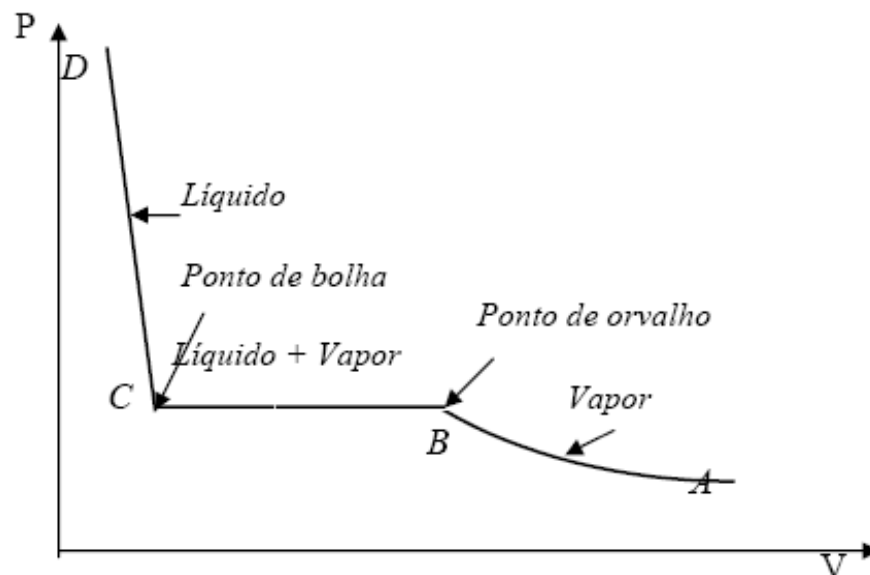
forma para outra gradualmente empregando-se para isso uma série de pequenas mudanças de estado de maneira que não ocorra uma mudança abrupta.



**Figura 2.3** - A região crítica em maior detalhe

Para descrever o comportamento de um sistema com um único componente submetido a temperatura constante, considere a pressão como uma forma do volume. A Figura 2.4 exibe um gráfico típico, onde tem-se uma quantidade de fluido puro em uma temperatura constante cuja pressão e volume inicial são representados pelo ponto A. Nesse ponto supõe-se que a pressão é baixa de maneira que o sistema encontra-se num estado de vapor. Um decrescimento no volume, mantendo-se a temperatura constante, é representado pela curva AB. Quando o volume decresce, a pressão cresce e eventualmente torna-se igual a pressão de saturação, desde que a temperatura esteja, é claro, abaixo da temperatura crítica. Este ponto chamado *ponto de orvalho*, é representado no diagrama da Figura 2.4 pelo ponto B. Como notado

anteriormente, para um sistema com um único componente, à temperatura constante, líquido e vapor coexistem na pressão de saturação. Conseqüentemente, mantendo-se a pressão constante, ocorrerá uma condensação de líquido cada vez maior, diminuindo o volume do sistema. Esse processo é representado pela linha reta horizontal  $BC$ . O ponto  $C$  é conhecido como *ponto de bolha*, e representa um estado no qual o sistema é inteiramente formado por líquido com exceção de uma quantidade infinitesimal de vapor. Uma característica de um sistema formado por apenas um único componente, é que em uma dada temperatura, a pressão de saturação, a pressão do ponto de orvalho, e a pressão do ponto de bolha são iguais. Devido ao fato de líquidos serem relativamente incompressíveis, quando comparados com o vapor, futuros decréscimos no volume a partir do ponto de bolha só serão obtidos como o emprego de valores de pressão relativamente grandes e crescentes. Isso explica o fato da isoterma  $CD$  ser quase uma reta perpendicular ao segmento  $BC$ .



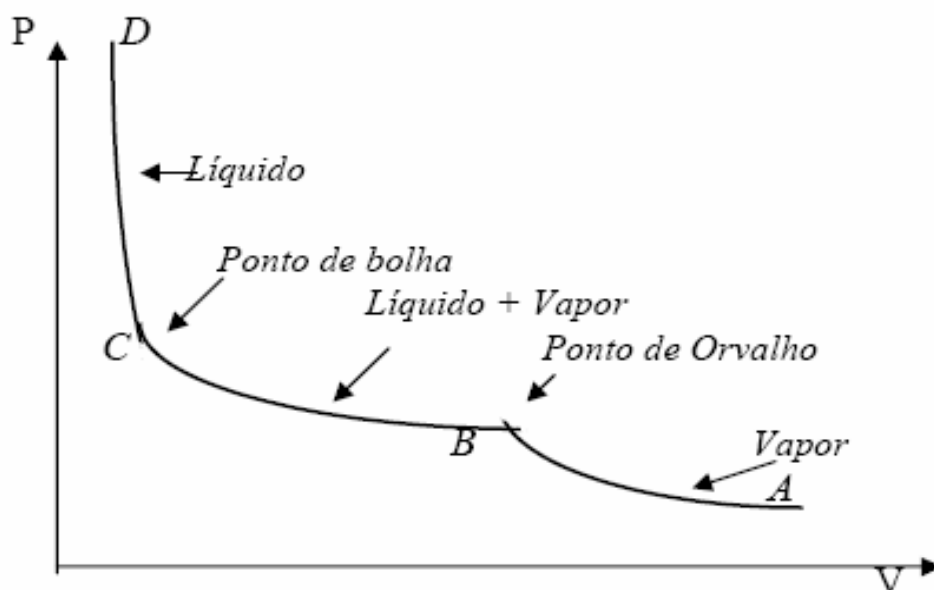
**Figura 2.4** - A região crítica em maior detalhe

### 2.3 Sistemas Binários

Ao contrário das substâncias puras, uma mistura pode dividir-se em várias fases de composições diferentes, onde os estados de equilíbrio líquido-vapor permitem a separação de seus componentes através da destilação. Desta forma, a determinação desses estados de equilíbrio pode constituir uma condição necessária à simulação e à otimização das operações da engenharia química e do petróleo.

A descrição de uma mistura requer conhecimento da pressão, da temperatura e da composição.

Considere o diagrama pressão versus volume de uma mistura constituída de apenas dois componentes químicos. Um gráfico desse tipo para uma mistura de hidrocarbonetos é dado na Figura 2.5.

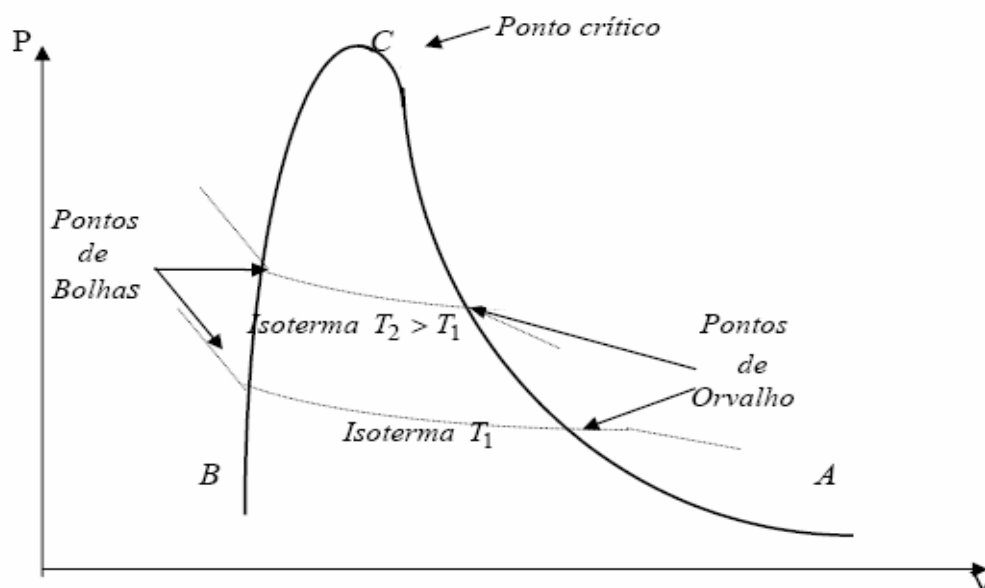


**Figura 2.5** - Pressão versus volume para um sistema com dois hidrocarbonetos.

Na Figura acima, a isoterma *AB* que corresponde a fase vapor e a isoterma *CD* que corresponde a fase líquido são muito semelhantes àquelas obtidas para um sistema constituído de apenas um único componente (Figura 2.4). Entretanto, a isoterma correspondente à região bifásica, líquido-vapor, é fundamentalmente diferente da isoterma *BC* de um sistema com um único componente puro. No presente caso, a pressão cresce quando o sistema passa do ponto de orvalho para o ponto de bolha. Isso ocorre visto que as composições do líquido e do vapor variam continuamente quando o sistema e uma quantidade infinitesimal de vapor começa a condensar, surgindo líquido a partir do componente menos volátil. Assim, quanto mais e mais líquido começa a condensar, surgindo a partir do componente menos volátil. Assim, quanto mais e mais vapor é condensado, cresce a composição do componente menos volátil, decrescendo a composição do componente mais volátil, até que a composição do líquido torna-se igual a composição global do sistema, o que ocorre no ponto de bolha. No ponto de bolha o sistema apresenta uma quantidade infinitesimal de vapor que surge a partir do componente mais volátil.

Para cada temperatura existe uma isoterma do tipo *BC* da Figura 2.5. Um diagrama pressão versus volume mais completo pode ser obtido para um dado intervalo de temperatura. Para um sistema com dois hidrocarbonetos, um tal diagrama tem o aspecto esboçado na Figura 2.6. Nesta Figura, cada ponto da curva *AC* corresponde a um ponto de orvalho de uma dada isoterma. Da mesma forma, cada ponto sobre a curva *BC* corresponde a um ponto de bolha de uma isoterma. O ponto crítico de uma mistura com dois componentes é o ponto de encontro entre essas duas curvas, denominadas, respectivamente, de curva dos pontos de orvalho e curva dos pontos de bolha. Fatos desse tipo permite afirmar que as propriedades intensivas das fases coexistentes, líquido e vapor, são idênticas no ponto crítico de um sistema com dois componentes. Conseqüentemente, o líquido e o vapor são indistinguíveis na pressão e na temperatura crítica da mistura. Em geral, o ponto crítico de uma mistura com dois

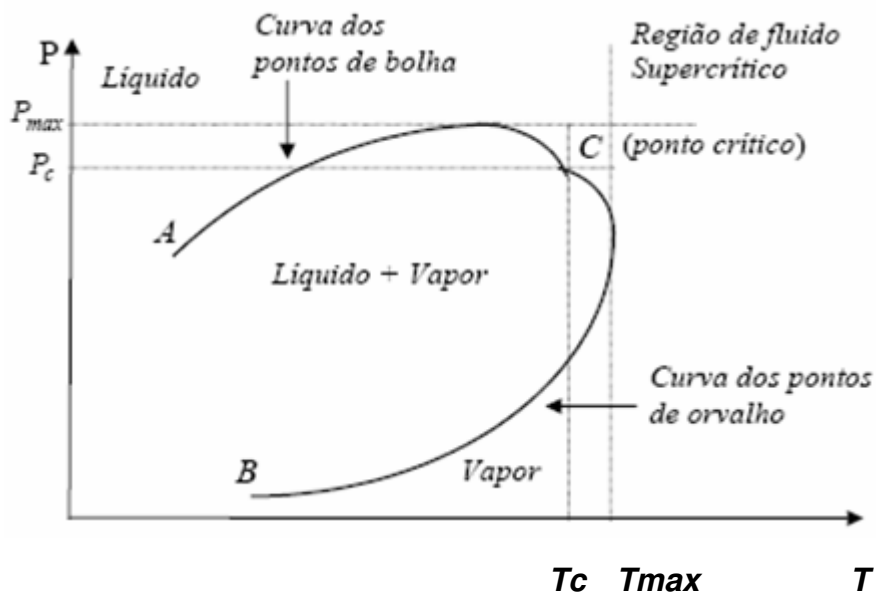
componentes não é o ponto de pressão mais elevada, nem o ponto de temperatura mais alta, em que as fases vapor e líquido podem coexistir, como é o caso de um fluido puro. Isso ocorre pois as isotermas que passam através das regiões bifásicas não são horizontais, possuem inclinação bem definida. Assim, a vapor pode coexistir em pressões acima da pressão crítica da mesma forma que o líquido pode existir em temperaturas maiores que a temperatura crítica.



**Figura 2.6** - Esboço do diagrama P-V completo para um sistema com dois hidrocarbonetos.

Considere agora o estudo do diagrama pressão versus temperatura para um sistema com dois componentes. Se a pressão do ponto de bolha e a pressão para várias isotermas sobre o diagrama P-V são traçadas como uma função da temperatura, um diagrama P-T semelhante ao que é esboçado na Figura 2.7 é obtido para sistemas, com dois componentes, com uma dada composição global.

Na Figura 2.7, a curva  $AC$  (curva dos pontos de bolha) e a curva  $BC$  (curva dos pontos de orvalho) encontram-se no ponto  $C$ , ponto crítico da mistura, com coordenadas  $T_c$  e  $P_c$ . Pontos no interior da curva  $ACB$  representam estados bifásicos, líquido-vapor. Pontos abaixo da curva dos pontos de orvalho representam estados de vapor e pontos acima da curva dos pontos de bolha representam estados de líquido. Como no caso de sistemas com um único componente, existe uma região de fluido que surge próximo ao ponto  $C$  na qual as fases líquido e vapor tornam-se indistinguíveis. Na Figura 2.7 a temperatura  $T_{\max}$  representa a maior temperatura na qual a fase líquida pode existir, e a pressão  $P_{\max}$  representa a pressão máxima na qual a fase vapor pode existir.



**Figura 2.7** - Diagrama P-T típico para um sistema com dois componentes.

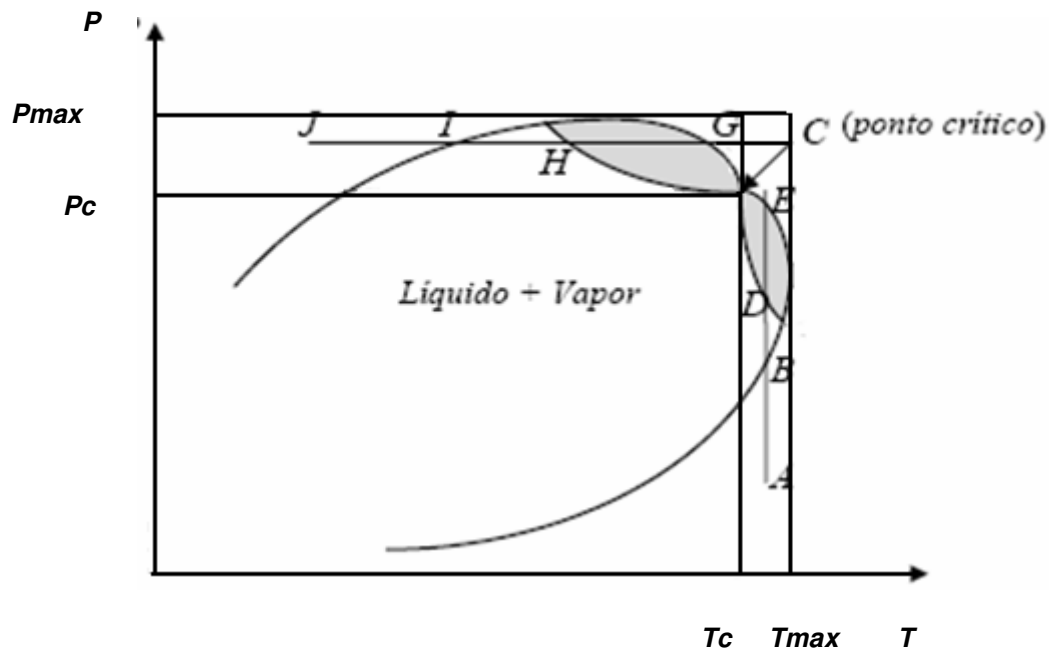
Considera-se a seguir, com maior detalhe, o comportamento de um sistema com dois componentes numa vizinhança do seu ponto crítico. No diagrama P-T mostrado na Figura 2.8, as curvas dos pontos de bolha e as curvas dos pontos de orvalho encontram-se no ponto crítico  $C$ . Considere um processo de compressão isotérmica realizado ao longo do caminho  $AE$ . O ponto  $A$  o qual encontra-se além da temperatura crítica, mas aquém de  $T_{\max}$  representa um estado de vapor. No ponto de orvalho  $B$  o vapor começa a condensar e a transformar-se em líquido. Mais e mais líquido surgirá a medida que a pressão cresce. No entanto, no ponto  $E$  um novo ponto de orvalho é atingido pelo sistema. Isso significa que todo o líquido que se formou sofreu um processo de vaporização ao atingir o ponto de orvalho  $E$ . Conseqüentemente, em algum ponto entre os pontos  $B$  e  $E$ , no ponto  $D$  por exemplo, a quantidade de líquido atinge um valor máximo; e entre  $D$  e  $E$  o líquido vaporiza a medida que a pressão cresce, de maneira que ao chegar ao ponto  $E$  o sistema possui apenas uma quantidade infinitesimal de líquido. O fenômeno que ocorre quando o sistema percorre o caminho  $DE$ , indo-se de  $D$  para  $E$ , é chamado de *vaporização retrógrada isotérmica*. O fenômeno que ocorre quando o processo é revertido, indo-se de  $E$  para  $D$ , é chamado de *condensação retrógrada isotérmica*, pois ele envolve a formação de líquido através do decréscimo da pressão ao longo de uma isoterma.

Fenômenos semelhantes ocorrem em pressões maiores do que  $P_c$  e menores do que  $P_{\max}$ . Considere o caminho isobárico  $JG$  com temperatura crescente na direção do ponto  $G$ , como mostrado na Figura 2.8. No ponto de bolha  $I$  o líquido começa a vaporizar mas ao cruzar o ponto de bolha  $G$  o sistema encontra-se num estado onde todo o vapor produzido foi condensado, a menos de uma quantidade infinitesimal de vapor. Se  $H$  representa o ponto onde a quantidade de vapor é máxima, então ao percorrer o caminho  $HG$ , indo-se de  $H$  para  $G$ , o sistema sofrerá um fenômeno chamado de *condensação retrógrada isobárica*, pois o vapor condensa a medida que a temperatura aumenta. Ao



percorrer o caminho inverso, indo-se de  $G$  para  $H$ , o sistema experimentará um fenômeno conhecido como *vaporização retrógrada isobárica*.

Em outras palavras, *condensação retrógrada* é o fenômeno de formação de líquido que ocorre em processos isotérmicos onde a pressão decresce ou em processos isobáricos onde a temperatura cresce. De forma semelhante, *vaporização retrógrada* é o fenômeno de formação de vapor que ocorre na presença de uma compressão isotérmica ou na presença de um processo isobárico com temperatura decrescente. Fenômenos retrógrados só podem ocorrer nas áreas hachuriadas da Figura 2.8. Obviamente, eles ocorrem somente na presença de pressões  $P_c$  e  $P_{\max}$  ou na presença de temperatura entre  $T_c$  e  $T_{\max}$ .

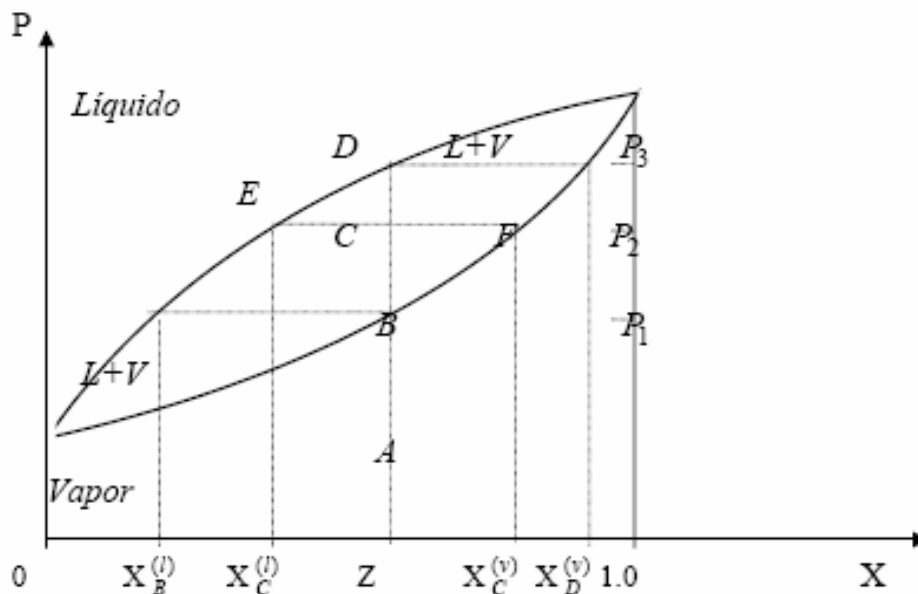


**Figura 2.8** - Vizinhança do ponto crítico de um sistema com dois componentes.

Pode-se achar a princípio que esses fenômenos não apresentam nenhuma importância prática, uma vez que muito dos processos de interesse em engenharia são realizados à baixa ou moderada pressão. Na realidade fenômenos retrógrados são característicos de sistemas multifásicos constituídos, não apenas de dois, mas também de vários componentes químicos. A sua importância tornou-se significativa na produção de petróleo de certos poços profundos, em que a pressão na formação subterrânea é suficientemente elevada para estar na região hachuriada da Figura 2.8. Nestas circunstâncias, se for possível manter a pressão na superfície num valor vizinho ao ponto  $D$ , consegue-se uma liquefação considerável e, por isso, uma separação parcial do componente mais pesado da mistura. Se a pressão for reduzida na superfície abaixo do ponto de orvalho  $B$ , não ocorrerá liquefação, e a separação inicial ficará desperdiçada. Nestes casos é comum lançar-se mão de repressurização, ou seja, o gás pobre (gás de onde se removeu o componente menos volátil) é reinjetado no reservatório subterrâneo para manter a pressão elevada. Quando não se faz esta reinjeção, a queda de pressão provocada pela retirada de gás causará um processo de condensação retrógrada na formação subterrânea, o que possivelmente contribuirá para a redução da produção dos poços. Além disso, várias técnicas de recuperação terciárias, que objetivam aumentar a recuperação de petróleo, são realizadas mantendo-se a mistura líquido-vapor próxima de seu ponto crítico. Essa aproximação é altamente desejada nas recuperações terciárias, pois ao redor do ponto crítico as fases líquido e vapor tornam-se indistinguíveis, tendo-se como consequência desse fato nenhuma delas inibe o escoamento da outra. Com isso é possível obter-se uma maior extração dos hidrocarbonetos residentes no reservatório.

No que segue será apresentado outra maneira de descrever o comportamento qualitativo de um sistema líquido-vapor com dois componentes. Será estudado o diagrama pressão versus composição, que descreve o comportamento de sistemas com dois hidrocarbonetos submetidos a processos

realizados à temperatura constante e previamente fixada. Um diagrama desse tipo é construído traçando-se os gráficos da pressão de orvalho e da pressão de bolha como função das composições. A curva dos pontos de bolha é traçada através dos pontos que representam a pressão do ponto de bolha como uma função das composições. De maneira análoga, a curva dos pontos de orvalho é traçada através dos pontos que representam a pressão do ponto de orvalho como uma função das composições. No diagrama pressão versus composição mostrado na Figura 2.9, a composição é dada na forma da fração molar do componente mais volátil. Percorrendo-se o caminho *ABC*, de pressão sempre crescente, nenhuma mudança de fase ocorrerá até que seja atingido o ponto de orvalho *B*, de pressão  $P_1$ . Nesse ponto de orvalho forma-se uma quantidade infinitesimal de líquido cuja fração molar (um número finito entre 0 e 1) é representada por  $X_B^{(l)}$ . A composição do vapor coincide com a composição original *Z*. A medida que a pressão cresce, mais líquido é formado e as composições de um ponto na região líquido-vapor, por exemplo o ponto *C* onde a pressão é  $P_2$ , são obtidas projetando-se sobre o eixo da composição as extremidades do segmento de reta horizontal *ECF*, que passa pelo ponto *C* e cujas extremidades *E* e *F* estão sobre a curva dos pontos de bolha e dos pontos de orvalho, respectivamente. Assim, na pressão  $P_2$  o líquido e o vapor são representados pelas frações molares  $X_C^{(l)}$  e  $X_C^{(v)}$ , respectivamente. Na pressão  $P_3$  o ponto de bolha *D* é atingido. Nesse ponto a fração molar do líquido é igual a composição global *Z*, e a quantidade infinitesimal de vapor tem uma fração molar finita a  $X_D^{(v)}$ .

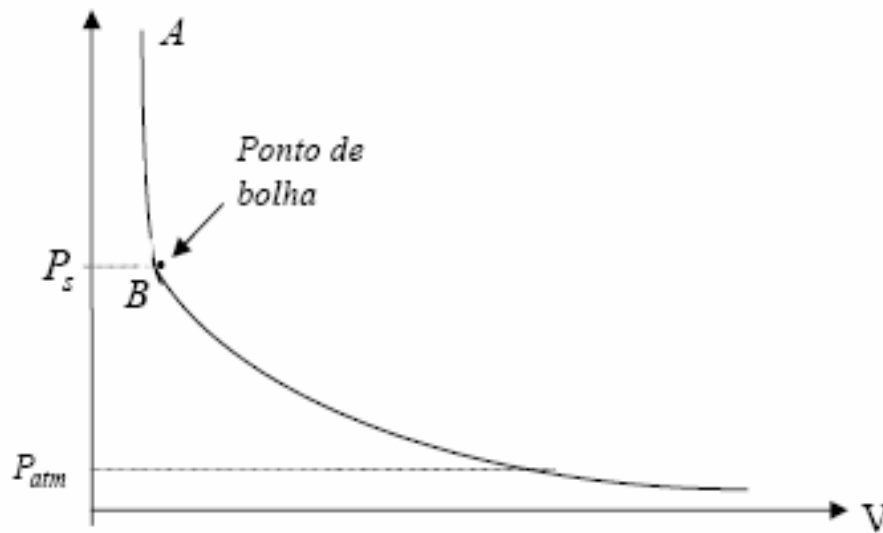


**Figura 2.9** - Diagrama pressão versus composição do componente mais volátil.

#### 2.4. Sistemas Multicomponentes

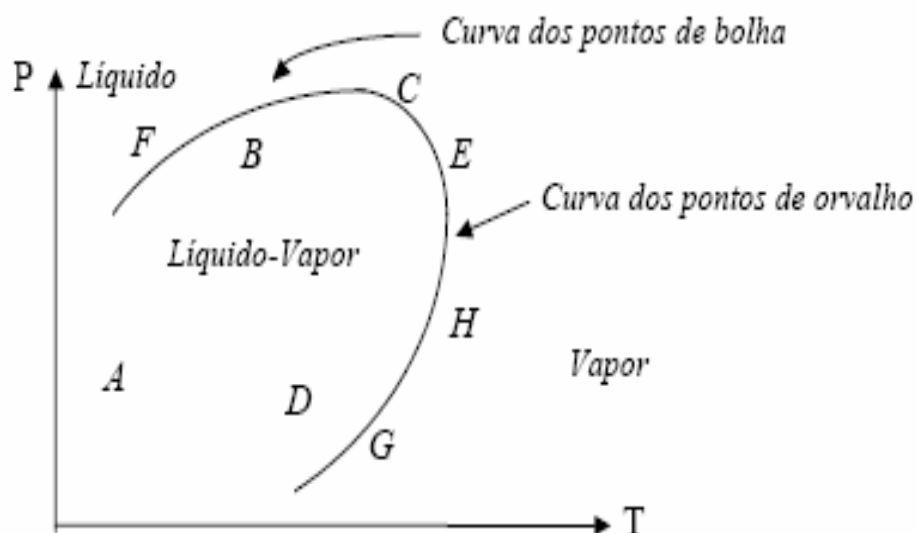
O comportamento de sistemas bifásicos, líquido-vapor, constituídos de três ou mais componentes é em geral semelhante ao comportamento de sistemas com apenas dois componentes, apesar de diagramas do tipo pressão-composição, como a Figura 2.9, não poderem ser desenhados em duas dimensões. Um sistema com vários componentes químicos os quais são relativamente voláteis, tal como a gasolina por exemplo, possui isotermas no plano P-V muito semelhantes às isotermas da Figura 2.5, válidas para um sistema com dois componentes. Mas para vários sistemas multicomponentes,

tal como o óleo cru encontrado num reservatório de petróleo, comumente enfrenta-se dificuldades experimentais na determinação e fixação dos pontos de bolha. Um óleo cru tipicamente encontrado em reservatórios apresenta isotermas no plano P-V como mostrado na Figura 2.10. Nessa Figura, o ponto A de pressão relativamente alta representa um estado onde o sistema é formado inteiramente de líquido. Quando a pressão decresce de forma isotérmica o ponto de bolha é atingido em B. Para um óleo cru a pressão do ponto de bolha é usualmente chamada de *pressão de saturação do óleo* ( $P_s$  na Figura 2.10). Isso deve-se ao fato do óleo cru no seu ponto de bolha apresentar inúmeras bolhas de gás dissolvidas ao longo da fase líquida. Conseqüentemente, na pressão de saturação, o líquido é visto como uma fase que começa a saturar-se de gás, isto é, na formação de uma fase vapor. Quando a pressão decresce além da pressão de saturação mais e mais vapor é formado, isto é, mais e mais bolhas de gás desprendem-se do óleo. Finalmente, quando a pressão atmosférica ( $P_{atm}$  na Figura 2.10) é atingida, o sistema óleo cru, geralmente, exibe ambas as fases líquido e vapor. No entanto, para vaporizar o sistema completamente pode ser necessário uma pressão extremamente baixa de forma que o ponto de bolha pode-se tornar praticamente intangível.



**Figura 2.10** - Diagrama de uma isoterma no plano P-V para um óleo cru.

A Figura 2.11 ilustra um diagrama pressão versus temperatura para um sistema com vários componentes químicos, a qual não é muito diferente daquela para dois componentes, veja a Figura 5.8.



**Figura 2.11** - Diagrama P-T para um sistema com vários componentes.

Os tipos de reservatórios de petróleo encontrados na natureza são classificados como: *black oil*, *óleo volátil*, *gás condensado*, gás molhado (“wet gas”) e *gás enxuto* (“dry gas”). Os reservatórios de gás molhado e gás enxuto são aqueles onde a mistura de hidrocarbonetos aparece somente na forma de gás, ou seja, gás e possivelmente a água são as únicas fases fluidas existentes no reservatório. Quando o gás de um reservatório de gás molhado atinge a superfície, há o aparecimento de uma certa quantidade de hidrocarbonetos na forma líquida. Esse fenômeno não ocorre com o gás enxuto, o qual nas condições atmosféricas mantém-se inteiramente na fase gás. Já o petróleo do tipo *black oil* é caracterizado por apresentar uma ampla variedade de espécies químicas possuindo moléculas grandes, pesadas e pouco voláteis. Por sua vez, um óleo volátil contém menos moléculas pesadas do que o *black oil*, além disso, um óleo volátil se caracteriza pelo fato de uma pequena redução na pressão do reservatório causar, em geral, a formação de uma grande quantidade de gás. Já

num gás condensado predomina a fase gás, e esse gás apresenta um ponto de orvalho. Ou seja, mantendo-se a temperatura constante existe um valor para a pressão abaixo da qual o gás começa a condensar, gerando uma certa quantidade de líquido.

De volta ao diagrama da Figura 2.11 pode-se agora mostrar como um tal diagrama pode ser usado para se entender (e classificar), através de aspectos termodinâmicos, um reservatório de petróleo. Se as condições do reservatório estiverem no ponto B e as condições da superfície no ponto A então, o reservatório possui e produz óleo e gás, esse é o caso típico de um reservatório black oil. Se as condições do reservatório estiverem em F e da superfície em A então, o reservatório é de óleo volátil, ou seja, possui somente óleo e produz óleo e gás. Se as condições do reservatório estiverem no ponto H e da superfície no ponto G tem-se em reservatório de gás enxuto, possui e produz apenas gás. Se as condições do reservatório de gás enxuto, possui e produz apenas gás. Se as condições do reservatório estiverem em *H* e da superfície em *D* então o reservatório possui somente gás e produz óleo e gás, sendo portanto classificado como um reservatório de gás condensado. Se as condições do reservatório estiverem no ponto *E* e as de superfície no ponto *G*, observe que qualquer processo de exploração sofrerá uma condensação retrógrada, ou seja o petróleo que existe inicialmente como gás, e também produzido como gás, passará por um processo de condensação atingindo um estado bifásico, líquido-gás.



## 2.5. O Fenômeno de Vaporização Retrógrada Dupla

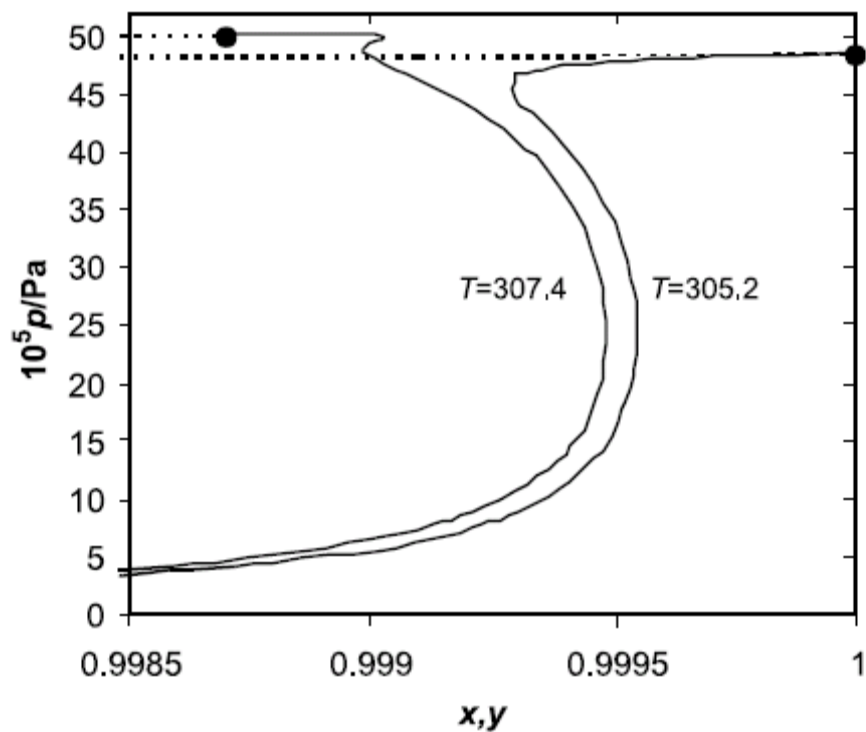
Apenas por questões didáticas será introduzida nesta seção uma breve explicação sobre a vaporização retrógrada dupla, uma vez que a descrição deste problema já foi apresentada no Capítulo 1 desta dissertação.

Recentemente, Raeissi e Peters (2001) chamaram a atenção a um fenômeno peculiar ocorrendo em equilíbrios sob alta pressão (líquido + vapor), denominado vaporização retrógrada dupla: nestes casos, até quatro pontos de orvalho foram relatados para uma dada composição da fase vapor. A evidência experimental para este fenômeno foi relatada primeiramente por Chen *et al.* (1974a,b). Nas vizinhanças da região de metano puro, mas abaixo da temperatura crítica do metano foram observados três pontos de orvalho (a curva de pontos de orvalho apresenta um formato sigmóide). Logo acima da temperatura crítica do metano nota-se quatro pontos de orvalho (em um formato do tipo *double-dome*, ou seja, domo duplo).

Tal fenômeno verificou-se experimentalmente para os sistemas metano + *n*-butano (Chen *et al.*, 1974a,b e Kahre, 1974), metano + *n*-pentano (Chen *et al.*, 1974a,b e Chu *et al.*, 1976), etano + limoneno (Raeissi e Peters, 2001, 2002a) e etano + linalol (Raeissi e Peters, 2002b e 2002c).

Além disto, Raeissi e Peters (2003) simularam o fenômeno de vaporização retrógrada dupla para o sistema etano + limoneno com a equação de estado de Peng-Robinson (1976), obtendo resultados concordantes com as evidências experimentais. A Figura 2.12 apresenta resultados desta simulação.

Deiters (2003), analisa termodinamicamente este fenômeno, a luz das equações de Gibbs-Konovalov.



**Figura 2.12** – Fenômeno de Vaporização Retrógada Dupla para o sistema etano + limoneno.

Uma vez que a abordagem clássica da engenharia química na solução de problemas de equilíbrios de fases (e, portanto, de determinação de curvas de ponto de orvalho) passa pela solução de um sistema de equações algébricas não-lineares, é de se esperar que haja problema na detecção deste fenômeno, uma vez que para uma composição da fase vapor há 3 ou 4 pressões de orvalho.

## **CAPÍTULO 3**

# **MODELAGEM TERMODINÂMICA**

Para descrever o comportamento PVT de substâncias puras podem ser usadas tabelas envolvendo dados experimentais, e mais freqüentemente, equações de estado com parâmetros obtidos através de ajustes de dados experimentais. Centenas de equações de estado têm sido desenvolvidas nos últimos 125 anos.

Muitos processos utilizados pela indústria química e do petróleo são realizadas a pressões elevadas. Uma vez que pouco se sabe sobre os coeficientes do virial além do terceiro, e em virtude da equação do virial com mais de três termos se tornar muito incômoda, usam-se na modelagem de processos industriais outras equações as quais procuram descrever de forma satisfatória as relações PVT em altas pressões. Entre estas equações as mais utilizadas em diversas aplicações são as equações cúbicas no volume. Estas equações formam uma classe de equações de estado que têm ampla popularidade, pois a cúbica é a equação de menor grau capaz de representar simultaneamente o comportamento do líquido e do vapor.

Neste capítulo da dissertação será apresentado ainda o problema de cálculo de ponto de orvalho, que, em última análise, ilustrará o fenômeno de vaporização retrógrada dupla ou curvas de ponto de orvalho em formato “S”.

### 3.1 As Equações de Estado Cúbicas – Evolução Histórica

A primeira equação de uso prático, para descrever o comportamento PVT tanto dos líquidos quanto dos gases, foi proposta por Johan van der Waals em 1873. Com o seu trabalho o autor foi laureado com o prêmio Nobel de física de 1910. Sua equação tem a forma

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (3.1)$$

ou, equivalentemente

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.2)$$

A equação de estado de van der Waals não é muito precisa e é principalmente de interesse histórico e também instrutivo, possuindo sobretudo, importância histórica como a primeira equação capaz de prever a transição entre as fases líquida e a fase vapor. Ela tem sido usada como protótipo para o desenvolvimento de várias equações modernas, as quais mostram-se mais precisas que a de van der Waals como a equação de estado de Peng-Robinson. Foi também o ponto de partida de inúmeras equações de estado desenvolvidas posteriormente, como a de *Clausius* (1880), *Berthelot* (1899), *Redlich-Kwong* (1949), *Soave* (1972), *Lee-Erbar-Edmister* (1973), *Peng-Robinson* (1976), *Patel-Teja* (1981) entre outras. Estas equações são, na verdade, casos especiais da forma geral de uma equação de estado:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{(V-\eta)\theta}{(V-b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \quad (3.3)$$

onde cada um dos cinco parâmetros,  $b, \theta, \eta, \delta$  e  $\varepsilon$  dependem da temperatura.

Cada uma das equações mencionadas pode ser escrita na forma de um polinômio cúbico em  $z$  :

$$z^3 + \alpha z^2 + \beta z + \gamma = 0 \quad (3.4)$$

onde  $z = \frac{PV}{RT}$  é o fator de compressibilidade, e  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são parâmetros específicos para cada equação de estado. Assim estas equações são chamadas de *equações de estado cúbicas*.

Existem ainda outros tipos de equações de estado que descrevem de modo mais adequado o comportamento PVT. As equações de estado na forma cúbica vêm sendo usadas no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) em processos envolvendo hidrocarbonetos alifáticos (apolares e fracamente polares) desde que Soave (1972) desenvolveu, a partir dos trabalhos de Redlich e Kwong (1949), uma equação de estado cúbica onde o coeficiente do termo atrativo,  $a$ , era considerado uma função de temperatura.

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (3.5)$$

onde  $\omega$  é o fator acêntrico,  $T_c$  e  $T_r$  são as temperaturas crítica e reduzida, respectivamente, e  $\alpha$  é o parâmetro calculado como função da temperatura reduzida e do fator acêntrico.

No entanto, este modelo mostrou-se inadequado para representar o comportamento PVT de composições envolvendo diferenças significativas entre os

pesos moleculares de seus componentes. Do mesmo modo, este mostrou-se inadequado quando um ou mais componentes eram polares. Além disso, apesar do modelo de Soave representar corretamente o comportamento da fase vapor, ambos os modelos (Soave e Redlich-Kwong) geravam dados muito imprecisos quanto à fase líquida.

Como a maior parte da tecnologia associada à engenharia, os estudos envolvendo equações de estado tiveram grande impulso no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponentes aplicados a indústria petrolífera. Neste caso, é necessário otimizar o processo de separação de hidrocarbonetos com pesos moleculares variando em uma ampla faixa.

Em meados da década de 70, Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma equação de estado que demonstrou ser mais adequada para representar ambas fases, líquida e vapor, com razoável precisão. Esta EOS mostrou-se adequada, também, para representar o comportamento de compostos em misturas com hidrocarbonetos.

### **3.1.1. A Equação de Peng – Robinson**

A equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK, 1972) apresenta bons resultados quando empregada para uma fase vapor e muito usada nos cálculos de engenharia. Entretanto, fornece valores de densidade para fases líquidas os quais carecem de precisão. Por esta razão, Peng e Robinson (1976) modificaram a equação original de Redlich-Kwong escrevendo-a em uma forma mais complexa.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.6)$$

onde  $v$  é o volume molar.

Utilizando-se o mesmo procedimento proposto por Soave (1972), obtém-se para um componente puro  $i$ ,

$$a(T_{c_i}) = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (3.7)$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.8)$$

$$a_i = a(T_{c_i}) \alpha_i(T_{r_i}, \omega_i) \quad (3.9)$$

$$\alpha_i^{0.5}(T_{r_i}, \omega_i) = 1 + k(1 - T_{r_i}^{0.5}) \quad (3.10)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (3.11)$$

Para componentes puros, o coeficiente de fugacidade é dado por (Walas, 1985):

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z + 2.414B}{Z - 2.414B} \right]. \quad (3.12)$$

O parâmetro  $k_1$  é um parâmetro a ser ajustado, característico de cada componente puro. Assim, a EOS de Peng-Robinson é considerada uma equação de estado cúbica com três parâmetros.

A equação de Peng-Robinson pode ser escrita em termos de fator de compressibilidade

$$Z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (3.13)$$

Assim feito, obtemos a forma cúbica da EOS de Peng-Robinson definida a partir dos parâmetros  $a$  e  $b$ , e das condições físicas do sistema. Esta equação, cúbica em  $Z$ , pode ser resolvida via método analítico (método de Cardano) ou por métodos numéricos [por exemplo, método Newton-Raphson (Ortega e Rheinboldt, 1970)]. A expressão a seguir representa a equação de Peng-Robinson (1976) em sua forma cúbica no fator de compressibilidade:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.14)$$

onde

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.15)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.16)$$



Ao resolver a equação (3.14) encontram-se três raízes que podem ser reais e/ou imaginárias conjugadas. No cálculo de equilíbrio líquido-vapor, considera-se que a maior raiz real representa a fase vapor, e a menor, a fase líquida (uma vez que o volume molar do líquido é menor que o volume molar do vapor). A raiz intermediária não possui sentido físico, sendo portanto ignorada.

### 3.1.2. Regras de Combinação e Regras de Mistura

Quando uma equação de estado cúbica, como a equação de Peng-Robinson, é aplicada a uma mistura, e não a um componente puro, os valores dos parâmetros de energia e covolume devem ser calculados para a mistura. Neste contexto, foram desenvolvidas regras de combinação e regras de mistura, de modo a computar tais parâmetros em sistemas termodinâmicos com mais de um componente.

A regra de mistura mais usual para os parâmetros  $a$  e  $b$  é dada pelas expressões a seguir (ver, por exemplo, Walas, 1985):

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (3.17)$$

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (3.18)$$

Observe-se que a equação (3.17) demanda um valor de  $a_{ij}$  para o cálculo do parâmetro  $a$  da mistura. Este parâmetro é obtido a partir de uma regra de combinação. A regra de combinação mais usual é a média geométrica:

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i \alpha_i)(a_j \alpha_j)}(1 - k_{ij}) \quad (3.19)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  referem-se às propriedades de componentes puros. O parâmetro  $k_{ij}$  é conhecido como parâmetro de interação binária (ou seja, refere-se aos pares de moléculas do sistema) e é ajustado a partir de dados experimentais de equilíbrios de fases.

Outras regras de combinação e de mistura podem ser utilizadas, com resultados que dependem do sistema termodinâmico considerado e dos parâmetros de interação binária ajustados. A expressão para o coeficiente de fugacidade para um componente  $i$  na mistura, utilizando a equação de Peng-Robinson, depende da regra de misturas considerada, mas não das regras de combinação.

A expressão a seguir, apresentada em Wong e Sandler (1992), apresenta o logaritmo natural do coeficiente de fugacidade com um conjunto arbitrário de regras de mistura:

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_i) = & -\ln\left[\frac{P(V - b_m)}{RT}\right] + \frac{1}{b_m} \left[ \frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} \right] \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{a_m}{b_m RT} \right) \times \\ & \times \left[ \frac{1}{a_m} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left[ \frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} \right] \right] \ln \left( \frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

No presente trabalho, além das regras de mistura representadas pelas equações (3.17) e (3.18), serão testadas ainda as seguintes regras:

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (3.21)$$

$$b = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (3.22)$$

Observe-se que a equação (3.22) demanda uma regra de combinação para o cálculo do parâmetro  $b_{ij}$ . A regra mais usual, e que será aplicada neste trabalho, é a média aritmética, ou seja:  $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}(1 - l_{ij})$ , onde  $l_{ij}$  é também um parâmetro de interação binária (ajustado a partir de dados experimentais).

Devem ser obtidas, então, as derivadas demandadas pela equação (3.20), ou seja,  $\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i}$  e  $\frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i}$ . Para as equações (3.17) [idêntica a (3.21)] , tem-se:

$$n^2 a_m = n^2 \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} = \sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij} \quad (3.23)$$

Logo:

$$\frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} = 2 \sum_j n_j a_{ij} \quad (3.24)$$

Em relação ao covolume, para a equação (3.18) a derivada será:

$$\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} = b_i. \quad (3.25)$$

No caso da regra de mistura representada pela equação (3.22), obtém-se:

$$nb_m = n \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} = \sum_i \sum_j n_i x_j b_{ij} \quad (3.26)$$

Portanto,

$$\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} = \sum_j x_j b_{ij} \quad (3.27)$$

Assim, a substituição das equações (3.24), (3.25) e (3.27) na expressão para cálculo de coeficiente de fugacidade via equação de Peng-Robinson [equação (3.20)], fornece a expressão final para o logaritmo do coeficiente de fugacidade.

### 3.2. O Problema do Cálculo de Ponto de Orvalho

O problema de equilíbrio de fases resolvido neste trabalho está restrito somente a duas fases coexistentes: líquida e vapor. Uma vez que o número máximo de fases é conhecido, os procedimentos de minimização da energia livre de Gibbs e critério de isofugacidades (ou potenciais químicos) são equivalentes. Optou-se pela solução das equações que representam as igualdades de fugacidades de todas as espécies químicas em ambas as fases, líquida e vapor. Assim, tem-se:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V, \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.28)$$

onde o subscrito  $i$  refere-se ao componente, os sobrescritos  $L$  e  $V$  indicam, respectivamente, as fases líquida e vapor, e  $c$  é o número total de componentes. Uma vez que as fugacidades são funções não-lineares de composições, temperatura e pressão, tem-se um sistema de equações algébricas não-lineares.

Uma análise de graus de liberdade para este problema fornece  $c$  equações e  $2c + 2$  variáveis ( $c$  composições da fase líquida,  $c$  composições da fase vapor, temperatura e pressão). Considerando a temperatura do sistema especificada (ou equivalentemente, a pressão do sistema), como é usual, tem-se então:  $2c + 1$  variáveis –  $c$  equações =  $c + 1$  graus de liberdade (variáveis a especificar ou

equações a determinar). Com a especificação da composição da fase vapor (isto é, todas as frações molares da fase vapor) e com a restrição de soma unitária das frações molares da fase líquida (portanto, uma nova equação), o problema não apresenta graus de liberdade, podendo ser resolvido numericamente.

Assim, o problema a ser resolvido é: sob especificação de temperatura e  $y_i$ , para  $i = 1, 2, \dots, c$ , calcular a pressão  $P$  e as frações molares da fase líquida  $x_i$  para  $i = 1, 2, \dots, c$ .

O problema de ponto de orvalho pode ser descrito em um formalismo de *flash*  $(T, \beta)$ , mas que não é particularmente útil para os propósitos deste trabalho, uma vez que o problema de ponto de bolha não será resolvido.

Para sistemas binários, como é o caso desta pesquisa, o lugar geométrico dos pontos de orvalho é uma curva no plano  $(y, P)$ .

## CAPÍTULO 4

# MÉTODOS NUMÉRICOS

Nesta seção serão apresentados dois métodos estocásticos de otimização global, a serem utilizados na determinação do fenômeno de vaporização retrógrada dupla. Os métodos estocásticos, apesar de apresentarem facilidades de implementação computacional, consomem maiores tempos de computação (em relação a algoritmos determinísticos de otimização) e dependem de parâmetros que variam de um problema para outro.

Neste trabalho, optou-se pela utilização de dois métodos estocásticos de otimização global para a resolução do problema de minimização da função-objetivo (que representa o problema de cálculo de ponto de orvalho na forma de uma minimização de função não-negativa): o método *Simulated Annealing* (SA) (Kirkpatrick *et al.*, 1983) e um método de busca aleatória baseado no algoritmo de Luus e Jaakola (1973).

### 4.1 O Algoritmo *Simulated Annealing*

O algoritmo *Simulated Annealing* foi proposto por Kirkpatrick *et al.* (1983), sendo aplicado para dois problemas combinatórios clássicos: o “problema do caixeiro-viajante” (“*travelling salesman problem*”) e o projeto de circuitos integrados em larga escala. Paralelamente, o conceito de *annealing* foi aplicado em otimização combinatorial por Cerny (1985).

#### 4.1.1 Analogia com o Processo Físico de *Annealing*

Em física da matéria condensada, o processo de *annealing* (recozimento) é conhecido como um processo térmico para obter-se configurações de baixa energia para um sólido em um banho de aquecimento. Este processo é constituído de dois passos básicos:

- Aumentar a temperatura do banho de aquecimento a um valor máximo, onde o sólido se funde;
- Diminuir cuidadosamente a temperatura do banho de aquecimento até que os átomos arranchem-se de modo que a configuração seja de mínima energia.

Cabe observar que, caso o resfriamento não seja feito de maneira suficientemente lenta, as partículas serão arranjadas em uma configuração que não é a de mínima energia. O processo oposto ao *annealing* é o *quenching* (têmpera), onde a temperatura do banho é instantaneamente diminuída.

O processo físico do *annealing* pode ser simulado computacionalmente, conforme demonstrado por Metropolis *et al.* (1953), dando início a uma série de algoritmos denominados técnicas de Monte Carlo.

O algoritmo *Simulated Annealing* baseia-se em uma analogia entre um sistema físico de muitas partículas e um problema de otimização, com as seguintes equivalências:

- Soluções de um problema de otimização são equivalentes a um estado (configuração) de um sistema físico;
- O valor da função-objetivo de uma solução é equivalente à energia de um estado.

Portanto, se o método for conduzido de maneira adequada, obterá um valor mínimo de função-objetivo, em perfeita analogia com o sistema físico.

#### **4.1.2 Convergência Assintótica do Algoritmo *Simulated Annealing***

O conceito de Cadeias de Markov tem sido utilizado para demonstrar a convergência assintótica do algoritmo *Simulated Annealing*, uma vez que o resultado de uma tentativa de “movimento” do algoritmo pode ser entendido como uma transição em uma Cadeia de Markov. Assim como ocorre nas Cadeias de Markov, o resultado de uma tentativa em particular depende somente do resultado da tentativa anterior (e não do que ocorre no início do processo). Desta maneira, o algoritmo *Simulated Annealing* não deve ser sensível a estimativas iniciais.

Com base nestas idéias, Aarts e Korst (1989) demonstram que o algoritmo *Simulated Annealing*, formulado como uma Cadeia de Markov, converge para a solução ótima (mínimo global), se o “resfriamento” for feito de maneira lenta o suficiente. A prova deste teorema está fora do escopo da presente pesquisa, e é apresentada em Aarts e Korst (1989). De fato, em problemas práticos, o método pode eventualmente convergir para mínimos locais, indicando problemas no procedimento de resfriamento.

#### **4.1.3 Utilizando o Algoritmo *Simulated Annealing***

Tendo em vista os fatos apresentados, observa-se que o algoritmo *Simulated Annealing* - SA é um dos muitos métodos de aproximação heurística empregado para prever pontos de mínimo, não necessariamente globais, de uma função objetivo, com um tempo computacional razoável (outros métodos de aproximação podem ser utilizados para a mesma finalidade; por exemplo, consultar Salcedo *et al.*, 1990; Törn *et al.*, 1999). O algoritmo SA apresenta mais opções de busca do que os algoritmos de descida. Um simples modelo de algoritmo de descida começa com uma estimativa inicial (chamada solução inicial),



então, um ponto numa vizinhança desta solução é gerado, por algum mecanismo adequado, e a alteração na função objetivo é calculada. Se o ponto gerado promover um decréscimo em  $f$ , então a solução corrente é repassada para a nova solução, e conseqüentemente a solução prévia é retirada. O processo é repetido até não promover progresso na função-objetivo para pontos numa vizinhança da solução corrente. Deste modo, os algoritmos de descida podem terminar num mínimo local (o que de fato ocorre em diversos problemas). Apesar da popularidade desta classe de algoritmos, uma clara desvantagem reside no fato de que o ponto de mínimo local identificado talvez esteja longe do mínimo global; e não ser um “vizinho” do mínimo global. Um modo de melhorar a solução é aplicar o algoritmo de descida diversas vezes, começando com diferentes soluções iniciais e selecionando o melhor ponto encontrado (isto é, aquele que produz o menor valor na função objetivo). Tal estratégia também não promove boas garantias de que ao menos a vizinhança do ótimo global foi atingida.

Por outro lado, o algoritmo SA – em sua gênese – foi concebido de maneira aceitar (alguns) movimentos que levam a um aumento da função objetivo, e assim é capaz de “escapar” de regiões de mínimo local, procurando pontos de mínimo em toda região do domínio. A aceitação destes pontos de subida é feita de forma controlada, seguindo o critério probabilístico do tipo distribuição de Boltzmann (ver Corana *et al.*, 1987, e Eglese, 1990; outras estatísticas de aceitação são também possíveis, ver, por exemplo, Ahón *et al.*, 2000). A aceitação ou rejeição destes movimentos, numa direção ascendente, é determinada pela geração de uma seqüência de números aleatórios, estabelecidos pelos critérios de aceitação do controle probabilístico previamente mencionado. A função que determina a aceitação provável para um movimento que causa um aumento na função objetivo  $\Delta f$  é chamada *função de aceitação* e é normalmente expressa por  $\exp(-\Delta f/\theta)$ , onde  $\theta$  é o parâmetro de controle, que é análogo para o correspondente físico do *annealing* à temperatura do banho. A característica desta função faz com que

pontos que promovem “pequenos aumentos” da função-objetivo tenham grande probabilidade de aceitação, em oposição ao que ocorre com pontos que promovem grandes aumentos da função-objetivo. A função  $\exp(-\Delta f/\theta)$  também permite, para valores altos de  $\theta$ , que muitos movimentos de subida sejam aceitos (de modo a evitar mínimos locais). Contudo, quando  $\theta$  aproxima-se de zero, movimentos com esta propriedade devem ser rejeitados. Desta forma, o algoritmo SA é iniciado com valores altos para  $\theta$ , prevenindo-se de uma parada prematura no primeiro mínimo local encontrado.

Os passos básicos do algoritmo SA estão resumidos no Algoritmo 4.1 (Jensen, 2002), onde as variáveis utilizadas estão descritas na Tabela 4.1.

**Algoritmo 4.1. Estrutura simplificada do algoritmo SA em Código em Fortran-77 (adaptado de Jensen, 2002)**

---

```
begin
  while EPS > Critério de término, do
    for NT variando de 1 a NT, do
      for NS variando de 1 a NS, do
        for N variando de 1 a N, do
          Testes randômicos para pontos  $x'$ 
           $x'(N) = x(N) + r(N)V(N)$ 
          if  $x'(N) < LB$  ou  $x'(N) > UB$  then
            Descarte  $x'(N)$  e gere outro ponto
          else
            Calcula  $f(x')$ 
          end if
          if  $f(x') > f(x)$ , then
            Aplique o Critério de Metropolis

            Calcule  $P(f) = \exp\left(\frac{f - f'}{T}\right)$ 

            Gere o número randômico  $P' \in [0,1]$ 
            if  $P' < P$  então
              Vetor aceito.
            else
              Vetor rejeitado.
            end if
          else
            Aceite o ponto de descida e atribua a  $x'(N)$  como novo ótimo
          end if
        end for
      end for
    end for
  end while
end
```

```

end for
    Ajuste o tamanho do passo para cada parâmetro
end for
    Diminuição da temperatura
     $T = T RT$ 
end while
end

```

Inicialmente, valores iniciais para as componentes do vetor de variáveis independentes,  $x(N)$ , contidas na função  $f$  são estimados, assim como um valor para o parâmetro temperatura,  $T_0$ ; a função  $f$  é, então, calculada. Um novo vetor  $x'(N)$  é gerado a partir do anterior, e um novo valor da função  $f$  é então calculado. Se o valor da função  $f$  nesta iteração for menor que o valor obtido anteriormente, o vetor é aceito; caso contrário, o critério de Metropolis é aplicado.

**Tabela 4.1** - Variáveis utilizadas no Algoritmo SA.

<b><i>Parâmetro</i></b>	<b><i>Significado</i></b>
N	Número Total de ajustes de Parâmetros
NS	Número Máximo de Ciclos
NT	Número Máximo de Iterações antes da Redução de Temperatura
$T_0$	Temperatura Inicial
RT	Fator de redução de Temperatura
EPS	Erro de Tolerância para o Término do Algoritmo
LB	Limite Inferior para os Parâmetros
UB	Limite Superior para os Parâmetros

## 4.2 Métodos de Busca Aleatória

Luus e Jaakola (1973) apresentaram um método de otimização (denominado usualmente como algoritmo LJ) para problemas de otimização não-linear (NLP) baseado em uma busca aleatória. Em síntese, o procedimento desenvolvido por Luus e Jaakola envolve dois passos:

1. Para um número especificado de interações, calcular

$$\underline{x} = \underline{x}^* + \underline{Z}\underline{r} \quad (4.1)$$

onde  $\underline{x}^*$  é o ótimo corrente,  $\underline{Z}$  é uma matriz diagonal com elementos aleatórios entre -1,0 e +1,0 e  $\underline{r}$  é um vetor contendo os raios das regiões de busca para as variáveis do problema;

2. Ao final do número de interações especificadas no passo 1,  $\underline{x}^*$  é substituído pelo melhor valor obtido no passo anterior, e a região de busca é contraída através de uma expressão do tipo:

$$\underline{r}^{(j+1)} = (1 - \varepsilon)\underline{r}^{(j)} \quad (4.2)$$

onde  $\varepsilon$  é um número próximo de zero.

Gaines e Gaddy (1976) modificaram o algoritmo LJ de modo que, a cada melhora obtida com a equação (4.2),  $\underline{x}^*$  fosse imediatamente substituído por  $\underline{x}$ .

Salcedo *et al.* (1990) propuseram um melhoramento aos algoritmos desenvolvidos por Luus e Jaakola (1973) e Gaines e Gaddy (1976) através da incorporação de uma estratégia para “escapar” de ótimos locais. Segundo estes autores, a estratégia desenvolvida mostrou-se eficiente em problemas com diversos ótimos locais.

Salcedo (1992) apresentou um algoritmo, similar ao proposto por Luus e Jaakola (1973).

### 4.3 O Método Newton-Raphson Multivariável

A resolução do sistema de equações que descreve o problema de ponto de orvalho (que ilustrará a vaporização retrógrada dupla) será feita também utilizando-se o método Newton-Raphson multivariável (Ortega e Rheinboldt, 1970). O método Newton-Raphson multivariável (abreviado, a partir deste ponto, por MNR) é apenas uma extensão do método de mesmo nome para funções de uma única variável.

Considere o seguinte sistema de  $R$  equações não-lineares:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_R) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_R) = 0 \\ \vdots \\ f_{R-1}(x_1, x_2, \dots, x_R) = 0 \\ f_R(x_1, x_2, \dots, x_R) = 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

Ora, tais equações podem ser agrupadas, sob a forma vetorial:

$$\underline{F}^t = [f_1 \quad f_2 \quad \dots \quad f_{R-1} \quad f_R]. \quad (4.4)$$

Assim, deseja-se resolver:

$$\underline{F}(\underline{x}) = \underline{0}, \quad (4.5)$$

onde as variáveis também são armazenadas em um vetor:  $\underline{x}' = [x_1 \ x_2 \ \cdots \ x_{R-1} \ x_R]$  e  $\underline{0}$  representa um vetor nulo com  $R$  componentes.

Expandindo-se  $\underline{F}(\underline{x})$  em Série de Taylor em torno de um ponto  $\underline{x}_0$  tem-se:

$$\underline{F}(\underline{x}) = \underline{F}(\underline{x}_0) + \underline{\nabla}' \underline{F}(\underline{x}_0)(\underline{x} - \underline{x}_0) + O\left((\underline{x} - \underline{x}_0)^2\right), \quad (4.6)$$

onde  $\underline{\nabla}$  representa o operador gradiente, isto é:

$$\underline{\nabla}'(f) = \left[ \frac{\partial(f)}{\partial x_1} \quad \frac{\partial(f)}{\partial x_2} \quad \cdots \quad \frac{\partial(f)}{\partial x_R} \right]. \quad (4.7)$$

Ao aplicar-se o operador gradiente (transposto) sobre um vetor de funções, produz-se uma matriz de derivadas parciais, denominada matriz jacobiana.

Considere-se um truncamento nos dois primeiros termos:

$$\underline{F}(\underline{x}) \cong \underline{F}(\underline{x}_0) + \underline{\nabla}' \underline{F}(\underline{x}_0)(\underline{x} - \underline{x}_0). \quad (4.8)$$

Uma vez que a solução do sistema não-linear implica que  $\underline{F}(\underline{x}) = \underline{0}$ , tem-se:

$$-\underline{F}(\underline{x}_0) = \underline{\nabla}' \underline{F}(\underline{x}_0)(\underline{x} - \underline{x}_0). \quad (4.9)$$

Pré-multiplicando-se os dois lados da equação anterior pela inversa da matriz jacobiana (considerando-se a existência desta matriz inversa), tem-se:

$$-\left(\underline{\nabla}' \underline{F}(\underline{x}_0)\right)^{-1} \underline{F}(\underline{x}_0) = (\underline{x} - \underline{x}_0). \quad (4.10)$$

Finalmente, o valor de  $\underline{x}$  pode ser obtido:

$$\underline{x} = \underline{x}_0 - \left( \underline{\nabla}^t F(\underline{x}_0) \right)^{-1} F(\underline{x}_0) \quad (4.11)$$

Então, uma relação de recorrência pode ser aplicada entre duas iterações consecutivas, de modo que:

$$\underline{x}^{(n+1)} = \underline{x}^{(n)} - \left( \underline{\nabla}^t F(\underline{x}^{(n)}) \right)^{-1} F(\underline{x}^{(n)}) \quad (4.12)$$

Tal relação de recorrência é utilizada no algoritmo para o MNR multivariável, apresentado a seguir.



#### Algoritmo 4.2 – Método Newton-Raphson Multivariável

1. Escolher uma estimativa inicial  $\underline{x}$ . Fazer  $n = 0$ ;
2. Calcular o vetor de funções  $\underline{F}(\underline{x}^{(n)})$ ;
3. Calcular a matriz jacobiana  $\underline{\nabla}^t \underline{F}(\underline{x}^{(n)})$  e determinar sua inversa (por métodos tradicionais para cálculo de matrizes inversas, por exemplo, método Gauss-Jordan);
4. Calcular o novo valor do vetor de incógnitas  $\underline{x}$  através da relação de recorrência:  $\underline{x}^{(n+1)} = \underline{x}^{(n)} - \left( \underline{\nabla}^t \underline{F}(\underline{x}^{(n)}) \right)^{-1} \underline{F}(\underline{x}^{(n)})$ ;
5. Avaliar o erro, dado pela norma euclideana de  $\underline{x}^{(n+1)} - \underline{x}^{(n)}$ . Se  $\left\| \underline{x}^{(n+1)} - \underline{x}^{(n)} \right\| < \varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é uma tolerância especificada, interromper o algoritmo,  $\underline{x}^{(n+1)}$  é solução; caso contrário, fazer  $n = n + 1$  e voltar ao Passo 2.

Cabe ressaltar que o MNR será aplicado apenas com finalidades comparativas, uma vez que é inadequado para a solução do fenômeno em questão.

## CAPÍTULO 5

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

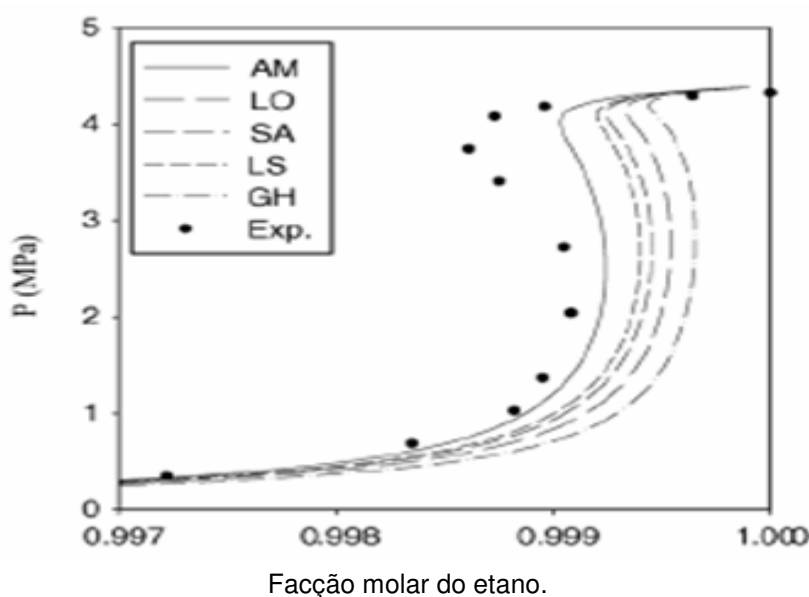
Neste capítulo são apresentados os resultados de simulações de fenômenos de vaporização retrógrada dupla para sistemas termodinâmicos de interesse na área de ciência do petróleo e em processos de extração de produtos naturais. São apresentadas curvas de pontos de orvalho em formato “S”, particularmente para o sistema metano + *n*-butano. Também são apresentados resultados de previsão de vaporização retrógrada dupla para o sistema etano + limoneno.

### **5.1 Resultados Preliminares com o Método de Newton para Sistemas Não-Lineares**

O objetivo desta seção é apresentar as dificuldades (ou, em alguns casos, impossibilidade) do método de Newton em regiões próximas ao ponto crítico e sua incapacidade em localizar mais de um ponto de orvalho (temperatura ou pressão de saturação) para uma dada composição. Deste modo, dois pontos serão enfocados com relação a este método: (i) aspectos ligados à convergência do método e (ii) aspectos relativos ao cálculo de mais de um ponto de orvalho (para uma mesma composição).

### 5.1.1 Sistema metano + *n*-butano

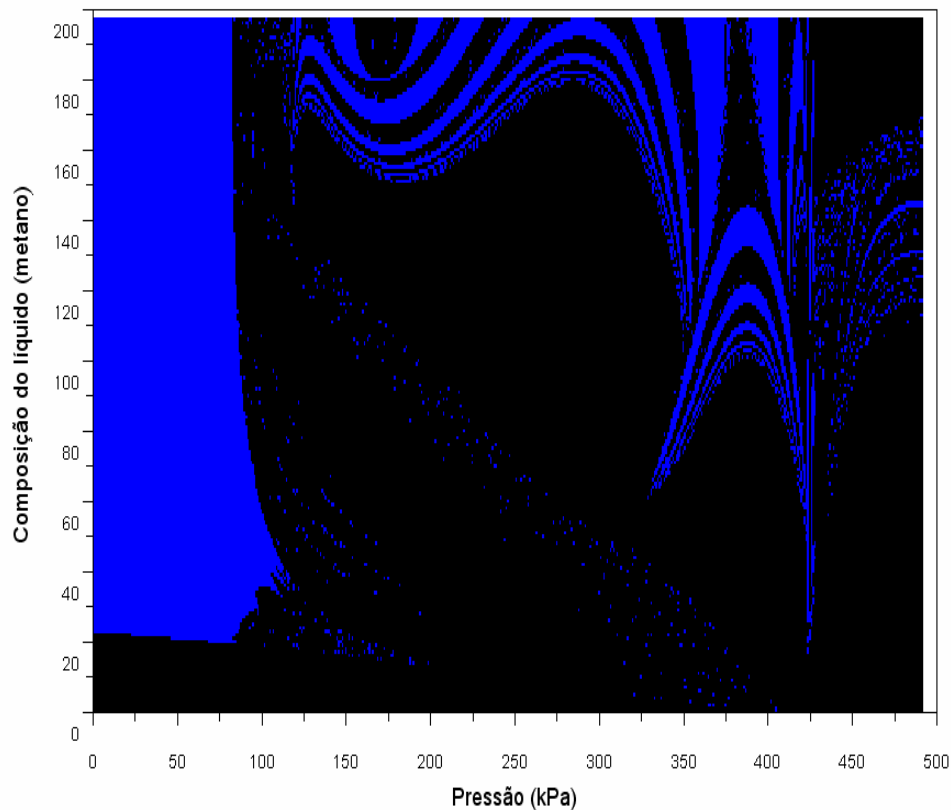
O diagrama a seguir, retirado de Alfradique e Castier (2005), contém os pontos de orvalho isotérmicos para o sistema metano + *n*-butano a 189,06 K (portanto, logo abaixo da temperatura crítica do metano puro). Observa-se, para frações molares de metano entre 0,999 e 1,000, a existência de três pressões de orvalho para uma dada fração molar, o que é indicativo de curva de pontos de orvalho em formado de “S” - *S-shaped*. As siglas na figura indicam os resultados calculados para diferentes regras de combinação (a avaliação de regras de combinação na previsão deste tipo de fenômeno não está no escopo desta pesquisa). Conforme já relatado anteriormente, serão utilizadas regras de combinação e de misturas clássicas, conforme apresentadas no Capítulo 3.



**Figura 5.1** – Vaporização Retrógrada (curva de orvalho sigmóide) com diferentes regras de combinação.

Tendo em vista que o problema de cálculo de ponto de orvalho para uma mistura binária pode ser descrito como um sistema algébrico não-linear com duas variáveis (por exemplo, fração molar de um componente na fase líquida e pressão, sob temperatura especificada), optou-se pela construção de mapas de atração de raízes para a determinação da pressão de orvalho. Os mapas de atração de raízes indicam, de forma gráfica, para qual raiz o sistema não-linear convergiu a partir de uma dada estimativa inicial. Para problemas com duas variáveis, o mapa de atração de raízes é representado em um diagrama bidimensional (com pressão e fração molar de um componente como coordenadas).

As figuras a seguir ilustram os mapas de atrações de raízes para diversas frações molares (próximas à condição de metano puro na fase vapor).



**Figura 5.2** – Mapa de atração de raízes para  $y_1 = 0,997$  (composição de metano na fase vapor) sob temperatura especificada (189,06 K).

A Figura 5.2 contém o mapa de atrações para uma composição de metano na fase vapor igual a 0,997 e, portanto, há somente uma pressão de orvalho (ver Figura 5.1). Uma análise da Figura 5.2 indica claramente uma grande região onde o método de Newton diverge (região em preto). A região em azul do gráfico corresponde à convergência para a pressão de 301,16 kPa, o que é perfeitamente compatível com os resultados obtidos por Alfradique e Castier (2005).

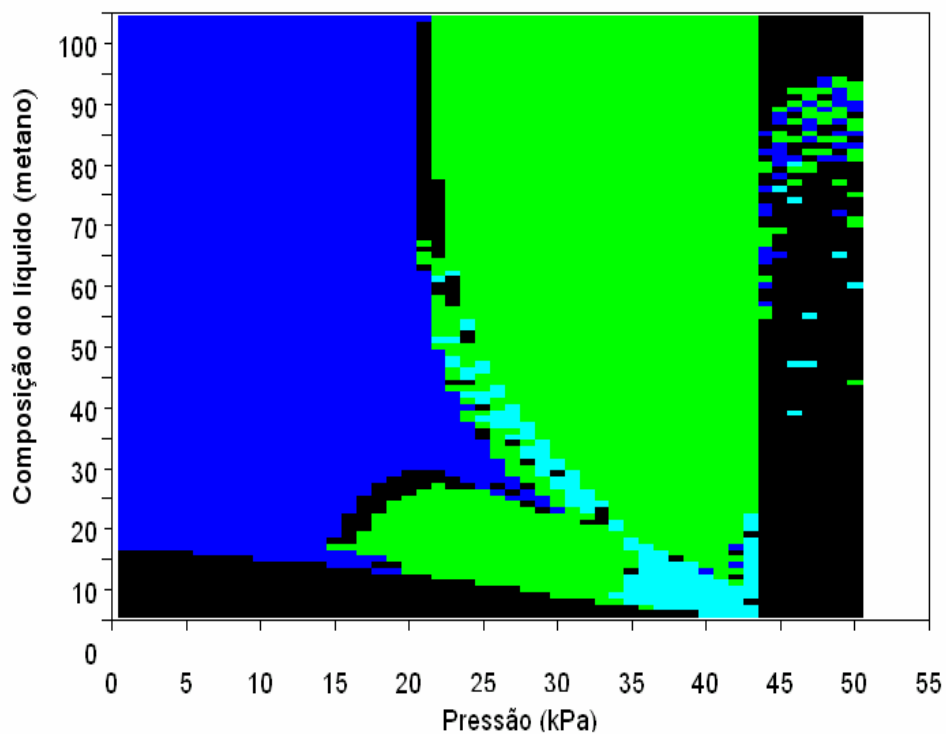
A região onde não há convergência engloba as seguintes situações, que podem ocorrer durante as iterações do método de Newton: (a) valores não-numéricos na matriz jacobiana (em termos da linguagem Scilab 4.0, um NaN - *Not a Number*); (b) valores infinitos na matriz jacobiana (Inf, em Scilab 4.0); (c) problema singular; (d) número de iterações do método igual ou superior a 200. As situações (a), (b) e (c) impedem a aplicação da relação recursiva do método de Newton, o que implica em não-convergência. Além disto, caso o número de iterações ultrapasse 200, considera-se que o problema divergiu. Outra característica da implementação do método de Newton deste trabalho é que o passo do método é controlado de maneira a que se obtenham, a cada iteração, raízes dentro da região viável. Assim, caso o algoritmo encontre, por exemplo, alguma fração molar negativa ou superior a 1, o passo é reduzido até que todas as variáveis estejam dentro de seus limites físicos. Outra observação a ser feita em relação ao método de Newton é a possibilidade deste algoritmo localizar soluções espúrias, correspondentes a componentes puros (a fração molar de um componente tende a zero, enquanto sua fugacidade tende a infinito, satisfazendo a relação de equilíbrio, mas sem corresponder a uma solução física do problema). Tal conjunto de soluções é eliminado *a posteriori* da solução do problema, sendo classificado neste trabalho, como solução não-convergida.

A tabela a seguir apresenta as raízes identificadas para frações molares entre 0,999 e 1,000. Nota-se uma região onde há somente uma raiz (representa na Tabela 5.1 pela fração molar de metano igual a 0,99700) e uma outra região onde ocorrem três pressões de orvalho (para fração molar de metano 0,99922), correspondendo à porção em “S” da curva de pontos de orvalho. Um aspecto físico a ser considerado é que este fenômeno somente ocorre em temperaturas extremamente próximas à temperatura crítica do metano puro e em composições também próximas a de metano puro.

**Tabela 5.1** – Raízes (pressões de orvalho) para o problema de ponto de orvalho  
(sistema metano + *n*-butano)

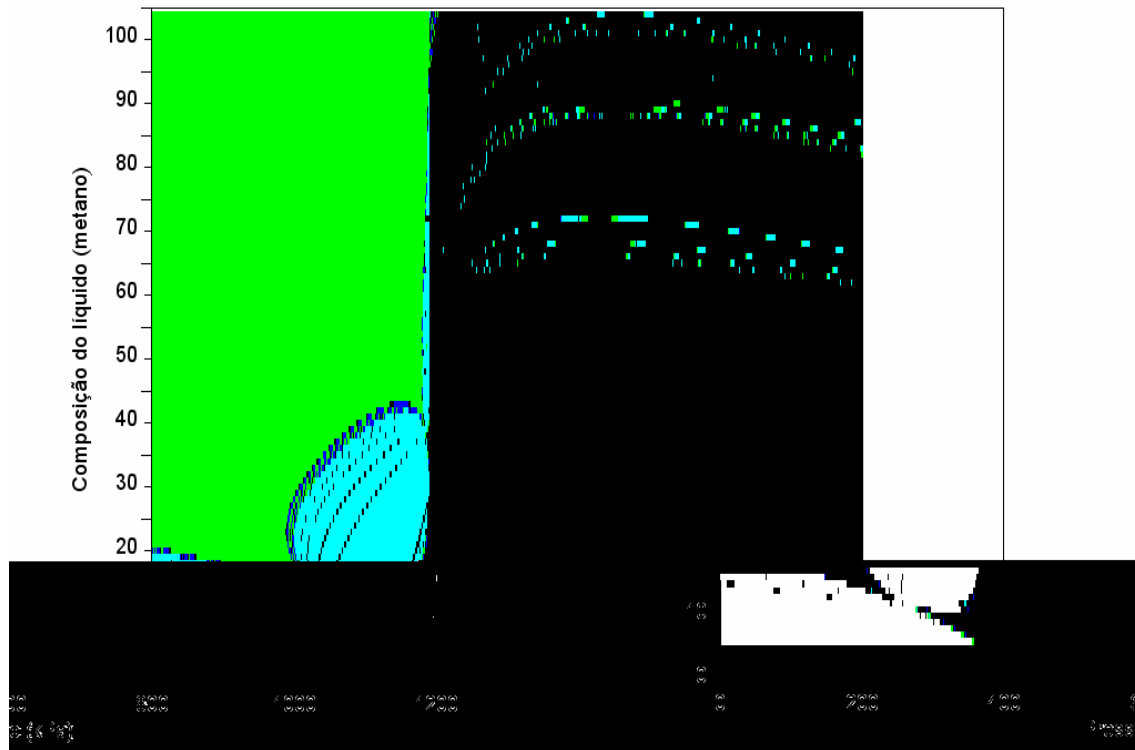
<i>Fração molar de metano</i>	<i>Raiz 1</i>	<i>Raiz 2</i>	<i>Raiz 3</i>
0,99700	301,16 kPa	-	-
0,99922	2067,1 kPa	2956,2 kPa	4247,2 kPa

A Figura 5.3 apresenta o mapa de atração de raízes para a fração molar de metano na fase vapor igual a 0,99922, onde ocorre a existência de três pressões de orvalho (e três composições da fase líquida, por conseguinte). A porção azul escura do diagrama refere-se à raiz 1, a porção em verde refere-se à raiz 2 e a azul claro representa a raiz 3. Uma parte considerável do diagrama não apresenta convergência (em preto). Um aspecto interessante a ser destacado neste tipo de diagrama é a possibilidade de, a partir de estimativas iniciais extremamente próximas, obter-se diferentes raízes.



**Figura 5.3** – Mapa de atração de raízes para  $y_1 = 0,99922$  (composição de metano na fase vapor) sob temperatura especificada (189,06 K) (escalas referem-se a quantidade de elementos calculados).

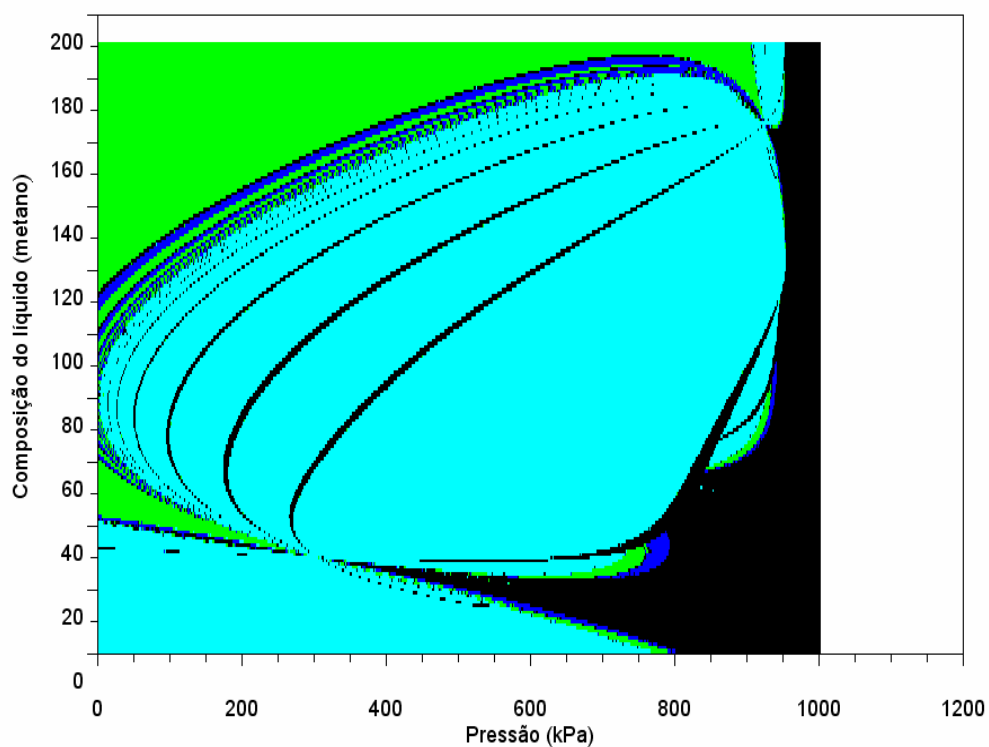




**Figura 5.4** – Ampliação do mapa de atração de raízes para  $y_1 = 0,99922$  (composição de metano na fase vapor) sob temperatura especificada (189,06 K) (escalas referem-se a quantidade de elementos calculados).

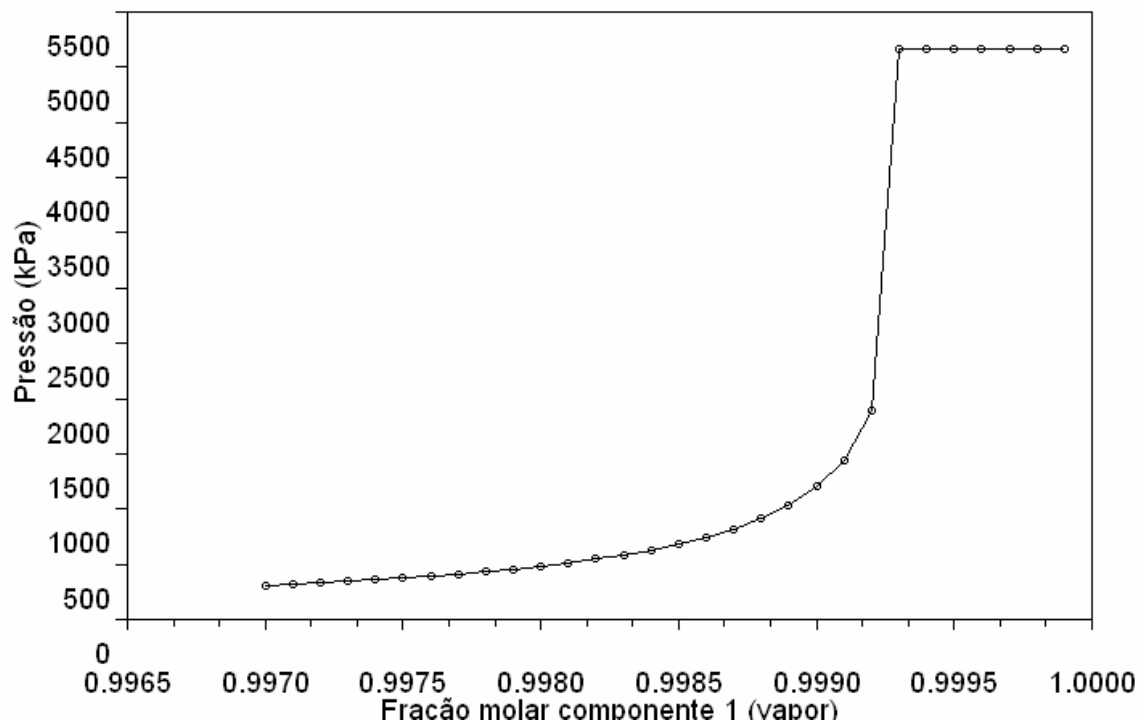
A Figura 5.4 é meramente uma ampliação de uma porção do diagrama da Figura 5.3, de maneira a ilustrar mais claramente este fenômeno. Observa-se que dentro da região azul clara aparecem “pontos” azuis escuros, verdes e pretos. Portanto, uma estimativa inicial dentro desta região azul clara pode não produzir convergência.

A região é mais ampliada ainda na Figura 5.5, indicando uma geometria extremamente complexa para a porção referente à raiz 3.



**Figura 5.5** – Ampliação do mapa de atração de raízes para  $y_1 = 0,99922$  (composição de metano na fase vapor) sob temperatura especificada (189,06 K) (escalas referem-se a quantidade de elementos calculados).

A Figura 5.6 ilustra o problema de cálculo de pressões de orvalho para o sistema metano + *n*-butano para diferentes composições. É evidente, pela análise desta figura, que o método de Newton não se adequa ao cálculo de mais de uma pressão de orvalho, produzindo um “salto” em torno da composição de metano na fase vapor igual a 0,9990. A região correspondente a este “salto” é justamente aquela onde ocorre uma curva em formato sigmóide.

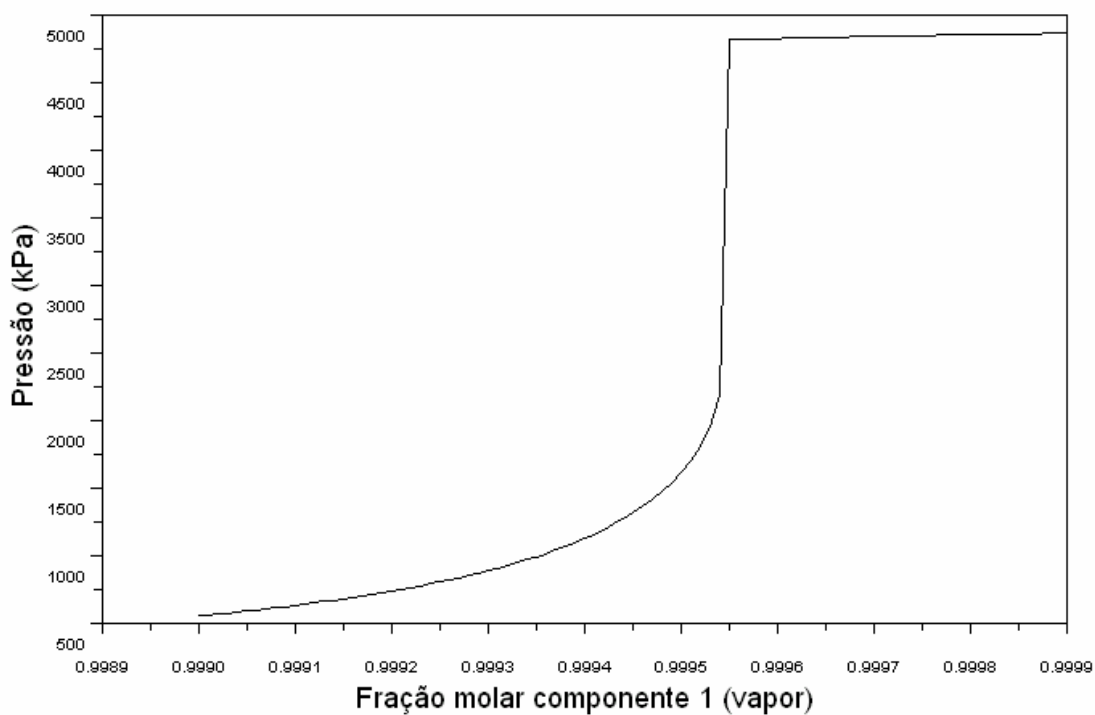


**Figura 5.6** – Problemas na determinação da curva de orvalho utilizando o método e Newton para o sistema metano + *n*-butano ( $T = 189,06$  K).

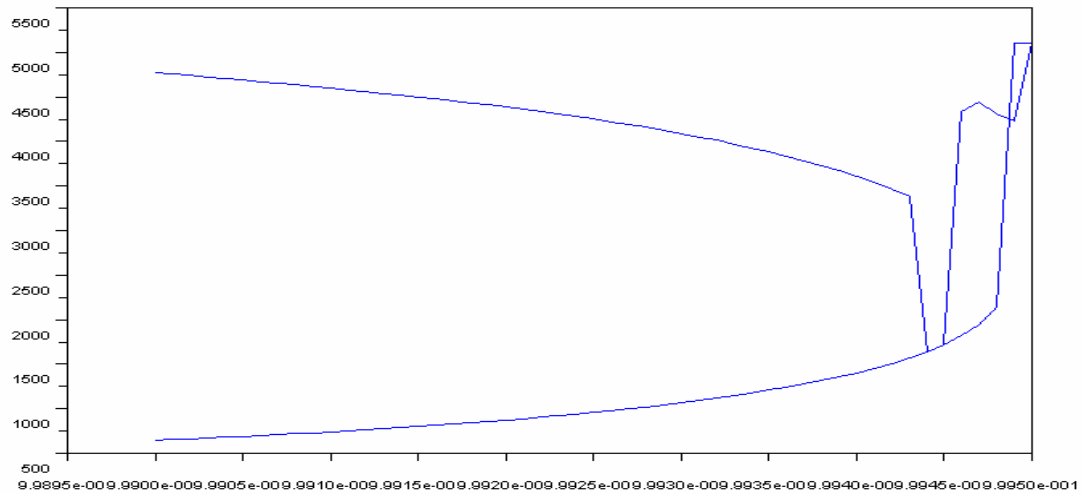
### 5.1.2 Sistema etano + limoneno

O sistema etano + limoneno também apresenta curva de orvalho em formato “S” (para temperaturas ligeiramente inferiores à temperatura crítica do etano) e uma curva em domo duplo (para temperaturas ligeiramente superiores à crítica do etano). As Figuras 5.7 e 5.8 ilustram estes dois fenômenos e as dificuldades de convergência do método de Newton. De fato, próximo a pontos críticos, o método de Newton não produz bons resultados mesmo para sistemas termodinâmicos sem a presença de vaporização retrógrada/retrógrada dupla.

Observe-se, na Figura 5.8, uma região com problemas de convergência (soluções espúrias do problema de cálculo de pressão de orvalho).

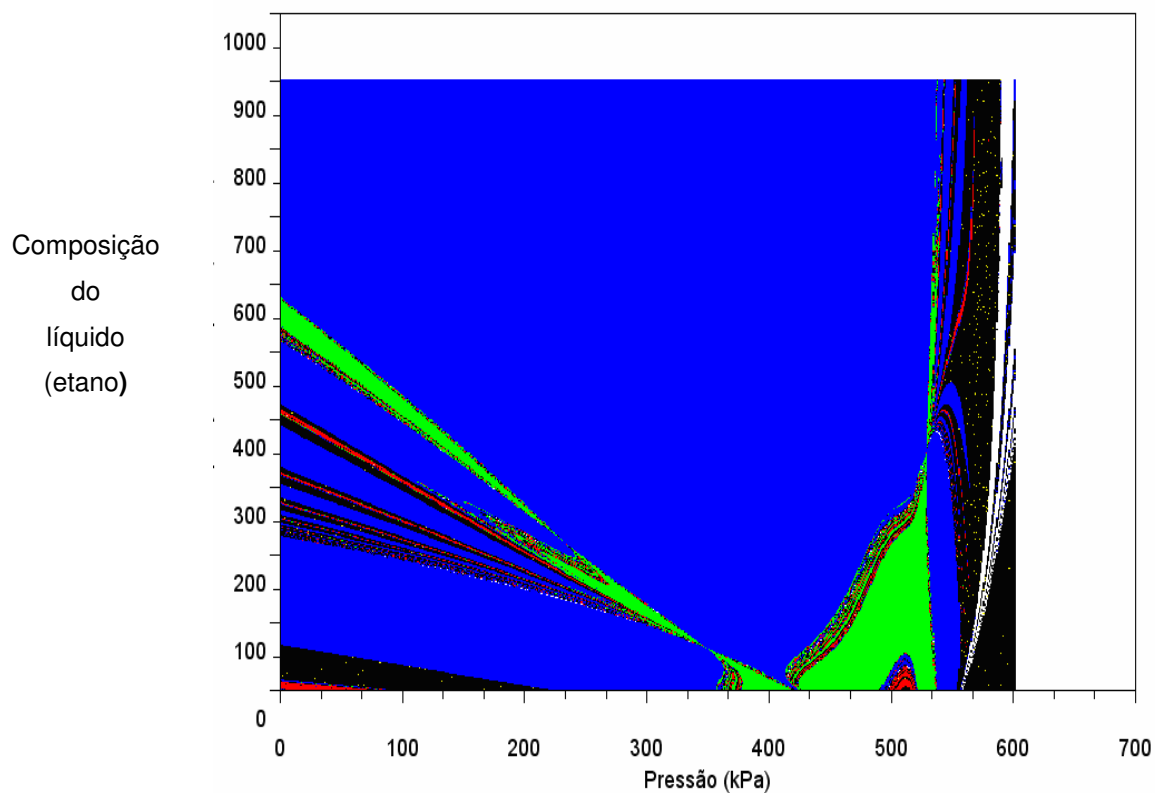


**Figura 5.7** – Problemas na determinação da curva de orvalho utilizando o método e Newton para o sistema etano + limoneno ( $T = 305,3$  K).



**Figura 5.8** – Problemas na determinação da curva de orvalho utilizando o método e Newton para o sistema etano + limoneno ( $T = 307,4 \text{ K}$ ).

A Figura 5.9 apresenta o mapa de atração de raízes para o sistema etano + limoneno para uma composição de etano na fase vapor igual a 0,998966.



**Figura 5.9** – Mapa de atração de raízes para  $y_1 = 0,998966$  (composição de etano na fase vapor) sob temperatura especificada (307,4 K) (escalas referem-se a quantidade de elementos calculados).

A região em preto na Figura 5.9 refere-se à não-convergência, enquanto a maior parte do domínio é preenchida pela cor azul, referente à pressão de orvalho de 4859,5 kPa. A porção em verde representa a pressão de 4931,2 kPa e os pontos em vermelho são correspondentes à maior raiz (5007,3 kPa). Finalmente,

os pontos brancos representam soluções espúrias e a pequena quantidade de pontos amarelos correspondem à raiz de baixa pressão (619,2 kPa). A avaliação do mapa de atração de raízes para este sistema foi feita na região  $4500 \leq P \leq 5100$  e  $0,90 \leq y_1 \leq 0,99$ . Assim, não deve causar estranheza a pequena quantidade de pontos que convergiram para a raiz de baixa pressão (619,2 kPa).

Finalmente, cabe ressaltar que a Figura 5.9 ilustra claramente a existência de 4 pontos de orvalho (ou seja, quatro pressões e quatro composições da fase líquida) a partir de uma especificação de composição na fase vapor.

## **5.2 Resultados com a abordagem de Otimização**

O objetivo central deste trabalho de pesquisa é viabilizar uma alternativa a métodos numéricos do tipo Newton-Raphson para a solução de equações não-lineares que representam equilíbrios de fases em sistemas com vaporização retrógrada dupla. Neste contexto, diversos esforços já foram efetuados em problemas que guardam alguma similaridade com o tratado neste trabalho; ver, por exemplo, Freitas *et al.* (2004) e Oliveira (2005). Estes dois trabalhos abordam, respectivamente, os problemas de ponto crítico múltiplo e azeotropia dupla.

Uma das tarefas que demandam maior esforço neste tipo de problema é a proposição de uma função-objetivo adequada a métodos de otimização baseados em metaheurísticas, uma vez que a característica principal destes problemas é a existência de diversos mínimos globais (correspondentes às diversas soluções – ou raízes, se pensarmos em uma abordagem de sistemas não-lineares). Além disto, há a possibilidade da existência de mínimos locais (por exemplo, em problemas termodinâmicos, estes mínimos podem corresponder a soluções não-

estáveis do problema – que poderiam ser eliminadas mediante uma análise de estabilidade, conduzida *a posteriori*).

Neste trabalho, diversas formas para a função-objetivo foram estudadas e suas superfícies são apresentadas nesta seção da dissertação. Conforme já ressaltado anteriormente, uma vez que as misturas estudadas são binárias, o lugar geométrico dos pontos de orvalho corresponde a uma curva no plano de composições *versus* pressões (sob especificação de temperatura). A função-objetivo caracteriza-se como uma superfície no  $\Re^3$ .

A principal motivação para a análise de diversas formas de função-objetivo é a possibilidade de soluções correspondentes a fases simples (uma única raiz para o polinômio cúbico que representa a equação de estado) ou a componentes puros. Em ambos os casos, podem-se obter valores nulos para a função-objetivo que não correspondam a condições de coexistência líquido-vapor em uma mistura binária.

A função utilizada para a simulação do problema de vaporização retrógrada dupla é dada pela expressão:

$$f = \frac{|\hat{\phi}_1^L x_1 - \hat{\phi}_1^V y_1| + |\hat{\phi}_2^L x_2 - \hat{\phi}_2^V y_2|}{\|\hat{\underline{\phi}}^L - \hat{\underline{\phi}}^V\|} \quad (5.1)$$

Os módulos no numerador da equação (5.1) referem-se às relações de equilíbrio de fases, que devem ser respeitadas para haver coexistência líquido-vapor. A norma da diferença dos vetores de coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, no denominador, funcionam como uma penalidade, de modo a evitar soluções triviais para o problema.

A Figura 5.10 ilustra a função-objetivo gerada para uma composição de metano na fase vapor igual a 0,99922, utilizando a expressão (5.1).



Após encontrado o primeiro ótimo, a função-objetivo deve ser modificada de maneira a evitar que o algoritmo de otimização convirja novamente para o mesmo ponto (o que de fato sempre acontecerá se a semente utilizada para geração de números aleatórios for a mesma). Assim, a expressão (5.1) torna-se:

$$f_1 = \frac{f}{|x_1 - x_1^{OTM,1}| |P - P^{OTM,1}|} \quad (5.2)$$

O procedimento é repetido depois que o segundo ótimo é encontrado. Então, a função-objetivo escreve-se como:

$$f_2 = \frac{f_1}{|x_1 - x_1^{OTM,2}| |P - P^{OTM,2}|} \quad (5.3)$$

Para os casos em que a temperatura é abaixo da temperatura crítica do componente em que a mistura é rica, há somente três raízes. Por outro lado, para temperaturas supercríticas, o fenômeno de domo duplo ocorre, de maneira que a função deve ser novamente modificada para encontrar-se o quarto ponto de orvalho:

$$f_3 = \frac{f_2}{|x_1 - x_1^{OTM,3}| |P - P^{OTM,3}|} \quad (5.4)$$

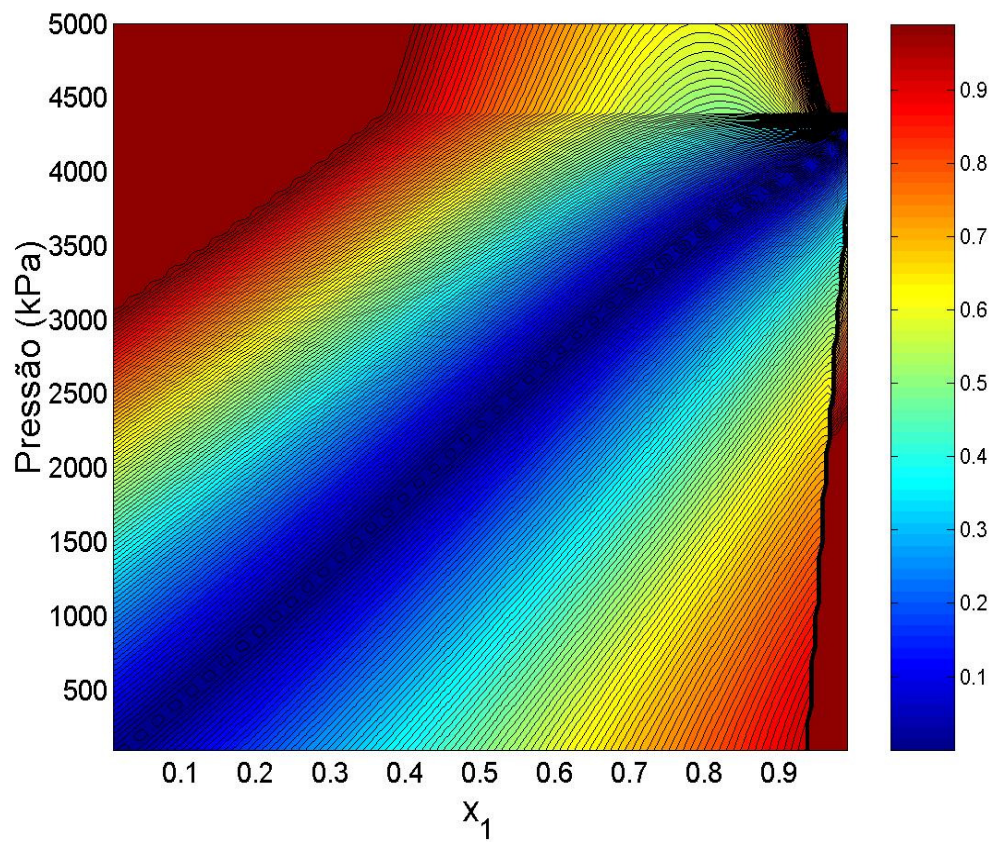
Uma alternativa às penalizações propostas nas equações (5.2) até (5.4) é a feita mediante a inclusão da função arco-tangente no produto do denominador, isto é:

$$f_1 = \frac{f}{\arctan|x_1 - x_1^{OTM,1}| \arctan|P - P^{OTM,1}|} \quad (5.5)$$

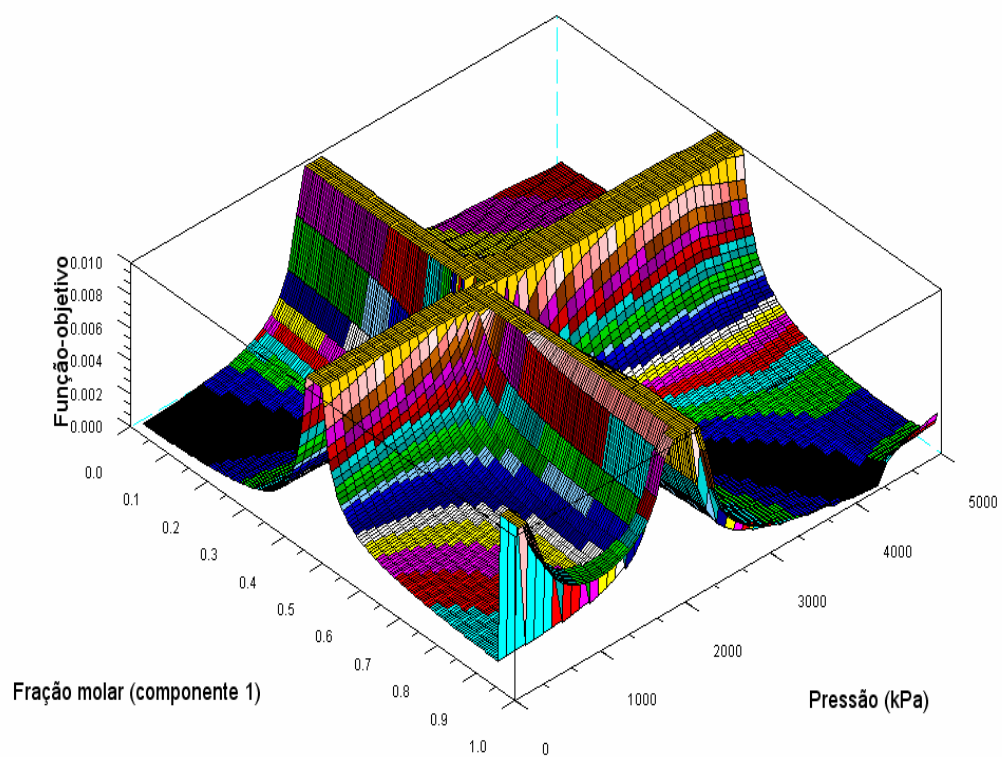
onde  $\arctan$  refere-se à função arco-tangente. Tal proposta tem a característica de “suavizar” a função nas vizinhanças do ponto retirado, de modo a não alterar significativamente a função a ser minimizada. Embora esta seja uma alternativa promissora, não foi implementada neste trabalho, uma vez que as penalizações descritas pelas Equações (5.2) até (5.4) funcionaram de maneira adequada nos sistemas termodinâmicos estudados.

As Figuras 5.10 a 5.12 apresentam as funções-objetivo para a localização de 3 pontos de orvalho consecutivos, utilizando as expressões (5.1) a (5.3). Observe-se a alteração da forma da função próxima à região onde houve retirada de um ponto do domínio.

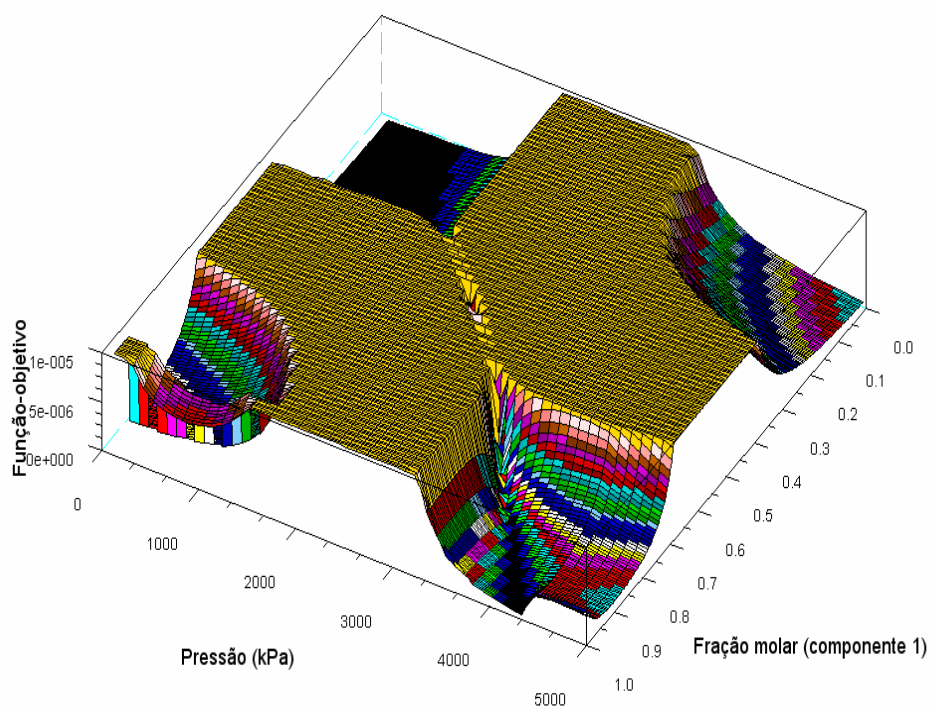
As Figuras 5.13 e 5.14 ilustram o efeito da penalização “suavizado” pela função arco-tangente [equações (5.4) e (5.5)]. Observe-se que o efeito da retirada de um ponto do domínio é menos dramático nestes casos (comparar Figura 5.11 com 5.13 e Figura 5.12 com 5.14).



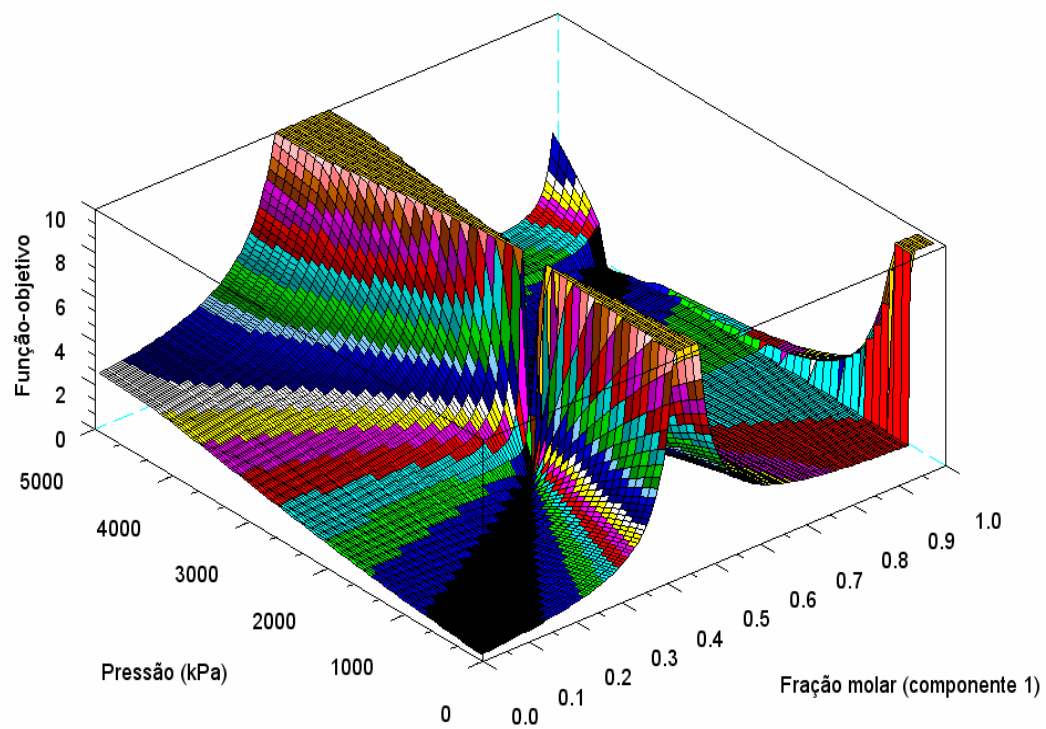
**Figura 5.10** – Curvas de nível para a função-objetivo (sistema metano + n-butano) ( $T = 189,06$  K e  $y_1 = 0,99922$ ).



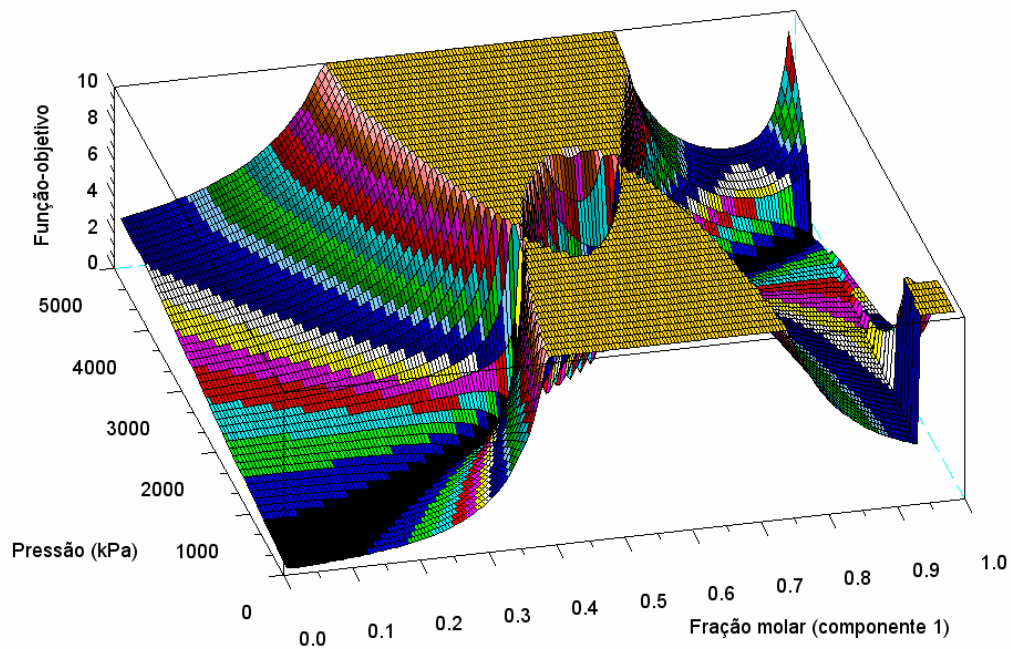
**Figura 5.11** – Superfície da função-objetivo após uma penalização (sistema metano + *n*-butano) ( $T = 189,06 \text{ K}$  e  $y_1 = 0,99922$ ).



**Figura 5.12** – Superfície da função-objetivo após duas penalizações (sistema metano + *n*-butano) ( $T = 189,06$  K e  $y_1 = 0,99922$  ).



**Figura 5.13** – Superfície da função-objetivo após uma penalização (sistema metano + *n*-butano) ( $T = 189,06$  K e  $y_1 = 0,99922$ ), com a função arco-tangente.



**Figura 5.14** – Superfície da função-objetivo após duas penalizações (sistema metano + *n*-butano) ( $T = 189,06$  K e  $y_1 = 0,99922$ ), com a função arco-tangente.

Portanto, o problema de otimização a ser resolvido será, inicialmente:

$$\text{Minimizar } f = \frac{|\hat{\phi}_1^L x_1 - \hat{\phi}_1^V y_1| + |\hat{\phi}_2^L x_2 - \hat{\phi}_2^V y_2|}{\|\hat{\phi}^L - \hat{\phi}^V\|}$$

sujeito a:

$$0 \leq x_1 \leq 1$$

$$100 \leq P \leq 10000$$

Após a determinação do primeiro par  $(x_1^{OTM,1}, P^{OTM,1})$ , o novo problema a ser resolvido é:

$$\text{Minimizar } f_1 = \frac{f}{|x_1 - x_1^{OTM,1}| |P - P^{OTM,1}|}$$

sujeito a:

$$0 \leq x_1 \leq 1$$

$$100 \leq P \leq 10000$$

Encontrado o novo par  $(x_1^{OTM,2}, P^{OTM,2})$ , resolve-se o problema:

$$\text{Minimizar } f_2 = \frac{f_1}{|x_1 - x_1^{OTM,2}| |P - P^{OTM,2}|}$$

sujeito a:

$$0 \leq x_1 \leq 1$$

$$100 \leq P \leq 10000$$



Caso haja um quarto ponto de orvalho (ver seção de resultados para o sistema etano + limoneno), é resolvido ainda um quarto problema de otimização:

$$\text{Minimizar } f_3 = \frac{f_2}{|x_1 - x_1^{OTM,3}| |P - P^{OTM,3}|}$$

sujeito a:

$$0 \leq x_1 \leq 1$$

$$100 \leq P \leq 10000$$

### 5.2.1 **Resultados com o Algoritmo *Simulated Annealing***

O uso de algoritmos estocásticos de otimização para a análise de fenômenos como a vaporização retrógrada e vaporização retrógrada dupla é recomendável tendo em vista os seguintes fatos: (i) do ponto de vista numérico, há uma grande região onde não ocorre convergência de algoritmos do tipo Newton; (ii) esta classe de algoritmos (baseados em derivadas) é sensível a estimativas iniciais, o que pode gerar dificuldades computacionais quando da determinação de todas as pressões de orvalho para uma dada composição.

Assim sendo, o problema não-linear será convertido em um problema de otimização não-linear com restrições de desigualdade.

O algoritmo *Simulated Annealing* (SA) foi implementado com a lista de resfriamento apresentada na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Lista de Resfriamento para o algoritmo SA

Fator de redução da temperatura (SA)	0,95
Número de avaliações antes de redução de temperatura (SA)	150
Temperatura inicial (SA)	10000
Estimativa inicial [composição ; pressão]	[0,75 ; 700 kPa]

### **5.2.2 Sistema metano + *n*-butano**

A Tabela 5.3, a seguir, apresenta as raízes calculadas para diversas composições da fase vapor, determinadas através do algoritmo SA (versão de Corana *et al.*, 1987). Observe-se a proximidade em relação ao obtido via método de Newton (comparar com resultados de seção anterior para a composição de metano na fase vapor igual a 0,99922. Todos os cálculos foram efetuados na região onde ocorre o fenômeno da curva de orvalho em formato sigmóide.

Os pontos estão ordenados em ordem crescente de composições e pressões, e não segundo a ordem em que foram encontrados pelo SA. De fato, eventualmente, o algoritmo encontra inicialmente o ponto de pressão intermediária, mas na maior parte dos resultados a ordem de pontos encontrados coincide com a ordem crescente de composições/pressões.

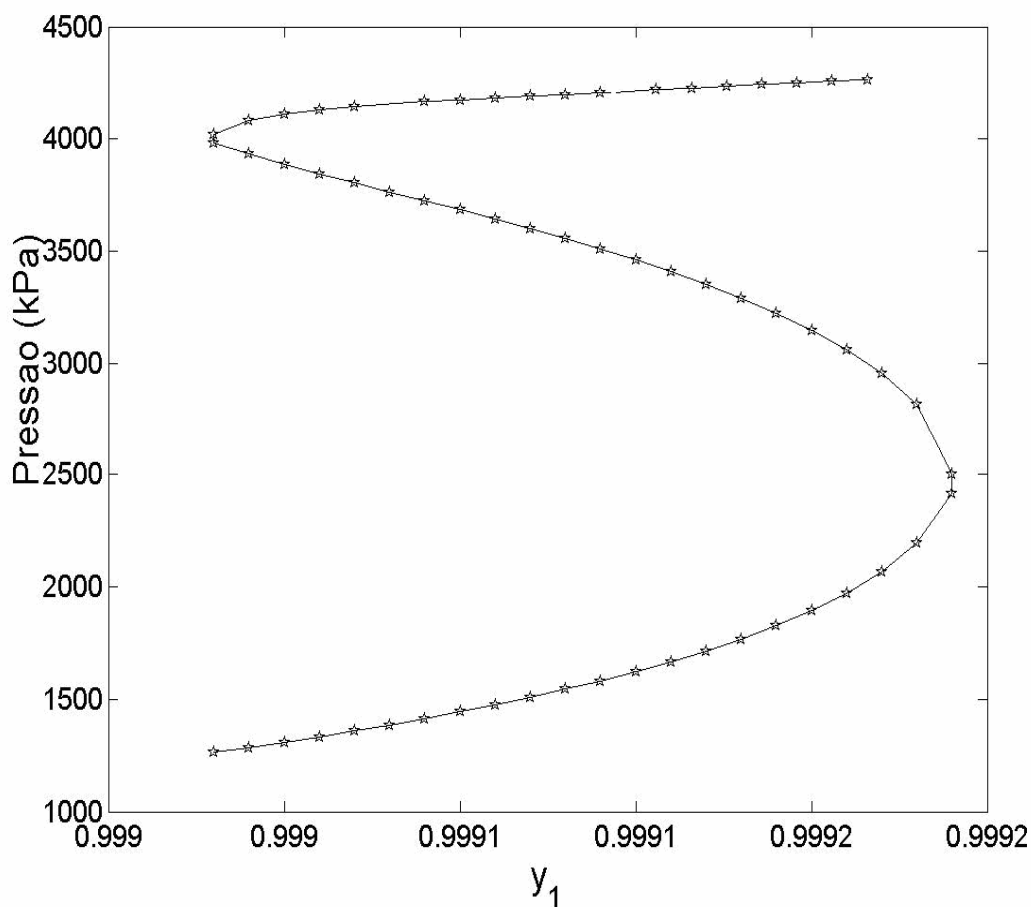
**Tabela 5.3** – Cálculos de Ponto de Orvalho com Algoritmo SA (sistema metano + *n*-butano)

<b>Composição do vapor (<math>y_1</math>)</b>	<b>Composições do líquido (<math>x_1</math>)</b>	<b>Pressões de orvalho (kPa)</b>
0,99903	0,28373 0,91822 0,93064	1263,8 3981,8 4018,1
0,99904	0,28854 0,90202 0,95134	1286,2 3935,4 4083,4
0,99905	0,29354 0,88497 0,95879	1309,6 3886,1 4109,9
0,99906	0,29874 0,87071 0,96354	1333,8 3843,8 4128,2
0,99907	0,30420 0,85758 0,96709	1359,4 3803,6 4142,8
0,99908	0,30993 0,84511 SE*	1386,3 3764,1 SE
0,99909	0,31595 0,83301 0,97223	1414,5 3724,6 4165,8
0,99910	0,32229 0,82110 0,97420	1444,3 3684,5 4175,2
0,99911	0,32893 0,80930 0,97590	1475,6 3643,5 4183,7
0,99912	0,33601 0,79736 0,97740	1509,0 3600,8 4191,6
0,99913	0,34354 0,78525 0,97873	1544,5 3556,3 4198,8

<i>Composição do vapor</i> ( $y_1$ )	<i>Composições do líquido</i> ( $x_1$ )	<i>Pressões de orvalho</i> (kPa)
0,99914	0,35157 0,77285 0,97993	1582,5 3509,6 4205,5
0,99915	0,36013 0,76015 0,98100	1623,1 3460,5 4211,7
0,99916	0,36943 0,74686 NC**	1667,2 3407,9 NC
0,99917	0,37953 0,73291 NC	1715,2 3351,4 NC
0,99918	0,39064 0,71810 0,98372	1768,1 3290,0 4228,5
0,99919	0,40292 0,70225 0,98448	1826,6 3222,9 4233,4
0,99920	0,41692 0,68477 0,98519	1893,5 3147,4 4238,2
0,99921	0,43324 0,66506 0,98585	1971,6 3060,6 4242,8
0,99922	0,45321 0,64180 0,98647	2067,1 2956,2 4247,2
0,99923	0,48032 0,61146 0,98706	2197,0 2817,3 4251,4
0,99924	0,52625 0,54426 0,98760	2416,4 2502,0 4255,4

\*SE – solução espúria (não-física); \*\*NC – não convergido (erro durante a execução do programa)

A Figura 5.15 apresenta a curva de pontos de orvalho em formato sigmóide para o sistema metano + *n*-butano. A inclusão de uma figura com os mesmos resultados apresentados em forma tabular deve-se à significativa interpretação geométrica do fenômeno em questão (a curva de pontos de orvalho em formato de “S”).



**Figura 5.15** – Curva de ponto de orvalho sigmóide para o sistema metano + *n*-butano ( $T = 189,06$  K).

### 5.2.3 Sistema etano + limoneno

Nesta seção são apresentados resultados para o sistema etano + limoneno em temperatura ligeiramente superior à temperatura crítica do etano ( $T = 307,4$  K). Nesta temperatura e em misturas ricas em etano ocorrem quatro pontos de orvalho distintos, caracterizando a vaporização retrógrada dupla.

A Tabela 5.4 contém as composições de líquido e pressões de orvalho calculadas para a fração molar de etano na fase vapor igual a 0,998966, ou seja, em uma região onde ocorre o fenômeno de vaporização retrógrada dupla (quatro pontos de orvalho distintos). Observe-se a perfeita concordância entre os resultados produzidos pelo algoritmo SA e os obtidos pelo método de Newton (às custas de uma exaustiva varredura de estimativas iniciais).

**Tabela 5.4** – Cálculos de Ponto de Orvalho com Algoritmo SA (sistema etano + limoneno).

<b><i>Composição do vapor (<math>y_1</math>)</i></b>	<b><i>Composições do líquido (<math>x_1</math>)</i></b>	<b><i>Pressões de orvalho (kPa)</i></b>
0,998966	0,15666 0,98292 0,99182 0,99794	619,24 4859,5 4931,2 5007,3

### **5.3 Resultados com o Algoritmo de Busca Aleatória Adaptativa de Luus & Jaakola (1973)**

O algoritmo de Luus & Jaakola (1973) tem sido utilizado com sucesso em problemas de otimização não-linear de portes pequeno e médio. Uma vez que o problema em questão apresenta somente duas variáveis de busca (para sistemas binários – composição da fase líquida de um componente e pressão de orvalho), optou-se pela verificação da robustez e viabilidade computacional deste método.

Em relação a este algoritmo, serão feitos apenas cálculos que indiquem a viabilidade de sua utilização, de modo que os resultados anteriormente obtidos com o algoritmo SA não serão exaustivamente reproduzidos. Além disto, serão feitos cálculos somente para o sistema metano + *n*-butano.

A Tabela 5.5 indica os parâmetros de controle do algoritmo de Luus & Jaakola (LJ) utilizados neste trabalho.

**Tabela 5.5 – Parâmetros de Controle para o algoritmo LJ.**

Raio da região de busca [composição;pressão] (LJ)	[1 ; 10000 kPa]
Fator de contração da região de busca (LJ)	0,999
Número de avaliações antes da contração da região de busca (LJ)	2000
Número de avaliações externas (LJ)	2000
Estimativa inicial	[0,75 ; 700 kPa]

Os resultados obtidos (em uma execução do algoritmo) são apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Resultados obtidos com o algoritmo LJ (  $y_1 = 0,99920$  )

<i>Fração molar na fase líquida (metano)</i>	<i>Pressão de orvalho (kPa)</i>
0,41687	1863,2671
0,68408	3144,4542
0,43709	1990.0012

Uma análise dos resultados contidos na Tabela 5.6 indica claramente que os dois primeiros pontos de orvalho foram encontrados corretamente (comparar com resultados do algoritmo SA, na Tabela 5.3). Por outro lado, o último ponto encontrado corresponde a um mínimo local da função-objetivo (observe que a proximidade entre os valores da primeira e da terceira linhas da tabela). Assim, parece que o algoritmo LJ é, com estes parâmetros de controle, menos robusto que o algoritmo SA. Tal conclusão não é definitiva, uma vez que a alteração dos parâmetros de controle pode melhorar a robustez do algoritmo.

O objetivo central desta pesquisa é a formulação de um problema de otimização para cálculo de mais de um ponto de orvalho – aliado a um algoritmo de otimização estocástica – de modo a prever o fenômeno de vaporização retrógrada dupla, e não especificamente a “sintonia” de parâmetros de controle de metaheurísticas. Uma das consequências, portanto, deste trabalho, é a futura investigação de diversos algoritmos de otimização desta classe aplicados ao problema termodinâmico em questão.



#### **5.4 Resultados com Estratégia Híbrida Simulated Annealing / Luus-Jaakola**

O algoritmo *Simulated Annealing* (SA), em muitas de suas implementações, carece de precisão, de modo execuções sucessivas do algoritmo usualmente produzem resultados ligeiramente diferentes (quando são utilizadas sementes distintas para a geração de números aleatórios). Nestes casos, opta-se pela apresentação de uma média entre os resultados obtidos e por uma média dos valores de função-objetivo, além da apresentação do melhor resultado. Uma das alternativas para melhorar a precisão dos resultados é a utilização do algoritmo Luus-Jaakola (1973) após a convergência do SA. O método de Luus-Jaakola é aplicado com pequeno raio de busca, uma vez que o SA já produziu resultados na vizinhança do ótimo. Outra opção seria a aplicação de algum algoritmo de otimização determinístico, uma vez que a vizinhança do ótimo global já foi localizada. Entretanto, a utilização de algoritmo determinístico deve ser feita com cuidado, uma vez que diversos destes métodos demandam o cálculo de derivadas da função-objetivo, o que pode não ser possível (caso esta função envolva, por exemplo, módulos).

A estratégia de utilizar-se o algoritmo Luus-Jaakola após a convergência do SA foi inicialmente adotada neste trabalho, quando da utilização de uma versão canônica do algoritmo SA. Por outro lado, como optou-se posteriormente pela versão desenvolvida por Corana *et al.* (1987), tal estratégia mostrou-se desnecessária, uma vez que esta implementação possui controle automático de passo, gerando resultados finais com excelente precisão.

Em suma, a aplicação de qualquer outro método de otimização após a convergência do SA não produz qualquer melhoria significativa na qualidade dos resultados.

## CAPÍTULO 6

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram implementados algoritmos numéricos para a determinação do fenômeno de vaporização retrógrada dupla em sistemas binários, particularmente nos sistemas metano + *n*-butano e etano + limoneno. Em relação a isto, pode-se concluir:

1. O método de Newton não se mostrou adequado para a análise deste tipo de fenômeno, tendo em vista que: (i) é sensível a estimativas iniciais e, portanto, não é capaz de garantir ter encontrado todas as raízes (neste caso, pressões de orvalho) para um determinado sistema termodinâmico e (ii) apresenta sérios problemas de convergência para curvas de orvalho em formato sigmóide (na região próxima à mudança de concavidade do “S”) e em regiões onde ocorre vaporização retrógrada dupla (“double-dome”);
2. O algoritmo de Luus-Jaakola, embora seja adequado para problemas de otimização estocástica de tamanhos pequeno e médio, apresentou algumas falhas de robustez, não encontrando a solução para todas as simulações;
3. O algoritmo *Simulated Annealing* aproximou-se das regiões de ótimo global em todos os casos, com excelente precisão (cabe ressaltar que a versão utilizada, desenvolvida por Corana et al., 1987, apresenta controle de

passo, o que explica a precisão nas soluções encontradas);

4. O cálculo de diversos pontos de orvalho para uma mesma composição não tem sido extensivamente explorado na literatura especializada, ainda que presente, de fato, sérios problemas em relação à qualidade das estimativas iniciais quando da utilização de métodos numéricos do tipo Newton-Raphson;
5. Finalmente, conclui-se que métodos estocásticos de otimização global podem (e devem) ser aplicados na previsão deste tipo de fenômeno, dada sua capacidade de localização de mais de um ponto ótimo, quando o método é aliado à estratégia de polarização descrita inicialmente por Freitas *et al.* (2004).

Em relação aos trabalhos futuros, podem ser citados:

1. Verificação de outros métodos estocásticos de otimização (por exemplo, algoritmos genéticos ou do tipo “particle swarm optimization”;
2. Aplicação de métodos determinísticos de otimização aliados à estratégia de polarização de raízes;
3. Verificação dos cálculos para outras regras de misturas (por exemplo, Hurou e Vidal e Wong e Sandler (1992));
4. Verificação dos resultados para as regras de mistura clássicas com parâmetros de interação binária diferentes de zero (uma vez que todos os cálculos foram efetuados com parâmetros de interação binária nulos);

5. Testes para outros sistemas que apresentem vaporização retrógrada dupla (por exemplo, o sistema pseudobinário etano + óleo de casca de laranja e o sistema NaCl + água);
6. Análise de outras formulações para as funções-objetivo;
7. Análise mais detalhada dos parâmetros de controle do método de busca aleatória adaptativa de Luus-Jaakola (1973).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alfradique, M.F. Cálculo de Equilíbrio de Fases em Alta Pressão Aplicado à Indústria do Petróleo (2006).

Alfradique, M.F.; Castier, M. Fluid Phase Equilibria 230 (2005) 1–8.

Chen, R.J.J.; Chappelaar, P.S.; Kobayashi, R.; Chem, J. Eng. Data 19 (1974) 58-61.

Chen, R.J.J.; Chappelaar, P.S.; Kobayashi, R.; Chem, J. Eng. Data 19 (1974) 53-58.

Henderson, L.N. Termodinâmica Aplicada. Notas de Aulas. Pós-Graduação em Modelagem Computacional, IPRJ-UERJ, (1997).

Kirkpatrick, Jr.S.; Gelatt, C.; Vecchi, M. Optimization by simulated annealing. Decision Science, 220, 4598, 498-516, (1983).

Luus, R.; Jaakola, T. H. I. Optimization by Direct Search and Systematic Reduction of the Size of Search Region. AIChE Journal, 19, 760, (1973).

Nghiem, L.X; Aziz, K.; Li Y. K. A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Riedlich Kwong or the Peng-Robinson Equation of State. SPE, (8285):521-530, (1983).

Ortega, J. M.; Rheinboldt, W. Iterative solution of nonlinear equations in several variables, Academic Press, New York, (1970).

Peng, D.Y.; Robinson, D.B. Ind Eng. Chem. Fund. 15 (1976) 59-64.

Peng D.Y.; Robinson D.B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fund. 15, (1):59-64, (1976).

Raeissi, S.; Peters, C.J.; J Supercrit. Fluid. 23 (2002) 1-9.

Raeissi, S.; Peters, C.J.; Fluid Phase Equilib. 191 (2001) 33-40.

Raeissi, S.; Peters, C.J.; Chem. J. Thermodynamics, 35 (2003) 665-673.

Stryjek, R.; Vera, J.H. An improved Peng-Robinson equation of state for accurate vapor-liquid equilibrium calculations. Can. J. Chem. Eng. 64, 334-340, (1986).

Walas, S.M. Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth, (1985).

Wong, D. S. H.; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. AIChE J., 38, 671-680, (1992).