



NOVA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE MODELOS TERMODINÂMICOS LOCAIS PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES

Juliana Feldens Paranhos¹, Jorge Otávio Trierweiler¹, Pedro Rafael Bolognese Fernandes²

¹ Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processo (GIMSCOP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {jufp, jorge, pedro}@enq.ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho apresenta uma nova forma de obtenção de modelos termodinâmicos locais (MTL), os quais são destinados à redução do tempo computacional de simulações de processos, através da aproximação de modelos rigorosos e da simplificação das rotinas de cálculos termodinâmicos de equilíbrio de fases. Os MTL apresentados nesse trabalho são constituídos por parâmetros que são estimados utilizando dados calculados de forma rigorosa. Inicialmente, avaliaram-se alguns MTL empregados na literatura e foi proposto um novo modelo com adição de um parâmetro que ajusta de melhor forma a temperatura de ponto de bolha. Definido o MTL para uma mistura ternária, foi proposta uma nova forma de se obter os parâmetros do modelo. Em trabalhos anteriores, os parâmetros eram determinados através da resolução de um problema de mínimos quadrados, em que é necessário obter de forma separada os parâmetros do modelo de cada componente. A nova metodologia é baseada na minimização do erro entre o K-valor obtido pelo modelo rigoroso e o predito pelo MTL, ajustando os parâmetros de todos os componentes simultaneamente e estimando no mesmo cálculo a temperatura de bolha da mistura. As propriedades termodinâmicas obtidas com essa nova metodologia foram comparadas às propriedades obtidas com modelos rigorosos, apresentando boa correlação e solução simples.

Palavras-chave: modelos termodinâmicos locais, equilíbrio de fases

1. Introdução

Diversos processos industriais são constituídos por operações baseadas no equilíbrio de fases, por isso o cálculo de propriedades termodinâmicas tais como fugacidades e entalpias são frequentemente necessárias (Fernandes, 2001). Existem diversos modelos termodinâmicos rigorosos que podem representar essas propriedades, porém para serem usados em simuladores de processo é necessário que armazenem uma série de parâmetros para um grande número de componentes (Chimowitz et al., 1983 apud Fernandes, 2001). Devido à complexidade desses modelos, grande parte do tempo computacional é gasto no cálculo das propriedades termodinâmicas. Quando utilizados em outras aplicações, por exemplo, na simulação em tempo real e na otimização de processos, os modelos rigorosos demandam uma carga computacional muito alta, de modo que o emprego de modelos envolvendo cálculos do equilíbrio de fases se torna inviável. Modelos termodinâmicos complexos também podem apresentar problemas de convergência. Modelos mais recentes vêm sendo desenvolvidos, como os modelos do tipo SAFT e baseados na termodinâmica estatística, porém também apresentam uma grande demanda computacional.

Como uma alternativa para se reduzir estes problemas, surge o conceito dos Modelos Termodinâmicos Locais (MTL). Os MTLs são modelos termodinâmicos simplificados que representam as propriedades termodinâmicas em determinada região do espaço de estados. Softwares com Aspen Dyanmics e Hysis utilizam MTLs para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Outra grande vantagem dos MTLs é a possibilidade de realizar o cálculo do ponto de bolha de maneira direta (não-iterativa), o que viabiliza a utilização do equilíbrio de fases em projetos que visam otimização.

Os MTLs são constituídos de parâmetros que devem ser obtidos utilizando dados calculados de forma rigorosa. Em Fernandes, 2009, esses parâmetros são obtidos através da resolução de um problema de mínimos quadrados, em que é necessário obter separadamente os parâmetros do modelo de cada componente. O presente trabalho tem como objetivo propor uma nova forma de obtenção desses parâmetros, na forma de um problema de otimização em que seja possível calcular os parâmetros de todos os componentes simultaneamente. Além disso, é proposta também uma modificação do MTL utilizado atualmente, adicionando um novo parâmetro ao modelo.

2. Materiais e Métodos

2.1 Modelos Termodinâmicos Locais

Os Modelos Termodinâmicos Locais surgiram na década de 70 como uma alternativa para o cálculo das propriedades termodinâmicas na simulação de processos. Um modelo local é uma representação simplificada de uma função não linear, o qual é válido para determinada região. A Figura 1 apresenta diferentes modelos locais que podem ser utilizados para representar uma determinada função, desde modelos constantes por intervalos até modelos não lineares, porém todos são mais simples do que a função original e são boas aproximações da função original em uma determinada região.

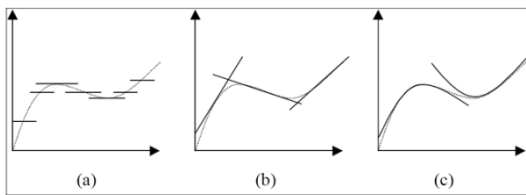


Figura 1. Modelos locais para uma função não linear.

Um Modelo Termodinâmico Local é uma função simplificada que aproxima o cálculo do valor da propriedade de interesse numa região específica do espaço termodinâmico. A qualidade e precisão do modelo dependerão da forma do modelo que será utilizado para representar a propriedade de interesse. Geralmente esses modelos são voltados para o cálculo das Entalpias e da Razão de Equilíbrio de Vaporização (K-valor) (Straatmann et al., 2010). Neste trabalho, será abordado apenas o cálculo dos K-valores, que é definido pela Equação 1, na qual y representa a fração molar do componente no vapor e x a fração molar do componente no líquido.

$$K = \frac{y}{x} \quad (1)$$

A forma usual para o cálculo “rigoroso” dos K-valores para uma mistura com i componentes é dado pela Equação 2.

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat}}{\hat{\phi}_i^V \cdot P} \quad (2)$$

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

Um MTL que representa adequadamente o comportamento não ideal das misturas pela introdução dos termos de um modelo de coeficiente de atividade simplificado, utilizado para a geração das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTL) em Fernandes, 2001, tem a forma apresentada pela Equação 3, considerando o componente 1 de uma mistura ternária. Esse modelo será chamado de Modelo 1.

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

Por ser um modelo linear nos parâmetros, os parâmetros $\theta_{j,i}$ são obtidos através da resolução de um problema de mínimos quadrados, em que se quer minimizar a norma quadrática da diferença entre o valor \hat{K}_i predito e K_i rigoroso calculado previamente, conforme a Equação 4.

$$\min \|\hat{K}_i - K_i\|_2 \quad (4)$$

A resolução desse problema pode ser feita de maneira analítica e de forma isolada para cada componente. A temperatura do ponto de bolha da mistura é obtida através da Equação 5.

$$\sum K_i \cdot x_i = \sum y_i = 1 \quad (5)$$

Neste trabalho, é apresentada uma nova metodologia para a resolução desse problema, de forma a gerar os parâmetros e a temperatura do ponto de bolha de forma simultânea. Além de proporcionar um melhor ajuste, essa metodologia viabiliza a inserção de outros parâmetros para correção da pressão, que fazem com que o problema seja não linear nos parâmetros, não tendo solução analítica se resolvido por mínimos quadrados.

2.2 Nova Metodologia de obtenção dos parâmetros do MTL

Neste trabalho, foi elaborado um problema de otimização visando à obtenção simultânea dos parâmetros do MTL e da temperatura do ponto de bolha. O problema de otimização será montado de forma que, com a minimização da função objetivo, serão obtidos os parâmetros do MTL para os três componentes, e as temperaturas de bolha dos pontos utilizados no ajuste.

O primeiro passo, ainda antes de entrar no problema de otimização, é a obtenção dos dados calculados pelo modelo rigoroso para a mistura com que se vai trabalhar. Neste caso, a mistura será composta por Acetona, Benzeno e Etanol. Selecionam-se diferentes pontos de composição de forma a mapear todo o espaço termodinâmico e a partir desses pontos calculam-se os K-valores da mistura e sua temperatura de ponto de bolha. O cálculo dessas propriedades está implementado em

MATLAB (Ver. 5.3.0.10183 R11) e através desse algoritmo são gerados 960 pontos que constituirão o conjunto de dados do problema. Os modelos termodinâmicos utilizados para obtenção dos dados rigorosos são Peng Robson, para a fase vapor, e Wilson para a fase líquida. Desses 960 pontos, são escolhidos 96 de forma a representar todo o espaço termodinâmico. Esses pontos serão utilizados para o ajuste do modelo. Os demais pontos serão empregados na validação do modelo obtido.

A função objetivo é construída de forma a minimizar a diferença entre os valores das propriedades preditas e o valor calculado pelo modelo rigoroso. Foram elaboradas três funções objetivo diferentes, que estão apresentadas nas Equações 6, 7 e 8 (nomeadas função objetivo 1,2 e3 , respectivamente), e serão avaliados os resultados obtidos com a minimização de cada uma delas. Todas as funções objetivo são sujeitas a mesma restrição de igualdade, apresentada na Equação 9.

$$\min \left\| \frac{\hat{T}-T}{T} \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_1-K_1}{K_1} \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_2-K_2}{K_2} \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_3-K_3}{K_3} \right\|_2 \quad (6)$$

$$\min \left\| \hat{T} - T \right\|_2 + \left\| \hat{K}_1 - K_1 \right\|_2 + \left\| \hat{K}_2 - K_2 \right\|_2 + \left\| \hat{K}_3 - K_3 \right\|_2 \quad (7)$$

$$\min \left\| \hat{T} - T \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_1-K_1}{K_1} \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_2-K_2}{K_2} \right\|_2 + \left\| \frac{\hat{K}_3-K_3}{K_3} \right\|_2 \quad (8)$$

$$\sum K_1 \cdot x_1 + K_2 \cdot x_2 + K_3 \cdot x_3 = 1 \quad (9)$$

Considerando que as equações para os K-valores preditos (\hat{K}_i) a serem substituídas na função objetivo podem ser escritas na forma das Equações 10, 11 e 12, pode-se classificar qualquer uma das três funções objetivo como funções não lineares. Além disso, o problema de otimização é caracterizado como um problema com restrições e a restrição a qual está sujeito é de igualdade e também não linear.

$$K_1 = \exp \left(\theta_{11} + \frac{\theta_{21}}{T} + \theta_{31} \cdot x_2^2 + \theta_{41} \cdot x_3^2 \right) \quad (10)$$

$$K_2 = \exp \left(\theta_{12} + \frac{\theta_{22}}{T} + \theta_{32} \cdot x_1^2 + \theta_{42} \cdot x_3^2 \right) \quad (11)$$

$$K_3 = \exp \left(\theta_{13} + \frac{\theta_{23}}{T} + \theta_{33} \cdot x_1^2 + \theta_{43} \cdot x_2^2 \right) \quad (12)$$

Por se tratar de uma função objetivo não linear sujeita a uma restrição de igualdade também não linear, o problema pode ser representado na forma de um NLP (nonlinear programming) não convexo decorrente da não convexidade da restrição de igualdade não linear. As variáveis de decisão do problema são os parâmetros $\theta_{j,i}$ do modelo e as temperaturas de ponto de bolha preditas. Na Figura 2, é apresentado um resumo dos passos do problema de otimização, dividido em duas partes: obtenção e seleção dos dados obtidos a partir do modelo rigoroso e a resolução do problema de otimização. Para a resolução desse

problema, o método selecionado foi o SQP (Sequential quadratic Problem).

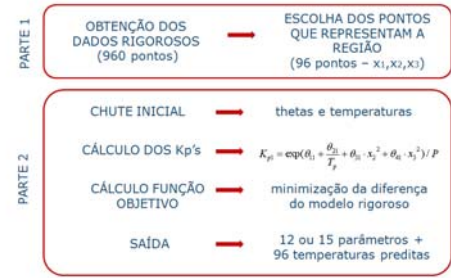


Figura 2. Passos na resolução do problema

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

Um problema não linear com restrições pode ser resolvido com um menor número de iterações usando SQP do que um problema sem restrições. Uma das razões para isso é que, por causa dos limites da área factível o otimizador pode ter melhores informações para a decisão da região de busca e tamanho do passo (Coleman et al., 1999).

O cálculo das propriedades através do modelo rigoroso está atualmente implementado em MATLAB, assim como o problema de otimização. Foi utilizada a função fmincon, que é um algoritmo que implementa o método SQP e que se baseia em três principais etapas:

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

2.3 Novo MTL proposto

Com o objetivo de melhorar o ajuste da temperatura, além da nova metodologia que está sendo proposta, foi testado também um novo modelo que tem a mesma derivação do modelo utilizado para a geração das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTL) em Fernandes, 2009, com a diferença da adição do termo $\theta_{5,i}$ junto à temperatura, como é mostrado, de forma genérica, na Equação 13.

$$\ln(K_i \cdot P) = \theta_{1,i} + \frac{\theta_{2,i}}{\theta_{5,i} + T} + \sum_{j=i, j \neq i}^{Nc} \theta_{i,k} x_j^2, \quad k = 3, 4, \dots, Nc + 1 \quad (13)$$

Esse modelo será chamado de Modelo 2 e será comparado com o Modelo 1, utilizando a comparação dos desvios nos valores preditos.

3. Resultados e Discussões

Primeiramente, serão comparadas as duas metodologias: apresentada por Fernandes, 2009, e a nova metodologia proposta. Para esse comparativo foi escolhida a mistura Acetona, Benzeno e Etanol como estudo de caso, por ser uma mistura ternária medianamente não-ideal e ter sido já empregada por Fernandes, 2001, na geração das redes de MTL. Por esse mesmo motivo, nessa primeira etapa será utilizado o Modelo 1. Definida a metodologia que apresenta o melhor ajuste, será testado o Modelo 2, comparando-o com o ajuste obtido com o Modelo 1.

3.1 Comparativo entre as metodologias de obtenção dos parâmetros do MTL

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros através de mínimos quadrados. São plotados os valores de y preditos e y reais (rigorosos) para os três componentes e ainda as temperaturas de bolha predita e rigorosa da mistura. A linha cheia apresentada no gráfico é utilizada para observar o desvio em relação às propriedades calculadas pelo modelo rigoroso.

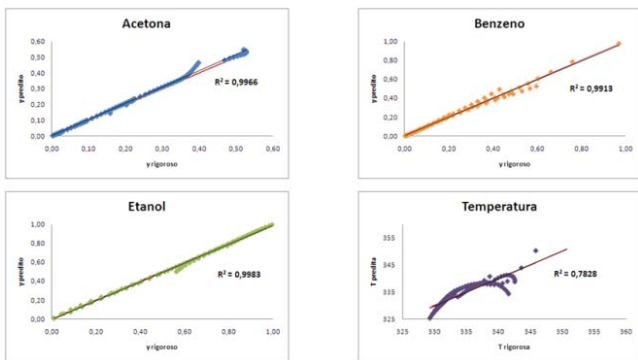


Figura 3. Resultados para o modelo obtido através de mínimos quadrados.

Pode-se observar através das curvas e também do coeficiente de correlação (R^2) em cada um dos gráficos que os ajustes para os K-valores da Acetona, Benzeno e Etanol estão bons, porém o ajuste para a temperatura não está satisfatório. Isso possivelmente ocorre, pois a temperatura não faz parte do ajuste dos parâmetros, ou seja, não é ponderada nesse ajuste.

A Figura 4 apresenta os resultados para a implementação da nova metodologia proposta utilizando o Modelo 1 e a função objetivo 1. Em um primeiro momento será feita apenas o ajuste dos dados, após a escolha do melhor modelo e melhor função objetivo será feita a validação do modelo.

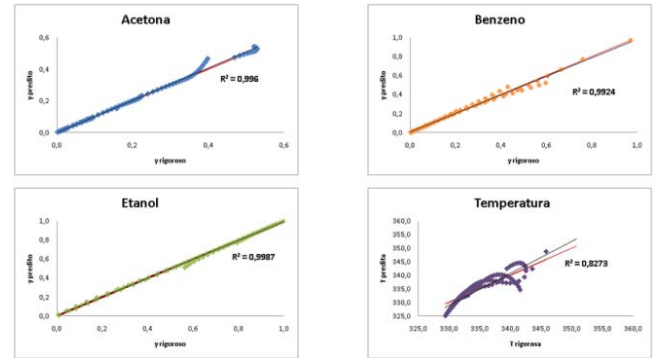


Figura 4. Resultados para o Modelo 1 obtido utilizando a função objetivo 1.

Observa-se que o ajuste da temperatura na nova metodologia é um pouco melhor do que o ajuste através da metodologia anterior por mínimos quadrados.

Utilizando o Modelo 1, porém com a função objetivo 2, obtêm-se os resultados apresentados na Figura 5.

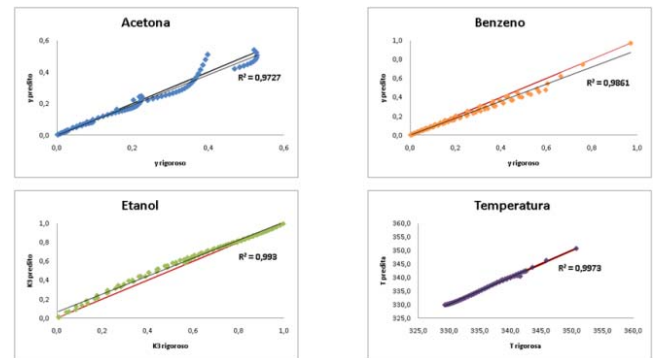


Figura 5. Resultados para o Modelo 1 obtido utilizando a função objetivo 2.

Comparando-se os resultados da otimização com a função objetivo 1 e 2, pode-se observar que se perde na qualidade do ajuste dos K-valores utilizando a função 2, porém o ajuste da temperatura fica quase perfeito, obtendo uma correlação de 0,9973.

Na Figura 6 é apresentado o resultados para a otimização com a função objetivo 3.

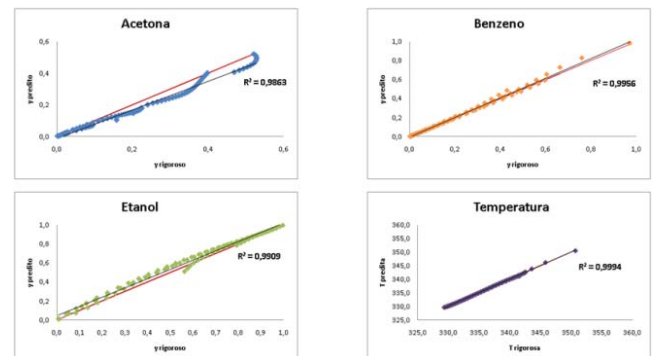


Figura 6. Resultados para o Modelo 1 obtido utilizando a função objetivo 3.

A Tabela 1 apresenta o coeficiente de correlação para o K-valor de cada componente obtido de forma rigorosa versus aquele obtido via MTL e também para a temperatura do ponto de bolha da mistura.

Tabela 1. Valores dos coeficientes de correlação para todas as duas metodologias comparadas

Metodologia	Acetona	Benzeno	Etanol	Temperatura
Mínimos Quadrados	0,9966	0,9913	0,9983	0,7828
Função Objetivo 1	0,9960	0,9924	0,9987	0,8273
Função Objetivo 2	0,9727	0,9861	0,993	0,9973
Função Objetivo 3	0,9863	0,9956	0,9909	0,9994

Comparando-se as metodologias, percebe-se que aquela que utiliza a função objetivo 3 apresentou um ajuste bem melhor para os K-valores e a temperatura e portanto será utilizada para testar o novo modelo proposto.

3.2 Novo MTL proposto

Após a opção de se utilizar apenas a nova metodologia proposta com a função objetivo 3, parte-se para a análise dos resultados obtidos utilizando o Modelo 2, que adiciona um quinto parâmetro ao modelo e torna-o não linear nos parâmetros.

A Figura 7 apresenta os resultados, plotados da mesma forma como foram avaliados na comparação entre as metodologias.

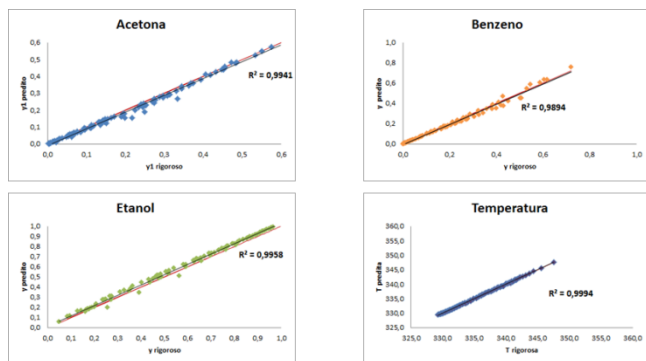


Figura 7. Resultados para o Modelo 2 obtido com a função objetivo 3.

A Figura 8 compara os resultados obtidos para o Modelo 1 e para o Modelo2, ambos utilizando a função objetivo 3.

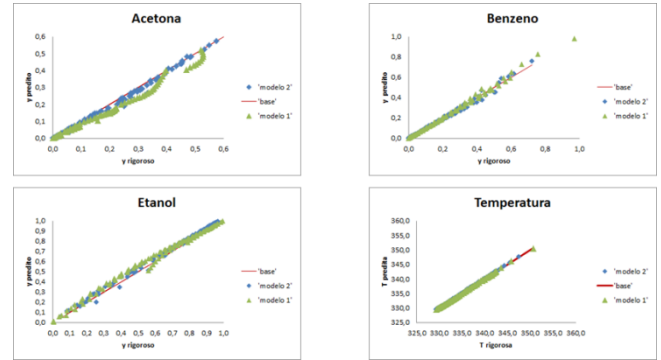


Figura 8. Comparação entre o Modelo 1 e Modelo 2 utilizando a função objetivo 3.

O Modelo 2 apresenta melhor ajuste em todos os K-valores, e na temperatura ambos são parecidos. A maior diferença apresentada está no ajuste do K-valor da Acetona, que no Modelo 2 apresenta menor desvio.

Partiu-se então para a validação do Modelo 2 utilizando a função objetivo 2, realizando o cálculo dos K-valores e temperatura dos outros pontos que não foram utilizados no ajuste dos parâmetros. A Figura 9 apresenta a validação do Modelo 2 com os parâmetros que foram encontrados utilizando a função objetivo 3 no problema de otimização.

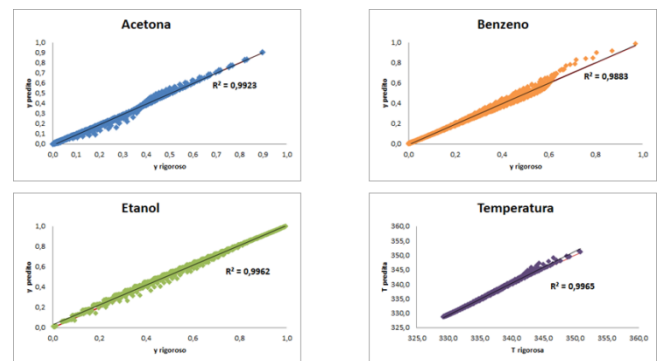


Figura 9. Validação do Modelo 2 com os parâmetros obtidos através da função objetivo 3.

Os resultados para a validação do Modelo 2 foram muito satisfatórios, porém deve-se observar que com a adição do quinto parâmetro está sendo incluída mais uma não linearidade ao problema e como consequência tem-se uma maior correlação entre os parâmetros.

4. Conclusão

O problema de ajuste de parâmetros para um MTL, que anteriormente era resolvido por mínimos quadrados, apresenta melhores resultados quando resolvido de forma inovadora pela elaboração de um problema de otimização com restrições que visa minimizar a diferença entre os valores rigorosos e os valores preditos pelo modelo.

Foram utilizadas três funções objetivo diferentes, sendo que a que apresentou melhores resultados foi a

função objetivo 3, que minimiza a soma das diferenças entre temperatura do ponto de bolha rigorosa e predita e K-valores rigorosos e preditos divididos pelos K-valores preditos. Ainda foi proposto um novo modelo termodinâmico local através da adição de um quinto coeficiente por componente, que torna o problema não linear nos parâmetros. Esse modelo foi comparado ao modelo utilizado anteriormente e apresentou melhores resultados.

Atualmente, para a geração das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTLs), é necessário dividir o espaço termodinâmico, ajustar um MTL para cada região e finalmente gerar as RMTLs. A elaboração do problema de otimização apresenta uma grande vantagem, pois com apenas um modelo é possível representar todo o espaço termodinâmico com uma acurácia satisfatória.

5. Referências

Chimovitz, E. H.; Anderson, T. F.; Macchietto, S.; Stutzman, L. F., Local Models for Representing Phase Equilibria in Multicomponent, Nonideal Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Systems. 1. Thermodynamic Approximation Functions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22, 217., 1983.

Coleman, T., Branch, M. A., Grace, A., Optimization Toolbox for use with Matlab, vs 2, Natick, The Math Works Inc., 1999.

Fernandes, P. R., Rede de Modelos Termodinâmicos Locais, 142P. , Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001

Fernandes, P. R., Trierweiler, J. O., Local Thermodynamic Models Network for Dynamic Process Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 090807144750051-7900, 2009.

Straatmann, G. S., Fernandes, P. R., Trierweilwe, J. O., Rede de Modelos Termodinâmicos Locais aplicada à simulação de processos dinâmicos: uma nova abordagem, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, 2010.