

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

Rede de Modelos Termodinâmicos Locais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Pedro Rafael Fernandes

Porto Alegre

2001

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

Rede de Modelos Termodinâmicos Locais

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

Área de concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Co-orientador:
Prof^a. Dr^a. Keiko Wada

Porto Alegre

2001

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Rede de Modelos Termodinâmicos Locais*, elaborada por Pedro Rafael Fernandes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Profa. Dra. Talita Furlanetto Mendes

Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, pelo incentivo, apoio e debate científico. A ele eu ofereço esta frase do Evangelho: “Não é o discípulo maior do que o mestre, mas, quando este chegar à perfeição, será igual ao mestre”. Muito obrigado ter me aberto tantas portas! Do mesmo modo, agradeço a cooperação da minha co-orientadora, Profa. Dra. Keiko Wada, do Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi e de toda a equipe do LASCIP/DEQUI/UFRGS, bem como do pessoal do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

À CAPES, pelo suporte financeiro, minha gratidão por ainda acreditar em nós, brasileiros.

Agradeço, ao mesmo tempo em que dedico, esta vitória aos meus familiares, na certeza de que ela representa talvez até mais para eles do que para mim. Quero expressar nominalmente minha gratidão àqueles mais próximos: minha mãe, Maria Helena (obrigado por tudo! Tenho certeza que tu és a melhor mãe do mundo!), meu pai, João Rafael, meus irmãos, Júlio e Márcio, meus tios Mateus, Eli e Ana (tu és um modelo para mim, podes ter certeza!). Agradeço também aos meus demais parentes, simbolizados aqui pela cidade de Canela e pela Vila do Umbú; se é verdade que o homem guarda eternamente na alma a marca de suas raízes, eu as levarei onde quer que for.

À minha namorada Rodilaine, muito obrigado pelo suporte emocional, pela atenção e pelo carinho.

Quero compartilhar também esta conquista com os amigos do grupo Sementes de Mudança, de Emaús, pelo seu companheirismo e suas orações.

Por último, e mais importante, agradeço a Deus, pelos motivos que Ele bem sabe. Per ipsum, et cum ipso, et in ipso, est tibi Deo Patri omnipotenti, in unitate Spiritus Sancti, omnis honor et gloria, per omnia saecula saeculorum!

Resumo

A simulação computacional de processos é uma ferramenta valiosa em diversas etapas da operação de uma planta química, tais como o projeto, a análise operacional, o estudo da estratégia de controle e a otimização, entre outras. Um programa simulador requer, freqüentemente, o cálculo das propriedades termofísicas que fazem parte das equações correspondentes aos balanços de massa, energia e quantidade de movimento. Algumas dessas quantidades, típicas de operações baseadas no equilíbrio de fases (tais como a destilação fracionada e a separação *flash*), são as fugacidades e entalpias das fases líquida e vapor em equilíbrio. Contudo, o uso de modelos e correlações cada vez mais sofisticadas para representar acuradamente as propriedades termofísicas dos sistemas reais fez com que grande parte do tempo gasto numa simulação de processos seja devida à avaliação destas propriedades. Muitas estratégias têm sido propostas na literaturas a fim de se reduzir a carga computacional envolvida na simulação, estática e dinâmica, dos problemas de Engenharia Química. Esta diminuição do tempo de processamento pode muitas vezes ser determinante na aplicação ou não da simulação de processos na prática industrial, como, por exemplo, no controle automático.

Esta dissertação aborda uma das alternativas para a redução do tempo computacional gasto na simulação de processos: a aproximação das funções que descrevem as propriedades termofísicas através de funções mais simples, porém de fácil avaliação. Estas funções, a fim de se garantir uma aproximação adequada, devem ser corrigidas ou atualizadas de alguma forma, visto que se tratam de modelos estritamente válidos em uma pequena região do espaço das variáveis, sendo, por isto, chamados de modelos locais. Partindo-se do estado atual desta técnica, é proposta nesta dissertação uma nova metodologia para se efetuar esta aproximação, através da representação global da propriedade mediante múltiplas funções simples, constituindo, desse modo, uma rede de modelos locais. Algumas possibilidades para a geração efetiva destas redes são também discutidas, e o resultado da metodologia é testado em alguns problemas típicos de separação por equilíbrio de fases.

Abstract

The computational simulation of processes is a valuable tool in several stages of the operation of a chemical plant, such as the project, the operational analysis, the study of the control strategy and the optimization, among others. A simulation program requires frequently the evaluation of the thermophysical properties that appear in the equations corresponding to the mass, energy and momentum balances. Some of these quantities, typical of operations based on the phase equilibrium (such as the fractionated distillation and the flash separation), are the fugacities and enthalpies of both liquid and vapor phases in equilibrium. However, the usage of models and correlations with higher degrees of complexity to represent accurately the thermophysical properties of the real systems had the effect of greatly increasing the computational effort in its calculation; in fact, a large extent of the time spent in a process simulation is due to the evaluation of these properties. Various strategies have been proposed in the literature in order to reduce the computational load involved in the steady-state/dynamic simulation of Chemical Engineering processes. This diminution can be decisive in the application or not of the computational simulation in the industrial practice, for example, within automatic control.

This dissertation discusses one of the alternatives for the reduction of the time spent in process simulation: the approximation of the functions that describe the thermophysical properties through simpler functions that are easily evaluated. These functions, in order to ensure the appropriateness of the approximation, should be corrected or updated in some manner, since they are models strictly valid in a small region of the variables' space, thus being called local models. Starting from the state of the art of this technique, this dissertation proposes a new methodology in order to make the update of the model, through the global representation of the property using multiple simple functions, constituting a local models network. Some possibilities for the effective generation of these networks are also discussed, and the result of the methodology is tested in some typical phase equilibrium based unit operations.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Estrutura da Dissertação	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 Modelos Locais para Misturas não Ideais	10
2.2 Atualização dos Parâmetros	13
2.3 Outras Estratégias de Atualização	16
2.4 Redes de Modelos Locais	20
Capítulo 3 - Redes de Modelos Termodinâmicos Locais	25
3.1 Limitações das Estratégias Convencionais	25
3.2 Rede de Modelos Termodinâmicos Locais	27
3.3 Seleção das Variáveis Independentes	29
3.4 Modelos Locais para Uso com as RMTL	30
3.4.1 Modelo Termodinâmico Local I (MTL I)	30
3.4.2 MTL Baseados na expansão de Wohl (MTL II)	31
3.5 Ajuste dos MTL	33
3.5.1 Ajuste do Tipo Mínimos Quadrados	35
3.5.2 Melhor Aproximação Uniforme	35
3.6 Critérios de Erro	38
3.7 Modelos Locais para as Entalpias	39
3.7.1 Entalpia da Fase Vapor	39
3.7.2 Entalpia da Fase Líquida	40
3.8 Resultados	41
3.8.1 Comparação entre os Modelos 'I' e 'II'	42
3.8.2 Comparação entre as Normas de Ajuste	42
Capítulo 4 - Construção da Rede	47
4.1 Considerações Iniciais	48
4.1.1 Partições Suaves	48
4.1.2 Partições Rígidas	49
4.1.3 Definição da Forma de Partição do Espaço	49
4.2 A Transformada- <i>h</i>	52
4.2.1 Definição da Transformada- <i>h</i>	52
4.2.2 Modificações na Transformada- <i>h</i>	54
4.3 A Divisão do Espaço	54
4.3.1 Espaço Efetivo de Divisão	55
4.3.2 Divisão Baseada no Erro	55
4.4 Divisão do Espaço Baseada no Cálculo Prévio dos Pontos de Ajuste	55
4.4.1 Geração dos Dados de Ajuste	56
4.4.2 O Algoritmo LOLIMOT	59
4.4.3 O Algoritmo LOLIOPT	61
4.5 A Divisão Ótima do Espaço	62

4.5.1 Divisão Ótima do Espaço com Dados Discretos.....	64
4.6 Comparação entre os Algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT.....	66
4.7 Divisão do Espaço Baseada no Cálculo Simultâneo dos Pontos de Ajuste	69
4.7.1 Teste com o Algoritmo LOLIEVOL.....	71
4.8 Transição entre as Sub-Regiões	72
4.8.1 Funções de Interpolação.....	73
4.8.1.1 O Produto Tensorial	74
4.8.1.2 Funções Interpoladoras Sigmoidais.....	77
4.8.1.3 Funções Interpoladoras Sigmoidais Multidimensionais.....	81
4.9 Testes com os Métodos de Interpolação.....	84
Capítulo 5 - Cálculo do Ponto de Bolha Utilizando as RMTL	95
5.1 Considerações Iniciais.....	95
5.2 Desenvolvimento das Aproximações	97
5.3 Aproximações Polinomiais.....	98
5.3.1 Expansão em Série de Taylor	99
5.3.2 Ajuste Contínuo por Mínimos Quadrados.....	99
5.3.3 Ajuste Discreto por Mínimos Quadrados	100
5.4 Aproximação Racional (Padé).....	101
5.5 Comparação entre as Diversas Aproximações	102
5.5.1 Comparação Através do Número de Operações em Ponto Flutuante na Geração da Aproximação	102
5.5.2 Comparação das Aproximações no Cálculo do Ponto de Bolha	103
Capítulo 6 - Testes com as RMTL	107
6.1 Testes com o Sistema Ternário.....	107
6.1.1 Construção da RMTL.....	108
6.1.2 Uso da RMTL na Solução de Problemas de ‘Flash’ Estacionário.....	110
6.1.3 Uso da RMTL no Problema de dois Vasos de ‘Flash’ Dinâmicos	110
6.2 Testes com o Sistema Quaternário	112
6.2.1 Uso da RMTL na Resolução de Problemas de Ponto de Bolha	112
6.2.2 Simulação Dinâmica de um Vaso de ‘Flash’	113
6.3.3 Teste da RMTL na Simulação Dinâmica de uma Coluna de Destilação ...	119
Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	121
Apêndice A - Modelos Empregados no Capítulo 6	125
Apêndice B - Modelos Termodinâmicos	133
Apêndice C - Parâmetros Termodinâmicos Empregados	137
Apêndice D - Exemplo de uma RMTL.....	141
Referências bibliográficas.....	143

Lista de figuras

Figura 2.1:	Diagrama de equilíbrio líquido-vapor num sistema hipotético sob pressão constante, aproximada em um dado ponto pela reta tangente	6
Figura 2.2:	Método P-Delta como proposto por Chimowitz <i>et al.</i> (1984).....	12
Figura 2.3:	Divisão da região total de operação de um sistema em sub-regiões, de acordo com a abordagem do tipo <i>regime de operação</i>	21
Figura 2.4:	Representação de uma função não linear (linha tracejada) através de modelos locais constantes (a), lineares (b) e quadráticos (c).	22
Figura 3.1:	Trajetórias das predições de dois modelos locais para o valor de K_i num sistema ternário hipotético. Cada ponto representa uma iteração.	27
Figura 3.2:	Rede composta por três modelos termodinâmicos locais para o cálculo de K_i num sistema ternário hipotético, em função da composição da fase líquida.....	28
Figura 3.3:	Comparação entre os critérios de melhor aproximação segundo a norma quadrática e melhor aproximação uniforme.....	37
Figura 3.4:	Comparação entre a determinação de parâmetros através de mínimos quadrados linear e não linear.....	38
Figura 3.5:	Temperatura de ponto de bolha a 1 atm para a mistura 1 (esquerda), 2 (centro) e 3 (direita).....	42
Figura 4.1:	Ajuste de três modelos lineares para uma função não-linear, de acordo com a abordagem tipo ‘região de operação’	50
Figura 4.2:	Modelo global obtido através da ponderação de modelos locais..	51
Figura 4.3:	Funções peso para as três regiões (a), e após a normalização (b)	51
Figura 4.4:	Equivalência entre o espaço de composições e o espaço da transformada- h para um sistema ternário hipotético. Os pontos homólogos estão representados.....	54
Figura 4.5:	Malha regular uniforme no espaço de composições (a), e malha regular no <i>espaço-h</i> (b).....	57
Figura 4.6:	Malhas equivalentes no <i>espaço-h</i> e no espaço de composições	57
Figura 4.7:	Exemplo da versão apresentada do algoritmo LOLIMOT aplicado a um caso bidimensional: o espaço inicial (a) é dividido ao meio na direção h_1 (b) e h_2 (c); a região de menor erro é efetivada e a outra é dividida.	60
Figura 4.8:	Algoritmo LOLIOPT aplicado a um caso bidimensional: o espaço inicial (a) é dividido otimamente ao longo da direção h_1 (b) e h_2 (c); a região de menor erro é efetivada e a outra é dividida.....	61
Figura 4.9:	Divisão ótima de um espaço unidimensional para o ajuste de funções <i>piecewise</i>	63
Figura 4.10:	Erro na adaptação de dois modelos lineares a uma função através de dados discretos. O erro é dado em função do índice do vetor f_i , ξ , no qual o espaço é dividido	66
Figura 4.11:	Aplicação do algoritmo LOLIEVOL na divisão do espaço bidimensional: inicialização dos pontos do espaço (a); cálculo de novos dados de ajuste (b); divisão do espaço ao meio nas direções h_1 (c) e h_2 (d);.....	71

Figura 4.12: Resultado da divisão do espaço- h empregando-se o algoritmo LOLIEVOL para o sistema 2: acetona (esquerda), benzeno (centro) e etanol (direita).	72
Figura 4.13: Uma malha Cartesiana no espaço bidimensional	74
Figura 4.14: Instabilidade na aproximação polinomial da função de Runge à medida que aumenta a ordem do polinômio aproximador.	75
Figura 4.15: Uma <i>spline</i> B_i^0	77
Figura 4.16: Função sigmoideal em uma dimensão, para três valores do parâmetro σ ...	78
Figura 4.17: Exemplo de interpolação de uma seqüência de dados através das funções interpoladoras sigmoideais.	79
Figura 4.18: Parâmetros linear (esquerda) e angular (direita) determinados através do algoritmo LOLIOPT para uma função não-linear.	80
Figura 4.19: Interpolação dos parâmetros linear (esquerda) e angular (direita), das retas obtidas com o algoritmo LOLIOPT através das FIS e <i>splines</i>	80
Figura 4.20: Resultado do modelo global usando-se a interpolação com FIS (esquerda) e com <i>splines</i> (direita). Em ambos os casos, a função original é	81
Figura 4.21: Resultado da adaptação de uma rede de modelos lineares com interpolação FIS (parâmetros otimizados) a uma função não-linear.	81
Figura 4.22: Três funções sigmoideais bidimensionais: $\mu = [1\ 0]$ (esquerda), $\mu = [-1\ -1]$ (centro) e $\mu = [1\ 1]$ (direita). Nos três casos, $d = [5\ 5]$ e $\sigma = [10\ 10]$	82
Figura 4.23: FIS multidimensional completa, com $d_1 = [3\ 3]$, $d_2 = [7\ 7]$, e $\sigma = [10\ 10]$	83
Figura 4.24: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para o n -pentano (a), n -hexano (b) e n -heptano (c), mistura 1	85
Figura 4.25: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com <i>splines</i> (RMTL) para o n -pentano (a), n -hexano (b) e n -heptano (c) na mistura 1	86
Figura 4.26: Interpolação do parâmetro $\theta_{3,1}$ (pontos) empregando-se as funções sigmoideais (esquerda) e <i>splines</i> (direita). Cada um dos dois valores de $\theta_{3,1}$ está associado a um centro	87
Figura 4.27: Resultado da divisão do espaço para o sistema 2 empregando-se o algoritmo LOLIOPT: acetona (esquerda), benzeno (centro) e etanol (direita).	87
Figura 4.28: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para a acetona (a), benzeno (b) e o etanol (c) na mistura 2.....	88
Figura 4.29: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com <i>splines</i> (RMTL) para a acetona (a), benzeno (b) e o etanol (c) na mistura 2	89
Figura 4.30: Interpolação do parâmetro $\theta_{3,1}$ (pontos) empregando-se as funções sigmoideais (esquerda) e <i>splines</i> (direita). Cada um dos dois valores de $\theta_{3,1}$ está associado a um dos sete centros.	90
Figura 4.31: Gradiente de K_{etanol} na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita).....	91
Figura 4.32: Gradiente de K_{etanol} na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita).....	91
Figura 4.33: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para o MEK (a), etanol (b) e a água (c) na mistura 3.....	92
Figura 4.34: <i>K-value</i> “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com <i>splines</i> (RMTL) para o etanol (a) e a água (b) na mistura 3. O método falhou na construção da rede para o MEK	93

Figura 4.35:	Gradiente de $K_{\text{água}}$ na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita)	94
Figura 5.1:	Forma da função exponencial $\exp(A/T)$ normalizada pelo seu valor máximo, para diversos valores do parâmetro A	97
Figura 5.2:	Resultado da aproximação da temperatura de ponto de bolha para o sistema 1. Cada curva representa a temperatura para uma composição fixa de pentano.	105
Figura 5.3:	Resultado da aproximação da temperatura de ponto de bolha para terceira mistura, para duas concentrações fixas de etanol.....	105
Figura 5.4:	Histograma dos desvios absolutos entre as temperaturas de ponto de bolha calculada através de uma equação não linear e aproximada, para o sistema 3 e aproximação tipo mínimos quadrados contínua de terceira ordem. .	106
Figura 6.1:	Valores de K para a água provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada.	108
Figura 6.2:	Valores de K para a acetonitrila provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada	108
Figura 6.3:	Valores de K para a acetona provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada.	109
Figura 6.4:	Temperatura de ponto de bolha do sistema água, acetonitrila e água a 1 atm, empregando-se os modelos rigorosos e as RMTL	109
Figura 6.5:	Entalpia da fase líquida (no alto) e entalpia da fase vapor (embaixo) para o sistema água-acetonitrila-acetona empregando-se as rotinas rigorosas e as RMTL.....	110
Figura 6.6:	Diagrama esquemático do problema de dois vasos de <i>flash</i> dinâmicos acoplados	111
Figura 6.7:	Resposta da composição da fase líquida dos vasos de <i>flash</i> 1 (esquerda) e 2 (direita) a uma alteração na alimentação; o resultado empregando-se as RMTL é representado.	111
Figura 6.8:	Histograma dos desvios absoluto (esquerda) e relativo (direita) no cálculo de 100 temperaturas de ponto de bolha de um sistema quaternário a 1 atm	113
Figura 6.9:	Resposta dinâmica da composição da fase líquida do problema de <i>flash</i> frente à primeira perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.	115
Figura 6.10:	Resposta dinâmica da composição da fase vapor do problema de <i>flash</i> frente à primeira perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.	115
Figura 6.11:	Resposta da composição da fase líquida (esquerda) e da fase vapor (direita) do vaso de <i>flash</i> dinâmico frente à primeira perturbação na alimentação, empregando-se os modelos rigorosos e a lei de Raoult.	116
Figura 6.12:	Resposta da temperatura do vaso de <i>flash</i> dinâmico frente à primeira perturbação na composição da alimentação: fase líquida (esquerda) e fase vapor (direita).	116
Figura 6.13:	Resposta dinâmica da composição da fase líquida do problema de <i>flash</i> frente à segunda perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.	117
Figura 6.14:	Resposta dinâmica da composição da fase vapor do problema de <i>flash</i> frente à segunda perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.	117

Figura 6.15: Resposta da composição da fase líquida (esquerda) e da fase vapor (direita) do vaso de <i>flash</i> dinâmico frente à segunda perturbação na alimentação, empregando-se os modelos rigorosos e a lei de Raoult.	118
Figura 6.16: Resposta da temperatura do vaso de <i>flash</i> dinâmico frente à segunda perturbação na composição da alimentação: fase líquida (esquerda) e fase vapor (direita)..	118
Figura 6.17: Perfis de composição da fase líquida para o início e o fim da simulação: acetona, benzeno, etanol e tolueno. Apenas os estágios internos foram representados..	120
Figura 6.18: Resposta da fração molar da acetona na fase líquida nos estágios 3 (esquerda) e 8 (direita) da coluna de destilação estudada... ..	120
Figura A.1: Diagrama esquemático do modelo empregado no problema de <i>flash</i> dinâmico	125

Lista de tabelas e quadros

Tabela 3.1: Comparação entre as melhores aproximações por mínimos quadrados e aproximação uniforme para uma função escalar	36
Tabela 3.2: Comparação entre a determinação de parâmetros de ajuste empregando-se mínimos quadrados linear (variáveis transformadas) e não-linear	38
Tabela 3.3: Desvio relativo máximo (percentual) na adaptação dos modelos I e II aos três sistemas ternários em estudo	43
Tabela 3.4: Desvio relativo médio (percentual) na adaptação dos modelos I e II aos três sistemas ternários em estudo.	43
Tabela 3.5: Comparação entre os ajustes por mínimos quadrados (MQ) e por melhor aproximação uniforme (AU), de acordo com três critérios de erro, para o modelo local I.	44
Tabela 3.6: Comparação entre os ajustes por mínimos quadrados (MQ) e por melhor aproximação uniforme (AU), de acordo com três critérios de erro, para o modelo local II.....	44
Quadro 4.1: Algoritmo de obtenção dos dados de equilíbrio.	56
Tabela 4.2: Expressões analíticas para os somatórios, em função do <i>grid</i> uniforme de composições.....	58
Tabela 4.3: Número de cálculos de equilíbrio necessário para a construção de um <i>grid</i> uniforme de composições para diversos números de componentes	59
Quadro 4.4: A versão do algoritmo LOLIMOT (Nelles, 1997) empregada neste trabalho	60
Quadro 4.5: Algoritmo LOLIOPT	62
Quadro 4.6: Determinação da coordenada ótima de divisão do espaço, conforme proposto pela equação (4.19).....	64
Tabela 4.7: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo I e ajuste tipo MQ	67
Tabela 4.8: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo I e ajuste tipo AU	67
Tabela 4.9: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo II e ajuste tipo MQ	68
Tabela 4.10: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo II e ajuste tipo AU.....	68
Quadro 4.11: O algoritmo LOLIEVOL	70
Tabela 4.12: Resultado do algoritmo LOLIEVOL na construção da rede de modelos termodinâmicos locais para o sistema 2, modelo I e ajuste tipo AU.....	71
Tabela 4.13: Erro na predição da RMTL para o sistema 1, usando FIS e <i>Splines</i> na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU)	84
Tabela 4.14: Erro na predição da RMTL para o sistema 2, usando FIS e <i>Splines</i> na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU)	90
Tabela 4.15: Erro na predição da RMTL para o sistema 3, usando FIS e <i>Splines</i> na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU)	93
Tabela 5.1: Nomenclatura empregada para as aproximações da função $\exp(A/T)$	102
Tabela 5.2: Comparação entre as aproximações quanto ao número de operações de ponto flutuante necessárias.....	103

Tabela 5.3: Resultados das aproximações da temperatura de ponto de bolha	104
Tabela 6.1: Resultado da construção da RMTL para o sistema acetona, benzeno, etanol e tolueno (algoritmo LOLIMOT, modelo II, aproximação tipo MQ)	112
Tabela 6.2: Comparação entre as RMTL e as rotinas rigorosas do cálculo de 100 pontos de bolha de uma mistura quaternária a 1 atm	113
Tabela 6.3: Desvio final (estado estacionário) nas variáveis de estado entre as RMTL e as rotinas rigorosas no problema de <i>flash</i> dinâmico para a primeira perturbação	115
Tabela 6.4: Desvio final nas variáveis de estado entre as RMTL e as rotinas rigorosas no problema de <i>flash</i> dinâmico, para a segunda perturbação	117
Tabela A.1: Parâmetros empregados no problema de <i>flash</i> dinâmico do capítulo 6	128
Tabela A.2: Parâmetros empregados no modelo dos dois vasos de <i>flash</i>	131
Tabela A.3: Parâmetros empregados no modelo da coluna de destilação.....	132
Tabela C.1: Constantes críticas dos compostos empregados	137
Tabela C.2: Constantes da expansão de c_p^*	138
Tabela C.3: Constantes das equações de pressão de vapor empregadas	138
Tabela C.4: Parâmetros de forma do modelo UNIQUAC	139
Tabela C.5: Parâmetro de interação energética do modelo UNIQUAC, em cal/mol	139
Tabela C.6: Parâmetros $a_{i,j}$ do modelo de Wilson.....	139
Tabela C.7: Parâmetros $b_{i,j}$ do modelo de Wilson, em 1/K.....	140

Lista de símbolos

Símbolo	Descrição
Caracteres latinos	
A, B	parâmetros de um modelo
b	parâmetros de um modelo de aproximação
c	centro da sub-região; parâmetros de um modelo de aproximação
d	coordenadas de divisão do espaço
e	erro da aproximação
f	fugacidade de uma fase; função
F	número de graus de liberdade de Gibbs
g	energia livre de Gibbs molar; função
H	entalpia da fase vapor
h	entalpia da fase líquida; coordenada no espaço-h
K	razão de equilíbrio da volatilização
k	coeficiente
n	número de mols; número qualquer
N_c	número de componentes na mistura
N_d	número de dimensões do problema
n_g	ordem da aproximação
N_p	número de parâmetros do modelo local
N_r	número de sub-regiões do espaço
P	pressão
R	constante universal dos gases
r	função sigmóide
s	variável independente
T	temperatura absoluta
t	tempo
v	volume molar
w	pesos
x	fração molar do componente no líquido
X	vetor de variáveis independentes
y	fração molar do componente no vapor
Y	vetor de variáveis dependentes
Caracteres gregos	
Φ	função local de aproximação
Θ	vetor de parâmetros do modelo local
α	volatilidade relativa

ε	erro ou tolerância
ϕ	coeficiente de fugacidade da fase vapor
γ	coeficiente de atividade da fase líquida
η	número de pontos
φ	vetor de variáveis indep. do modelo local
μ, ω	parâmetros de forma da função sigmóide
π	número de fases
θ, ζ, ν	parâmetros dos modelos locais
ρ, Ψ	funções
σ	parâmetro da função sigmóide
ξ	índice de um vetor
Subscritos e sobrescritos	
(k)	contador de iterações
(K)	erro na aproximação de K
(ML)	relativo aos modelos locais
(P)	propriedade avaliada na pressão P
\wedge	estimador (função aproximada)
\circ	estado padrão
E	propriedade de excesso
eq	relativo a uma mistura equimolar
f	propriedade de formação do composto
$GI, *$	relativo ao gás ideal
i, j, k	índices de somatórios e produtórios
L	referente à fase líquida
m	propriedade da mistura
R	propriedade residual
ref	relativo a um componente de referência
rel	erro relativo
sat	propriedade avaliada no estado de saturação
T	matriz transposta
V	referente à fase vapor

Capítulo 1

Introdução

O progresso da informática nas duas últimas décadas tornou a simulação computacional de processos na Engenharia Química uma realidade industrial. A disponibilidade de equipamentos com capacidade de processamento antes só possível na ficção e a redução do custo dos mesmos fez do computador uma ferramenta obrigatória tanto nas aplicações práticas quanto na educação. Graças a esta popularização, tornaram-se também muito difundidos os programas específicos para a simulação de processos, tais como Gproms, Aspen e Hysys. Estes programas, apesar de seu alto preço, são subsídios valiosos no estudo das plantas químicas, desde a fase de seu projeto, até o estudo de operacionalidade/controlabilidade.

Dentre os elementos que compõem um simulador de processos em geral situa-se aquele responsável pelo cálculo das propriedades termodinâmicas que são exigidas pelas equações de balanço de massa e energia, expressões cinéticas e relações constitutivas. Em particular, devido à grande importância industrial das operações baseadas no equilíbrio de fases, propriedades termodinâmicas tais como fugacidades e entalpias são frequentemente necessárias.

A maior parte dos métodos de cálculo das propriedades termodinâmicas é constituída por equações ou correlações semi-empíricas que dependem de uma série de parâmetros que podem ser específicos da substância ou do modelo. Os bancos de dados termodinâmicos dos simuladores devem armazenar parâmetros para um grande número de componentes, bem como de parâmetros que representam a interação entre diversos componentes e mesmo a dependência destes com relação à pressão e temperatura. Além disso, a quase totalidade dessas equações apresenta uma complexa relação funcional com as propriedades intensivas de estado tais como pressão, temperatura e composição, muitas vezes sob forma implícita, e que portanto exigem resolução iterativa. Estas propriedades intensivas de estado são também, em geral, as variáveis calculadas no decurso de uma simulação computacional, de modo que cada passo iterativo dado pelo programa exige o recálculo das propriedades necessárias. Este

esforço computacional é aumentado sobremaneira pela fato de que a maioria dos métodos para resolução de equações algébricas emprega informações direcionais, geralmente implementadas na forma de derivadas numéricas (diferenças finitas). Todos estes fatores contribuem para que cerca de setenta a noventa por cento do tempo gasto na simulação computacional de processos se deva ao cálculo de propriedades termofísicas (Chimowitz *et al.*, 1983).

Dentre as diversas alternativas que podem ser empregadas para o cálculo mais eficiente das propriedades termofísicas, os modelos termodinâmicos locais aparecem como um bom compromisso entre a precisão fornecida pelas rotinas correspondentes aos modelos convencionais e a complexidade introduzida pelas mesmas. A idéia básica deste tipo de solução é a aproximação das funções que descrevem as propriedades termodinâmicas através de funções mais simples. A fim de se representar as características do sistema de maneira adequada, estas funções simples devem ser corrigidas, atualizadas ou alteradas, dependendo da abordagem adotada. Devido aos bons resultados observados na literatura, este tipo de técnica encontrou aplicação prática; os modelos termodinâmicos locais estão implementados atualmente em alguns dos simuladores comerciais de maior uso, tais como o Aspen Dynamics e o Hysys Process, com o intuito de proporcionar uma redução do tempo gasto na simulação dinâmica.

Do ponto de vista da simulação estacionária, o uso de funções aproximadas na geração das propriedades termofísicas aparenta ser indesejável. De fato, o objetivo deste tipo de problema pode ser descrito, em geral, como a obtenção da melhor solução possível, isto é, daquela mais próxima à solução do problema real. Assim, pode-se concluir que o uso de funções aproximadas não traz benefício algum à simulação estacionária, uma vez que as mesmas acarretam um impacto sobre a acuracidade da solução final. Contudo, deve-se considerar que a solução do mesmo problema com o uso das funções aproximadas pode fornecer uma estimativa inicial que facilite a resolução do problema completo, o qual, de outro modo, poderia apresentar convergência lenta ou até mesmo não convergir. Similarmente, as funções aproximadas podem ser empregadas com vantagem na geração das derivadas que são necessárias em muitos dos métodos de resolução de equações algébricas não-lineares. Estas derivadas, por serem calculadas de forma numérica, representam uma grande parte do número total de chamadas das rotinas geradoras de propriedades, devido à necessidade de repetidos acessos dentro do mesmo passo iterativo.

Os ganhos possíveis com o uso de funções de aproximação, contudo, são muito maiores na simulação dinâmica de processos. Em primeiro lugar, deve-se ter em conta que, ao contrário da simulação estacionária, a precisão é muito menos importante na simulação dinâmica, mesmo quando tal precisão possui significado físico. Um exemplo disto é a aplicação de modelos em controle de processos, pois, para efeitos de projeto de controladores, se está muito mais interessado em representar bem a tendência do processo do que o seu estado real, visto que quaisquer erros sistemáticos tendem a ser compensados pela ação integral dos controladores. Por outro lado, a redução do tempo computacional na integração de um modelo pode ser fundamental para o seu emprego prático. De fato, o uso de modelos não-lineares em estratégias avançadas de controle só será possível se estes modelos puderem fornecer informação rapidamente, de modo que esta possa ser empregada no algoritmo de

controle e a ação decorrente possa ser aplicada na planta. A motivação para o emprego de estratégias avançadas de controle é de ordem econômica, pois esta permite grandes ganhos com pequeno investimento.

Além do controle de processos, muitas outras aplicações podem ser beneficiadas pelo uso de funções de aproximação na simulação dinâmica. Algumas ferramentas que hoje são apenas de interesse acadêmico, como a otimização dinâmica (devido à elevada carga computacional envolvida) podem se tornar realidade. Do mesmo modo, o uso de analisadores virtuais, algoritmos que permitem a estimação em tempo real de propriedades ou grandezas de medição difícil, cara ou demorada, seria facilitado nas operações de separação por equilíbrio de fases pelo fato de se dispor um modelo dinâmico de resposta rápida.

No presente trabalho é proposto o uso de redes de modelos termodinâmicos locais (RMTL) para a simulação de processos, como forma de se aperfeiçoar a metodologia existente para a redução da carga computacional na simulação de processos através de funções de aproximação. As RMTL são o resultado da união da técnica dos modelos termodinâmicos locais com os conceitos de modelagem múltipla de processos.

1.1 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em sete capítulos, conforme a descrição a seguir.

O capítulo 1 introduz o tema a ser abordado na dissertação e a motivação para o mesmo. No capítulo 2 é feita uma revisão dos artigos mais importantes publicados até o presente sobre modelos termodinâmicos locais. Também é feita uma breve discussão sobre o vasto tema da modelagem múltipla de processos, especialmente sob o enfoque da abordagem tipo regime de operação.

No capítulo 3 é introduzido o conceito de rede de modelos termodinâmicos locais, baseado nas limitações que as abordagens convencionais têm apresentado. As diretrizes básicas que devem orientar esta técnica são também apresentadas, juntamente com o esboço da metodologia a ser empregada. São discutidos alguns elementos importantes, tais como a seleção das variáveis independentes e a escolha dos dados de ajuste. Neste capítulo são também discutidas as normas de erro a serem empregadas na construção das redes, bem como alguns critérios de erro que são úteis na avaliação das redes geradas. Por fim, são apresentados os modelos termodinâmicos locais para os valores das constantes de equilíbrio da vaporização (K) e entalpias a serem considerados nesta dissertação. Em particular, é mostrado o desenvolvimento de um novo modelo local, próprio para misturas multicomponentes. Por fim, três misturas ternárias, com diferentes graus de não-idealidade, são usadas como teste para as técnicas propostas.

O quarto capítulo aborda a questão da construção da rede. As formas de divisão do espaço e de união entre as sub-regiões são escolhidas e justificadas através de alguns exemplos simples. Posteriormente, é apresentada uma transformação algébrica, chamada de

transformada- h , que torna mais simples a construção de malhas Cartesianas, tendo a composição como uma das variáveis independentes. Três algoritmos para a divisão do espaço são apresentados, em função da disponibilidade de dados no momento da geração da rede. Finalmente, são abordados brevemente os métodos existentes até o momento para promover a interpolação entre as sub-regiões exigida pela abordagem do tipo “partição rígida” adotada. Um novo método, bastante simples, é proposto para se efetuar a transição entre as sub-regiões identificadas. Os três exemplos introduzidos no capítulo 3 são novamente empregados no teste das técnicas apresentadas.

No capítulo 5 são desenvolvidas aproximações para a temperatura de ponto de bolha baseadas na forma funcional dos modelos termodinâmicos locais. É mostrado que estas aproximações permitem a transformação do problema de ponto de bolha numa equação de resolução quase direta, com grandes ganhos computacionais.

No capítulo 6, o conjunto de técnicas que compõe a metodologia das redes de modelos termodinâmicos locais são empregadas em problemas de simulação, estacionária e dinâmica, típicos da Engenharia Química. Duas misturas, uma ternária, e outra quaternária, são utilizadas como exemplo.

Nas conclusões tem-se um resumo dos principais resultados obtidos, algumas conclusões sobre a viabilidade das técnicas propostas, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

O conceito de modelo termodinâmico local surgiu em meados da década de 70 como uma alternativa no cálculo de propriedades termofísicas para a simulação de processos, com uma série de trabalhos tais como os de Hutchinson e Shewchuk (1974), Boston e Sullivan (1974), Leesley e Heyen (1977), Boston e Britt (1978), e Barret e Walsh (1979). Basicamente, um modelo local é uma função que aproxima a propriedade de interesse numa região específica do espaço termodinâmico. A qualidade desta aproximação, bem como a região em que a mesma é adequada, dependerá tanto da forma do modelo local tanto quanto da natureza da propriedade e do sistema em estudo. Os modelos termodinâmicos locais mais comuns são voltados para o cálculo de grandezas necessárias aos cálculos de equilíbrio de fases, tais como entalpias e a razão de equilíbrio de vaporização (*'volatilization equilibrium ratio'*) ou *'K-value'*

$$K = y / x \quad (2.1)$$

onde x e y representam as frações molares do componente na mistura, nas fases líquida e vapor, respectivamente.

Hutchinson e Shewchuk (1974) propuseram que a composição do vapor, ao invés de ser calculada pela relação $y_i = K_i \times x_i$, onde K_i é uma função complexa das variáveis de estado (reta AC na Figura 2.1), pudesse ser aproximada como uma função linear (um hiperplano) tangente à superfície de equilíbrio de fases num determinado ponto (curva BB' na Figura 2.1):

$$y_i = \sum_j k_{i,j} x_j \quad (2.2)$$

Estes coeficientes $k_{i,j}$ eram gerados através de uma expressão semelhante à expressão que define uma propriedade parcial molar:

$$k_{i,j} = \left[\frac{\partial \left(\sum_r n_r y_i \right)}{\partial n_j} \right]_{P, n_r, r \neq j, EF} \quad (2.3)$$

Na expressão acima, n_r representa o número de mols do componente ' r ', P é a pressão e EF indica que a derivação é feita sob a restrição do equilíbrio de fases (diferentemente, portanto, da expressão de propriedade parcial molar, na qual esta condição é a de temperatura constante).

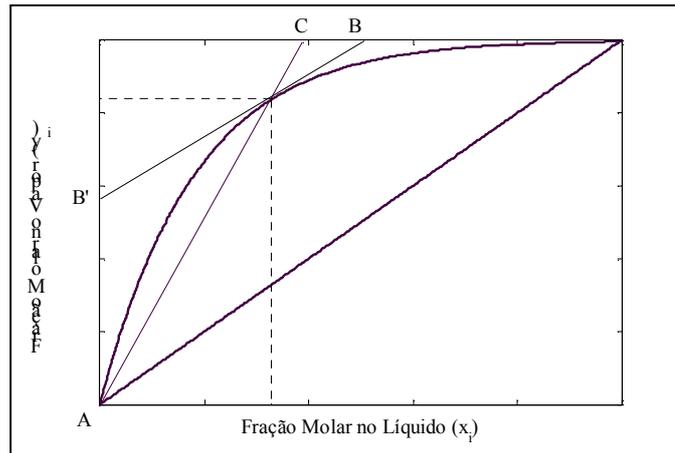


Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor num sistema hipotético sob pressão constante (curva), aproximada em um dado ponto pela reta tangente (linha B'B).

As expressões resultantes para o ' K -value' eram funções complexas das frações molares e das volatilidades relativas dos componentes. Equações análogas foram obtidas para as entalpias de ambas as fases. Uma vez que as funções de aproximação desenvolvidas eram lineares nas variáveis de estado, era possível resolverem-se as equações que descrevem o estado estacionário de um processo de separação por estágios de equilíbrio (por exemplo, de uma coluna de destilação) através da solução de um conjunto de equações lineares. A solução do problema real, não linear, era obtida iterativamente através do recálculo dos parâmetros dos modelos aproximados. No entanto, uma vez que estas aproximações, em geral, valem apenas numa pequena região em torno do ponto de linearização, atualizações constantes dos modelos se faziam necessárias. Os autores, contudo, relataram que o uso destes modelos teve um efeito benéfico sobre a convergência do algoritmo em que foram empregados.

Leesley e Heyen (1977) propuseram o uso de funções de aproximação com o intuito de se *interpolarem* as propriedades termodinâmicas, reduzindo-se assim o número de acessos às rotinas termodinâmicas rigorosas. Eles concluíram que os modelos locais mais adequados para a aproximação destas propriedades seriam derivados das relações rigorosas de equilíbrio de fases, descartando-se assim formas tais como funções lineares das variáveis de estado. Partindo-se da relação de equilíbrio entre duas fases:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.4)$$

onde f_i^V e f_i^L representam, respectivamente, as fugacidades do componente 'i' nas fases vapor e líquida a uma determinada temperatura e pressão, pode-se empregar a representação em termos do coeficiente de fugacidade do componente no vapor (ϕ_i) e do coeficiente de atividade do componente no líquido (γ_i):

$$y_i \phi_i P = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (2.5)$$

na qual f_i° é a fugacidade do líquido 'i' puro no estado de referência e P é a pressão do sistema. A consistência termodinâmica ditada pela relação de Gibbs-Duhem sob temperatura e pressão constantes exige que os coeficientes de atividade sejam corrigidos para uma pressão de referência arbitrária P^r idêntica para todos os componentes (Prausnitz, 1980), uma vez que a pressão de equilíbrio P sob temperatura constante, variando-se a composição, não é fixa. Isto pode ser feito através da seguinte relação rigorosa:

$$\gamma_i^{(P^r)} = \gamma_i^{(P)} \exp \int_P^{P^r} \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad (2.6)$$

onde \bar{v}_i^L é o volume parcial molar do componente 'i' no líquido, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Considerando, então, que f_i° para um componente condensável na temperatura da solução e pressão de referência P^r pode ser escrita como:

$$f_i^\circ = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^{P^r} \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (2.7)$$

onde P_i^{sat} é a pressão de saturação do composto (que só depende de T), ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do vapor saturado do componente 'i' puro a T e P^{sat} e o termo exponencial envolvendo o volume molar do líquido v_i^L é um fator que faz a correção da pressão de saturação até a pressão de referência. Em geral escolhe-se a pressão de referência como zero e assume-se que os volumes molar e molar parcial do composto na mistura líquida não são funções da pressão e da composição, e que, portanto, para uma dada temperatura, $\bar{v}_i^L = v_i^L$; isto dá origem à relação de equilíbrio de fases:

$$y_i \phi_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (2.8)$$

O termo exponencial, conhecido como fator de Poynting, é negligenciável para pressões moderadas e a expressão para K_i toma a forma usual:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat}}{\phi_i P} \quad (2.9)$$

Para baixas pressões, a razão entre os coeficientes de fugacidade pode ser desprezada, uma vez que os mesmos são pouco diferentes da unidade. Assim, a equação (2.9) pode ser escrita como:

$$\ln(K_i P) = \ln \gamma_i + \ln P_i^{sat} \quad (2.10)$$

Leesley e Heyen (1977) propuseram que o produto entre o coeficiente de atividade e a pressão de saturação obedeceria a uma relação semelhante àquela de algumas equações de pressão de vapor, $d \ln(P_i^{sat})/d \ln(1/T) \approx \text{constante}$, ou seja, $d \ln(\gamma_i P_i^{sat})/d \ln(1/T) \approx \text{constante}$. Isto permitiria escrever-se que:

$$\ln(K_i) = \theta_{i,1} \ln P_i^{sat}(T) + \theta_{i,2} - \ln P \quad (2.11)$$

onde $\theta_{j,i}$, $j = 1, 2$, são parâmetros ajustados a partir de dados de equilíbrio obtidos com as relações termodinâmicas convencionais. Os autores observaram que este modelo reproduziu bastante bem a dependência de K com relação à temperatura num intervalo de 50-100°C para os sistemas estudados. A fim de se possibilitar a aplicação do modelo para a faixa de pressão acima dos 2-3 bar, um terceiro parâmetro ajustável foi incluído:

$$\ln(K_i) = \theta_{i,1} \ln P_i^{sat}(T) + \theta_{i,2} - \theta_{i,3} \ln P \quad (2.12)$$

Estes parâmetros eram calculados através de procedimentos usuais de ajuste a partir de valores de K_i obtidos em dois (ou três, no caso da equação 2.12) acessos às rotinas rigorosas, e empregados nos cálculos até que se atingisse uma tolerância preestabelecida; uma iteração final, com os modelos rigorosos, era então efetuada. Um conjunto de parâmetros era ajustado para cada unidade em estudo, por exemplo, para cada estágio de equilíbrio. A fim de se evitar problemas de extrapolação, os modelos locais eram válidos apenas numa faixa de T e P em torno das quais os modelos haviam sido ajustados; contudo, diversos conjuntos de parâmetros para cada unidade poderiam ser usados. Os resultados obtidos por Leesley e Heyen (1977) indicaram que o tempo computacional para o cálculo de propriedades termodinâmicas poderia ser reduzido em até 80% com o uso desses modelos, com uma diminuição de 50% no tempo total da simulação e com erros inferiores a 5% no valor de K_i (em relação aos valores obtidos com as rotinas convencionais). Por fim, os autores salientaram que estes modelos locais, desenvolvidos a partir de simplificações admissíveis em baixas pressões, poderiam ser empregados para interpolação do ' K -value' mesmo em pressões relativamente altas, em função de seus parâmetros ajustáveis.

Barret e Walsh (1979) propuseram modelos locais para a aproximação da fugacidade e da entalpia das fases líquida e vapor em problemas de equilíbrio. Assim, cada um dos termos da expressão do equilíbrio de fases (f_i° , γ_i , ϕ_i) era aproximado através de um modelo local. Para representar misturas com comportamento distante do ideal, Barret e Walsh (1979) empregaram o modelo de solução de Scatchard-Hildebrand, obtendo uma expressão para o coeficiente de atividade contendo $n(n-1)/2$ termos e $n(n-1)$ coeficientes ao total (análogos aos coeficientes binários de interação dos modelos de coeficiente de atividade), onde n é o

número de componentes da mistura. Os modelos para entalpia incluíam um termo constante e um termo linear na temperatura e ainda, para a fase líquida, um termo de mistura obtido a partir do coeficiente de atividade. Um conjunto contendo os modelos para cada propriedade (necessários aos balanços de massa e energia) foi associado a um “nó”, definido como uma região do processo com estado termodinâmico próprio, que poderia corresponder a um prato de uma coluna de destilação ou até mesmo à coluna inteira. A distinção entre as regiões, bem como a criação de novos “nós” e a atualização dos parâmetros eram determinadas por um ‘erro aceitável’, função do erro nas taxas molares dos componentes (que diminui à medida que a simulação converge). As constantes de um modelo para o erro que dependia das diversas variáveis do problema eram armazenadas numa lista análoga àquela dos modelos, resultando num algoritmo complexo e que exigia a retenção de um enorme número de informações. Contudo, os autores observaram uma redução do tempo empregado na simulação na maior parte dos casos estudados, juntamente com efeitos benéficos na convergência do algoritmo. Finalmente, uma expressão para o valor de K_i semelhante à da equação de Antoine, empregada com parâmetros médios para a mistura, permitia uma convergência facilitada para os problemas de ponto de bolha e orvalho.

Paralelamente ao desenvolvimento dos modelos termodinâmicos locais, uma série de autores, entre os quais Boston e Sullivan (1972, 1974), Boston e Britt (1978), desenvolveram uma classe de métodos para a resolução das equações que governam os processos de separação por estágios de equilíbrio. Boston e Sullivan propuseram que o ‘ K -value’ para o componente ‘ i ’ num determinado estágio de equilíbrio poderia ser escrito da seguinte forma:

$$K_i = \theta_i K_b \quad (2.13)$$

onde θ_i é o “parâmetro de volatilidade”, e K_b é uma função “base”, idêntica para todos os componentes da mistura, dependente apenas da temperatura:

$$\ln K_b = A - \frac{B}{T} \quad (2.14)$$

As quantidades A e B são parâmetros ajustáveis. Definições semelhantes são estabelecidas para as entalpias do líquido e de vapor, nas quais modelos simplificados são desenvolvidos a partir das relações termodinâmicas rigorosas (convencionais).

Os autores reestruturaram o algoritmo de resolução dos problemas de separação em dois níveis. No nível externo, os modelos termodinâmicos rigorosos eram usados para se ajustar os parâmetros dos modelos simples para os valores de K e entalpias (“parâmetros de energia e volatilidade”). Estes parâmetros, na realidade, as variáveis independentes do problema, permitiam resolver-se iterativamente as equações do estágio de equilíbrio num ‘loop’ interno, determinando as taxas molares e as composições. Os “parâmetros de energia e volatilidade” eram então atualizados externamente com as novas informações de composição e temperatura determinadas no ‘loop’ interno, e comparados com os anteriores; caso sua diferença excedesse uma tolerância, os parâmetros atualizados eram empregados no ‘loop’ interno até que se atingisse a convergência. Boston e Sullivan (1972) salientaram que uma das

principais vantagens desta abordagem era que os parâmetros θ_i dependiam pouco de variáveis cujas estimativas iniciais eram pobres, podendo sempre ser inicializados com precisão. Além disso, a carga computacional relacionada com a avaliação de propriedades rigorosas tendia a ser diminuída. Este método passou a ser chamado de ‘*inside-out*’ porque revertia os algoritmos tradicionais de resolução dos problemas de equilíbrio de fases, nos quais a solução das equações de balanço de massa e energia gera as variáveis primárias que são utilizadas para se atualizar as propriedades termodinâmicas num ‘*loop*’ interno. O método proposto por Boston e Sullivan (1972, 1974), com algumas modificações que em muitos casos não foram publicadas na literatura (Kister, 1990), é utilizado comercialmente em diversos simuladores de processos. Posteriormente, Boston e Britt (1978) empregaram este algoritmo, com algumas pequenas alterações, para a reformulação do problema de ‘*flash*’ estacionário com diversos tipos de especificações.

2.1 Modelos Locais para Misturas não Ideais

Numa série de três artigos, Chimowitz *et al.* (1983) propuseram modelos locais dependentes da composição a fim de se aproximar os valores de K em misturas com comportamento não ideal, Chimowitz *et al.* (1984) aplicaram estes modelos no cálculo de diversos problemas de equilíbrio de fases e Macchietto *et al.* (1986) desenvolveram estratégias recursivas de inicialização e atualização dos parâmetros.

No trabalho de 1983, Chimowitz e co-autores apresentaram modelos locais para volatilidades relativas e ‘ K -values’ obtidos a partir das relações de equilíbrio de fases, com o objetivo de se reduzir o tempo de cálculo destas propriedades e de se gerar derivadas analíticas das mesmas com relação à pressão, temperatura e composição. Os modelos propostos eram similares à equação (2.11), exceto que parâmetros ajustáveis adicionais foram incluídos através dos coeficientes de atividade, a fim de se considerar a dependência das propriedades termodinâmicas com relação à composição. O excessivo número de termos obtidos por Barret e Walsh com uso de uma expressão do tipo simétrica para a energia livre de Gibbs de excesso

$$g^E = RT \sum_i \sum_j x_i A_{ij} x_j \quad (2.15)$$

pôde ser reduzido de forma drástica pelo emprego do conceito de mistura *pseudo-binária*. Pseudo-binários são pares formados entre um componente de referência especificado (o constituinte predominante na mistura) e cada um dos demais componentes. Para cada um destes pares, assume-se uma forma semelhante à da equação de Margules com dois sufixos para o coeficiente de atividade. A energia livre de Gibbs de excesso para cada par pseudo-binário é dada por:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (2.16)$$

onde A é uma constante com unidades de energia que é função apenas da temperatura. O uso desta expressão permite obter-se o coeficiente de atividade do componente ' i ' na mistura pseudo-binária com ' j ':

$$\ln \gamma_i = \frac{A}{RT} x_j^2 = \frac{A}{RT} (1 - x_i)^2 \quad (2.17)$$

Substituindo-se a expressão (2.17) na equação (2.10), e introduzindo-se parâmetros ajustáveis na expressão resultante, os autores obtiveram uma aproximação local para o valor de K do componente de referência:

$$\ln(K_{ref} P) = \theta_{ref,1} \ln P_{ref}^{sat} + \theta_{ref,2} (1 - x_{ref})^2 + \theta_{ref,3} \quad (2.18)$$

O termo relativo à pressão de saturação do componente considera a influência da temperatura, e poderia ser substituído por f_{ref}^o caso este estivesse disponível nas rotinas rigorosas, ou até mesmo por uma outra função apropriada de T . O valor de K para os demais componentes da mistura poderia ser calculado considerando-se as volatilidade relativas (K_i/K_{ref}), $i = 1, \dots, n$, $i \neq ref$, a partir da relação de equilíbrio de fases (equação 2.9):

$$\frac{K_i}{K_{ref}} \approx \frac{\gamma_i f_i^o}{\gamma_{ref} f_{ref}^o} \quad (2.19)$$

Empregando-se os coeficientes de atividade para a mistura pseudo-binária formada pelos componentes ' i ' e ' ref ', equação (2.17), os autores obtiveram dois modelos aproximados, um para o caso de se considerar a razão entre as fugacidades de referência uma constante e outro para o caso em que esta razão é considerada uma função da temperatura:

$$\ln(K_i / K_{ref}) = \theta_{i,1} + \theta_{i,2} (1 - x_{ref})^2 + \theta_{i,3} (1 - x_i)^2, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.20)$$

e

$$\ln(K_i / K_{ref}) = \frac{\theta_{i,1}}{T} + \theta_{i,2} (1 - x_{ref})^2 + \theta_{i,3} (1 - x_i)^2 + \theta_{i,4}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.21)$$

Ambos os conjuntos, equações (2.18) e (2.20), e equações (2.18) e (2.21), formam um modelo para o sistema em estudo. Podem ser considerados também modelos para o valor de K apenas, e não para as volatilidade relativas:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} \ln P_i^{sat} + \theta_{i,2} (1 - x_i)^2 + \theta_{i,3} \quad (2.22)$$

Os autores propuseram ainda modelos locais para os coeficientes de distribuição (ou partição) de sistemas em equilíbrio contendo duas fases líquidas. Finalmente, os modelos

desenvolvidos foram aplicados a algumas misturas ternárias e quaternárias, evidenciando uma grande melhora nas aproximações dos valores de K com relação ao modelo de Leesley e Heyen (equação 2.11). Também foram comparados os benefícios do uso dos modelos locais na geração de derivadas de propriedades termodinâmicas em relação ao cálculo numérico das mesmas.

No segundo artigo da série (1984), Chimowitz e co-autores fizeram uso dos modelos locais não lineares desenvolvidos anteriormente para a solução estacionária de problemas típicos de equilíbrio de fases, notadamente, problemas de ponto de bolha e de orvalho e de separação em um único estágio de equilíbrio (*flash*), este último com diversos tipos de especificação. Foi enfatizada a geração de derivadas parciais, por exemplo $\partial K_i/\partial T$, $\partial K_i/\partial x_i$, através dos modelos locais, para uso em procedimentos iterativos do tipo Newton-Raphson.

No método de resolução proposto, chamado de “P-Delta” (*Process Design by Limiting Thermodynamic Approximations*), o conjunto de equações formado pelos modelos locais representando as relações de equilíbrio de fases e as demais equações que descrevem o processo são resolvidas simultaneamente num ‘*loop*’ interno, gerando um “problema aproximado do processo”. Os parâmetros dos modelos locais são atualizados externamente a partir do cálculo das propriedades termodinâmicas com modelos rigorosos. O problema interno poder ser tanto um problema de projeto (simulação estacionária), quanto uma simulação dinâmica ou mesmo um problema de otimização. A figura 2.2 mostra um diagrama esquemático do método “P-Delta”.

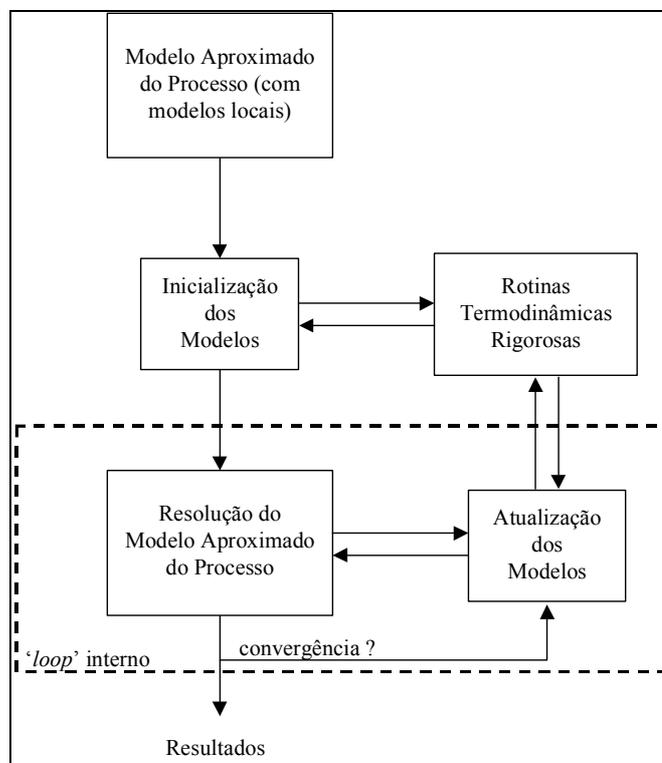


Figura 2.2: Método P-Delta como proposto por Chimowitz *et al.* (1984).

Os autores argumentaram que, comparado ao método de Boston (*‘inside-out’*), o “P-Delta” não exigia a transformação do conjunto de equações que descrevem o estágio de equilíbrio pela introdução de novas variáveis, nem tampouco era particular para um dado conjunto de especificações como o era o primeiro.

O método proposto foi comparado, na solução de problemas de ponto de orvalho, com um método rigoroso apresentado por Prausnitz *et al.*(1980), chamado de “BUDET”. O uso dos modelos locais dependentes da composição levou a uma redução de até 50% no número de iterações necessárias para a convergência. Quando não se podia determinar uma faixa de composições para a inicialização dos parâmetros dos modelos locais (em geral, a faixa de composições entre os pontos de bolha e orvalho para uma dada pressão), assumia-se para os parâmetros valores correspondentes a uma mistura ideal. Também foram feitas comparações entre os métodos “P-Delta”, “BUDET”, linear (Hutchinson e Shewchuk, 1974), *‘inside-out’* e Newton-Raphson no cálculo de pontos de bolha e orvalho para diversas misturas multicomponentes. Os métodos “P-Delta” e *‘inside-out’* necessitaram, de forma geral, do menor número médio de acessos às rotinas rigorosas de cálculo de K , sendo o linear notadamente pior neste critério. Finalmente, os modelos locais representados pelas equações (2.11) e (2.18)-(2.20) foram empregados em problemas de otimização onde se buscava determinar a temperatura do *flash* para a qual um compromisso especificado entre pureza e recuperação era atingido. Neste caso, a estratégia de atualização dos parâmetros era bastante simples, constituindo-se da substituição de um dos quatro valores de K necessários ao ajuste dos parâmetros pelo valor relativo à última solução do *‘loop’* externo.

2.2 Atualização dos Parâmetros

No último artigo da série (1986), Macchietto *et al.* desenvolveram uma estratégia de atualização dos parâmetros visando a aplicação dos modelos termodinâmicos locais na simulação dinâmica de processos. Os autores compararam as três estratégias de atualização apresentadas anteriormente: a de Leesley e Heyen (manutenção de conjuntos de parâmetros para regiões específicas de T e P), de Barret e Walsh (armazenamento de parâmetros de um modelo de erro que determina a atualização dos parâmetros do modelo local) e Boston e Britt (execução de um procedimento iterativo até que o valor dos parâmetros assumidos para o *‘loop’* interno fosse igual ao valor dos parâmetros rigorosamente calculados com a solução deste *‘loop’* interno).

Os autores propuseram uma técnica de estimação recursiva dos parâmetros tendo em vista os seguintes objetivos: o procedimento de atualização deveria exigir um número mínimo de avaliações rigorosas das propriedades termodinâmicas; o armazenamento de informações passadas deveria ser o menor possível, e deveria ser efetuado de maneira eficiente; o procedimento deveria ser numericamente estável e computacionalmente viável. Usando a estimação de parâmetros através de *mínimos quadrados recursivo* (RLS), foi possível atualizar-se o valor dos parâmetros através de uma única nova avaliação das rotinas rigorosas, sem a necessidade de inverter-se novamente a matriz de covariância do problema de mínimos quadrados. Na realidade, cada novo dado incorporado atualizava esta matriz, o que permitia a obtenção dos parâmetros do modelo local relativos ao conjunto total de dados, uma vez que a

matriz de covariância conservava as informações passadas. Com o objetivo de permitir o descarte mais rápido de informações antigas no caso do crescimento erro dos modelos locais (o que seria equivalente a uma mudança de região termodinâmica), os autores incluíram um fator escalar, função deste erro, a fim de forçar o “esquecimento” de informações passadas no algoritmo. Uma outra vantagem deste método é que não era exigida nenhuma rotina específica para a inicialização dos parâmetros; estes podiam ser inicializados como zero, e a matriz de covariância, como $10^6 \cdot \mathbf{I}$, onde \mathbf{I} é a matriz identidade de ordem apropriada, o que representa uma grande incerteza inicial. Um dos problemas da estimação RLS é de caráter numérico e é chamado de “*blow up*”, ou saturação: se a informação passada é desprezada sem ser substituída por uma nova (o que pode ocorrer se o processo passa longos períodos sem mudança), os parâmetros ficam muito sensíveis aos erros, mesmo pequenos, na predição de K .

O método de atualização recursiva dos parâmetros foi testado na simulação dinâmica de uma unidade de *flash* com reciclo, cuja alimentação era constituída por três componentes; os intervalos de atualização eram fixos e determinados antes do início da simulação. As propriedades termodinâmicas eram calculadas num problema de ponto de bolha no início do passo de integração e eram mantidas fixas até o passo seguinte. O resultado foi uma necessidade três vezes menor de acessos às rotinas rigorosas de cálculo de propriedades termofísicas, e uma redução total de 15% no tempo computacional. Comparando-se as composições obtidas através do uso das rotinas rigorosas no cálculo dos ponto de bolha com aquelas obtidas pelo uso dos modelos locais, chegou-se a diferenças de menos de 10^{-3} , tanto em estado transiente quanto no estado estacionário final. A simulação dinâmica do mesmo problema mas com uma alimentação de oito componentes levou a uma redução de 38% no tempo computacional. Um último aperfeiçoamento, a seleção automática do intervalo de atualização através da diferença entre o valor de K predito e o último valor rigoroso calculado, levou a um ganho de tempo computacional de 50% no primeiro problema. A mesma estratégia foi empregada por Macchietto *et al.* (1985) para a simulação dinâmica de uma coluna de destilação de um sistema azeotrópico (acetona, metanol e água), resultando numa redução de até 98% no número de cálculos de ponto de bolha efetuados com os modelos termodinâmicos rigorosos e numa redução de até 85% no tempo computacional. A fim de se garantir uma reprodução adequada das propriedades termofísicas, cada prato da coluna de destilação recebia um conjunto de modelos locais que eram atualizados independentemente, uma vez que as trajetórias das variáveis de estado em pratos adjacentes poderiam ser bastante distintas.

Hillestad *et al.* (1989) notaram que os modelos locais são mais adequados para a simulação dinâmica do que para outros tipos de problema. Assim como Leesley e Heyen (1977), os autores também salientam que os modelos locais devem ser derivados das relações termodinâmicas a fim de se garantir uma maior região de validade para os mesmos. O modelo empregado no artigo tinham uma forma semelhante àqueles das equações (2.18), (2.20) e (2.21), exceto que as pressões de saturação foram substituídas por uma função simples da temperatura:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2 \quad (2.23)$$

Além disso, segundo os autores, é desejável que a estrutura matemática do modelo, como na equação anterior, seja linear nos parâmetros; nesse caso, pode-se escrever:

$$\hat{Y}(X) = \theta^T X \quad (2.24)$$

onde X é o vetor de variáveis independentes, chamado de “vetor de observação” (dado, no caso da equação (2.24), por $[1 \ 1/T \ (1 - x_i)^2]^T$), e \hat{Y} é o estimador da propriedade, que, para o modelo local representado pela equação (2.24), é $\ln(K_iP)$.

No mesmo artigo também é proposta uma estratégia de atualização dos parâmetros baseada num modelo para o erro. Este modelo é dado em função das variáveis independentes do problema (consideradas como sendo os componentes do vetor X), em contraposição ao ajuste do intervalo de atualização empregado por Macchietto e co-autores. O objetivo era que uma estimativa do erro da predição do modelo local estivesse disponível a cada iteração, para que a atualização dos parâmetros fosse efetuada somente quando necessária. Para tanto, foi construído um modelo quadrático para o erro em função de X ; o termo de segunda ordem incluía uma matriz Q que estimava a curvatura do modelo rigoroso (uma aproximação da matriz Hessiana). Esta informação é que permitia aproximar-se a diferença, ou erro, entre o modelo linear (local) e o rigoroso. A forma de obtenção desta matriz a partir da diferença entre os valores dos parâmetros correspondentes a duas atualizações sucessivas constituía a principal contribuição do artigo. A matriz Q , bem como a matriz de covariância dos parâmetros da técnica RLS, deveria ser inicializada a partir de algumas iterações com modelos rigorosos.

Ainda em Hillestad *et al.* (1989), duas misturas com graus de idealidade bastante diferentes serviram como testes para a estratégia de atualização, num problema de destilação em batelada. Cada estágio de equilíbrio, (pratos, condensador e refeedor), era considerado uma “unidade de processo” distinta e possuía um conjunto próprio de parâmetros para o modelo local de K . Cada “unidade” tinha seus parâmetros atualizados independentemente das demais; no entanto, todos os modelos locais dentro de uma “unidade” eram atualizados simultaneamente. No primeiro caso, uma mistura constituída de n -butano, n -pentano e n -hexano, o número de acessos às rotinas rigorosas com o uso dos modelos locais caiu para cerca de 5-10% daquele verificado com a simulação tradicional (com erros relativos inferiores a 1% no valor de K). No entanto, uma vez que esta mistura podia ser bem descrita através de uma equação de estado (Soave-Redlich-Kwong), a redução do tempo computacional não foi marcante. No segundo exemplo, uma mistura desviada da idealidade composta por acetona, acetonitrila e água, o número de chamadas ao pacote termodinâmico rigoroso (baseado no modelo NRTL) foi da ordem de 10% do valor obtido na simulação convencional, com a mesma precisão. Medindo a relação entre os tempos gastos na avaliação das propriedades termodinâmicas com o uso das rotinas rigorosas (NRTL) e dos modelos locais sem atualização dos parâmetros, e entre os modelos locais com e sem atualização, os autores encontraram, respectivamente, 4:1 e 7:1. Isto os levou à conclusão de que haverá uma redução do tempo da simulação com o uso de modelos locais se estes forem atualizados em menos do que 50% das iterações (entendidas como o cálculo de propriedades termodinâmicas), e que

simulações em que os modelos forem atualizados em 10% das iterações terão ganhos de tempo computacional da ordem de 40%.

2.3 Outras Estratégias de Atualização

Num artigo de 1993, Perregaard propôs técnicas de partição, simplificação e redução de modelos voltadas para simulação computacional de processos *orientada à equação*. Em particular, a questão de simplificação de modelos visava a redução do tempo gasto no cálculo de propriedades termodinâmicas e foi tratada através do uso de modelos locais. No entanto, ao contrário dos trabalhos anteriores, os modelos locais foram usados apenas para a geração da matriz Jacobiana \mathbf{J} do problema. As razões para isto eram que o maior número de avaliações de propriedades termodinâmicas se encontrava no cálculo de \mathbf{J} através de diferenças finitas, e que o uso dos modelos termodinâmicos convencionais no cálculo dos valores da função \mathbf{F} a ser resolvida evitava problemas de instabilidade numérica. Além disso, uma vez que para um método tipo Newton-Raphson o novo valor das variáveis independentes (vetor \mathbf{X}) numa iteração ' k ' pode ser dado por:

$$\left(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{X}^{(k-1)}\right) \mathbf{J}\left(\mathbf{X}^{(k-1)}\right) = -\mathbf{F}\left(\mathbf{X}^{(k-1)}\right) \quad (2.25)$$

a solução obtida não sofrerá influência dos modelos locais, pois $\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{X}^{(sol)}$ apenas quando \mathbf{F} (que é calculado com o uso dos modelos rigorosos) for menor que uma tolerância preestabelecida. Os modelos locais empregados eram análogos ao da equação (2.24), exceto que um quarto termo, $\theta_{i,4} \ln(P/P^{ref})$, poderia ser incluído. Perregaard brevemente compara o desempenho dos modelos com e sem termos dependentes da composição, mostrando que o uso de modelos locais com um componente de referência como os empregados por Chimowitz *et al.* (1983) não apresenta bons resultados para misturas com composições razoavelmente diversas daquelas usadas para ajuste dos parâmetros. Perregaard ajustava os parâmetros do modelo local através de um único acesso à rotina de cálculo de K_i , pois esta também fornecia as derivadas $\partial \ln(K_i)/\partial T$, $\partial \ln(K_i)/\partial x_i$; isto permitia o cálculo direto dos parâmetros $\theta_{i,j}$, que aparecem explicitamente nas expressões das derivadas da equação (2.24) com relação à T e x_i . Este procedimento garantia que a matriz Jacobiana gerada fosse uma boa aproximação local das derivadas do modelo rigoroso. Os parâmetros eram, também, atualizados a cada cálculo de \mathbf{J} . Os testes feitos na simulação dinâmica de uma torre de destilação com quatro componentes (n -butano, n -pentano, n -hexano e n -heptano) e de uma unidade contendo dois vasos de *flash* com reciclo (acetona, acetonitrila e água) mostraram ganhos computacionais da ordem de 20-60%, dependendo do método usado na resolução.

Ledent e Heyen (1994) discutiram a questão do método para ajuste dos parâmetros presentes nos modelos locais. Enquanto no algoritmo de Leesley e Heyen (1977) os valores de K calculados rigorosamente eram armazenados até que se tivesse um número suficiente de dados para que se pudesse fazer a determinação dos parâmetros, Barret e Walsh (1979) usaram um método de perturbação no qual o próprio algoritmo de ajuste forçava o cálculo de K em alguns pontos próximos ao ponto onde o modelo deveria ser gerado. No método RLS de Macchietto *et al.* (1986), um único novo ponto de equilíbrio permitia a atualização dos parâmetros, o que, juntamente com o descarte de informações passadas, fazia com que os

modelos se ajustassem suavemente às novas condições das variáveis de estado. No entanto, isto obrigava o programa simulador a identificar a região do processo em que estava atuando, pois, do contrário, não poderia ser atribuído um modelo particular para cada região. Ledent e Heyen desenvolveram um algoritmo independente do simulador, chamado de *mínimos quadrados seqüencial* (SLS), no qual eram identificados quais dos $5 + 2N_c$ parâmetros (onde N_c é número de componentes) do modelo local:

$$\ln K_i = \theta_{i,1} + \theta_{i,2} \ln P_i^{sat}(T) + \frac{\theta_{i,3}}{T} + \theta_{i,4} \frac{P}{T} + \theta_{i,5} \ln P + \sum_{k=1}^{N_c} \theta_{i,5+k} (1 - x_k)^2 + \sum_{k=1}^{N_c} x_k \theta_{i,5+N_c+k} \quad (2.26)$$

eram necessários para se descrever o comportamento do sistema. O seu algoritmo de ajuste procurava identificar a direção de busca do simulador pelo armazenamento dos primeiros valores retornados pelas rotinas rigorosas, de modo a obter, a partir de perturbações na direção determinada, o restante dos dados necessários para o ajuste dos parâmetros. Então, o descarte dos termos da equação (2.26) era feito através da análise da matriz de covariância dos parâmetros; toda vez que o coeficiente de correlação entre dois parâmetros superava um certo valor fixo, era descartado aquele de menor prioridade numa lista preestabelecida. Caso o resíduo na predição de K ainda fosse maior do que o desejado, o parâmetro eliminado de maior precedência era reintroduzido, o modelo resultante, testado, e, se o resíduo ainda assim não fosse aceitável, um teste de significância determinava se este parâmetro deveria ser mantido ou não após a reintrodução do seguinte. Este procedimento prosseguia até que o resíduo fosse satisfatório; caso contrário, este modelo local não era usado nos cálculos. Conforme proposto por Leesley e Heyen (1977), os modelos eram empregados apenas dentro da faixa de T e P na qual foram adaptados. Assim, o modelo era mudado sempre que os modelos usados anteriormente não fossem mais válidos, não havendo, portanto, a atualização de parâmetros propriamente. Com a finalidade de se aumentar a eficiência computacional, ainda era armazenada uma lista com os modelos locais usados mais recentemente. O teste do algoritmo desenvolvido, no entanto, conduziu a sérios problemas numéricos e de convergência na simulação dinâmica com o integrador DASSL. Segundo os autores, os problemas ocorreram pelo surgimento de pequenas descontinuidades nos valores retornados pelos modelos locais, o que, além de acarretar uma diminuição do passo de integração (com conseqüente aumento do tempo computacional), por vezes, levava à não-convergência do método. Este problemas não teriam ocorrido com Macchietto e co-autores pois o integrador empregado era bem menos sofisticado, e a abordagem do problema, simplificada pela consideração de propriedades termodinâmicas constantes durante o passo de integração. Contudo, Ledent e Heyen (1994) relataram uma diminuição do tempo computacional da ordem de 20-40% em *cada* passo de integração, o que está de acordo com os valores obtidos anteriormente.

Dando continuidade ao trabalho de Hillestad *et al.* (1989), Støren e Hertzberg (1994), propuseram uma forma simplificada de atualização dos parâmetros baseada no fato de que numa simulação dinâmica as variáveis de estado variam muito mais suavemente entre cada

passo de integração do que entre cada iteração de uma simulação estacionária. A estratégia de atualização dos parâmetros baseada num modelo para o erro foi então simplificada pela adição de um parâmetro extra de correção para os modelos de propriedade (K) e do modelo para o erro ($\hat{\varepsilon}$):

$$\hat{y}_k^{corr} = \hat{y}^{inic} + \kappa_k^y \quad (2.27)$$

e

$$\hat{\varepsilon}_k^{corr} = \hat{\varepsilon}^{init} \kappa_k^\varepsilon \quad (2.28)$$

Os sobrescritos ‘*corr*’ e ‘*inic*’ indicam, respectivamente, os valores corrigido e inicial da grandeza; o subscrito ‘*k*’ indica o contador de iterações e κ_k^y , κ_k^ε são os parâmetros adicionais. Estes dois parâmetros, após a inicialização do modelo local e do modelo do erro, eram os únicos a serem atualizados. Pode-se notar, portanto, que o modelo atualizado de K era apenas uma versão deslocada do modelo inicial, e o modelo atualizado para o erro, uma versão contraída/expandida do modelo inicial. Medindo-se os tempos computacionais relativos ao cálculo de propriedades com o uso dos modelos locais e rigorosos, os autores concluíram que ganhos da ordem de 40-70% poderiam ser alcançados com uma frequência de atualizações de 10%.

Os modelos corrigidos desta maneira foram empregados em dois problemas: o primeiro, um *flash* dinâmico modelado como um conjunto de equações algébrico-diferenciais (EADs), e o segundo, uma simulação dinâmica de destilação em batelada. No primeiro caso, em acordo com os resultados obtidos por Ledent e Heyen (1994), houve um aumento considerável do número de avaliações da função integrada, com redução da eficiência computacional. A causa apontada pelos autores para este fato é que a atualização dos modelos locais causava pequenas descontinuidades nos estados. Isto fazia com que as equações algébricas do problema não fossem satisfeitas após a atualização dos modelos locais, forçando o integrador (DASSL) a reduzir o tamanho do passo de integração a fim de localizar estas descontinuidades, com conseqüente aumento do número de avaliações da função. Este problema não foi encontrado no caso da coluna de destilação em batelada, resolvida através de um pacote de integração de equações diferenciais ordinárias (EDOs); os resultados foram similares aos obtidos em trabalhos anteriores (Hillestad *et al.*, 1989). Os autores ainda salientaram que, apesar de estratégias como as de Perregaard (1993) não introduzirem descontinuidades nos estados, não existia ainda uma estratégia que evitasse os problemas de integração e que fosse independente do integrador.

Hager e Stephan (1994) aplicaram os conceitos desenvolvidos anteriormente de uma maneira nova para a geração de modelos locais para misturas multicomponente. A proposta dos autores era agrupar-se os componentes de uma simulação com comportamento termofísico similar de modo que os *K-values* deste grupo pudessem ser preditos por um único modelo local. As regras de classificação dos grupos eram baseadas na interação entre as substâncias dentro do grupo (que deveria ser quase ideal) e na interação entre os elementos do

grupo e de elementos dos demais grupos (que deveria ser similar), principalmente em função de considerações sobre forças intermoleculares. Assim, cada grupo era identificado como um pseudo-componente com fração molar $x^{(g)}$, igual à soma das frações molares dos elementos constituintes do grupo. De modo similar, foi proposto que a razão de equilíbrio da vaporização do grupo era dada por:

$$K^{(g)} = \prod_i K_i^{(g)} \quad (2.29)$$

onde $K_i^{(g)}$ é o valor de K para o elemento ‘ i ’ do grupo ‘ g ’. A forma dos modelos locais resultantes dependia do número de grupos, uma vez que a expressão simétrica da energia livre de Gibbs de excesso (ou equação de Porter), sem a hipótese de mistura pseudo-binária, leva a diferentes formas para o coeficiente de atividade em função do número de componentes da mistura. Assim, enquanto que para uma mistura contendo apenas dois grupos o modelo local era dado por

$$\ln(K^{(i)}P) = \theta_{(i),1} + \frac{\theta_{(i),2}}{T} + \theta_{(i),3}(1 - x^{(i)})^2 \quad (2.30)$$

para $i = 1, 2$, numa mistura contendo três grupos, o modelo local para o primeiro destes grupos era representado por

$$\begin{aligned} \ln(K^{(1)}P) = & \theta_{(1),1} + \frac{\theta_{(1),2}}{T} + \theta_{(1),3}x^{(2)}(1 - x^{(1)}) + \\ & \theta_{(1),4}x^{(3)}(1 - x^{(1)}) + \theta_{(1),5}x^{(2)}x^{(3)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Os outros dois grupos têm forma análoga. Uma vez que os grupos são escolhidos de modo a que seus componentes tenham comportamento próximo do ideal, um componente ‘ j ’ dentro de um subgrupo ‘ i ’ teria seu K -value dado por:

$$\ln\left(\frac{K_j^{(i)}}{K^{(i)}}\right) = \Theta_{i,1}^{(j)} + \frac{\Theta_{i,2}^{(j)}}{T} \quad (2.32)$$

Todos estes parâmetros, $\theta_{(i),k}$ ($k = 1, \dots, 5$) e $\Theta_{(i),r}^{(j)}$ ($r = 1, 2$) eram ajustados antes e durante a simulação.

Os modelos locais de grupo foram testados em alguns sistemas multicomponente, e, em todos os casos, o pacote termodinâmico rigoroso era constituído do modelo UNIQUAC. O cálculo da temperatura de ponto de bolha do sistema acetona, acetonitrila e água (que foi dividido em dois grupos), resultou num desvio médio de 1,3% no valor de K e de menos de 0,01% no valor da temperatura. A aplicação da equação (2.22) (conforme Chimowitz *et al.*, 1983) para o mesmo sistema resultou em desvios médios no K -value e na temperatura de ponto de bolha de 2,6% e 0,015%, respectivamente. A comparação no valor de K de cada

componente entre os modelos locais de grupo e os modelos decorrentes da aplicação da equação (2.22) para o sistema benzeno, tolueno, clorofórmio, metanol e etanol (considerando-se três grupos de substâncias) mostrou um erro médio entre 0,4% e 2,3% e um erro máximo entre 0,8% e 2,6% para o primeiro caso, e um erro médio entre 5,4% e 8,4% e um erro máximo na faixa entre 12,4% e 17,8% para o segundo método. Resultados similares foram observados para o sistema metanol, etanol, tetraclorometano, benzeno, acetona e metilacetato. Os modelos locais de grupo foram empregados na simulação dinâmica de uma unidade constituída por duas colunas de destilação acopladas (o produto de fundo da segunda coluna era realimentado na primeira) empregado para a separação do sistema acetona, acetonitrila e água. A redução do tempo computacional chegou a 50%, com o uso dos modelos locais de grupo, com desvio máximo na temperatura de 0,08K e de 0,003 na composição da fase líquida. O uso do modelo representado pela equação (2.22) levou a uma redução de 35% no tempo da simulação.

Støren e Hertzberg (1997) propuseram uma alteração do integrador algébrico-diferencial DASSL, chamado de DASSLM, destinado a evitar os problemas relatados por Ledent e Heyen (1994) e por Støren e Hertzberg (1994) durante o uso de integradores de passo múltiplo tipo BDF (*Backward Differentiation Formulas*). Seu objetivo era o emprego de modelos locais para reduzir a carga computacional na análise de sensibilidade em problemas de otimização dinâmica. Uma das dificuldades que o uso dos modelos locais trazia era a perda da consistência do sistema algébrico-diferencial após a estimação dos parâmetros. Três alternativas foram tentadas para a resolução deste problema:

- a) reinicialização do sistema de equações com o corretor de iterações pela omissão do controle do passo de integração no primeiro passo;
- b) reinicialização do sistema com o uso de uma rotina de resolução de equações algébricas não-lineares;
- c) uso de estimação dos parâmetros com restrições a fim de garantir-se a continuidade do modelo local.

Das alternativas acima, apenas a primeira apresentou bons resultados sem prejuízo da viabilidade computacional. O integrador DASSLM calculava simultaneamente a trajetória referente ao modelo rigoroso e aos modelos locais, de modo a permitir um controle correto do passo de integração com a informação rigorosa. As trajetórias correspondentes aos modelos locais eram usadas apenas para a obtenção das informações de sensibilidade da função objetivo frente aos parâmetros da otimização dinâmica. Apesar de redução de tempo de cálculo da ordem de 30-60%, a precisão alcançada pelo método resultou menor do que a esperada pelos autores.

2.4 Redes de Modelos Locais

As abordagens do tipo *modelos múltiplos* têm aparecido constantemente em diversos ramos das ciências físicas. O objetivo deste sistemática é a obtenção de uma representação

global de um fenômeno complexo a partir da análise de uma série de modelos simplificados que são associados a uma parte do comportamento do sistema (Johansen e Murray-Smith, 1997). A idéia central destas aproximações é que o comportamento do sistema, determinado pela interação de diversos fatores, é mais simples localmente do que globalmente. Tradicionalmente, as áreas de modelagem não-linear, identificação de sistemas e controle, nos quais os problemas de mais difícil solução se devem à natureza não-linear dos fenômenos envolvidos, foram os campos mais apropriados para a incorporação destas técnicas. Em particular, o uso de abordagens do tipo *regime de operação* se identifica bastante com a modelagem e controle de processos. Nela, a região total de operação do processo é dividida num conjunto de faixas ou regiões de operação, que podem ou não se interpenetrar (conforme a figura 2.3). Posteriormente, um modelo ou controlador local é associado a cada uma destas regiões.

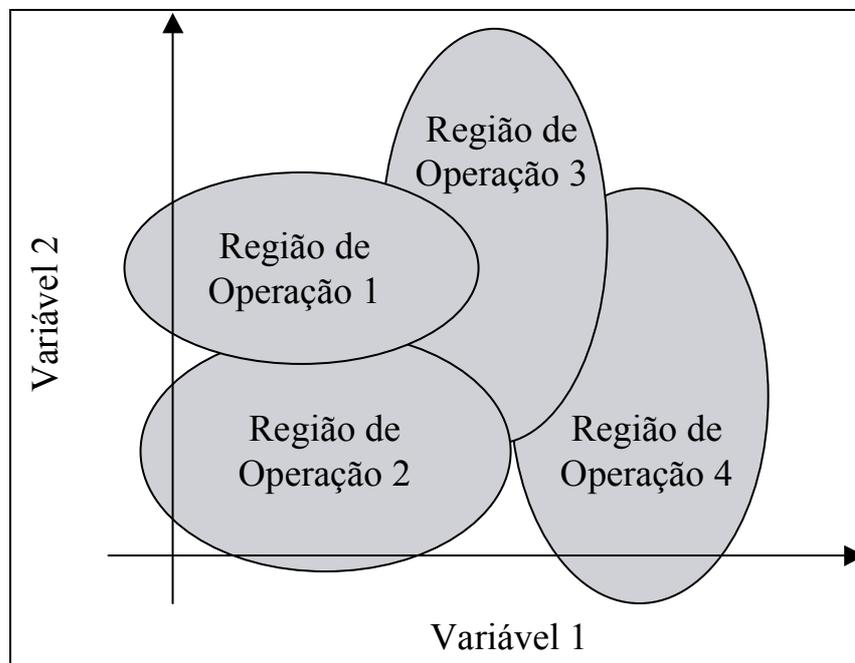


Figura 2.3: Divisão da região total de operação de um sistema em sub-regiões, de acordo com a abordagem do tipo *regime de operação*.

As etapas básicas para a aplicação deste tipo de modelagem múltipla são:

- a) divisão da faixa de operação do sistema em sub-regiões. Esta etapa inclui a identificação das variáveis que podem ser usadas para caracterização das regiões de operação;
- b) escolha dos modelos locais para cada sub-região e ajuste dos mesmos (na maioria das vezes, pela adaptação de alguns parâmetros);
- c) aplicação de um método para a combinação dos modelos locais num modelo global.

Existem algumas regras heurísticas que orientam a construção de modelos múltiplos. Uma delas propõe que a região de validade de um modelo local é proporcional à sua complexidade. Expressa de outra forma, a aproximação do modelo global por modelos locais pode (em princípio) ter sua precisão aumentada, quer pelo refinamento da divisão do espaço de operação, quer pelo aumento da complexidade dos modelos locais, como pode ser visto na figura 2.4; à medida que os modelos locais se tornam mais complexos, cresce sua região de validade.

Outra questão importante, e que é inerente às abordagens nas quais se decompõe o domínio da função ou modelo global em sub-regiões, é o chamado *problema de dimensionalidade*: o número de partições uniformes do espaço de operação aumenta exponencialmente com o número de variáveis independentes. Em consequência, a partição uniforme do espaço só é viável em problemas de baixa complexidade. A prática recomenda que o conhecimento sobre o sistema, a precisão requerida e outros fatores sejam usados para tornar a divisão mais grosseira ao longo de certas direções, minimizando-se, assim, o problema da dimensionalidade.

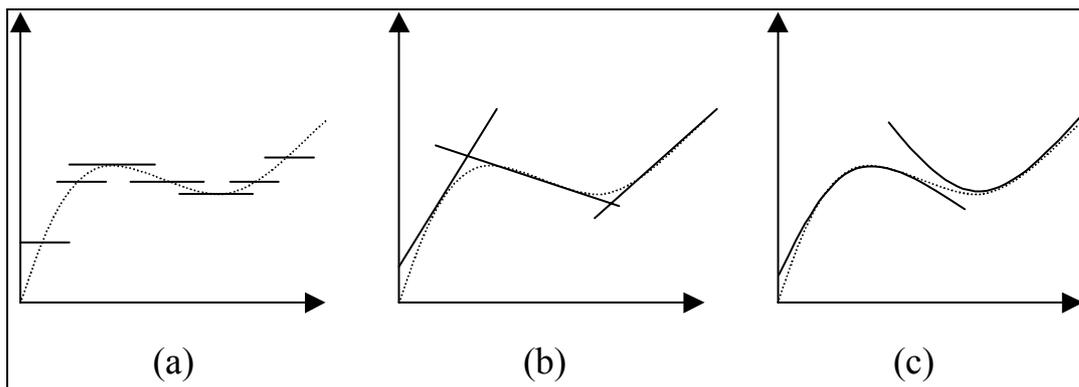


Figura 2.4: Representação de uma função não linear (linha tracejada) através de modelos locais constantes (a), lineares (b) e quadráticos (c).

Após a divisão do espaço de operação, a escolha dos modelos locais e o seu ajuste, a etapa seguinte é a combinação dos modelos múltiplos de modo a formar um modelo que aproxima o comportamento do sistema em toda faixa de operação. Boa parte da escolha da forma de combinação consiste na decisão de como as diversas sub-regiões e seus respectivos modelos locais interagem entre si. Diversas abordagens tem aparecido na literatura, e cada uma delas se associa melhor a um determinado tipo de problema. Nas partições do tipo *discreta*, ou *rígida*, um modelo local é escolhido como a função determinística que representa o ponto ou região de operação. Este tipo de divisão é também chamada de *'mode switching'* ou *'piecewise representation'*. Um bom resumo sobre o desenvolvimento dos modelos *piecewise lineares* está em Julián (2000). Partições do tipo suave consideram que os sistemas reais variam continuamente entre as regiões de operação, e que, portanto, a transição entre os modelos locais deve ser feita de modo suave. Alternativamente, tem surgido na literatura a combinação probabilística dos modelos locais, de modo que, em cada ponto, cada modelo tenha associada a si uma chance ou probabilidade de ocorrência.

Alguns dos modelos locais com resultado mais satisfatório empregam estratégias de interpolação através de funções peso de modo a garantir uma predição suave da rede em todo espaço de operação:

$$g = f(s_l, s_r) \approx \sum_{j=1}^n g_j^L(s_l) \rho(s_r) \quad (2.33)$$

onde g é a saída ou propriedade predita, g_j^L é o modelo local associado à região ' j ', s_l é o conjunto de variáveis usadas nos modelos locais e s_r é o conjunto de variáveis que define a região de operação. As funções peso ρ tipicamente obedecem à condição de normalidade:

$$\sum_{j=1}^n \rho_j(s_r) = 1, \forall s_r \quad (2.34)$$

Uma escolha bastante usual para a função peso é a função gaussiana.

Trierweiler e Neumann (1998) empregaram redes de modelos ARX ('*Auto Regression with eXtra inputs*') interpolados através de funções peso gaussianas para a obtenção de um modelo não-linear de um CSTR operando com um esquema reacional composto por duas reações em série e uma em paralelo (reação de Van de Vusse). Apesar dos bons resultados obtidos, os autores apontaram dois problemas típicos que podem surgir ao se empregar funções peso normalizadas para se efetuar a transição entre as regiões:

- a) alteração na forma da função peso, com possibilidade de alteração da sua monotonicidade e de ressurgimento da função num ponto distante do centro da função;
- b) deslocamento e redução do máximo da função correspondente ao centro.

Posser (2000) desenvolve de maneira sistemática o uso de modelo locais na identificação de sistemas dinâmicos, bem como o uso de redes de modelos locais no controle de processos.

No capítulo seguinte, o conceito de modelo termodinâmico local será combinado com os princípios da modelagem múltipla, resultando nas *redes de modelos termodinâmicos locais*.

Capítulo 3

Redes de Modelos Termodinâmicos Locais

O uso de modelos termodinâmicos locais tem se mostrado uma forma eficiente de redução da carga computacional decorrente do uso de relações termodinâmicas rigorosas no cálculo de propriedades termodinâmicas. Contudo, novas estratégias podem ser empregadas de modo a se aumentar a eficácia e a versatilidade deste método, especialmente em relação à questão da atualização dos parâmetros. Neste capítulo, é desenvolvido o conceito de *redes de modelos termodinâmicos locais*, o uso de uma série de modelos locais associados a diferentes regiões do espaço termodinâmico.

3.1 Limitações das Estratégias Convencionais

A partir do exposto no capítulo anterior, pode-se verificar que nenhuma grande inovação foi proposta nos últimos anos em termos dos modelos termodinâmicos locais (MTL). Exceto pelos modelos de grupo de Hager e Stephan (1994), todos os artigos recentes que tratam dos MTL são apenas aplicações em diferentes tipos de problemas. Além disso, apesar dos bons resultados apresentados na literatura, os MTL encontraram maior aplicação prática nos algoritmos do tipo *'inside-out'*, que são usados em simuladores comerciais tais como Aspen Plus (Aspentech), Hysys Process (Hyprotech). De toda forma, o objetivo principal do algoritmo *'inside-out'* não é propriamente a redução da carga computacional associada à geração das propriedades termodinâmicas para a simulação de processos, mas sim a melhora das condições de convergência nos algoritmos de resolução de colunas de destilação e problemas de *flash*. Nesse caso, os modelos simplificados são usados apenas para facilitar a resolução do conjunto de equações que descreve o problema. Alguns simuladores comerciais empregam os MTL em sua forma original na simulação dinâmica de processos, como uma alternativa às rotinas rigorosas.

Com relação à estratégias de uso dos MTL apresentadas até hoje, alguns fatores que dificultam o seu emprego podem ser apontados:

- a) os MTL, devido à sua natureza local, são específicos de uma região do processo, e, no caso de misturas multicomponentes, representam bem apenas uma pequena região em torno da região de ajuste. A consequência disto é que, na maioria das vezes, a fim de obter-se uma boa aproximação, acaba-se tendo um modelo local para o valor de K de cada um dos componentes em cada um dos estágios de equilíbrio. Isto representa a necessidade do armazenamento de $N_c \times N_e \times N_p$ parâmetros, onde N_c é o número de componentes, N_e é o número de estágios de equilíbrio, e N_p o número de parâmetros do modelo local;
- b) os MTL não são verdadeiramente independentes do simulador. Por ‘independente do simulador’ entende-se uma rotina que recebe apenas as variáveis de estado e a identificação da propriedade requerida, retornando o valor desta. Em unidades compostas de vários estágios, tais como colunas de destilação, os pacotes de MTL propostos exigem a identificação da região do espaço, por exemplo, um prato específico da coluna de destilação, na qual se deseja a avaliação da propriedade, de modo a poder acionar-se o modelo correspondente;
- c) a atualização dos parâmetros é uma questão crítica e de difícil solução. Isto se deve principalmente ao fato de que não se dispõe do valor rigorosamente calculado de K em todas as iterações. A maior dificuldade consiste em atingir-se o número de atualizações que represente o melhor compromisso entre tempo computacional e precisão (uma vez que, conforme Hillestad *et al.* (1989), os MTL só reduzirão o tempo computacional se forem atualizados em menos do que 50% das iterações). Por outro lado, é possível imaginar-se que, em problemas de simulação dinâmica, muitas vezes os estados inicial e final do processo são os mesmos (por exemplo, na simulação da rejeição de distúrbios por um controlador). Isto implica na atualização dos parâmetros dos MTL até que eles venham a ser muito semelhantes aos iniciais, o que, evidentemente, representa uma ineficiência computacional;
- d) a atualização dos parâmetros gera uma descontinuidade nas primeiras derivadas das propriedades calculadas, a menos que se efetue algum procedimento, em geral, computacionalmente custoso, para se evitar este problema. Isto torna inviável o uso dos MTL juntamente com os modernos integradores DAE do tipo passo múltiplo.

A figura 3.1 ilustra o comportamento de uma simulação empregando os MTL. A superfície representa o valor de $K_i = y_i/x_i$ para um componente ‘ i ’ hipotético num sistema ternário à pressão constante, em toda a faixa de composição do líquido. As duas linhas contínuas representam a predição do modelo local para o valor de K_i em duas ‘unidades’ distintas, que podem ser, por exemplo, dois pratos quaisquer de uma coluna de destilação. Quatro iterações do algoritmo de resolução estão representadas pelos pontos sobre as linhas, à

medida que as variáveis de estado da simulação evoluem de (a) para (b). Os pontos cheios representam as iterações nas quais é feita a atualização dos parâmetros dos modelos locais. Como se pode ver, o desvio $K^{(MTL)} - K^{(real)}$ diminui abruptamente com a atualização dos parâmetros. No caso da figura 3.1, as atualizações são feitas, portanto, a cada três iterações, o que é uma das formas mais simples de atualização que se pode empregar. Outras estratégias podem ser: a especificação das faixas de T e P nas quais o modelo local pode ser usado, o que significa restringir o *domínio* da função da aproximação; a construção de um modelo de erro, ou seja, uma função aproximada para o erro, que, portanto, seguirá uma trajetória em função das variáveis de estado; ou a atualização baseada em variações com relação ao último valor de K calculado. Na simulação dinâmica, em particular, pode-se usar formas de atualização simples, como a atualização a cada intervalo fixo de integração, ou o uso de seleção automática do intervalo baseada no erro, por exemplo (conforme Macchietto *et al.*, 1986).

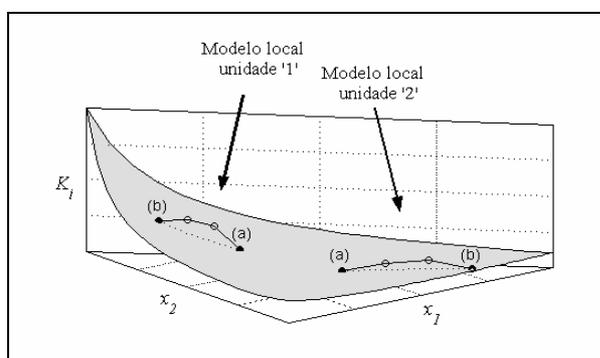


Figura 3.1: Trajetórias das predições de dois modelos locais (linhas contínuas) para o valor de K_i (superfície) num sistema ternário hipotético. Cada ponto representa uma iteração, e os pontos cheios as iterações com atualização dos parâmetros.

3.2 Rede de Modelos Termodinâmicos Locais

Uma solução possível para os diversos problemas que surgem no uso dos MTL são as *Redes de Modelos Termodinâmicos Locais* (RMTL). As RMTL unem os conceitos das redes de modelos locais empregadas nas áreas de identificação, modelagem e controle de processos, com aqueles dos modelos termodinâmicos locais usados na simulação computacional de processos. Alguns dos princípios que norteiam esta metodologia são:

- a) uma rede de modelos termodinâmicos locais aproxima as propriedades usadas na simulação de processos, tais como os ' K -value' e entalpias. Por '*rede*' entende-se um conjunto de MTL que reproduz de maneira contínua e suave a propriedade de interesse em toda a superfície de equilíbrio de fases, de acordo com a abordagem tipo '*região de operação*'. Cada sub-região do espaço termodinâmico tem associada a si um MTL específico;
- b) os diversos MTL que reproduzem o comportamento da propriedade em cada sub-região são interpolados de modo a garantir-se que o modelo global seja contínuo e tenha derivadas contínuas de diversas ordens;

- c) a divisão do espaço termodinâmico e o ajuste dos modelos são feitos anteriormente ao uso da rede. Uma vez construída, a rede não é mais alterada.

Algumas das vantagens que as RMTL podem apresentar sobre as estratégias do tipo ‘trajetória’, como os modelos termodinâmicos locais simples, são as seguintes:

- a) apesar de empíricos, os modelos resultantes da metodologia das RMTL são verdadeiramente modelos termodinâmicos globais, na medida em que são aproximações, a despeito da sua qualidade, válidas em todo o espaço das variáveis independentes. Isto implica no uso de *uma única* rede para todo o processo simulado;
- b) as RMTL dispensam atualizações, uma vez que são modelos globais. Toda etapa de adequação dos modelos às regiões está concentrada na questão de identificação das regiões e interpolação dos parâmetros;
- c) a interpolação dos diversos modelos locais que compõem a rede garante a continuidade e a suavidade (existência de derivadas de ordem superior) da predição. Isto permite obter-se, também, boas estimativas analíticas das derivadas das propriedades termodinâmicas com relação às variáveis independentes.

A figura 3.2 representa uma RMTL que aproxima o valor de K_i para um componente num sistema ternário hipotético, sob pressão constante. A rede é constituída por três modelos distintos, representados na figura por cores diferentes, que são combinados de modo a fornecer uma aproximação de K_i em todo espaço termodinâmico.

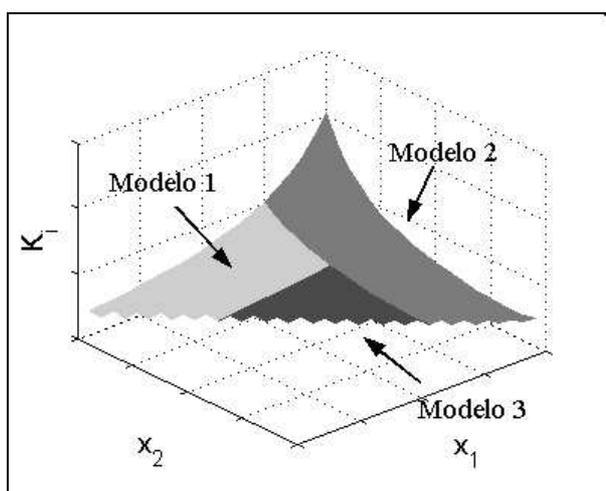


Figura 3.2: Rede composta por três modelos termodinâmicos locais para o cálculo de K_i num sistema ternário hipotético, em função da composição da fase líquida.

Nas seções subseqüentes e no capítulo 4 serão apresentadas alternativas para a execução das diversas etapas que compõe a construção da rede. O resultado do emprego em problemas típicos de simulação estacionária e dinâmica de processos das RMTL construídas de acordo com a metodologia proposta será apresentado no capítulo 6.

3.3 Seleção das Variáveis Independentes

A primeira etapa para a construção de rede de modelos locais, conforme a abordagem do tipo ‘*região de operação*’, é a escolha das variáveis que definirão as sub-regiões de operação. No caso do equilíbrio de fases, caracterizado pelas grandezas intensivas T , P , x , y , e segundo a regra das fases:

$$F = 2 + N_c - \pi \quad (3.1)$$

onde

F é o número de graus de liberdade;

N_c é o número de componentes;

π é o número de fases;

temos $F = N_c$ variáveis independentes para o equilíbrio líquido-vapor. Assim, para um sistema binário, T e P fixadas determinam o estado termodinâmico do sistema, bem como quaisquer combinações destas variáveis com x ou y (convém notar que apenas $N_c - 1$ frações molares são verdadeiramente independentes). Isto, no entanto, não é válido para sistemas com mais do que dois componentes; neste caso, obrigatoriamente, a composição de uma das fases terá que ser fixada a fim de se determinar o seu estado termodinâmico, resultando nos conhecidos problemas de ponto de bolha e de orvalho. Este fato implica que, em geral, T e P somente não podem ser usados para caracterizar inequivocamente o espaço termodinâmico.

A forma na qual os modelos termodinâmicos locais usualmente têm aparecido na literatura envolve a pressão, a temperatura e a composição da fase líquida, esta introduzida pelo coeficiente de atividade:

$$\ln(K_i P) = \Psi_1(T) + \Psi_2(x_1, x_2, \dots, x_{n_c}) + C \quad (3.2)$$

Ψ_1 e Ψ_2 são funções quaisquer e C é uma constante. A conseqüência deste tipo de formulação é o uso de x como variável independente, e uma dentre T e P a fim de especificar o problema. Uma vez que grande parte dos processos de destilação simulados, estacionários ou dinâmicos, têm perfis de pressão especificados ao longo da(s) coluna(s), a escolha de P como variável independente é bastante razoável. Deste modo, a temperatura é considerada, de acordo com a formulação acima, uma variável dependente. O uso da composição da fase líquida como variável independente tem o benefício adicional de considerar em maior detalhe um possível

desvio da idealidade, que, em geral, é favorecido pelas interações entre as substâncias presentes nesta fase, devido à maior proximidade entre as moléculas.

Além do fato de que muitos problemas importantes têm a pressão como variável independente, sabe-se que as propriedades termodinâmicas são bem menos influenciadas pela pressão do que pelas demais variáveis de estado. Na expressão rigorosa do equilíbrio de fases, válida para pressões moderadas (na qual a única simplificação assumida é a ausência da correção de pressão dos coeficientes de atividade),

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (2.8)$$

o membro direito da equação acima, referente à fase líquida, é praticamente insensível à pressão e o único termo que pode introduzir um desvio considerável nos modelos locais é o coeficiente de fugacidade da fase gasosa. Para baixas pressões, entretanto, ϕ_i é muito próximo da unidade (embora o termo ‘baixas pressões’ seja bastante dependente do sistema com o qual se está tratando). De todo modo, para aplicações nas quais pressões mais elevadas estejam envolvidas, é possível fazer uso de um termo adicional a fim de se considerar este efeito.

3.4 Modelos Locais para Uso com as RMTL

Os modelos termodinâmicos locais apresentados no capítulo 2 são considerados, neste trabalho, bastante adequados para o uso em conjunto com as estratégias de modelagem múltipla do tipo região de operação. Em particular, é possível afirmar-se que a derivação de modelos a partir das relações rigorosas de equilíbrio de fases assegura uma série de características desejáveis, entre as quais uma região de validade mais ampla do que a que seria possível com o uso de funções arbitrárias. Esta maior região de validade é equivalente a um menor número de divisões do espaço, o que representa economia de tempo computacional no momento de geração da rede e também no cálculo de propriedades através desta.

Os modelos termodinâmicos considerados até o presente são funções bastante simples, que penalizam o número de termos/parâmetros em vista de uma menor necessidade de armazenamento de dados. A abordagem do tipo ‘trajetória’ permite que estes modelos com poucos parâmetros sejam empregados satisfatoriamente, uma vez que apenas uma pequena região na direção de avanço da trajetória será varrida.

3.4.1 Modelo Termodinâmico Local I (MTL I)

O primeiro MTL considerado neste trabalho, chamado de “modelo I”, é idêntico ao modelo utilizado por Hillestad *et al.* (1989), equação 2.23:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2 \quad (3.3)$$

O modelo local dado pela equação anterior teve sua forma original proposta por Chimowitz *et al.* (1983). A principal diferença do modelo I com relação ao modelo de Chimowitz é que o termo envolvendo a pressão de saturação (ou a fugacidade padrão do líquido) foi substituída por uma função simples da temperatura. Esta substituição, apesar de tornar menos realista a dependência do modelo I com relação à temperatura, assegura que este é independente da existência de rotinas para cálculo de P_i^{sat} ou de f_i° . Além disso, o uso de modelos que consideram um componente de referência (componente predominante da mistura) conforme os modelos empregados por Chimowitz, além de tornar mais complexas as rotinas envolvidas, apresenta problemas quando a composição é alterada substancialmente (Perregaard, 1993).

Do ponto de vista funcional, deve-se salientar que o modelo representado pela equação (3.3) pode ser considerado ‘simétrico’, uma vez que quaisquer distribuições dos componentes da mistura, para um valor fixo de x_i , resultarão no mesmo valor do coeficiente de atividade. Isto significa assumir que o componente ‘ i ’ interage de forma similar com todos os demais componentes da mistura, o que pode ser válido para moléculas com tamanhos e formas semelhantes, mas não para misturas constituídas por elementos com diferentes afinidades.

Uma vez que uma das premissas para a construção de uma rede de modelos locais é o uso do menor número possível de sub-regiões, é possível que um modelo um pouco mais complexo, mas com maior número de termos, possa resultar numa economia de tempo computacional a despeito do aumento do número de parâmetros.

3.4.2 MTL Baseados na Expansão de Wohl (MTL II)

A expansão de Wohl para a energia livre de Gibbs de excesso de uma solução ternária é dada por (Prausnitz, 1969):

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2 + x_3q_3)} = & 2a_{1,2}z_1z_2 + 2a_{1,3}z_1z_3 + 2a_{2,3}z_2z_3 + \\ & 3a_{1,1,2}z_1^2z_2 + 3a_{1,2,2}z_1z_2^2 + 3a_{1,1,3}z_1^2z_3 + \\ & 3a_{1,3,3}z_1z_3^2 + 3a_{2,2,3}z_2^2z_3 + 3a_{2,3,3}z_2z_3^2 + \\ & 6a_{1,2,3}z_1z_2z_3 \end{aligned} \quad (3.4)$$

as frações volumétricas efetivas, z_i , são definidas através de:

$$z_i = \frac{x_iq_i}{\sum_{N_c} x_iq_i} \quad (3.5)$$

Os parâmetros q_i são volumes efetivos, entendidos como uma medida do tamanho da molécula de ‘ i ’ ou sua ‘esfera de influência’ na solução. Os parâmetros a são parâmetros de interação energética; assim, $a_{i,j}$ é uma constante característica da interação entre a molécula ‘ i ’

e a molécula ‘j’, enquanto $a_{i,i,j}$ é uma constante característica da interação de ‘três corpos’, duas moléculas de ‘i’ e uma molécula de ‘j’. Convém notar que, na equação (3.4), a energia livre de Gibbs de excesso é tomada com referência a uma solução ideal no sentido da Lei de Raoult. O resultado disso é que termos da forma z_i^2 não podem ser considerados, uma vez que g^E deve se anular quando a solução reduzir-se a um dos componentes puro.

Considerando-se que a solução é constituída por compostos quimicamente similares e de tamanho aproximadamente igual ($q_1 = q_2 = q_3 = \dots = q$), e que as interações entre três ou mais moléculas podem ser desprezadas, pode-se escrever a energia livre molar de Gibbs de excesso como:

$$\frac{g^E}{RT} = 2qa_{1,2}x_1x_2 + 2qa_{1,3}x_1x_3 + 2qa_{2,3}x_2x_3 \quad (3.6)$$

Os coeficientes de atividade podem ser obtidos pela diferenciação da equação acima, conforme mostrado em Prausnitz (1969, capítulo 6). Para o componente 1, o coeficiente de atividade assim obtido seria:

$$\ln \gamma_1 = A_{1,2}x_2^2 + A_{1,3}x_3^2 + (A_{1,2} + A_{1,3} - A_{2,3})x_2x_3 \quad (3.7)$$

onde $A_{1,2}=2qa_{1,2}$, $A_{1,3}=2qa_{1,3}$ e $A_{2,3}=2qa_{2,3}$. Os coeficientes de atividade para os demais componentes têm forma análoga. Se além disso assumir-se que:

$$A_{1,2} + A_{1,3} = A_{2,3} \quad (3.8)$$

o coeficiente de atividade do componente 1 na solução será dado por:

$$\ln \gamma_1 = A_{1,2}x_2^2 + A_{1,3}x_3^2 \quad (3.9)$$

Esta proposição só é válida caso $A_{1,2} = A_{1,3} = A_{2,3} = 0$, o que leva a coeficientes de atividade identicamente unitários; no entanto, este resultado foi obtido ao assumir-se que $A_{ij} = A_{ji}$. As funções como as da equação (3.9) serão válidas caso esta hipótese seja desconsiderada. Nesse caso, a expressão original da energia livre molar de Gibbs de excesso para este sistema tem a forma:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2(A_{2,1}x_1 + A_{1,2}x_2) + x_1x_3(A_{3,1}x_1 + A_{1,3}x_3) + x_2x_3(A_{3,2}x_2 + A_{2,3}x_3) \quad (3.10)$$

que se anula, corretamente, quando um dos componentes está puro.

Substituindo-se os parâmetros empíricos A_{ij} por parâmetros ajustáveis, e inserindo-se a equação resultante na formulação dos modelos locais, chega-se ao “modelo II” para um sistema ternário:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3} x_2^2 + \theta_{i,4} x_3^2 \quad (3.11)$$

A extensão para o caso com mais do que três componentes é feita por analogia. Nesta situação, o modelo II pode ser escrito como:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_c} \theta_{i,k} x_j^2, \quad k = 3, 4, \dots, N_c + 1 \quad (3.12)$$

Este modelo apresenta $N_c - 2$ parâmetros a mais por componente do que o modelo I. Pode-se verificar facilmente que, para o caso de misturas binárias, ambos os modelos são idênticos.

3.5 Ajuste dos MTL

De acordo com a metodologia de construção de redes de modelos locais, para cada sub-região do espaço é ajustado um modelo particular. Para o caso das redes de modelos termodinâmicos locais, este ajuste se constitui na determinação dos parâmetros $\theta_{i,j}$. Uma vez definida a variável dependente $Y = \ln(K_i P)$, os modelos locais são funções lineares nos parâmetros e lineares nas variáveis termodinâmicas transformadas:

$$Y = \varphi \Theta \quad (3.13)$$

Para o modelo I, por exemplo:

$$\varphi = \left[1 \quad 1/T \quad (1 - x_i)^2 \right] \quad (3.14)$$

e

$$\Theta = \left[\theta_{i,1} \quad \theta_{i,2} \quad \theta_{i,3} \right]^T \quad (3.15)$$

Os parâmetros são determinados através de valores de K , P , x e T provenientes de uma rotina rigorosa que pode empregar, por exemplo, uma equação de estado cúbica para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor e de um modelo para a energia livre de Gibbs de excesso para o cálculo do coeficiente de atividade. Pelo exposto na seção 3.3, uma vez que x e P são escolhidas como variáveis independentes, a temperatura deverá ser calculada com o uso das rotinas rigorosas. Isto significa que cada valor observado de Y é proveniente da resolução de um problema de temperatura de ponto de bolha:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i(T, P, x_i, y_i) x_i = 1 \quad (3.16)$$

onde

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\phi_i P} \quad (3.17)$$

Convém observar que neste trabalho todos os valores são provenientes de simulações computacionais. Portanto, assume-se que as quantidades calculadas no problema de ponto de bolha são exatas, exceto por um pequeno erro de máquina. Isto contrasta com o caso em que estes dados são obtidos de forma experimental, pois cada quantidade teria associada a si uma incerteza ou erro aleatório considerável. Embora a metodologia das RMTL possa, em princípio, ser empregada na obtenção de modelos empíricos para o equilíbrio líquido-vapor a partir de dados experimentais, o desenvolvimento das técnicas adequadas para este fim está além do escopo deste trabalho.

A forma de cálculo dos parâmetros a partir dos dados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor dependerá do número destes. Caso o número de pontos de equilíbrio calculados seja igual ao número de parâmetros do modelo termodinâmico local, os parâmetros são determinados pela resolução de um sistema de equações algébricas lineares, que é representado na forma matricial por:

$$\Theta = \varphi^{-1}Y \quad (3.18)$$

onde $\varphi = [1/T_1 (1-x_i(1))^2; 1/T_2 (1-x_i(2))^2; \dots; 1/T_{N_p} (1-x_i(N_p))^2]$, e $Y = [Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_p}]^T$ (N_p é o número de parâmetros do modelo local). Este tipo de determinação faz com que o modelo local seja exato para os dados empregados no ajuste, mas, exceto no caso em que o modelo termodinâmico rigoroso fosse idêntico ao modelo local, nada se pode afirmar sobre a qualidade da aproximação em outros pontos do espaço. Como o objetivo é o ajuste de um MTL em toda uma sub-região, deve-se empregar técnicas de ajuste do tipo ‘*melhor aproximação*’, que permitem a adaptação ótima de um modelo local a um conjunto de dados.

Para n pontos de equilíbrio da forma $(K_{i,j}, T_j, P_j, x_{i,j})$, $j = 1, \dots, n$, $i = 1, \dots, N_c$, com $Y_{i,j} = \ln(K_{i,j}P_j)$, o desvio absoluto entre o modelo local Φ e a propriedade estimada Y no ponto ‘ j ’ é dado por:

$$e_j = |Y_j - \Phi(\varphi_j, \theta)| \quad (3.19)$$

onde, por comodidade, suprimiu-se o índice referente ao componente. O modelo local é da forma:

$$\Phi(\varphi, \theta) = \sum_{k=0}^{N_p} \varphi_k \theta_k \quad (3.20)$$

A variável independente φ é dada em função de transformações das variáveis termodinâmicas originais, como acima. A determinação dos parâmetros para o caso em que $n > N_p$ passa pela escolha da *norma* ou critério de erro que se deseja minimizar.

3.5.1 Ajuste do Tipo Mínimos Quadrados

No ajuste do tipo mínimos quadrados (MQ), procura-se minimizar a chamada ‘norma 2’, ou norma quadrática:

$$\|e\|_2 = \left[\sum_{j=1}^n w_j e_j^2 \right]^{1/2} \quad (3.21)$$

com pesos $w_j > 0$. O problema de ajuste através de mínimos quadrados pode ser descrito matematicamente como:

$$\min_{\theta} \|Y - \Phi\|_2^2 = \min_{\theta} \sum_{j=1}^n w_j (Y_j - \Phi(\varphi_j, \theta))^2 \quad (3.22)$$

Escrevendo-se o desvio na forma matricial, o problema se torna:

$$e = (Y - \varphi\theta)^T W(Y - \varphi\theta) \quad (3.23)$$

onde W é a matriz diagonal formada pelos pesos w_j .

Uma vez que o desvio é quadrático, o erro mínimo pode ser achado pela derivação do mesmo com relação ao vetor de parâmetros θ :

$$\frac{\partial \|e\|_2}{\partial \theta} = -(Y^T \varphi W)^T + \theta^T \varphi^T W \varphi = 0 \quad (3.24)$$

que resulta numa expressão direta para os parâmetros:

$$\theta = (\varphi^T W \varphi)^{-1} \varphi^T W Y \quad (3.25)$$

A determinação dos parâmetros pela técnica de mínimos quadrados ponderados envolve, portanto, a inversão da matriz $n \times n$ ($\varphi^T W \varphi$). A matriz diagonal W que pondera as observações é interpretada na análise estatística como a matriz de variância da medida j (isto é, $W(j) = \sigma_j$). Em sua forma usual, os pesos são considerados todos unitários e os parâmetros são dados por:

$$\theta = (\varphi^T \varphi)^{-1} \varphi^T Y \quad (3.26)$$

3.5.2 Melhor Aproximação Uniforme

A melhor aproximação uniforme (AU) emprega a chamada ‘norma ∞ ’, ou norma infinita:

$$\|e\|_{\infty} = \max_j |e_j| = \max_j |Y_j - \Phi(\varphi_j, \theta)| \quad (3.27)$$

A minimização do desvio máximo absoluto é equivalente à obtenção de um valor positivo ε , tal que o desvio absoluto é limitado uniformemente: $|Y_j - \Phi| < \varepsilon, \forall j$. Isto permite se dizer que a aproximação é feita com precisão de ε . A representação matemática do problema da melhor aproximação uniforme é a seguinte:

$$\min_{\theta} \left(\max_j |Y_j - \Phi(\varphi_j, \theta)| \right) \quad (3.28)$$

A melhor aproximação uniforme, é, portanto, um problema de otimização *minimax*, que pode ser formulado através do seguinte problema de programação linear:

$$\begin{aligned} & \text{minimizar } \varepsilon \\ & \text{sujeito a} \\ & \left\{ \begin{array}{l} \varphi_j \theta + \varepsilon \geq Y_j, \forall j \\ \varphi_j \theta - \varepsilon \leq Y_j, \forall j \\ \varepsilon \geq 0 \end{array} \right. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Exemplo. Para a função $\exp(\sin(x))$, $x \in [0, 5]$, as duas funções de aproximação lineares, de acordo com o critério de mínimos quadrados (MQ) e com o critério de melhor aproximação uniforme (AU), são:

$$r_{MQ} = -0,404x + 2,434$$

$$r_{AU} = -0,139x + 1,970$$

A comparação entre as duas retas geradas, de acordo com as normas de erro dadas pelas equações (3.21) e (3.27), é dada na tabela 3.1. Nos dois casos foram considerados pesos unitários: $w_j = 1, \forall j$.

Tabela 3.1: Comparação entre as melhores aproximações por mínimos quadrados e aproximação uniforme para uma função escalar.

Critério	$\ e\ _2$	$\ e\ _{\infty}$
r_{MQ}	17,46	1,434
r_{AU}	27,22	0,970

As retas relativas a cada um destes critérios, bem como a função original, são mostradas na figura 3.3. Neste caso é bastante nítida a diferença entre a minimização da soma dos desvios quadráticos e a minimização do desvio máximo.

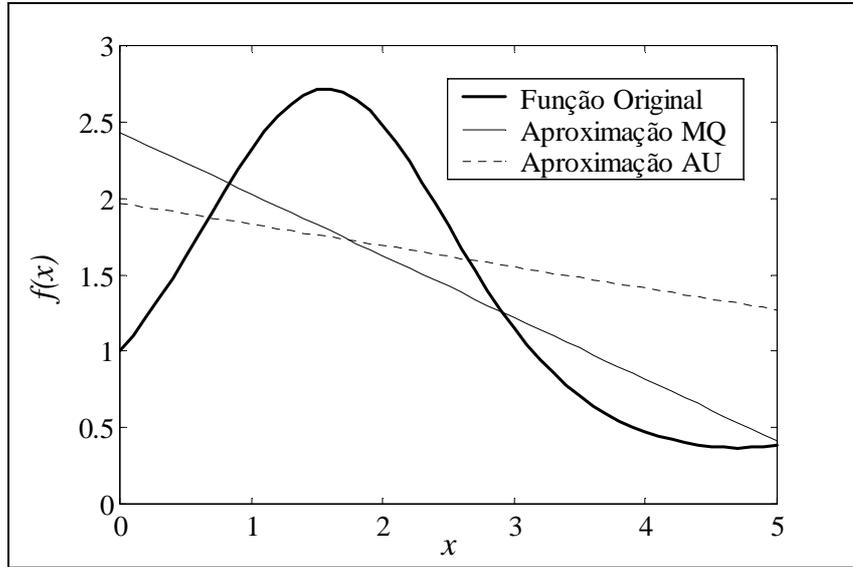


Figura 3.3: Comparação entre os critérios de melhor aproximação segundo a norma quadrática e melhor aproximação uniforme.

Um fator a ser considerado em ambos os casos é que a minimização, de acordo com qualquer critério, de $K - \hat{K}$ não é equivalente à minimização da função linearizada $Y - \hat{Y}$, uma vez que $Y = \ln(K \cdot P)$. Na simulação de processos, a propriedade de interesse é a razão de equilíbrio da volatilização; no entanto, o emprego direto da variável K leva à formulação de um problema de otimização cuja função objetivo é não-linear. Para o caso do modelo I, segundo a norma quadrática, este pode ser formulado da seguinte seguinte maneira:

$$\min_{\theta} \left(\sum_{j=1}^n \left[K_{i,j} - \frac{1}{P} \exp \left(\theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T_j} + \theta_{i,3} (1 - x_{i,j}) \right) \right]^2 \right) \quad (3.30)$$

Obviamente, o custo computacional da determinação dos parâmetros desta maneira é muito superior ao da determinação através de mínimos quadrados lineares, que envolve apenas uma inversão e algumas multiplicações matriciais.

Exemplo. Os parâmetros τ_1, τ_2 , para o ajuste da função

$$g(x) = \exp \left(2 + \frac{5}{3+x} \right)$$

através de um modelo da forma $\hat{g}(x) = \exp \left(\tau_1 + \frac{\tau_2}{x} \right)$, foram determinados através do uso de uma rotina de mínimos quadrados não lineares (MQNL) e da técnica padrão de MQ linear (MQL) usando-se a variável transformada $\ln(g(x))$. A tabela 3.2 sumariza estes resultados.

Tabela 3.2: Comparação entre a determinação de parâmetros de ajuste empregando-se mínimos quadrados linear (variáveis transformadas) e não-linear.

	τ_1	τ_2	$\ e\ _2$	$\ e\ _\infty$
\hat{g}_{MQNL}	2,408	0,998	124,3	4,34
\hat{g}_{MQL}	2,356	1,145	161,5	7,49

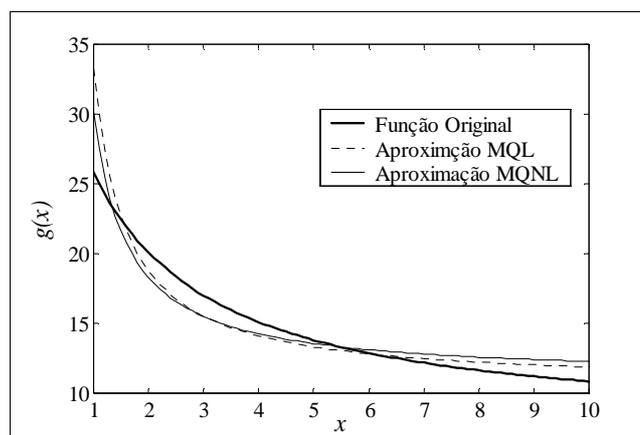


Figura 3.4: Comparação entre a determinação de parâmetros através de mínimos quadrados linear e não linear.

Se, por um lado, a técnica MQNL apresentou neste caso um resíduo menor nos dois critérios de comparação, o tempo computacional da resolução do mesmo, no programa empregado (MatLab), foi cerca de 15 vezes maior do o tempo de resolução do problema de MQL padrão.

3.6 Critérios de Erro

Apesar das normas quadrática e infinita representarem formas convenientes para a determinação dos parâmetros, pode-se empregar também alguns outros critérios úteis na construção da RMTL. Em primeiro lugar, convém observar que a soma dos desvios quadráticos, mesmo em termos da sua média, não fornece uma boa idéia do erro que a rede apresenta na predição de K , nem, tampouco, permite que se estabeleça facilmente um critério de parada para o algoritmo de divisão do espaço.

Uma vez que a simulação emprega os valores de K , o erro máximo absoluto (norma infinita) estabelece de forma clara a precisão da rede. No entanto, fazer com que o critério de parada do algoritmo seja o erro máximo absoluto pode ser um estratégia muito exigente, uma vez que a norma infinita não considera a grandeza de K . É mais ou menos óbvio que desvios de pequena magnitude ocorrerão onde K for pequeno em módulo, e a exigência desta mesma precisão onde K assumir valores grandes pode tornar inviável a construção da rede pelo excessivo número de sub-regiões necessárias. Dessa maneira, o uso de normas *relativas* representa um bom critério para o controle da predição da rede:

$$\|e^{(K)}\|_{\infty, \text{rel}} = \max_j |e_{j, \text{rel}}^{(K)}| = \max_j \left| \frac{K_j - \hat{K}_j}{K_j} \right| \quad (3.31)$$

Além desse critério, pode-se empregar também a média do módulo dos desvios relativos, ou seja:

$$\bar{e}_{\text{rel}}^{(K)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |e_{j, \text{rel}}^{(K)}| = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{K_j - \hat{K}_j}{K_j} \right| \quad (3.32)$$

Em ambos os critérios é empregado o valor de K e não o da variável transformada Y , já que esta variável pode assumir o valor zero, o que levaria a um problema numérico caso o critério fosse definido em termos de Y . A minimização de desvios relativos (em média ou em valor máximo) só poderia ser feita através de um problema de ajuste não-linear.

3.7 Modelos Locais para as Entalpias

Além dos ‘ K -values’, as entalpias são também propriedades termodinâmicas importantes na simulação de processos, uma vez que fazem parte dos balanços de energia. Em geral considera-se a entalpia de uma fase como a soma de uma parcela ideal, dependente apenas da temperatura, com um termo de correção, que leva em consideração efeitos de pressão (para a fase vapor, principalmente) e composição.

3.7.1 Entalpia da Fase Vapor

A entalpia da fase vapor, H_m , pode ser descrita como a soma da entalpia de uma mistura de gases ideais, H_m^{GI} (composta pela soma ponderada das entalpias de cada gás):

$$H_m^{GI} = \sum_{i=1}^{N_c} y_i H_i^{GI} = \sum_{i=1}^{N_c} y_i \left(H_{f,i}^{\circ} + \int_{T_0}^T c_{p,i}^* dT \right) \quad (3.33)$$

com a entalpia residual, H_m^R :

$$H_m^R = H_m - H_m^{GI} = P_v - RT + \int_{\infty}^{v_m} \left[T \left(\frac{\partial v_m}{\partial P} \right)_v - P \right] dv \quad (3.34)$$

Na expressão (3.33), $H_{f,i}^{\circ}$ é entalpia padrão de formação do composto ‘ i ’ como gás ideal a $T_0 = 298,15$ K e $c_{p,i}^*$ é capacidade calorífica a pressão constante do gás ideal, normalmente dada como de um polinômio de T . Na equação (3.34), v_m é o volume molar da mistura gasosa. A entalpia residual é obtida em geral pelo uso de uma equação de estado cúbica que fornece uma expressão analítica para a integral acima. Esta expressão normalmente é uma função complexa das variáveis de estado.

Modelo Local para a Entalpia da Fase Vapor.

Uma vez que a entalpia da fase vapor pode ser escrita como a soma de uma função dependente apenas da temperatura com uma função que depende de T , P e y ,

$$H_m = \Psi_1(T) + \Psi_2(T, P, y) \quad (3.35)$$

é razoável que a mesma estrutura seja seguida no modelo local para \hat{H}_m . Contudo, já que Ψ_1 tem como parâmetros apenas constantes tabeladas (entalpia de formação e coeficientes da expansão de $c_{p,i}^*$ na temperatura), é bastante natural que se empregue este termo de forma rigorosa. Têm-se, portanto, duas opções:

- se os valores de H_m^R estiverem disponíveis, empregam-se estas informações para ajuste de um modelo local da forma:

$$\Psi_2 = \zeta_1 + \zeta_2 T + \zeta_3 \ln P \quad (3.36)$$

onde ζ_i , $i=1,2,3$ são os parâmetros ajustáveis. A função Ψ_1 , idêntica a H_m^{GI} nesse caso, é calculada através da expressão (3.33)

- caso se disponha apenas dos valores de H_m , obtém-se um modelo local da forma:

$$\hat{H}_m = \sum_{i=1}^{N_c} y_i (v_{i,1} + v_{i,1} T) + \zeta \ln P \quad (3.37)$$

3.7.2 Entalpia da Fase Líquida

A entalpia de uma mistura líquida, h_m , pode ser dada pela soma da entalpia de uma mistura líquida ideal (composta pela soma ponderada das entalpias molares dos componentes puros na temperatura da mistura):

$$h_m^{id} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i h_i \quad (3.38)$$

com uma quantidade denominada de entalpia de excesso, h^E :

$$h^E = -RT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g^E}{RT} \right) \right] \quad (3.39)$$

A entalpia de excesso é obtida através de um modelo para a energia livre molar de Gibbs de excesso da mistura, g^E . O cálculo de h^E é responsável por grande parte da carga computacional no cálculo das entalpias. A entalpia do líquido puro pode ser dada por:

$$h_i = H_i^{GI} + H_{vsat,i}^R - \Delta h_i^{vap} \quad (3.40)$$

H_i^{GI} é a entalpia do gás ideal na temperatura da solução (dada pela na equação (3.33)), $H_{vsat,i}^R$ é a entalpia residual do vapor saturado (dada pela na equação (3.34)), exceto que P é substituída pela pressão de saturação e o volume molar corresponde ao do vapor saturado puro, e Δh_i^{vap} é a entalpia da vaporização, que pode ser dada através de uma equação de pressão de vapor (juntamente com a equação de Clapeyron-Clausius). Nesse caso, também, há duas opções:

- se os valores de H_i^{GI} estiverem disponíveis, empregam-se estas informações para ajuste de um modelo local da forma:

$$\hat{h} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i (v_{i,1} + v_{i,2}T) \quad (3.41)$$

para a quantidade $h - \sum x_i H_i^{GI}$ ($v_{i,j}$ são parâmetros ajustáveis);

- caso se disponha apenas dos valores de h , obtém-se um modelo local da forma:

$$\hat{h} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i (v_{i,1} + v_{i,2}T) + \zeta_1 T^2 + \zeta_2 T^3 \quad (3.42)$$

3.8 Resultados

Nesta seção, serão comparados os resultados da aplicação dos modelos termodinâmicos locais I e II (seção 3.4) e dos métodos de ajuste tipo mínimos quadrados e tipo melhor aproximação uniforme (seção 3.5). Três sistemas ternários, com graus diferentes de não-idealidade, foram empregados para os testes. Estes três sistemas também servirão como exemplo nos capítulos 4 e 5. As misturas são as seguintes:

- mistura 1: n-pentano, n-hexano e n-heptano;
- mistura 2: acetona, benzeno e etanol;
- mistura 3: metil-etil-cetona (MEK), etanol e água.

Por simplicidade, todos os sistemas foram considerados na pressão de 1 atm. Os dados de equilíbrio foram obtidos através do cálculo sucessivo de 441 pontos de bolha para cada sistema, efetuados nos simuladores Hysys Process 1.5 (misturas 1 e 2) e Aspen Plus 10.1 (mistura 3), utilizando-se as seguintes rotinas termodinâmicas:

- Mistura 1: Wilson e gás ideal;
- Mistura 2: UNIQUAC e Peng-Robinson (regra de mistura convencional);

- Mistura 3: NRTL e gás ideal.

Os parâmetros considerados nos modelos termodinâmicos “rigorosos” acima são os valores ‘*default*’, provenientes do banco de dados destes simuladores. Apesar de aparentemente representar uma simplificação, a escolha do modelo de gás ideal em dois dos sistemas acima está de acordo com as recomendações dadas nos ‘manuais do usuário’ dos programas citados; isto ocorre porque, segundo os manuais, os parâmetros dos modelos foram ajustados nestes simuladores a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor com o uso do modelo de gás ideal na fase vapor. A consequência disto é que um resultado mais próximo da realidade seria obtido com o uso do modelo ideal. A figura 3.5 mostra as temperaturas de ponto de bolha obtidas para os três sistemas:

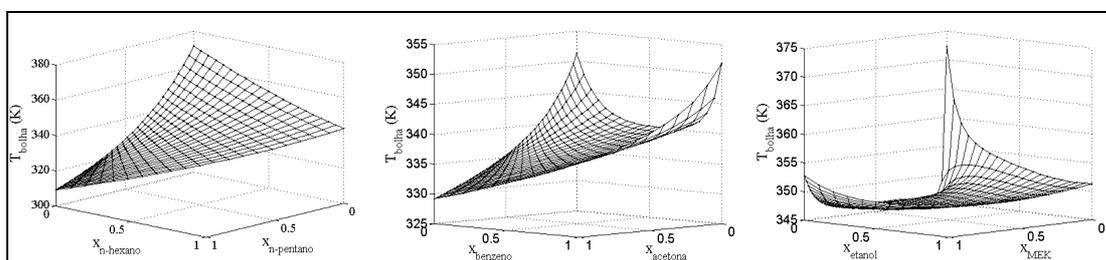


Figura 3.5: Temperatura de ponto de bolha a 1 atm para a mistura 1 (esquerda), 2 (centro) e 3 (direita).

Nos três casos, os dados foram exportados através de rotinas de interface inter-aplicativo *ActiveX* para o programa MatLab, onde foram manipulados.

3.8.1 Comparação entre os Modelos ‘I’ e ‘II’

A formulação dos modelos ‘I’ e ‘II’ foi apresentada na seção 3.4 (equações (3.3) e (3.11)). Por simplicidade, os modelos foram comparados na adaptação de um único modelo ao conjunto de todos os dados. Os resultados do desvio relativo máximo (equação (3.31)) são dados na tabela 3.3, os resultados do desvio médio relativo (equação (3.32)) são mostrados na tabela 3.4. Em ambos os casos, foi empregado o ajuste tipo mínimos quadrados.

Claramente, o modelo II permite melhores resultados na adaptação de um único modelo local ao conjunto de todos os dados, uma vez que em apenas um dos casos (acetona no sistema 2), e para apenas um dos critérios de erro (desvio relativo máximo), seu resultado foi inferior ao do modelo I. Este desempenho não deve ser atribuído somente a uma possível melhor representação do coeficiente de atividade, mas, também, ao fato do modelo II dispor de mais termos, ou seja, de um maior número de parâmetros, para realizar o ajuste. Além disso, é bastante razoável supor-se que estas conclusões possam ser verificadas em qualquer subconjunto dos dados que pertença a uma determinada sub-região, o que ocorre, por exemplo, ao dividir-se o espaço.

3.8.2 Comparação entre as Normas de Ajuste

As normas quadrática, que dá origem ao ajuste do tipo mínimos quadrados (MQ), e infinito, que dá origem ao ajuste do tipo melhor aproximação uniforme (AU), foram

apresentadas na seção 3.5 (equações (3.21) e (3.27)). O resultado da utilização destas normas no ajuste de um modelo termodinâmico local ao conjunto de todos os dados disponíveis, para as três misturas estudadas, é visto nas tabelas 3.5 e 3.6. Ambos os ajustes foram feitos no programa MatLab; no caso do ajuste tipo MQ, foram empregadas operações matriciais padrão, enquanto que para o ajuste tipo AU foi empregada a função 'linprog'. Nesta comparação, além dos critérios de desvio relativo máximo (MAX), eq. (3.31), e desvio relativo médio (MED), eq. (3.32), é empregada também a soma dos desvios quadráticos (SDQ) no valor de K :

$$SDQ \equiv \sum_{i=1}^n (\hat{K} - K)^2 \quad (3.43)$$

Tabela 3.3: Desvio relativo máximo (percentual) na adaptação dos modelos I e II aos três sistemas ternários em estudo.

Mistura	Componente	Modelo I	Modelo II
1	<i>n</i> -pentano	2,17	0,69
	<i>n</i> -hexano	3,30	0,41
	<i>n</i> -heptano	3,37	2,75
2	acetona	12,03	28,99
	benzeno	100,23	31,54
	etanol	65,60	25,38
3	MEK	127,13	49,95
	etanol	57,74	31,00
	água	63,71	61,86

Tabela 3.4: Desvio relativo médio (percentual) na adaptação dos modelos I e II aos três sistemas ternários em estudo.

Mistura	Componente	Modelo I	Modelo II
1	<i>n</i> -pentano	0,426	0,169
	<i>n</i> -hexano	0,562	0,120
	<i>n</i> -heptano	0,648	0,688
2	acetona	2,94	2,72
	benzeno	6,36	4,73
	etanol	6,61	6,38
3	MEK	19,01	8,97
	etanol	6,94	3,87
	água	15,26	10,12

Tabela 3.5: Comparação entre os ajustes por mínimos quadrados (MQ) e por melhor aproximação uniforme (AU), de acordo com três critérios de erro, para o modelo local I.

Mistura	Componente	SDQ		MAX (%)		MED (%)	
		MQ	AU	MQ	AU	MQ	AU
1	<i>n</i> -pentano	0,102	0,124	2,17	1,26	0,426	0,666
	<i>n</i> -hexano	0,028	0,020	3,31	1,62	0,562	0,761
	<i>n</i> -heptano	0,007	0,005	3,37	1,78	0,648	1,03
2	acetona	1,71	1,96	12,0	9,05	2,94	3,63
	benzeno	5,70	11,0	100,2	33,5	6,36	11,9
	etanol	5,82	9,10	65,6	28,7	6,61	14,3
3	MEK	3261	4565	127	252	19,0	178
	etanol	24,8	163	57,7	65,1	6,9	46,5
	água	23,8	31,1	63,7	52,4	15,3	17,8

Tabela 3.6: Comparação entre os ajustes por mínimos quadrados (MQ) e por melhor aproximação uniforme (AU), de acordo com três critérios de erro, para o modelo local II.

Mistura	Componente	SDQ		MAX (%)		MED (%)	
		MQ	AU	MQ	AU	MQ	AU
1	<i>n</i> -pentano	0,009	0,015	0,693	0,427	0,169	0,234
	<i>n</i> -hexano	0,0006	0,0007	0,409	0,281	0,120	0,139
	<i>n</i> -heptano	0,005	0,003	2,75	1,89	0,688	0,825
2	acetona	3,54	4,51	29,0	12,0	2,72	5,17
	benzeno	2,05	3,40	31,5	13,2	4,73	5,89
	etanol	5,14	6,85	25,4	22,8	6,38	8,16
3	MEK	495	437	49,9	35,6	8,97	17,8
	etanol	13,1	5,49	31,0	15,8	3,87	8,01
	água	8,47	13,7	61,9	36,1	10,1	12,0

O fato de que o ajuste tipo mínimos quadrados resultou pior, em alguns casos, do que o ajuste tipo melhor aproximação uniforme no critério SDQ pode ser atribuído ao fato de que os parâmetros foram ajustados para o modelo na variável transformada $Y = \log(K \cdot P)$, o que faz com que seja minimizada a soma dos desvios quadráticos em Y , mas não, necessariamente, em K . Isto pode ser visto no caso do etanol (sistema 3), com o modelo II, no qual a soma dos erros quadráticos em Y resultou 1,25 para a aproximação tipo MQ e em 3,68 para a aproximação AU, ao contrário do que é visto na tabela 3.6.

A grande vantagem do método MQ sobre o método de ajuste AU reside no tempo computacional. Enquanto grande parte da carga computacional no cálculo dos parâmetros através do método dos mínimos quadrados reside na inversão de uma matriz $n \times n$, onde n é o número de dados, o cálculo através da melhor aproximação uniforme envolve a resolução de um problema de programação linear, que é um processo iterativo bastante mais complexo. Como resultado, para as três misturas estudadas e os dois modelos termodinâmicos locais, o método AU demandou cerca de cinco vezes mais tempo do que o método MQ.

No próximo capítulo, serão desenvolvidas estratégias para a divisão do espaço termodinâmico, bem como para a interpolação dos modelos termodinâmicos locais ajustados em cada sub-região.

Capítulo 4

Construção da Rede

A construção da rede é a etapa mais importante da técnica de redes de modelos termodinâmicos locais (RMTL). Por construção da rede entende-se a divisão do espaço em sub-regiões, o ajuste dos modelos particulares e a construção do modelo global. Uma vez construída, pode-se ter uma boa estimativa da precisão alcançada pela rede através dos resíduos remanescentes em cada sub-região. A RMTL, em princípio, não é mais alterada, apesar de que seja possível a proposição de estratégias adaptativas nas quais a rede é construída durante um período de tempo inicial da simulação. A principal diferença entre as RMTL e a metodologia convencional dos modelos termodinâmicos locais reside na atualização dos parâmetros; enquanto nas RMTL esta atualização serviria apenas para o refinamento da rede, na metodologia convencional é a atualização dos parâmetros que garante a qualidade da aproximação.

Um termo bastante usual na construção de modelos múltiplos é o de ‘*centro da sub-região*’. Ele se identifica bastante com as aplicações em controle de processos, nas quais, muitas vezes, dispõe-se de modelos locais, linearizados ou identificados, particulares para um dado ponto de operação estacionário. Para o caso dos MTL, esta ligação com um conceito de ‘centro’ é bastante menos clara, uma vez que os modelos são constituídos por variáveis algébricas às quais se ajustam parâmetros, sendo estes últimos dependentes da localização dos pontos empregados no ajuste. De toda forma, o termo ‘centro’ será empregado, por simplicidade, para designar o centro geométrico da sub-região, identificando a mesma como um todo; assim, por exemplo, a frase “um modelo local foi atribuído ao centro” designa o ajuste de um MTL aos pontos do espaço termodinâmico pertencentes à sub-região com o centro dado.

Outra questão de nomenclatura diz respeito ao termo *predição*. Na termodinâmica do equilíbrio de fases é comum empregar-se este termo para designar o cálculo de propriedades através de modelos ou correlações na ausência de dados experimentais. Aqui, *predição* será

entendida como o valor fornecido pela rede de modelos locais, que constitui uma aproximação do valor que seria obtido com o uso dos modelos tradicionais.

O ajuste da rede é feito a partir dos dados calculados através das rotinas termofísicas rigorosas. A forma de divisão da rede dependerá da disponibilidade inicial dos dados:

- a) os dados ‘rigorosos’ de equilíbrio estão disponíveis antecipadamente. Este seria o caso de implementar-se o algoritmo de divisão da rede num aplicativo distinto daquele onde os dados foram gerados;
- b) os dados ‘rigorosos’ são calculados ‘*on-line*’. Este seria o caso de implementar-se o algoritmo de construção da rede na mesma linguagem na qual as rotinas rigorosas foram implementadas, ou, no caso de dois programas diferentes, de poder-se estabelecer um protocolo de transferência de informações entre ambos.

Para cada uma dessas situações, pode-se propor uma estratégia particular que tenha características mais adequadas para a divisão do espaço:

- a) para o primeiro caso, é estabelecida uma malha ou ‘*grid*’ inicial de pontos no espaço, determinando uma varredura do mesmo. Nesse procedimento, a etapa de cálculo das propriedades termodinâmicas fica separada da etapa de divisão e construção do modelo global. Desse modo, o refinamento da rede é limitado pela quantidade de pontos de equilíbrio calculados;
- b) para o segundo caso, pode-se propor uma estratégia *evolutiva*, na qual as propriedades termodinâmicas vão sendo calculadas à medida que novos centros vão sendo dispostos. Não há, portanto, uma estimativa inicial do erro que possa orientar a divisão do espaço.

As características destas duas abordagens, bem como as formas de implementação das mesmas, serão discutidas nas seções seguintes deste capítulo.

4.1 Considerações Iniciais

De acordo com a metodologia de modelagem múltipla através de ‘*regiões de operação*’ (Murray-Smith e Johansen, 1994), deve-se definir a forma com que os sub-modelos serão combinados de maneira a compor o modelo global. Duas formas em particular podem ser consideradas bastante naturais: partições do tipo ‘*soft*’ (suave) e partições do tipo rígido.

4.1.1 Partições Suaves

Neste tipo de partição todos os sub-modelos influenciam na predição da rede, para qualquer valor das entradas (variáveis independentes). Uma abordagem típica para as

partições do tipo suave é considerar-se que as saídas de cada sub-região são ponderadas de forma a compor a saída (variável dependente) global:

$$g = \sum_{k=1}^{N_r} \rho_k(s_r) g_k^{(ML)}(s_l) \quad (4.1)$$

onde g é o modelo global para a propriedade, $g_k^{(ML)}$ é o modelo local associado à região ' k ', ρ_k é a função que faz a ponderação, s_r e s_l são, respectivamente, as variáveis que definem o espaço e os modelos locais, e N_r é o número de sub-regiões. As partições suaves entre as sub-regiões são bastante apropriadas para considerações probabilísticas, nas quais cada sub-modelo tem uma chance, ou probabilidade, de corresponder ao modelo global para as entradas dadas. As proposições da *lógica difusa*, nas quais admite-se que cada modelo local corresponde em certa proporção ao modelo total, são também suportadas pela abordagem do tipo partições suaves.

4.1.2 Partições Rígidas

Nas partições do tipo rígida, o modelo global, em uma dada sub-região, corresponde ao modelo local ajustado para a mesma. Isto significa que o modelo global é a união dos diversos sub-modelos (Julián, 2000):

$$g = \bigcup_{k=1}^{N_r} g_k^{(ML)} \quad (4.2)$$

A representação do tipo partição rígida também é chamada de partição do tipo '*piecewise*' ou '*affine piecewise*'. Este tipo de abordagem é bastante dependente da partição do domínio da função que se está aproximando. Além disso, em função da aplicação em vista, deve-se garantir a continuidade das predições dos sub-modelos nas fronteiras entre as sub-regiões.

4.1.3 Definição da Forma de Partição do Espaço

Neste trabalho serão empregadas as partições do tipo rígida. Esta escolha está baseada no fato de que, no ajuste de um modelo a um conjunto de dados, por exemplo, através do critério de mínimos quadrados, o valor obtido para os parâmetros representa de forma ótima os dados empregados no ajuste, para a estrutura considerada do modelo local. Segundo esta argumentação, toda vez que as entradas pertencerem a uma determinada sub-região, é muito mais provável que os parâmetros dos modelos locais sejam próximos daqueles ajustados para a sub-região do que de uma ponderação envolvendo todas as sub-regiões, conforme ilustra o exemplo a seguir.

Exemplo. Três sub-modelos lineares foram ajustados para a função de Bessel de ordem 1/3, $f(x) = J_{1/3}(2x/3)$, no intervalo $[0,10]$. O espaço unidimensional foi dividido *a priori* em três sub-regiões:

$$\mathbf{R}^{(1)}: \{x \in \mathfrak{R} / 0 \leq x < 1,36\}$$

$$\mathbf{R}^{(2)}: \{x \in \mathfrak{R} / 1,36 \leq x < 6,52\}$$

$$\mathbf{R}^{(3)}: \{x \in \mathfrak{R} / 6,52 \leq x \leq 10\}$$

A função f é mostrada na figura 4.1, bem como os modelos lineares ajustados para cada sub-região através do critério de mínimos quadrados.

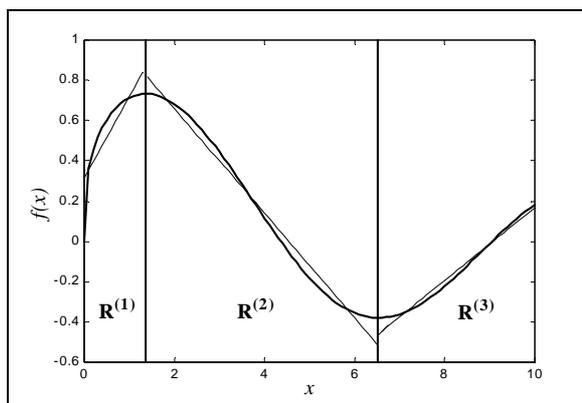


Figura 4.1: Ajuste de três modelos lineares para uma função não-linear, de acordo com a abordagem tipo ‘região de operação’.

Os modelos locais determinados são os seguintes:

$$\mathbf{R}^{(1)}: r_1 = 0,403x + 0,315$$

$$\mathbf{R}^{(2)}: r_2 = -0,26x + 1,179$$

$$\mathbf{R}^{(3)}: r_3 = 0,181x - 1,639$$

Na figura 4.2, é mostrado o resultado do modelo global obtido através da ponderação dos

modelos locais com o uso de funções Gaussianas: $\hat{y} = \sum_{k=1}^3 \rho_k(x) r_k(x)$, para

$$\rho_k(x) = \exp\left(-\frac{(x-c_k)^2}{\sigma}\right) \quad (4.3)$$

onde c_k é o centro geométrico de cada sub-região e σ foi considerado igual a 2 nos três casos.

A soma dos desvios quadráticos dos três modelos lineares foi de 0,3 e de 1,2 para o modelo interpolado; o desvio máximo no primeiro caso foi de 0,315 (primeira região) e de 0,319 para o modelo interpolado. A figura 4.3 mostra a forma das funções peso Gaussianas resultantes.

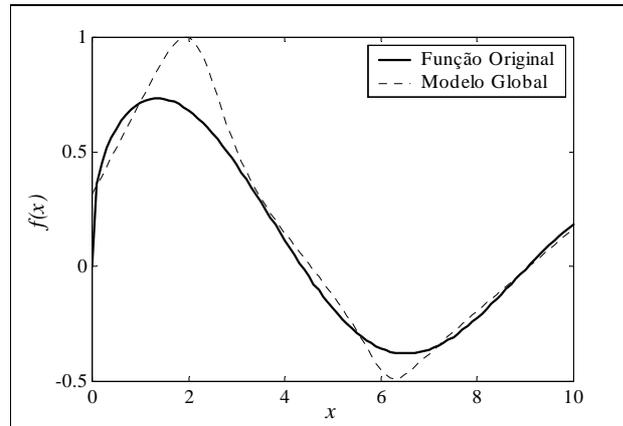


Figura 4.2: Modelo global obtido através da ponderação de modelos locais.

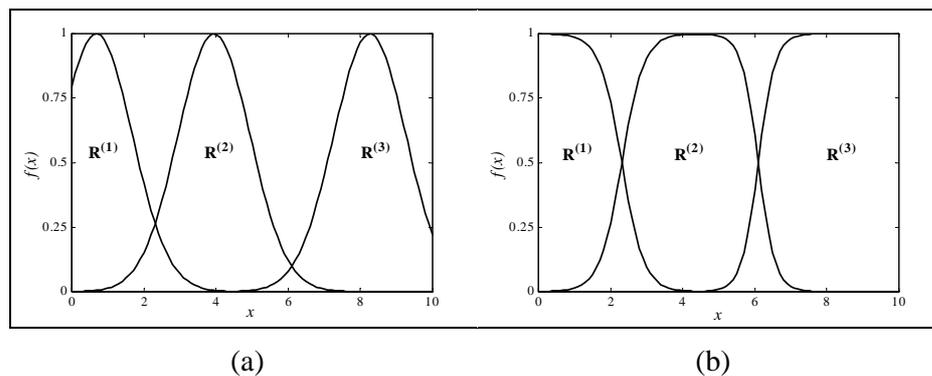


Figura 4.3: Funções peso para as três regiões (a), e após a normalização (b).

Outro fato que corrobora a definição da forma das RMTL é que os dados de equilíbrio são obtidos através de simulações computacionais, e portanto estão, em princípio, livres de erros aleatórios; isto implica que os modelos locais tenham uma forma *determinística*. E uma vez que a função que dá origem aos dados, ou seja, o modelo termodinâmico rigoroso, é determinístico, é bastante razoável supor-se que esta forma se mantenha na construção do modelo global a partir das sub-regiões identificadas.

Além disso, conforme Trierweiler e Neumann (1998), e Posser (2000), o uso de funções peso, segundo as abordagens do tipo partição suave, pode apresentar problemas sérios após a normalização das mesmas, tais como deformação das funções e o ressurgimento de centros fora de sua sub-região.

A escolha de partições rígidas exige que se faça uso de alguma estratégia de modo a se assegurar a transição contínua dos valores preditos entre as divisões do espaço. Na figura 4.1, isto corresponderia a garantir que o valor calculado pela rede de modelos lineares fosse idêntico, quer x se aproximasse das divisões do espaço pela direita, quer pela esquerda. No caso geral, a divisão entre as regiões será feita através de hiperplanos S , e esta condição significa que:

$$g_{k^-}^{(ML)}(S_k) = g_{k^+}^{(ML)}(S_k) \quad (4.4)$$

onde ‘ k^+ ’ indica um modelo à direita (esquerda) da fronteira k .

Além disso, uma vez que as RMTL serão usadas na solução de equações algébricas não-lineares, no caso da simulação estacionária, e de equações diferenciais ordinárias, no caso da simulação dinâmica, é importante que as saídas previstas pela rede sejam suaves, a fim de garantir a estabilidade das derivadas obtidas numericamente. Por suavidade entende-se a continuidade de uma certa quantidade de derivadas de ordem superiores.

O estudo das formas de se garantir a continuidade e a suavidade das transições será desenvolvido na seção 4.7.

4.2 A Transformada-h

Conforme exposto na seção 3.3, foram escolhidas como variáveis independentes dentre as variáveis termodinâmicas intensivas relacionadas aos processos de separação por equilíbrio de fases a pressão e a composição da fase líquida. No entanto, a fração molar é uma grandeza que apresenta inconveniências do ponto de vista computacional, especialmente em termos de construção do espaço termodinâmico. A geometria Cartesiana é certamente mais simples do que outros tipos de sistemas de coordenadas e, além disso, a maior parte dos métodos e rotinas existentes para o tratamento de dados multidimensionais (por exemplo, a interpolação) são baseados nela.

Para qualquer mistura, apenas $N_c - 1$ frações molares são realmente independentes. Isto significa que num sistema binário a única coordenada independente está sobre uma reta, num sistema ternário o domínio em \mathfrak{R}^2 corresponde a um triângulo retângulo com catetos unitários, e para um espaço em \mathfrak{R}^n o domínio termodinâmico é um hipertetraedro com $n+1$ lados.

4.2.1 Definição da Transformada-h

A *transformada-h*, ou “*hyperplane transformation*” (Ting *et al.*, 1999), é uma transformação algébrica que permite a obtenção, a partir de N_c frações molares, de um ‘*grid*’, ou malha, retangular constituído por $N_c - 1$ variáveis independentes. Ela tem sido usada em estudos de troca iônica em leito fixo e de dinâmica de colunas de destilação.

Uma vez que $x_i \neq 0$, $i=1,2,\dots, N_c$, as coordenadas equivalentes a x_i no *espaço-h*, h_i , são as N_c-1 raízes da equação:

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i}{h - \alpha_{i,j}} = 0 \quad (4.5)$$

onde $\alpha_{i,j}$ é a volatilidade relativa do componente ‘ i ’ em relação ao componente ‘ j ’:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (4.6)$$

Uma das propriedades desta transformação é que cada uma das raízes reside entre dois valores adjacentes de α :

$$\alpha_{i,j} < h_i < \alpha_{i+1,j} \quad (4.7)$$

No caso de m componentes estarem ausentes da mistura, $x_r = 0$, $r = 1, 2, \dots, m$, o somatório na equação (4.5) é efetuado apenas sobre as $N_c - m$ composições remanescentes:

$$\sum_{i=1, i \neq r}^{N_c} \frac{x_i}{h - \alpha_{i,j}} \quad (4.8)$$

Além disso, as m raízes triviais são dadas pelas seguinte regras:

$$\begin{cases} h_j = 1 & \text{se } x_j = 0 \\ h_{r-1} = \alpha_{r,j} & \text{se } x_r = 0 \text{ e } h_r \text{ não-trivial} \\ h_r = \alpha_{r,j} & \text{se } x_r = 0 \text{ e } h_{r-1} \text{ não-trivial} \\ h_{N_c-1} = \alpha_{N_c,j} & \text{se } x_{N_c} = 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

A transformação inversa pode ser representada por:

$$x_i = \frac{\prod_{k=1, k \neq i}^{N_c-1} (h_k - \alpha_{i,j})}{\prod_{k=1, k \neq i}^{N_c} (\alpha_{k,j} - \alpha_{i,j})} \quad (4.10)$$

A transformação h foi originalmente usada para ortogonalizar as trajetórias de composição em sistemas nos quais a volatilidade relativa entre os componentes permanece constante, para uma dada temperatura. Na prática, a maioria dos sistemas de interesse apresenta volatilidades relativas que são função de temperatura, pressão e composição. Contudo, é possível usar-se ainda a transformada- h com o uso de volatilidades relativas médias para uma série de dados de equilíbrio. A figura 4.4 representa uma série de pontos equivalentes no espaço de composições e no espaço- h para um sistema ternário hipotético. O componente 1 foi usado como componente de referência, isto é, $\alpha_i = \alpha_{i,1}$.

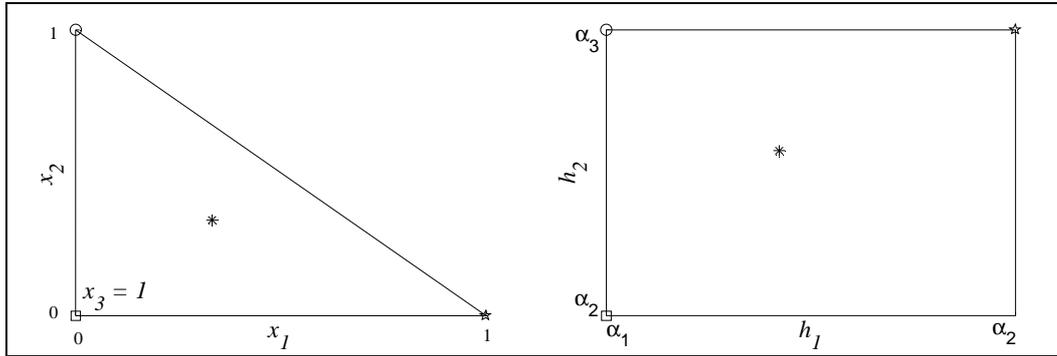


Figura 4.4: Equivalência entre o espaço de composições e o espaço da transformada- h para um sistema ternário hipotético. Os pontos homólogos estão representados nos dois espaços por marcadores iguais.

4.2.2 Modificações na Transformada- h

Neste trabalho, uma pequena modificação na definição da transformada- h é proposta, com o intuito de se simplificar a determinação das coordenadas transformadas para misturas multicomponentes, especialmente quando uma das substâncias tem fração molar nula. Assim, as N_c-1 coordenadas h são as raízes do polinômio:

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i \prod_{k, k \neq i}^{N_c} (h - \alpha_{k,j}) = 0 \quad (4.11)$$

Para um sistema ternário, por exemplo, a transformação- h resulta em $x_1(h - \alpha_{2,j})(h - \alpha_{3,j}) + x_2(h - \alpha_{1,j})(h - \alpha_{3,j}) + x_3(h - \alpha_{1,j})(h - \alpha_{2,j}) = 0$. Esta forma é bastante mais simples de se implementar computacionalmente, e, além disso, não exige regras específicas para o caso da ausência de componentes. Isto pode ser visto pelo exemplo acima, pois, no caso de $x_1 = x_2 = 0$, as soluções são $h_1 = \alpha_{1,j}$ e $h_2 = \alpha_{2,j}$, conforme as regras em (4.9). A desigualdade (4.7) também é satisfeita pela modificação proposta. Em todo o caso, é desejável que o vetor de volatilidades relativas esteja em ordem estritamente crescente ou decrescente, pois nesse caso pode-se facilmente identificar a qual dos ramos da solução pertence determinada raiz. Por exemplo, se $\alpha = [1 \ 2 \ 3]$, então pode-se sempre associar a coordenada h_1 à raiz que resultar entre 1 e 2, o que não seria imediatamente possível caso $\alpha = [1 \ 3 \ 2]$, por exemplo.

Uma decorrência importante das equações (4.7) e (4.9) é que cada um dos eixos coordenados h_i varia sempre entre os limites $[\alpha_{i,j}, \alpha_{i+1,j}]$.

4.3 A Divisão do Espaço

Um fato bastante importante a ser considerado é que técnica de RMTL consiste na aproximação de funções não-lineares, contínuas e multivariáveis, através de funções simples, ajustadas a partir de uma coleção de dados discretos, que são pontos tomados da hiper-superfície de equilíbrio de fases. A consequência disto é que o ajuste de modelos aos dados de cada sub-região incorre em dois erros: o erro sistemático (estrutural), ocasionado ao

aproximar-se uma função complexa através de uma função simples, e um “erro decorrente da amostragem”, que é erro adicional gerado pelo fato de que o modelo local ajustado não é o melhor modelo local possível para a sub-região. Este “erro por amostragem” tende a zero à medida que o número de dados tende ao infinito. Assim, o número de dados de ajuste deve obedecer a um compromisso entre o tempo gasto no seu cálculo e à incerteza gerada pelo pequeno número dados.

4.3.1 Espaço Efetivo de Divisão

Uma vez escolhidas P e x como variáveis independentes dos modelos termodinâmicos locais, é bastante razoável que a forma de tratamento de ambas variáveis com relação à divisão do espaço seja distinta, uma vez que elas influenciam distintamente as propriedades termodinâmicas. Para a faixa de baixas pressões, que, para a maioria dos sistemas de interesse está em torno de até 5-10 bar, a composição da fase líquida influencia muito mais o comportamento do equilíbrio líquido-vapor do que a pressão. Portanto, é natural que o algoritmo de construção da rede deva considerar em muito maior detalhe a composição, através da colocação de sub-regiões nesta direção. A pressão, que aparece explicitamente nos modelos locais, pode ser incorporada à variável dependente transformada, $Y = \ln(K \cdot P)$, reduzindo-se, assim, o número de dimensões independentes do problema. Claramente isto é uma simplificação, e, para aplicações de médias pressões, pode-se incluir ainda um termo ajustável, dependente da pressão, na formulação do modelo local. De todo modo, resulta que a variável dependente a ser aproximada é Y , através da divisão do espaço de composições, ou, o que é equivalente, do *espaço-h*.

4.3.2 Divisão Baseada no Erro

Os algoritmos adaptativos se baseiam no erro ou resíduo atual do modelo com relação ao sistema real a fim de promoverem a iteração seguinte do processo de adaptação. Este tipo de estratégia é bastante recomendável, já que, na maioria das vezes, a modelagem adaptativa visa a construção de um modelo o mais próximo possível do sistema, o que implica na minimização do resíduo, através do ajuste de alguns parâmetros. Sob este aspecto, a RMTL pode ser considerada uma técnica adaptativa, na qual os principais parâmetros de ajuste são as divisões do espaço que configuram as sub-regiões. Para tanto, a estratégia a ser empregada é o uso da informação dos erros, local e global, com a finalidade de efetuar a próxima divisão do espaço (caso necessária).

Conforme já foi citado, duas formas principais de divisão do espaço serão propostas neste trabalho, em função dos dados de ajuste estarem todos disponíveis no início do processo de geração da rede ou não.

4.4 Divisão do Espaço Baseada no Cálculo Prévio dos Pontos de Ajuste

No caso do cálculo prévio dos pontos de equilíbrio, é possível ter-se uma boa estimativa inicial do erro total da rede, o que permite uma maior confiabilidade no ajuste dos modelos locais e na divisão do espaço. No entanto, é também provável que a obtenção prévia

dos dados leve ao cálculo de mais pontos do que o necessário, uma vez que não existem, durante a fase de coleta de dados, informações a respeito das regiões onde um menor detalhamento da malha seria aplicável.

4.4.1 Geração dos Dados de Ajuste

Os dados necessários para o ajuste da RMTL provêm da resolução de problemas de temperatura de ponto de bolha. Na resolução destes problemas de equilíbrio, são empregados os modelos termodinâmicos rigorosos, possivelmente os que melhor descreverem a mistura estudada. É importante notar que a seleção do modelo para o cálculo das propriedades termodinâmicas tem importância fundamental na simulação, pois, na melhor das hipóteses, a RMTL apenas reproduzirá o comportamento do mesmo.

As rotinas para o cálculo do equilíbrio podem ser escritas em qualquer programa matemático, tal como MatLab, Maple ou MathCad, ou mesmo numa linguagem de programação do tipo Visual Basic, Fortran ou C/C++. Uma das desvantagens de construir-se essas rotinas é a baixa flexibilidade apresentada, visto que muitos parâmetros dos modelos termodinâmicos devem ser informados. Uma solução possível é o uso de rotinas compiladas ou programas pré-existentes para cálculo de propriedades termofísicas, ou, até mesmo, de simuladores comerciais, se estes estiverem disponíveis. Neste caso, os dados gerados devem ser exportados para o programa no qual serão manipulados. Muitos desses simuladores suportam rotinas de automação que permitem que se efetue repetidas vezes os mesmos cálculos, apenas alterando-se os argumentos de entrada. O quadro a seguir mostra um algoritmo básico para a geração dos dados de ajuste, baseado nesta última possibilidade:

Quadro 4.1: Algoritmo de obtenção dos dados de equilíbrio.

1. Construa um 'grid' retangular de composições ou no *espaço-h*;
2. Caso o grid seja no *espaço-h*, obter x através da transformada- h inversa;
3. Para cada um dos níveis de pressão estudados, faça:
 4. Para cada uma das composições, faça:
 5. Resolva o problema de temperatura do ponto de bolha;
 6. Armazene T , $K = y/x$, H (entalpia do vapor) e h (ent. do líquido);
 7. Saia do 'loop';
8. Saia do 'loop'.

Obviamente, pode não ser possível o estabelecimento de uma rotina de automação, ou mesmo os dados podem não estar disponíveis sob a forma de uma malha regular. A construção de uma RMTL para um tipo de arranjo disperso, ou 'scattered', certamente ainda é possível, mas não será abordada neste trabalho. Na figura 4.5, são mostradas malhas regulares e uniformes no espaço de composições e no *espaço-h* para um sistema ternário.

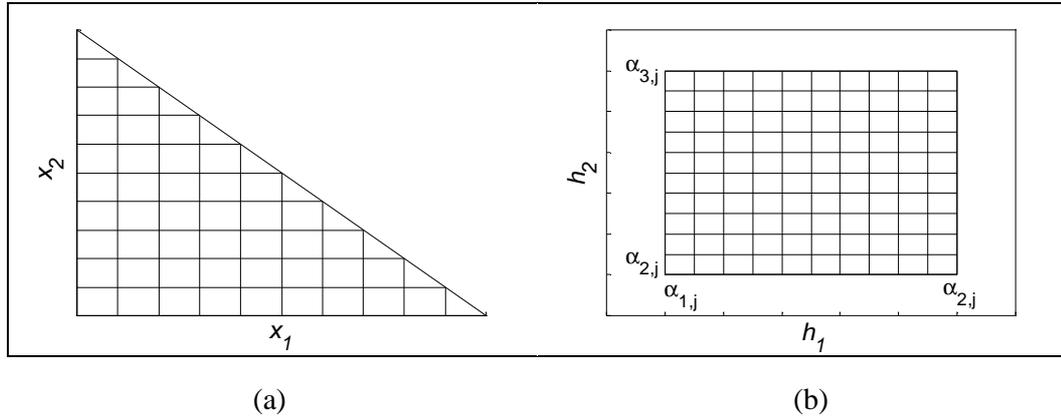


Figura 4.5: Malha regular uniforme no espaço de composições (a), e malha regular no espaço-*h* (b).

Contudo, convém observar que um *grid* retangular no espaço de composições não corresponde a um *grid* retangular no espaço-*h* e vice-versa, como mostra a figura 4.6. Isto ocorre por que mais pontos são gerados para a construção do vértice ‘virtual’ no espaço-*h*.

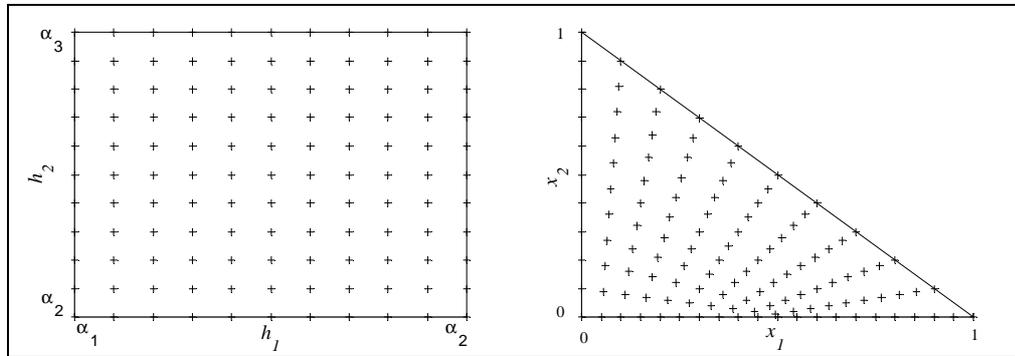


Figura 4.6: Malhas equivalentes no espaço-*h* e no espaço de composições.

A construção de uma malha retangular de composições apresenta certas complicações computacionais, pois cada fração molar só pode variar entre zero e a soma das demais frações molares. Devido a isto, o número de pontos de equilíbrio necessário, para um dado tamanho de ‘*grid*’ (incremento) uniforme em todas as frações molares, é

$$n = \sum_{i_1=1}^{\eta} \sum_{i_2=1}^{\eta-(i_1-1)} \dots \sum_{i_{N_c-1}=1}^{\eta-(i_1-1)-\dots-(i_{N_c-1}-1)} \sum_{i_{N_c-2}=1}^{\eta-(i_1-1)-\dots-(i_{N_c-1}-1)-(i_{N_c-2}-1)} \quad (4.12)$$

Onde $\eta = 1 + 1/\text{grid}$. Uma forma equivalente de definir-se o número de pontos necessário emprega a definição dos seguintes somatórios:

Somatório de primeira ordem:

$$S_{\eta}^{(1)} = \sum_{r=1}^{\eta} r \quad (4.13)$$

Somatório de segunda ordem:

$$S_{\eta}^{(2)} = \sum_{j=1}^{\eta} \sum_{r=1}^j r = \sum_{j=1}^{\eta} S_j^{(1)} \quad (4.14)$$

Somatório de terceira ordem:

$$S_{\eta}^{(3)} = \sum_{k=1}^{\eta} \sum_{j=1}^k \sum_{r=1}^j r = \sum_{k=1}^{\eta} \sum_{j=1}^k S_j^{(1)} = \sum_{k=1}^{\eta} S_k^{(2)} \quad (4.15)$$

e analogamente para os somatórios de ordens superiores. Como regra geral, o número de pontos para uma malha retangular uniforme na composição é dado pelo somatório de ordem $N_c - 2$. Na tabela 4.2, são dadas as expressões para os somatório em função do *grid* de composições para diversos número de componentes, obtidas com o auxílio do programa Maple. As expressões acima foram obtidas através de indução.

Tabela 4.2: Expressões analíticas para os somatórios, em função do *grid* uniforme de composições.

Número de comp.	Somatório	Expressão
2	$S_{\eta}^{(0)}$	η
3	$S_{\eta}^{(1)}$	$(\eta^2 + \eta)/2$
4	$S_{\eta}^{(2)}$	$(\eta^3 + 3\eta^2 + 2\eta)/6$
5	$S_{\eta}^{(3)}$	$(\eta^4 + 6\eta^3 + 11\eta^2 + 6\eta)/24$

Na tabela 4.3 é mostrado o número de pontos necessários para a construção de uma malha regular para diversos incrementos de composição, em misturas multicomponentes.

Tabela 4.3: Número de cálculos de equilíbrio necessário para a construção de um *grid* uniforme de composições para diversos números de componentes.

Número de comp.	<i>grid</i>		
	0,1	0,05	0,025
2	11	21	41
3	66	231	861
4	286	1771	12341
5	1001	10626	135751

A escolha do *grid* está limitada por conveniência aos valores cujo recíproco é inteiro, sob pena de não poder-se construir uma malha uniforme. Neste trabalho considerou-se que 0,05 é um incremento de composição que representa um bom compromisso entre o detalhamento alcançado e o número de pontos necessários.

No caso de optar-se pela malha regular no *espaço-h*, o número de pontos é o produto entre o número de divisões em cada direção; para uma malha uniforme, $n = \prod_i (1 + (\alpha_{i+1,j} - \alpha_{i,j})/grid_i)$. Outro fato que deve ser lembrado ao fazer-se esta opção é que as volatilidade relativas devem ser inicializadas a fim de poder-se determinar as coordenadas-*h*. Uma vez que, em geral, empregam-se volatilidade relativas médias, e estas dependem do número de dados, bem como da região onde estes foram calculados, é bastante aceitável que se inicialize α como aquele correspondente a uma mistura equimolar ($x_i = 1/N_c$), α_{eqm} .

4.4.2 O Algoritmo LOLIMOT

Usualmente, as técnicas de construção de modelos locais através de regiões de operação empregam divisões geométricas do espaço (Trierweiler e Neumann, 1998). Num espaço bidimensional, por exemplo, podem-se empregar sub-regiões de forma triangular (triangularizações de Voronoi e Delaunay), retangular ou poliédrica. No espaço multidimensional, estas formas se tornam hiperquadriláteros e hipertetraedros.

A divisão do espaço em hiperquadriláteros é a mais simples e fornece bons resultados, e é empregada em algoritmos como o LOLIMOT, um acrônimo para *Lokale, Lineare Modelle zur Identifikation nicht-linearer* (Nelles, 1997). No presente trabalho, é empregada a versão deste algoritmo descrita no quadro 4.4.

O objetivo do algoritmo LOLIMOT é que, a cada iteração, a sub-região com maior erro seja dividida ao meio e dois modelos locais sejam ajustados às novas regiões assim formadas. Esta seqüência de divisões é que garante, em princípio, que o resultado da rede se torne mais próximo do modelo global. O algoritmo LOLIMOT está ilustrado na figura 4.7.

Quadro 4.4: A versão do algoritmo LOLIMOT (Nelles, 1997) empregada neste trabalho.

1. Inclua todos os pontos calculados no primeiro hiperquadrilátero;
2. Para cada uma das dimensões do hiperquadrilátero ' i ', faça;
3. Divida o hiperquadrilátero ' i ' ao meio ao longo da dimensão atual;
4. Ajuste um MTL para cada um dos dois novos hiperquadriláteros formados;
5. Calcule o desvio na predição de cada MTL em cada um dos dois novos hiperquadriláteros, de acordo com algum critério especificado;
6. Calcule o erro total resultante desta divisão para o hiperquadrilátero ' i ', de acordo com o critério adotado;
7. Efetive a divisão na dimensão que resultou no menor erro total para o hiperquadrilátero ' i ';
8. Saia do 'loop';
9. Se o critério de parada não foi satisfeito, vá para (10); caso contrário, pare;
10. Determine qual dos hiperquadriláteros resultantes apresenta o maior erro relativo na predição da propriedade; faça deste o hiperquadrilátero ' i ';
11. Volte para (2).

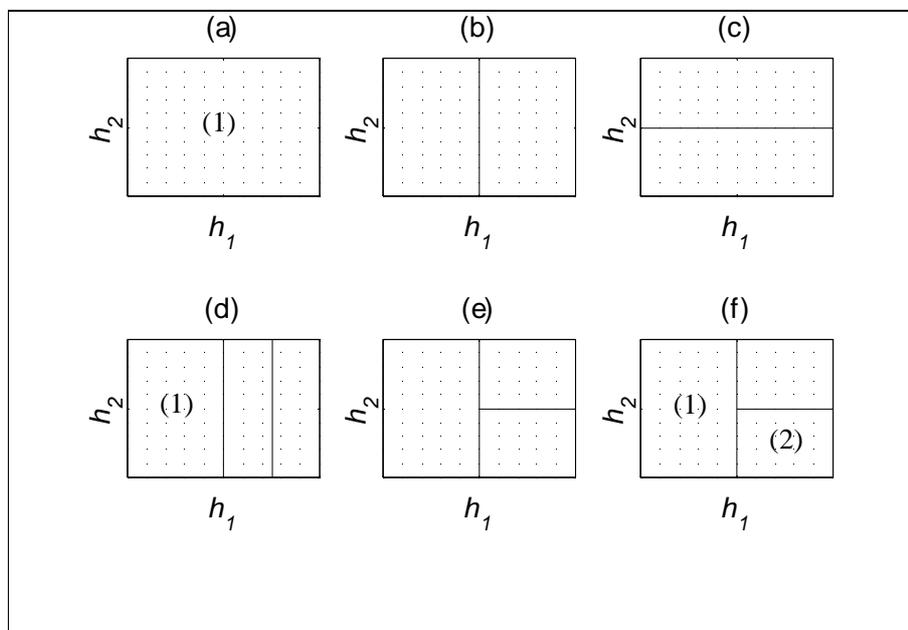


Figura 4.7: Exemplo da versão apresentada do algoritmo LOLIMOT aplicado a um caso bidimensional: o espaço inicial (a) é dividido ao meio na direção h_1 (b) e h_2 (c); a região de menor erro é efetivada e a outra é dividida ao longo de h_1 (d) e h_2 (e); a região de menor erro é efetivada (f).

Uma variação do algoritmo LOLIMOT foi desenvolvida neste trabalho. Ela está descrita na seção a seguir.

4.4.3 O Algoritmo LOLIOPT

Um dos princípios básicos na construção da rede de modelos termodinâmicos locais, como de resto em qualquer abordagem do tipo modelos múltiplos, é que o menor número de centros possível, significando uma rede menos complexa, deva ser empregado. O menor número de centros resulta num menor esforço computacional na divisão do espaço, bem como numa maior eficiência no momento do uso da rede, o que é um aspecto fundamental na técnica de modelos locais para a geração de propriedades termofísicas.

Assim, uma pequena alteração foi proposta no algoritmo LOLIMOT descrito na seção anterior. O princípio desta modificação é que, se ao invés de se dividir ao meio o espaço em cada direção, esta divisão é feita de maneira ótima, é possível que um menor número de sub-regiões resulte no final do processo. Este algoritmo foi chamado, portanto, de LOLIOPT (um acrônimo para *Lokale, Lineare Modelle, Optimierte*). O aumento da carga computacional decorrente deste processo não é elevada em demasia pelo fato de que apenas uma variável (a coordenada de divisão na direção atual) é otimizada em cada iteração. O quadro 4.5 descreve o algoritmo LOLIOPT, e a figura 4.8 ilustra a aplicação deste algoritmo para o caso da divisão de um espaço bidimensional.

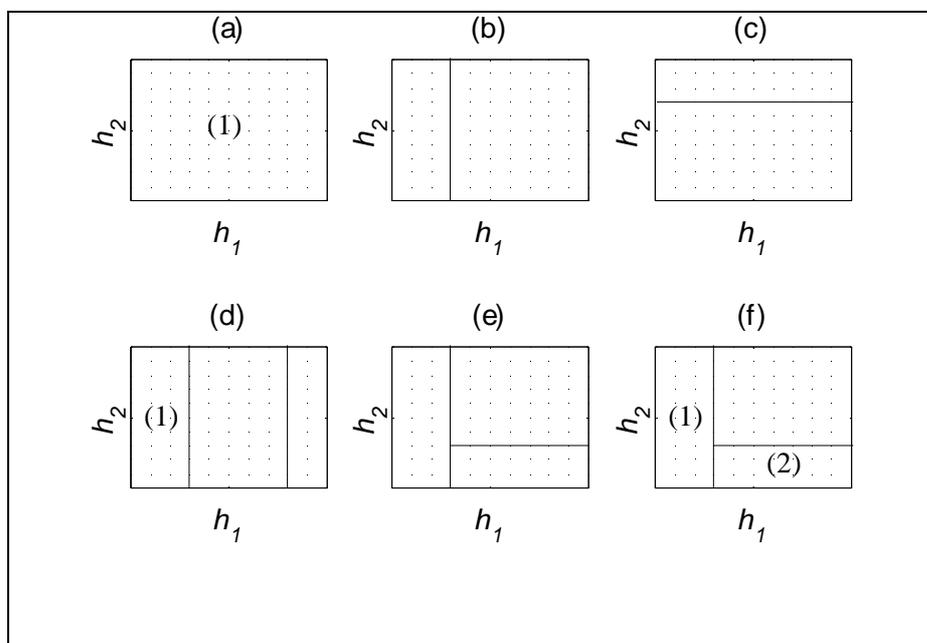


Figura 4.8: Algoritmo LOLIOPT aplicado a um caso bidimensional: o espaço inicial (a) é dividido otimamente ao longo da direção h_1 (b) e h_2 (c); a região de menor erro é efetivada e a outra é dividida ao longo de h_1 (d) e h_2 (e); a região de menor erro é efetivada (f).

Quadro 4.5: Algoritmo LOLIOPT.

1. Inclua todos os pontos calculados no primeiro hiperquadrilátero;
2. Para cada uma das dimensões do hiperquadrilátero '*i*', faça;
3. Determine a melhor coordenada, δ , de divisão na direção '*i*';
4. Divida o hiperquadrilátero '*i*' em δ ;
5. Ajuste um MTL para cada uma dos dois novos hiperquadriláteros formados;
6. Calcule o desvio na predição de cada MTL em cada um dos dois novos hiperquadriláteros, de acordo com algum critério especificado;
7. Calcule o erro total resultante desta divisão para o hiperquadrilátero '*i*', de acordo com o critério adotado;
8. Efetive a divisão na dimensão que resultou no menor erro total para o hiperquadrilátero '*i*',
9. Saia do '*loop*';
10. Se o critério de parada não foi satisfeito, vá para (11); caso contrário, pare;
11. Determine qual dos hiperquadriláteros resultantes apresenta o maior erro relativo na predição da propriedade; faça deste o hiperquadrilátero '*i*';
12. Volte para (2).

O aspecto fundamental do algoritmo LOLIOPT é a divisão ótima do espaço, que é descrita na seção a seguir.

4.5 A Divisão Ótima do Espaço

Seja uma função não-linear $f(x)$, representada no intervalo $[a,b]$ em \mathcal{R}^1 através de funções *piecewise* (figura 4.9); por simplicidade, serão consideradas funções lineares da forma:

$$\Phi(x, c) = c_0 + c_1 x \quad (4.16)$$

Então, o erro quadrático será a soma do erro em cada uma das duas sub-regiões:

$$e_2 = \int_a^{\delta} (f(x) - \Phi(x, c_I))^2 dx + \int_{\delta}^b (f(x) - \Phi(x, c_{II}))^2 dx \quad (4.17)$$

onde c_I e c_{II} são os parâmetros relativos às regiões *I* e *II*, respectivamente, e δ é a coordenada de divisão do espaço (que determina as duas sub-regiões). O menor erro com relação a δ pode ser obtido pela minimização da equação (4.17), ou, pela aplicação da regra de Leibnitz,

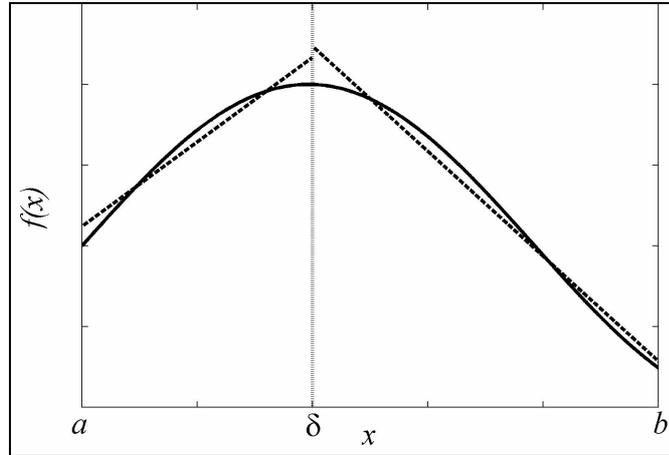


Figura 4.9: Divisão ótima de um espaço unidimensional para o ajuste de funções *piecewise*.

$$\frac{d}{d\alpha} \int_{\phi_1(\alpha)}^{\phi_2(\alpha)} F(x, \alpha) dx = \int_{\phi_1(\alpha)}^{\phi_2(\alpha)} \frac{\partial F(x, \alpha)}{\partial \alpha} dx + F(\phi_2, x) \frac{d\phi_2}{d\alpha} - F(\phi_1, x) \frac{d\phi_1}{d\alpha} \quad (4.18)$$

resultando na seguinte expressão:

$$\frac{\partial e_2}{\partial \delta} = 0 = (f(\delta) - \Phi(\delta, c_I))^2 - (f(\delta) - \Phi(\delta, c_{II}))^2 \quad (4.19)$$

A equação (4.19) é uma equação não-linear com uma incógnita, que pode ser resolvida através de um método padrão tipo Newton-Raphson, bisseção, etc. Convém salientar que, em princípio, a minimização da equação (4.17) é equivalente à resolução da equação (4.19), exceto por uma carga computacional diferente. Na realidade, a demonstração de que a equação (4.19) define realmente o mínimo do erro na adaptação *piecewise* só estaria completa de fosse provada a condição de segunda ordem, isto é:

$$\frac{\partial^2(e_2)}{\partial \delta^2} < 0 \quad (4.20)$$

Esta demonstração está além do escopo deste trabalho, mas será mostrado, através de exemplos, que a equação (4.19) fornece os resultados esperados, ao menos nos casos apresentados. Os parâmetros c_I e c_{II} são, em princípio, variáveis independentes, podendo assumir quaisquer valores. A minimização do erro em relação a c_I e c_{II} leva às *equações normais* do método de mínimos quadrados contínuo, o que determina c_I e c_{II} , para um dado valor de δ . Esta dependência faz com que a equação (4.19) não possa ser resolvida diretamente, mas apenas de modo iterativo, conforme descrito no quadro 4.6.

A extensão para o domínio multidimensional será exemplificada aqui para o caso no qual o espaço é definido através de duas variáveis independentes, x e y . Assumindo-se que $x \in [x_a, x_b]$, $y \in [y_a, y_b]$, então o erro na adaptação de dois modelos *piecewise* lineares será dado por:

Quadro 4.6: Determinação da coordenada ótima de divisão do espaço, conforme proposto pela equação (4.19).

1. Inicialize δ (estimativa inicial);
2. Calcule os parâmetros c_I e c_{II} através do método de mínimos quadrados;
3. Calcule o erro, e_2 ;
4. Determine o próximo valor de δ através da solução da equação (4.19) (este item depende do método de resolução adotado);
7. Se $|\delta^{\text{nov}} - \delta^{\text{antigo}}| \leq \text{tolerância}$, pare; caso contrário, vá para (2);

$$e_2 = \int_{x_a}^{\delta} \int_{y_a}^{y_b} (f(x, y) - \Phi(x, y, c_I))^2 dx dy + \int_{\delta}^{x_b} \int_{y_a}^{y_b} (f(x, y) - \Phi(x, y, c_{II}))^2 dx dy \quad (4.21)$$

onde a divisão foi efetuada apenas na direção x . A fórmula de Leibnitz ainda pode ser aplicada; no entanto, a equação resultante envolve duas integrações:

$$\frac{\partial(e_2)}{\partial\delta} = 0 = \int_{y_a}^{y_b} (f(\delta, y) - \Phi(\delta, y, c_I))^2 dy - \int_{y_a}^{y_b} (f(\delta, y) - \Phi(\delta, y, c_{II}))^2 dy \quad (4.22)$$

Embora estas integrações não sejam feitas na variável de divisão, que atua apenas como um parâmetro, existe um considerável aumento de complexidade na função a ser resolvida devido ao aumento da dimensão do problema. Ainda assim, o uso da regra de Leibnitz leva à redução de uma ordem de integração no cálculo de δ em cada direção.

Um fato a respeito das equações (4.19) e (4.22) para a obtenção da coordenada ótima de divisão do espaço é que a função $f(x)$ é conhecida de forma *analítica*. Isto não é verdadeiro para o caso das RMTL; é possível que se conheçam apenas valores discretos das funções termodinâmicas, e mesmo que estas funções estejam disponíveis sob a forma de expressões analíticas, o uso das mesmas é inviável devido à complexidade envolvida. Contudo, este fato não representa uma grande desvantagem, visto que o emprego de expressões analíticas para sistemas de elevada dimensão, conforme visto acima, acarreta a necessidade do cálculo de duas integrais de ordem $N_d - 1$, onde N_d é o número de dimensões do problema. Caso as equações (4.19) e (4.22) possam ter suas integrais substituídas por somatórios, que são muito mais fáceis de serem computados, o método continua sendo aplicável. Expressões para o caso discreto, análogas às mostradas anteriormente, são desenvolvidas na seção seguinte.

4.5.1 Divisão Ótima do Espaço com Dados Discretos

A expressão a seguir pode ser assumida como o equivalente à equação (4.17) no caso de dados discretos (assume-se que as abscissas x_j estejam em ordem estritamente crescente):

$$e_2 = \sum_{j=1}^{\xi} (f_j - \Phi(x_j, c_I))^2 + \sum_{j=\xi}^n (f_j - \Phi(x_j, c_{II}))^2 \quad (4.23)$$

O problema consiste na obtenção do índice ξ que minimiza o erro quadrático. É mais ou menos intuitivo que a soma parcial de termos passa por um mínimo, ao menos local, para um termo nulo, no caso dos termos serem todos não-negativos. Então, nesse caso, pode-se propor uma equação semelhante à (4.19):

$$\min_{\xi} e_2 \rightarrow (f_{\xi} - \Phi(x_{\xi}, c_I))^2 + (f_{\xi} - \Phi(x_{\xi}, c_{II}))^2 \approx 0 \quad (4.24)$$

Do ponto de vista computacional, existem dois aspectos que se opõem quanto ao uso de dados discretos. O primeiro diz respeito à maior facilidade em se efetuar uma soma finita do que uma integral ao se calcular do erro, conforme discutido na seção anterior. Por outro lado também é conveniente que seja empregada uma fórmula como a da equação (4.19), uma vez que rotinas de resolução de equações algébricas não-lineares com variáveis contínuas estão disponíveis em diversos programas matemáticos. Do mesmo modo, rotinas para este tipo de problema nas quais a variável de iteração só possa assumir valores discretos são bastante menos conhecidas, se é que elas existem. Assim, o uso de rotinas para domínios contínuos nesse caso pode apresentar alguns problemas, pois o erro na divisão do espaço é discreto; algoritmos que empreguem informações de derivadas para o cálculo da nova estimativa da solução, como, por exemplo, o de Newton, podem acabar ficando ‘presos’ nas regiões entre os pontos.

A solução empregada neste trabalho para se evitar este tipo de problema numérico foi a interpolação do valor do erro entre os dois índices adjacentes. Assim, se a estimativa da coordenada de divisão avaliada pela rotina de resolução na iteração k , $\delta^{(k)}$, for igual a um dos valores x_i , então o erro retornado é dado através de $e_I + e_{II}$:

$$e_I(\xi) = \sum_{j=1}^{\xi} (f_j - \Phi(x_j, c_I))^2 \quad (4.25)$$

onde ξ é o índice de $\delta^{(k)} = x_{\xi}$, e

$$e_{II}(\xi) = \sum_{j=\xi}^n (f_j - \Phi(x_j, c_{II}))^2 \quad (4.26)$$

No caso em que a coordenada $\delta^{(k)}$ está entre dois valores, por exemplo, x_{ξ} e $x_{\xi+1}$, (correspondentes a ξ e $\xi+1$, respectivamente), então o erro é dado através da seguinte fórmula de interpolação linear:

$$e = \frac{\{(e_I(\xi+1) + e_{II}(\xi+1)) - (e_I(\xi) + e_{II}(\xi))\} \cdot \left(\frac{\delta^{(k)} - x_\xi}{x_{\xi+1} - x_\xi} \right) + (e_I(\xi) + e_{II}(\xi))}{(e_I(\xi) + e_{II}(\xi))} \quad (4.27)$$

Exemplo. O erro na adaptação de duas retas à função $f(x) = J_\pi(2x/3)$, $x \in [0, 10]$, em função da coordenada de divisão do espaço (conforme a equação (4.23)) é dado na figura 4.10. Os valores da função $f(x)$ eram constituídos por 41 pontos discretos, amostrados uniformemente.

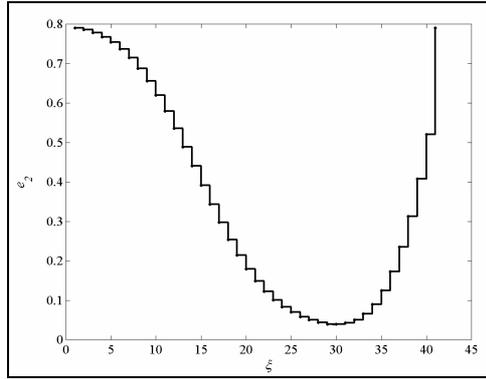


Figura 4.10: Erro na adaptação de dois modelos lineares a uma função através de dados discretos. O erro é dado em função do índice do vetor f_i , ξ , no qual o espaço é dividido.

Pode-se notar que o erro na divisão tem um mínimo em $\xi = 30$, ou $x_\xi = 7,25$, e que $x_{\xi-1} < x_{\xi+1}$. Isto significa que o mínimo do problema está entre 7,20 e 7,25, o que representa a máxima precisão permitida devida ao número de dados empregado. A resolução do mesmo problema sob a forma analítica resulta em $\delta = 7,023$, e sob a forma discreta com interpolação, em 7,029.

4.6 Comparação entre os Algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT

Os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT foram utilizados na adaptação de redes de modelos termodinâmicos locais para cada um dos componentes das três misturas ternárias apresentadas no capítulo 3. Na comparação entre os algoritmos, foram empregados os seguintes critérios:

- NCEN: número de centros necessários para se alcançar a tolerância especificada;
- MAX (%): desvio relativo absoluto máximo percentual entre a RMTL e o modelo termodinâmico (equação (3.32));
- MED (%): desvio relativo absoluto médio percentual entre a RMTL e o modelo termodinâmico (equação (3.33)).

Foram empregadas tolerâncias (desvio máximo absoluto na predição da rede) de 1% para a mistura 1, de 3,5% para a mistura 2 e de 5% para a mistura 3 em todos os testes. O resultado é visto nas tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Tabela 4.7: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo I e ajuste tipo MQ.

Mistura	Componente	NCEN		MAX (%)		MED (%)	
		LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT
1	<i>n</i> -pentano	3	3	0,732	0,908	0,133	0,115
	<i>n</i> -hexano	4	4	0,946	0,774	0,149	0,153
	<i>n</i> -heptano	3	3	0,675	0,802	0,119	0,124
2	acetona	12	7	2,83	3,35	0,563	0,778
	benzeno	10 ^a	11 ^b	4,03	3,15	1,044	0,758
	etanol	9 ^a	11	4,18	2,87	0,795	0,619
3	MEK	23	18 ^b	4,67	4,85	0,769	1,00
	etanol	17 ^a	16 ^a	12,2	7,66	2,56	2,039
	água	17	15	4,99	4,95	0,749	0,819

^a O procedimento falhou na construção da rede com a tolerância especificada.

^b O procedimento atingiu o menor número de pontos admissível em alguma(s) sub-região(ões).

Tabela 4.8: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo I e ajuste tipo AU.

Mistura	Componente	NCEN		MAX (%)		MED (%)	
		LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT
1	<i>n</i> -pentano	2	2	0,886	0,808	0,317	0,327
	<i>n</i> -hexano	3	3	0,710	0,855	0,295	0,275
	<i>n</i> -heptano	2	2	0,757	0,600	0,330	0,325
2	acetona	15	7	3,24	2,75	1,15	1,12
	benzeno	9	9	3,34	3,14	1,30	1,06
	etanol	9	7	3,00	3,10	1,07	1,26
3	MEK	22	7 ^a	4,82	22,7	1,02	8,12
	etanol	18 ^a	20 ^b	8,24	4,97	3,12	2,05
	água	12	11	4,66	4,72	1,72	1,78

^a O procedimento falhou na construção da rede com a tolerância especificada.

^b O procedimento atingiu o menor número de pontos admissível em alguma(s) sub-região(ões).

Tabela 4.9: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo II e ajuste tipo MQ.

Mistura	Componente	NCEN		MAX (%)		MED (%)	
		LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT
1	<i>n</i> -pentano	1	1	0,693	0,693	0,169	0,169
	<i>n</i> -hexano	1	1	0,409	0,409	0,120	0,120
	<i>n</i> -heptano	4	4	0,823	0,789	0,197	0,198
2	acetona	5	4	2,99	3,15	0,499	0,655
	benzeno	13	9	2,95	2,63	0,608	0,696
	etanol	9	9	2,35	3,13	0,791	0,617
3	MEK	12	13 ^a	4,91	5,01	0,999	0,875
	etanol	9	6 ^a	4,90	11,06	1,03	2,62
	água	14	13	4,48	4,81	0,948	0,948

^a O procedimento falhou na construção da rede com a tolerância especificada.

Tabela 4.10: Comparação entre os algoritmos LOLIMOT e LOLIOPT na adaptação de redes de modelos locais, para o modelo II e ajuste tipo AU.

Mistura	Componente	NCEN		MAX (%)		MED (%)	
		LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT	LOLIMOT	LOLIOPT
1	<i>n</i> -pentano	1	1	0,427	0,427	0,234	0,234
	<i>n</i> -hexano	1	1	0,281	0,281	0,139	0,139
	<i>n</i> -heptano	2	2	0,973	0,984	0,405	0,403
2	acetona	4	3	2,58	3,45	0,873	1,30
	benzeno	6	6	2,97	2,97	1,18	1,17
	etanol	9	7	2,45	3,06	0,902	1,22
3	MEK	11	10 ^a	4,93	4,27	1,16	1,39
	etanol	9	7 ^a	4,01	4,82	1,36	2,29
	água	10	9	4,67	4,97	1,68	1,83

^a O procedimento atingiu o menor número de pontos admissível em alguma(s) sub-região(ões).

Pode-se observar que, no caso das misturas mais não ideais (misturas 2 e 3), ambos os algoritmos podem chegar a uma situação na qual uma sub-região com poucos pontos é a região de maior erro, sendo, portanto, a região atual de divisão. Neste caso, dependendo do número de dados ser suficiente ou não para uma determinação exata dos parâmetros, produz-se uma advertência, ou o algoritmo falha na construção para a tolerância especificada. Este problema não é particular do algoritmo em si, mas da forma de coleta de dados, que gera uma malha uniforme de pontos. Como é de se esperar, o detalhamento necessário para a construção da rede, de acordo com uma tolerância especificada, dependerá da região e não pode ser estabelecido *a priori*, sem conhecimento sobre a natureza do sistema. Este problema

pode, em princípio, ser facilmente resolvido, pela inclusão de novos pontos na região atual de pesquisa.

4.7 Divisão do Espaço Baseada no Cálculo Simultâneo dos Pontos de Ajuste

A construção da rede através da obtenção simultânea dos dados de ajuste apresenta, em teoria, duas vantagens principais sobre a técnica que emprega dados previamente calculados:

- a) o algoritmo pode identificar as regiões nas quais um maior número de dados, equivalente ao refinamento da malha, é necessário;
- b) um menor número de pontos de equilíbrio a serem calculados pode resultar, uma vez que só os dados necessários fazem parte de malha.

Um problema que pode ocorrer, contudo, é que o modelo local ajustado através de alguns poucos dados seja bastante diferente do modelo local ajustado com um *grid* refinado, situação referida no início do capítulo como ‘erro por amostragem’. Obviamente, este tipo de problema pode, por exemplo, levar o algoritmo de divisão a superestimar o erro da região, o que pode implicar no cálculo de mais pontos do que seriam, na verdade, necessários.

Uma questão delicada é a colocação dos pontos para ajuste a cada passo do algoritmo. Neste trabalho, será empregada a estratégia de se colocar novos pontos no espaço, em todas as direções, de modo que cada ponto existente na região atual de busca seja centro de um hiperquadrilátero. Este procedimento tem dois objetivos:

- a) este tipo de distribuição dos pontos mostrou, ao menos para a aplicação em vista, ser o que permite a maior aproximação do modelo ajustado com aquele obtido com muitos dados;
- b) uma vez que o principal objetivo do cálculo simultâneo dos dados de equilíbrio é a redução do número de problemas de pontos de bolha a serem resolvidos, a distribuição proposta é mais vantajosa pois permite o aproveitamento dos dados nos passos seguintes.

Este tipo de disposição dos dados também foi escolhido pelo fato de que, em todos os passos, é sempre mantida uma malha cartesiana, o que é conveniente para a posterior interpolação dos modelos.

O algoritmo resultante, chamado de LOLIEVOL (em decorrência da abordagem adotada ser ‘*evolucionária*’ ou ‘*evolutiva*’) é mostrado no quadro 4.11.

Quadro 4.11: O algoritmo LOLIEVOL.

1. Inicialize o vetor de volatilidades relativas equimolares, α_{eqm} ; calcule os limites do *espaço-h*;
2. Inicialize o modelo local, colocando um ponto no centro da cada quadrante do *espaço-h*; se o critério de erro da rede foi atingido, pare; caso contrário, vá para (3), com '*i*' sendo todo o espaço de divisão;
3. Para cada um dos pontos '*j*' pertencentes ao hiperquadrilátero '*i*', faça:
 4. Calcule os dados relativos aos vértices do hiperquadrilátero cujo centro é o ponto '*j*' e cujos lados são iguais à metade do lado de '*i*';
 5. Saia do '*loop*';
6. Para cada uma das dimensões do hiperquadrilátero '*i*', faça:
 7. Divida o hiperquadrilátero '*i*' ao meio;
 8. Ajuste um MTL para cada uma dos dois novos hiperquadriláteros formados;
 9. Calcule o desvio na predição de cada MTL em cada um dos dois novos hiperquadriláteros, de acordo com algum critério especificado;
 10. Calcule o erro total resultante desta divisão para o hiperquadrilátero '*i*', de acordo com o critério adotado;
 11. Efetive a divisão na dimensão que resultou no menor erro total para o hiperquadrilátero '*i*',
 12. Saia do '*loop*';
13. Se o critério de parada não foi satisfeito, vá para (14); caso contrário, pare;
14. Determine qual dos hiperquadriláteros resultantes apresenta o maior erro relativo na predição da propriedade; faça deste o hiperquadrilátero '*i*';
15. Volte para (3).

Na primeira passagem pelo '*loop*' de cálculo de dados de ajuste é assumido um ponto 'virtual', colocado no centro do espaço. A figura 4.11 mostra um caso típico da aplicação do algoritmo LOLIEVOL na divisão de um espaço bidimensional.

O algoritmo LOLIEVOL é, na realidade, uma variante do algoritmo LOLIMOT, visto que, a cada passo da divisão, a sub-região com maior erro é dividida ao meio. Esta abordagem teve de ser adotada porque, ao menos nos passos iniciais da divisão, não há um número de dados suficiente para o cálculo da melhor divisão do espaço, que é baseada no erro. A cada passo equivalente ao item (2) do quadro 4.11, $(n_i) \times (N_d^2)$ pontos de equilíbrio são calculados, onde n_i é o número de pontos da sub-região com maior erro e N_d é o número de dimensões do problema. Assim, o número de dados necessários a cada passo não pode ser calculado de modo trivial, uma vez que a sub-região com maior erro pode conter poucos ou muitos pontos.

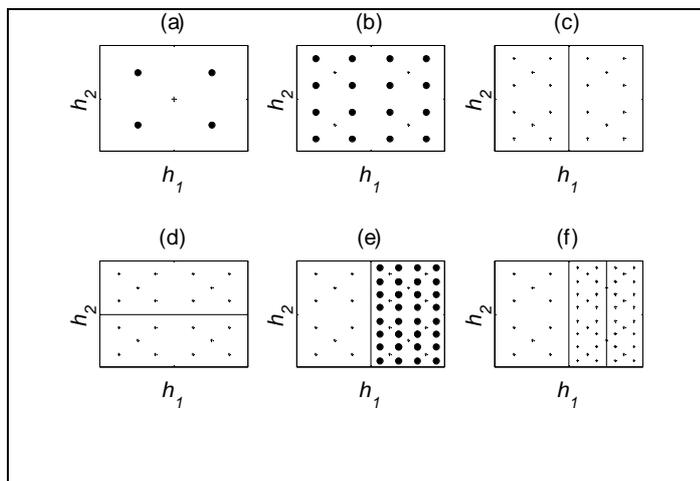


Figura 4.11: Aplicação do algoritmo LOLIEVOL na divisão do espaço bidimensional: inicialização dos pontos do espaço (a); cálculo de novos dados de ajuste (b); divisão do espaço ao meio nas direções h_1 (c) e h_2 (d); cálculo de novos dados de ajuste para a região com maior erro (e); divisão na direção h_1 (f).

4.7.1 Teste com o Algoritmo LOLIEVOL

O algoritmo LOLIEVOL foi testado na construção da rede de modelos termodinâmicos locais para a mistura 2 (com tolerância de 4%). Os dados de equilíbrio foram obtidos simultaneamente à construção da rede através de rotinas de resolução do problema de ponto de bolha no programa Matlab, empregando-se os modelos de Peng-Robinson para o coeficiente de fugacidade da fase vapor e UNIQUAC para o coeficiente de atividade. Os parâmetros considerados podem ser vistos no apêndice C. O vetor de volatilidades relativas foi inicializado como aquele correspondente a uma mistura equimolar, $x_{eq} = [1 \ 1 \ 1]/3$, resultando em $\alpha_{eq} = [1,042 \ 1,638 \ 1]$, de tal modo que uma ordenação teve de ser empregada internamente na construção do espaço- h (conforme a seção 4.2). O resultado da construção da rede com o modelo local I e ajuste tipo AU, para os três componentes, pode ser visto na tabela 4.12, bem como o resultado da divisão do espaço na figura 4.12. Deve-se salientar que a comparação com o resultado do emprego dos algoritmos LOLIMOT/LOLIOPT no mesmo sistema, cujos dados foram obtidos no programa Hysys, não é possível, visto que os parâmetros empregados são, possivelmente, diferentes.

Tabela 4.12: Resultado do algoritmo LOLIEVOL na construção da rede de modelos termodinâmicos locais para o sistema 2, modelo I e ajuste tipo AU.

Componente	NCEN	MAX (%)	MED (%)	núm. pontos
acetona	8	3,44	1,49	1140
benzeno	10	3,97	1,40	2356
etanol	2	2,18	1,08	20

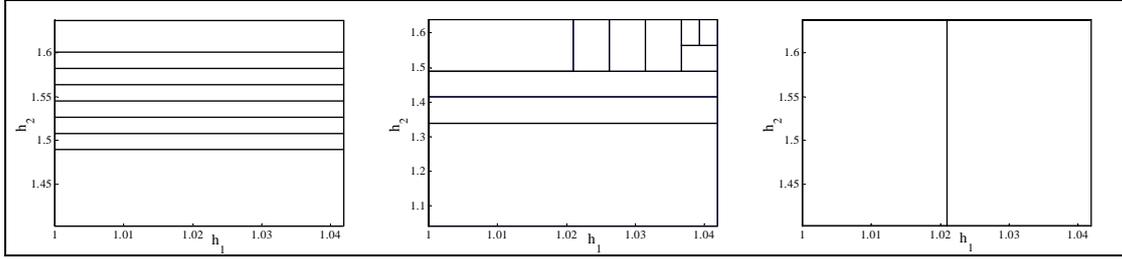


Figura 4.12: Resultado da divisão do espaço- h empregando-se o algoritmo LOLIEVOL para o sistema 2: acetona (esquerda), benzeno (centro) e etanol (direita).

4.8 Transição entre as Sub-Regiões

Conforme descrito na seção 4.1, as partições do tipo rígida adotadas neste trabalho exigem que se faça uso de estratégias de transição entre as sub-regiões, de modo a garantir-se a continuidade e a suavidade da predição da rede. Na abordagem tipo ‘*piecewise*’ são empregados modelos lineares cujos parâmetros foram ajustados não ao centro de uma sub-região, mas a todos os pontos pertencentes a ela. Isto é equivalente a se dizer que:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \approx \begin{cases} \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n | c_I), & x_1, x_2, \dots, x_n \in R_I \\ \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n | c_{II}), & x_1, x_2, \dots, x_n \in R_{II} \\ \vdots \\ \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n | c_{N_r}), & x_1, x_2, \dots, x_n \in R_{N_r} \end{cases} \quad (4.28)$$

onde R_I, R_{II}, \dots , são as sub-regiões, em número de N_r , e c_I, c_{II}, \dots , são os parâmetros ajustados para cada uma delas. Este tipo de construção não assegura a continuidade nem tampouco a existência de derivadas nas fronteiras entre as sub-regiões. Contudo, pode-se perceber que os parâmetros c são, na realidade, funções do espaço, visto que seu valor depende da região onde o ponto (x_1, x_2, \dots, x_n) está localizado. Assim, pode-se escrever:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n | c(x_1, x_2, \dots, x_n)) \quad (4.29)$$

A importância da equação (4.29) reside no fato que, uma vez encontrada uma função contínua e algumas vezes derivável que faça a ‘*geração*’ ou o ‘*mapeamento*’ dos parâmetros, a rede de modelos locais lineares Φ será contínua e derivável. Uma alternativa simples é o uso de uma ‘*função geradora*’ que promova a interpolação dos valores dos parâmetros conhecidos a partir da divisão do espaço. Estes parâmetros são atribuídos aos centros de cada sub-região, de modo que o procedimento de interpolação faça a transição entre as divisões do espaço. Algumas das características desta função de interpolação devem ser:

- deve apresentar uma forma final apropriada para o uso, isto é, a função de interpolação não deve ser recalculada toda vez que os parâmetros sejam computados. Isto também permite que a rede seja usada em aplicativos diferentes daquele onde a mesma foi gerada.

- a construção da função interpolante deve ser simples e numericamente estável. Além disso, esta função deve ser extensível para problemas de qualquer dimensão.
- o cálculo dos parâmetros da rede através da função de interpolação deve ser computacionalmente eficiente.

A aplicação desta técnica aos modelos termodinâmicos locais traz, para o caso do modelo I:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1}(\mathbf{h}) + \frac{\theta_{i,2}(\mathbf{h})}{T} + \theta_{i,3}(\mathbf{h})(1 - x_i)^2 \quad (4.30)$$

Neste caso, a rede foi construída no *espaço-h*, representado pelo vetor de coordenadas \mathbf{h} . Uma vez que todos os parâmetros do modelo acima, para o componente ‘ i ’, se referem à mesma divisão do espaço, é de se esperar que a função de interpolação tenha a mesma forma, ou ‘base’, para todos os parâmetros $\theta_{i,j}$, $j = 1, 2, \dots, N_p$, variando-se apenas alguns parâmetros de interpolação. Outro fato importante sobre a abordagem proposta é que será esta função de interpolação que permitirá que a rede não seja mais atualizada, uma vez que os parâmetros tenham sido adaptados de maneira adequada às sub-regiões. Isto significa que a rotina de atualização dos parâmetros da técnica convencional de MTL é substituída por uma rotina de interpolação dos parâmetros previamente calculados.

Neste ponto, deve-se mencionar que as técnicas de interpolação multidimensional poderiam ser empregadas na interpolação não apenas dos parâmetros dos modelos locais, mas da *propriedade termofísica* como um todo. Cabe notar que a interpolação dos parâmetros, definidos essencialmente em alguns poucos pontos, é mais eficiente do que a interpolação de toda a propriedade, visto que o modelo termodinâmico local ‘absorve’ parte do comportamento do sistema. Além disso, tanto a interpolação multidimensional da propriedade, quanto o uso de técnicas de interpolação não-paramétricas (redes neurais, por exemplo), não possuem a base física, mesmo aproximada, que o modelo termodinâmico local mantém. É esta base física que permite, por exemplo, a obtenção de derivadas analíticas e a extrapolação com razoável grau de confiabilidade. Além disso, no capítulo 5 são desenvolvidas técnicas para a aproximação da temperatura do ponto de bolha baseadas exatamente na forma funcional dos MTL.

4.8.1 Funções de Interpolação

As funções mais comuns de interpolação empregam polinômios, uma vez que pode-se facilmente construir uma função polinomial que satisfaça uma série de pontos prescritos $(x_i, f(x_i))$. As fórmulas clássicas de interpolação polinomial de Newton e Lagrange estão disponíveis em grande parte dos programas matemáticos, bem como na forma de rotinas escritas em linguagens de alto nível tais como C/C++ e Fortran.

Contudo, o problema de interpolação multidimensional é bastante mais complexo do que o caso unidimensional, não só devido ao aumento do número de dimensões, mas também

pelo fato do caso multivariável apresentar particularidades que não se verificam no caso unidimensional (uma breve discussão sobre estes problemas, bem como de técnicas de interpolação, se encontra em Kincaid, 1996). Desse modo, o número de métodos de interpolação verdadeiramente multidimensionais é bastante reduzido. No entanto, um resultado simples, chamado de *produto tensorial*, permite a obtenção de funções interpolantes multidimensionais a partir de funções unidimensionais. No desenvolvimento a seguir o caso bidimensional será tomado com exemplo, sem que isto implique em perda da generalidade.

4.8.1.1 O Produto Tensorial

A técnica do produto tensorial é aplicável quando o conjunto de ‘nós’ da forma (x_i, y_i) , no qual cada ponto tem um valor funcional $f_i = f_i(x_i, y_i)$ associado a si, forma um *produto Cartesiano*, Ω :

$$\Omega = \{x_1, x_2, \dots, x_p\} \times \{y_1, y_2, \dots, y_q\} \quad (4.31)$$

Assim, cada nó (x_i, y_j) é obtido tomando-se x_i , $1 \leq i \leq p$, e y_j , $1 \leq j \leq q$, dos conjuntos acima. Isto é chamado de uma *malha Cartesiana* (figura 4.13).

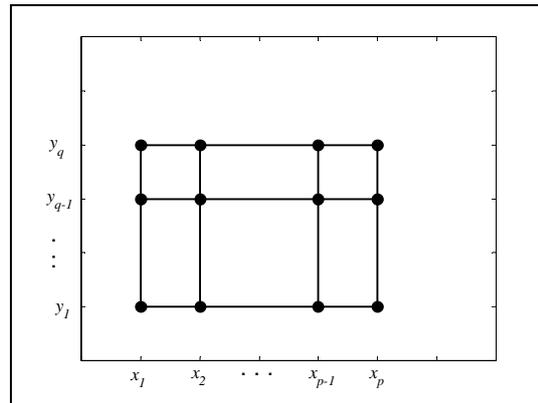


Figura 4.13: Uma malha Cartesiana no espaço bidimensional.

Supondo-se que, para um dado valor y_j existe um conjunto de *funções cardinais*, $u_i(x)$, que satisfazem $u_i(x_k) = \delta_{ik}$ (onde δ é o *Delta de Kronecker*), tais que

$$\sum_{i=1}^p f(x_i, y_j) u_i(x) \quad (4.32)$$

interpola $f(x, y_j)$, e que, analogamente, para um dado valor x_i existe um conjunto de funções cardinais, $v_j(y)$, que interpolam $f(x_i, y)$, então

$$p(x, y) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q f(x_i, y_j) u_i(x) v_j(y) \quad (4.33)$$

interpolará $f(x_i, y_j)$ no conjunto de nós dado. Uma vez que nenhuma hipótese foi assumida a respeito das funções u e v , exceto a propriedade de *Cardinalidade*, o produto tensorial pode ser empregado na construção de funções interpoladoras multidimensionais a partir de funções univariadas.

Um fato importante que dever ser salientado é que o uso de uma malha regular no *espaço-h* proporciona uma malha Cartesiana, o que não é verdadeiro para a malha no espaço das composições.

A seguir são citados alguns métodos de interpolação que podem servir para a obtenção das funções u e v .

Interpolação Polinomial. A interpolação polinomial é, certamente, a forma mais simples de se interpolar um conjunto de dados. Algoritmos eficientes para a construção dos polinômios interpoladores de Lagrange e de Newton estão disponíveis na literatura. No entanto, à medida que a ordem dos polinômios empregados aumenta, surgem problemas de instabilidade e de declividades elevadas. Um exemplo pode ser visto através da função de Runge, $f(x)=(x^2+1)^{-1}$, para a qual o aumento da ordem n do polinômio interpolador causa um enorme aumento do erro na interpolação em pontos (figura 4.14).

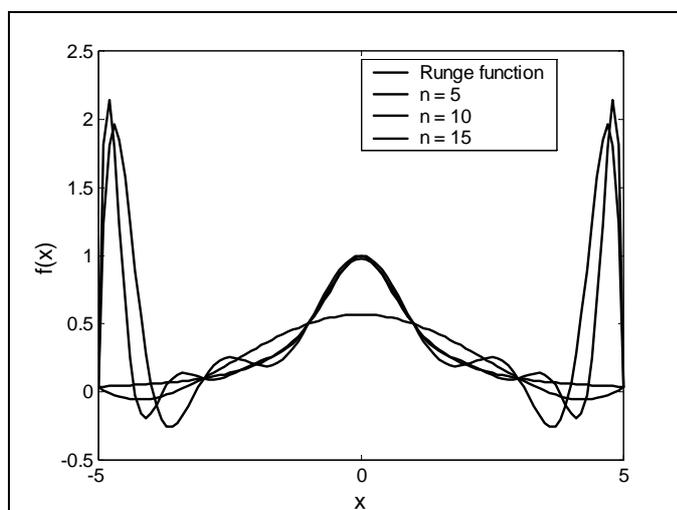


Figura 4.14: Instabilidade na aproximação polinomial da função de Runge à medida que aumenta a ordem do polinômio aproximador.

Interpolação Racional. As funções racionais do tipo $P(x)/Q(x)$, onde P e Q são polinômios, muitas vezes resultam em funções de interpolação mais suaves do que polinomiais. No entanto, problemas numéricos podem surgir caso $Q(x)$ se anule para algum dos pontos de ajuste; nesse caso, métodos especiais de construção se fazem necessários.

Interpolação Ponderada. Por ‘*interpolação ponderada*’ entende-se a interpolação na qual os valores conhecidos de f_i são ponderados através de uma função apropriada e somados a fim de obter-se o valor interpolado. A escolha da função peso, em geral, depende da aplicação em vista. Um exemplo é a interpolação de Shepard, que emprega o inverso da distância

geométrica entre o ponto x^* a ser interpolado e as demais abscissas a fim de calcular-se $f(x^*)$. Apesar de ser bastante simples, a interpolação ponderada apresenta resultados menos satisfatórios do que outros métodos, especialmente se poucos pontos estão disponíveis.

Interpolação com Splines. A interpolação com *splines* permite a obtenção de funções contínuas e suaves e, para a maioria das aplicações, consiste na forma mais apropriada de interpolação. As splines são funções polinomiais contínuas por intervalos que podem ser definidas da seguinte maneira:

$$S(x) = \begin{cases} S_1(x) & x \in [t_0, t_1) \\ S_2(x) & x \in [t_1, t_2) \\ \vdots & \\ S_n(x) & x \in [t_{n-1}, t_n] \end{cases} \quad (4.34)$$

onde $S_i(x)$, em geral, são polinômios cúbicos, e os t_j são chamados de ‘quebras’ ou ‘breaks’. Existem duas maneiras básicas de se representar as *splines*, e ambas resultam em características diferentes. A representação na forma *pp* é mais conveniente para a avaliação de $S(x)$, e descreve a função em termos de uma série de coeficientes locais e das ‘quebras’:

$$S_j(x) = \frac{1}{(k-i)!} \sum_{i=1}^k c_{j,i} (x-t_j)^{k-i} \quad (4.35)$$

onde k é a ordem da *spline*.

A forma *B* propõe uma descrição de S em termos de funções que formam uma base ortogonal para o espaço das funções *spline*:

$$S_j(x) = \sum_{i=1}^n a_i B_i^k \quad (4.36)$$

onde B_i^k é a ‘ i ’-ésima *spline* de ordem k . As funções B^k são obtidas recursivamente a partir das funções B^{k-1} . Cada função de ordem k é, na realidade, um polinômio de ordem k . Assim, por exemplo, a *B-spline* de ordem 0 é definida por:

$$B_i^0(x) = \begin{cases} 1 & t_i \leq x < t_{i+1} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.37)$$

O ‘suporte’ de B_i^0 é o intervalo $[t_i, t_{i+1})$, onde a *spline* é não-nula (figura 4.15). Como pode ser visto, as *splines* B_i^0 formam uma base para todas as *splines* de grau 0 baseadas na mesma seqüência de nós.

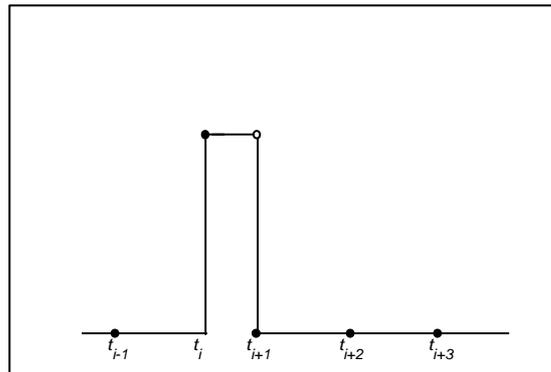


Figura 4.15: Uma *spline* B_i^0 .

As *B-splines* são mais apropriadas para a construção das funções de interpolação, e sua teoria permite a demonstração de alguns teoremas de maneira simples.

Uma vez que programas tais como MatLab, Maple e MathCad possuem rotinas de interpolação com *splines*, e também pelos bons resultados que ela fornece, este método será adotado no presente trabalho para a interpolação dos parâmetros entre as sub-regiões. Além das *splines*, será desenvolvido na seção a seguir um outro método, bastante simples, para efetuar-se a transição entre as sub-regiões.

4.8.1.2 Funções Interpoladoras Sigmoidais

As funções interpoladoras sigmoidais (FIS) surgem da constatação de que, na adaptação *piecewise* de modelos locais lineares, os parâmetros são adequados para se representar o comportamento médio da função f em toda uma sub-região, não havendo, na realidade, informações suficientes para a proposição dos valores exatos dos parâmetros sobre a divisão do espaço. De acordo com este raciocínio, é mais apropriado fazer-se apenas uma transição suave dos parâmetros entre as sub-regiões do que assumir-se uma tendência para os mesmos.

Uma função transcendental que permite uma transição suave entre dois valores é a função sigmoideal, $r(x)$, que, para o caso em uma dimensão é dada por:

$$r(x) = \frac{1}{1 + \exp(-\sigma(x - d))} \quad (4.38)$$

onde σ é um parâmetro que controla a suavidade da curva, e d é um parâmetro de translação. Funções sigmoidais e assemelhadas têm sido usada como funções de “pertinência” na lógica difusa, e também como funções de ativação em redes neurais. A figura 4.16 mostra a sigmóide $r(x)$ no intervalo $[0,10]$ para $d = 5$ e três valores do parâmetro σ .

A função $r(x)$, em sua forma básica, faz a transição entre os valores 0 e 1. No entanto, a multiplicação da função $r(x)$ por um escalar adequado k_1 , e a soma deste resultado a um

outro valor apropriado k_2 , fará com que a transição seja feita entre quaisquer dois valores k_2 e $k_1 - k_2$.

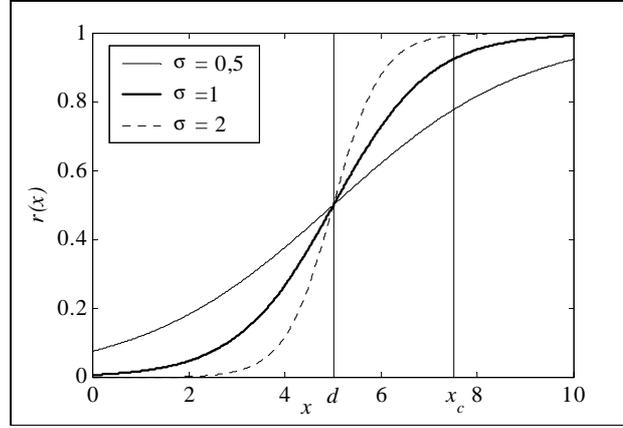


Figura 4.16: Função sigmoideal em uma dimensão, para três valores do parâmetro σ .

Analogamente, a soma de funções defasadas por valores apropriados d_i fará com que a transição seja efetuada entre qualquer número de sub-regiões. Assim, a seguinte função interpolará os valores discretos $f_i(x)$:

$$r(x) = k_0 + \sum_{i=1}^{N_r-1} k_i r_i(x, \sigma_i, d_i) \quad (4.39)$$

onde N_r é o número de sub-regiões (igual ao número de divisões do espaço mais um), k_i são parâmetros determinados através da resolução do seguinte conjunto de equações algébricas lineares, obtido aplicando-se a equação (4.39) a cada um dos N_r centros da rede:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_0 \\ k_1 \\ \vdots \\ k_{N_r} - 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f(x_{c,1}) \\ f(x_{c,2}) \\ \vdots \\ f(x_{c,N_r}) \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

que pode ser escrito como:

$$RK = F \quad (4.41)$$

onde R é uma ‘matriz de incidência’ que representa a influência da função r_i na coordenada $x_{c,i}$ do centro. Os valores de d_i são determinados a partir da divisão do espaço e σ é, em princípio, o único parâmetro ajustável. Se, no entanto, exigir-se que à metade da distância entre o centro de sub-região mais próximo e a divisão do espaço, d_i , a sigmóide atinja 99% do seu valor final, então:

$$\sigma_i = 2 \frac{\log(19)}{|d_i - x_{c,j}|} \quad (4.42)$$

$x_{c,j}$ é a coordenada do centro de sub-região mais próximo, uma vez que:

$$j = \min_i \{|d_i - x_{c,i}|\} \quad (4.43)$$

O módulo é empregado porque d_i pode ser maior ou menor do que $x_{c,j}$, isto é, o centro mais próximo pode estar à esquerda ou à direita da divisão. O valor 19 (igual a $(1-0,05)/0,05$) surge do fato de que 99% do valor $r(x_c) - r(d) = 0,5$ na figura 4.16 vale 0,05.

Exemplo. A seqüência de valores $f = [1, 2, 6, 4, 1]$ foi interpolada através de funções sigmoidais no intervalo $x \in [0, 8]$. As divisões do espaço são $d = [1, 3, 4, 6]$.

Os centros geométricos das sub-regiões são as médias aritméticas entre os limites das mesmas: $c_1 = (0+1)/2 = 0,5$; $c_2 = (1+3)/2 = 2$; $c_3 = (3+4)/2 = 3,5$; $c_4 = (4+6)/2 = 5$; $c_5 = (6+8)/2 = 7$. Assim, o vetor resultante para σ é $[11,78; 11,78; 11,78; 5,89]^T$. O resultado desta interpolação é visto na figura 4.17.

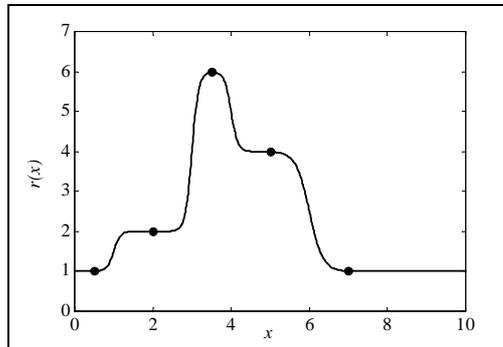


Figura 4.17: Exemplo de interpolação de uma seqüência de dados (pontos cheios) através das funções interpoladoras sigmoidais.

Obviamente, um resultado mais suave pode ser obtido através da interpolação polinomial ou através de *splines*. No entanto, se os pontos interpolados fossem, por exemplo, coeficientes de uma reta, ajustados para dados dentro dos sub-intervalos apresentados, não é possível assumir-se uma trajetória mais suave entre os pontos, conforme o mostra o exemplo a seguir.

Exemplo. Valores discretos da função $\exp(-(x-5)) \cdot \log(x+1)$ no intervalo $[0, 10]$, com *grid* uniforme de 0,1, foram usados para o ajuste de quatro retas através do algoritmo LOLIOPT. As divisões foram determinadas em $d = [0,478; 3,013; 4,542]$, resultando, portanto, em quatro sub-regiões. Os parâmetros das retas da forma $a_1 + a_2x$ são mostrados na figura 4.18 em função dos centros do espaço.

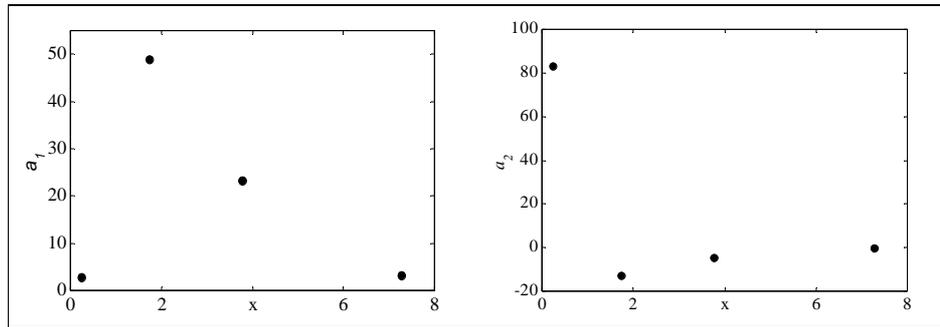


Figura 4.18: Parâmetros linear (esquerda) e angular (direita) determinados através do algoritmo LOLIOPT para uma função não-linear.

A figura 4.18 ilustra o fato de que a simples ponderação das retas (uso de partições suaves) não pode produzir bons resultados, uma vez que os parâmetros têm distribuições diferentes.

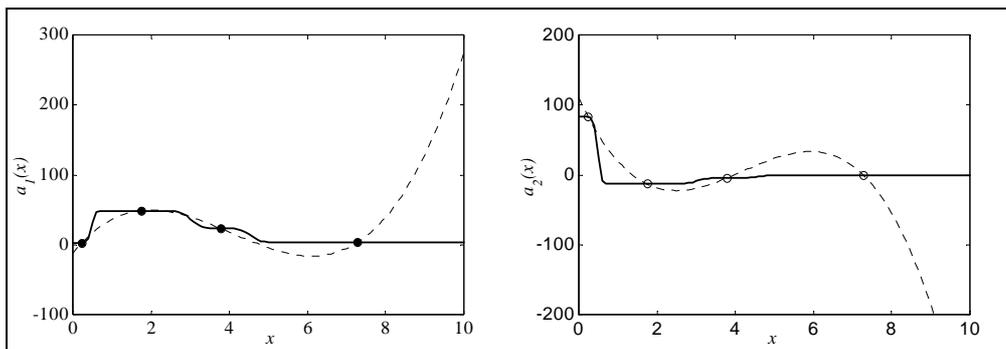


Figura 4.19: Interpolação dos parâmetros linear (esquerda) e angular (direita), das retas obtidas com o algoritmo LOLIOPT através das FIS (linha contínua) e *splines* (linha pontilhada).

Na figura 4.19, os parâmetros a_1 e a_2 foram interpolados usando-se a combinação linear de funções sigmoidais, conforme a equação (4.39), e através de *splines* cúbicas. Claramente, o número de dados disponíveis não é suficiente para a construção de um polinômio que capture a tendência correta dos pontos. Na figura 4.20, os parâmetros interpolados através de ambos os métodos foram empregados na geração da rede de modelos lineares.

Os parâmetros de transição empregados na geração da figura 4.20 foram $\sigma = [6,03 \ 3,85 \ 3,85]$. O vetor de coeficientes (k) para o parâmetro linear resultou em $[2,856; 45,96; -25,55; -20,13]$ e em $[82,99; -96,08; 8,423; 4,304]$ para o parâmetro angular. Os valores de σ não correspondem àqueles da fórmula apresentada, mas foram reduzidos a fim de garantir-se um resultado mais suave, principalmente na transição entre as duas sub-regiões mais próximas da origem (na qual a função tem um pico pronunciado).

No caso de se procurar o resultado mais suave possível, a função de ponderação $r(x)$ poderá incluir, além do parâmetro σ , um parâmetro adicional, λ , o qual seria empregado

somente nos termos referentes ao parâmetro linear; nesse caso, a função assumiria a seguinte forma:

$$r(x) = \frac{1}{1 + \exp(-\sigma(x-d) + \lambda)} \quad (4.44)$$

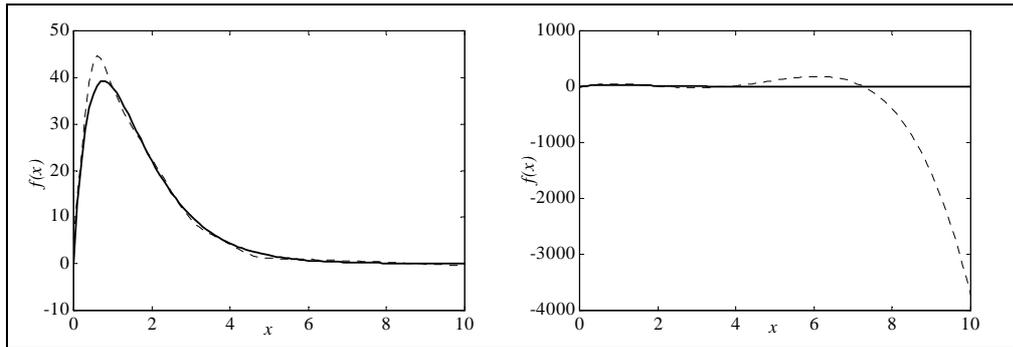


Figura 4.20: Resultado do modelo global usando-se a interpolação com FIS (esquerda) e com *splines* (direita). Em ambos os casos, a função original é a linha contínua.

Os parâmetros σ e λ podem ser otimizados de modo a resultar numa função de aproximação que obedeça a algum critério estabelecido, por exemplo, o de suavidade. Uma aplicação dessa técnica é o ajuste de uma rede de modelos lineares a uma série de dados, cuja forma funcional é, a princípio, desconhecida. Na figura 4.21 é mostrado o resultado do ajuste da mesma base de funções sigmoidais, exceto que σ e λ foram otimizados. O resultado é bastante bom, especialmente pelo fato de que apenas quatro modelos lineares terem sido empregados.

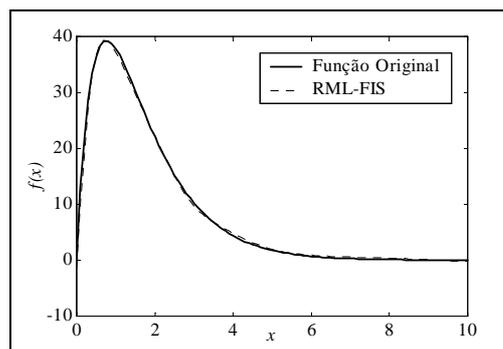


Figura 4.21: Resultado da adaptação de uma rede de modelos lineares com interpolação FIS (parâmetros otimizados) a uma função não-linear.

4.8.1.3 Funções Interpoladoras Sigmoidais Multidimensionais

Conforme já mencionado, a interpolação multidimensional apresenta alguns problemas, decorrentes não somente do aumento do número de dimensões independentes, mas também pelo fato de que este aumento do número de dimensões causa um aumento do número de graus de liberdade do problema. Isto pode ser exemplificado pelo fato de que um

polinômio interpolador em \mathfrak{R}^1 têm $n + 1$ termos (n é a ordem da aproximação), enquanto que um polinômio interpolador de mesma ordem em \mathfrak{R}^2 tem $n^2 + 1$ termos.

A fim de representar-se adequadamente as regiões no espaço multidimensional, alguns parâmetros de forma da função tiveram que ser incluídos. Isto ocorre porque, enquanto no espaço unidimensional um ponto qualquer pode apresentar apenas três posições em relação a um centro (maior, menor, coincidente), no espaço bidimensional, por exemplo, são cinco possibilidades. As funções sigmoidais foram generalizadas como o produto de FIS univariadas:

$$r(x_1, x_2, \dots, x_{N_d}) = \prod_{i=1}^{N_d} \left(\omega_i + \frac{\mu_i}{1 + \exp(-\sigma_i(x_i - d_i))} \right) \quad (4.45)$$

onde ω e μ são definidos através da distribuição dos centros:

$$\mu_k = \text{sign}(x_{c,k} - \bar{x}_k) \quad (4.46)$$

$x_{c,k}$ é a coordenada do centro e \bar{x}_k é o centro do espaço total na direção k , e

$$\omega_i = \text{sign}(1 - \mu_i) \quad (4.47)$$

onde 'sign' é função sinal. A forma de obtenção dos coeficientes da combinação linear da equação (4.39) é idêntica à apresentada anteriormente. No caso das funções multidimensionais, o ajuste dos parâmetros σ_i é bastante mais complexo e, na maior parte das vezes, deve ser feito empiricamente. O resultado de três FIS multidimensionais, para valores diferentes do parâmetro μ , é visto na figura 4.22. Neste trabalho, em particular, empregou-se um valor f tal que o uso de $f \cdot \sigma$ como parâmetro efetivo, onde σ é dado pela aplicação da equação (4.42) em cada uma das direções, não aumentasse o erro máximo relativo da rede.

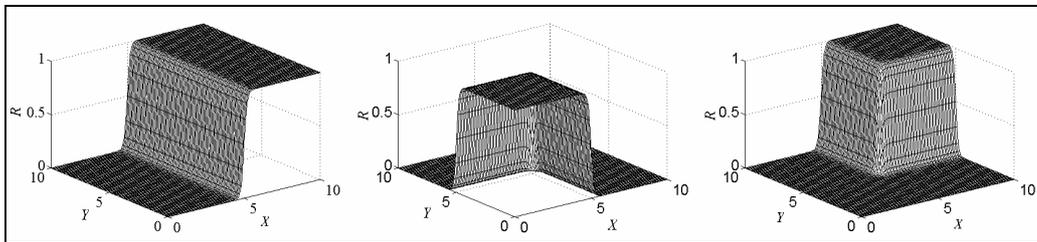


Figura 4.22: Três funções sigmoidais bidimensionais: $\mu = [1 \ 0]$ (esquerda), $\mu = [-1 \ -1]$ (centro) e $\mu = [1 \ 1]$ (direita). Nos três casos, $d = [5 \ 5]$ e $\sigma = [10 \ 10]$.

O uso da função acima na interpolação de um espaço onde um grande número de divisões foi identificada pode fazer com que a soma das funções que representam cada uma das regiões acabe não reproduzindo corretamente o espaço dos parâmetros. Este efeito pode

ser verificado pelo aumento do erro da rede após a interpolação das regiões identificadas pelo algoritmo de divisão do espaço. Esta situação não ocorre no caso unidimensional, uma vez que as funções $r(x)$ têm sempre um valor constante fora da sua própria região, de tal modo que $k_1r_1(x) + k_2r_2(x)$ sempre determinará duas regiões. No caso bidimensional, por exemplo, $k_1r_1(x,y) + k_2r_2(x,y)$ pode determinar duas ou três regiões distintas.

Para divisões do espaço em que muitas sub-regiões são necessárias, a fim de se evitar os problemas descritos acima, pode-se usar uma função modificada que sempre permite o correto mapeamento do espaço dos parâmetros, uma vez que ela apresenta a mesma forma das sub-regiões (hiperquadrilátero). Esta função é também o produto de funções unidimensionais, porém, um termo a mais foi incluído no denominador, sendo, por isto, chamado de *forma completa* (figura 4.23):

$$r(x_1, x_2, \dots, x_{N_d}) = \prod_{i=1}^{N_d} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp(-\sigma_i (x_i - d_{i,1})(x_i - d_{i,2}))} \right) \quad (4.48)$$

onde $d_{i,1}$ e $d_{i,2}$ são as coordenadas que limitam a região na direção i , sempre em número de duas. Os parâmetros de forma são desnecessários nesta representação, porém uma pequena carga computacional é adicionada pela inclusão do novo termo no denominador.

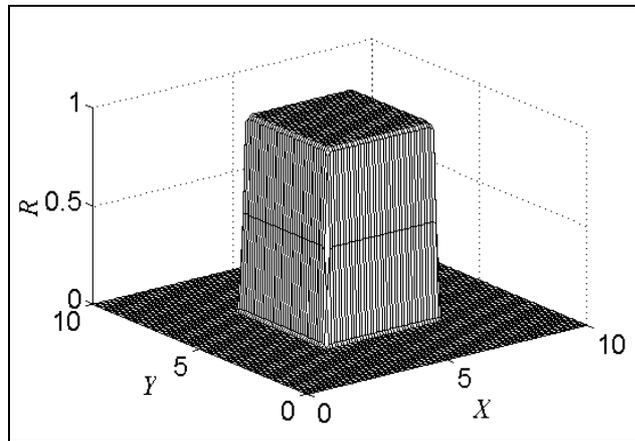


Figura 4.23: FIS multidimensional completa, com $d_1 = [3 \ 3]$, $d_2 = [7 \ 7]$, e $\sigma = [10 \ 10]$.

Na próxima seção, os resultados apresentados até aqui, e, em particular, a interpolação entre as sub-regiões usando-se *splines* e funções interpoladoras sigmoidais, serão empregados na geração de redes de modelos termodinâmicos locais para os três sistemas ternários apresentados no capítulo 3: n -pentano, n -hexano e n -pentano (sistema 1); acetona, benzeno e etanol (sistema 2); metil-etil-cetona, etanol e água (sistema 3).

4.9 Testes com os Métodos de Interpolação

O resultado da construção final da rede de modelos termodinâmicos locais, para as três misturas estudadas, é visto a seguir. Em todos os casos, utilizou-se a RMTL construída com o algoritmo LOLIOPT, o modelo II e o ajuste por melhor aproximação uniforme (AU). O número de centros e o desvio nas sub-regiões (sem interpolação) podem ser vistos na tabela 4.10.

Mistura 1. Para este sistema, o vetor de volatilidades relativas empregado na construção do espaço- h foi determinado como $\alpha = [8,017 \ 2,796 \ 1]$. Desse modo, o *grid* retangular era definido por $h_1 \in [2,796 \ 8,017]$ e $h_2 \in [1 \ 2,796]$. O resultado do modelo global de K para os três componentes, usando-se a interpolação com funções sigmoidais, é visto na figura 4.24, e o modelo que usa interpolação com *splines* é visto na figura 4.25.

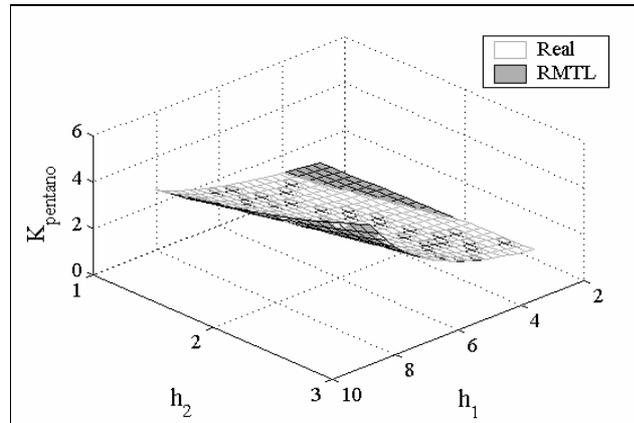
O resultado da interpolação, em termos dos desvios relativos absolutos máximo e médio da predição da rede em relação ao valor real, é dado na tabela 4.13 para o dois métodos de interpolação apresentados anteriormente.

Tabela 4.13: Erro na predição da RMTL para o sistema 1, usando FIS e *Splines* na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU).

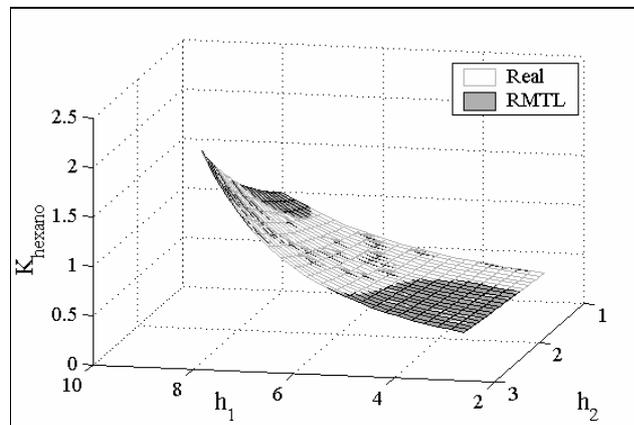
Componente	MAX%		MED%	
	FIS	<i>Splines</i>	FIS	<i>Splines</i>
<i>n</i> -pentano	0,427	80,6	0,234	17,9
<i>n</i> -hexano	0,281	52,9	0,139	7,96
<i>n</i> -heptano	0,984	655	0,404	57,2

O resultado precário da predição da rede com interpolação através de *splines* pode ser explicado, nesse caso, pelo pequeno número de informações disponíveis para construção da função de interpolação. Uma vez que apenas um centro foi identificado para os componentes 1 e 2, e dois centros para o componente 3, a função *spline* bivariada resultante não pôde verificar a tendência correta dos parâmetros. Isto pode ser visto no gráfico 4.26, no qual o parâmetro $\theta_{3,1}$ é dado em função de h_1 e h_2 para as duas formas de interpolação.

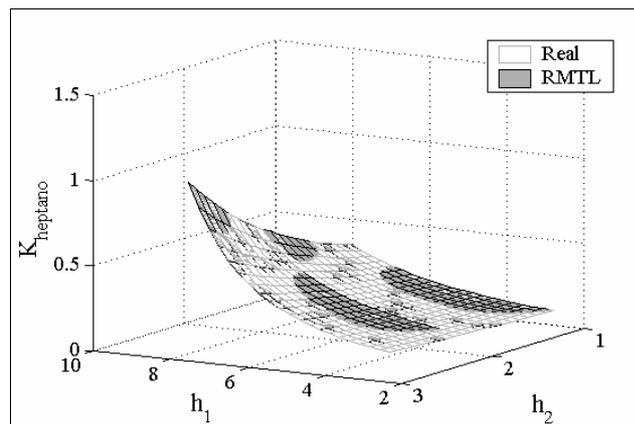
Deve-se observar que a ordem de h_1 e h_2 nos gráficos não é sempre a mesma; isto foi feito a fim de se otimizar a visualização dos resultados.



(a)

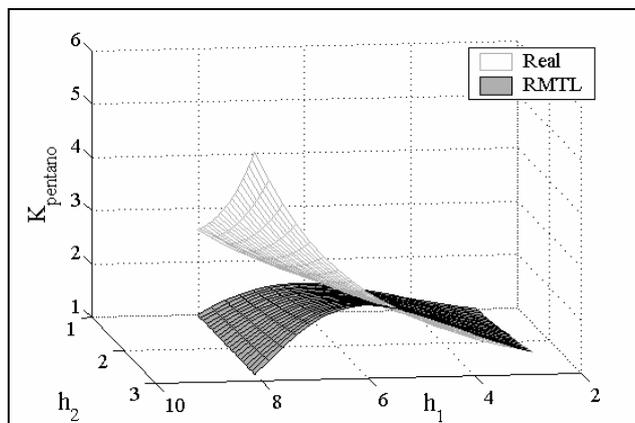


(b)

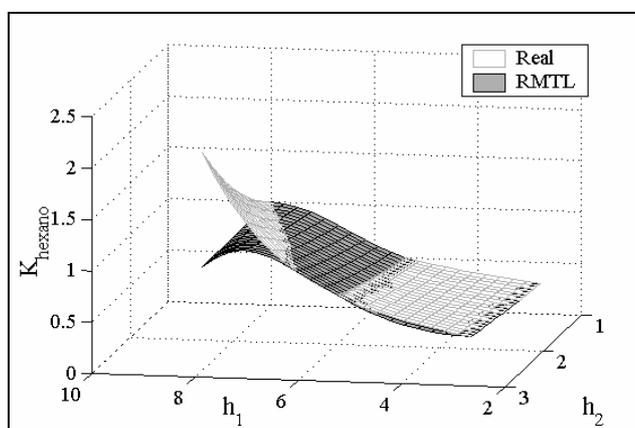


(c)

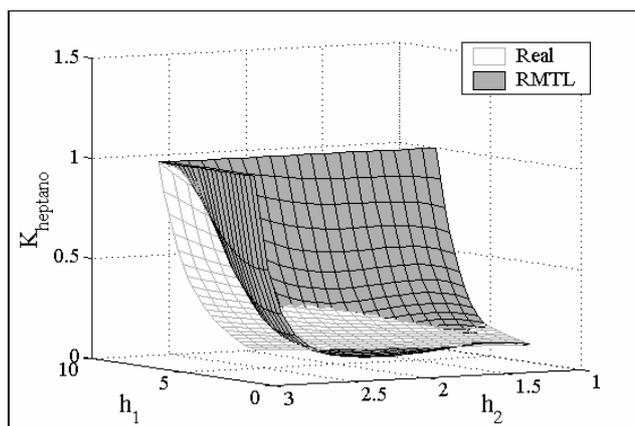
Figura 4.24: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para o n -pentano (a), n -hexano (b) e n -heptano (c), mistura 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.25: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com *splines* (RMTL) para o n -pentano (a), n -hexano (b) e n -heptano (c) na mistura 1.

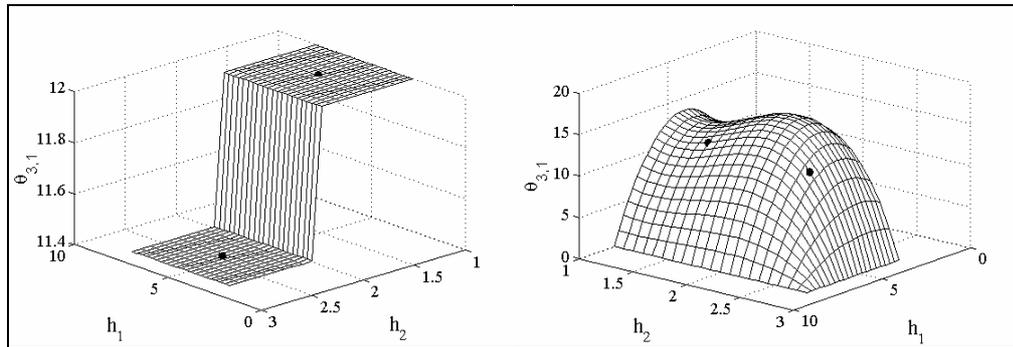


Figura 4.26: Interpolação do parâmetro $\theta_{3,1}$ (pontos) empregando-se as funções sigmoidais (esquerda) e *splines* (direita). Cada um dos dois valores de $\theta_{3,1}$ está associado a um centro.

Mistura 2. Para este sistema, o vetor de volatilidades relativas empregado na construção do espaço- h foi determinado como $\alpha = [1,688 \ 1,316 \ 1]$. Desse modo, o *grid* retangular é definido por $h_1 \in [1,316 \ 1,688]$ e $h_2 \in [1 \ 1,316]$. A divisão do espaço para cada componente (determinada pelo algoritmo LOLIOPT) está na figura 4.27. O resultado do modelo global de K para os três componentes, usando-se a interpolação com funções sigmoidais, é visto na figura 4.28, e o modelo que usa interpolação com *splines* é visto na figura 4.29.

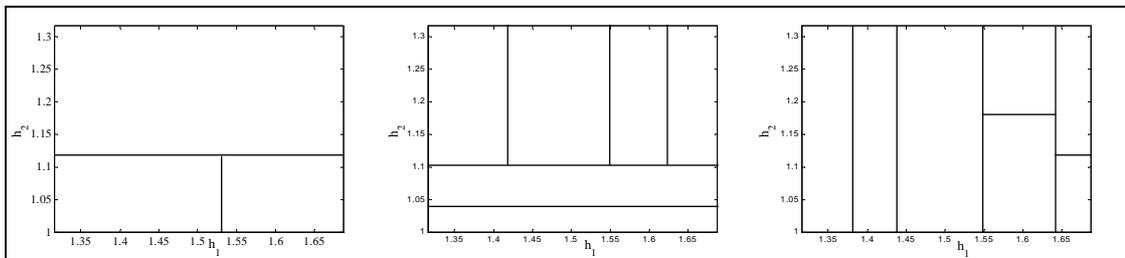
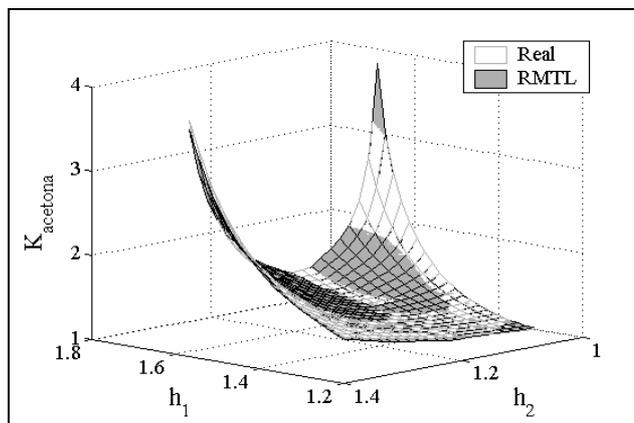
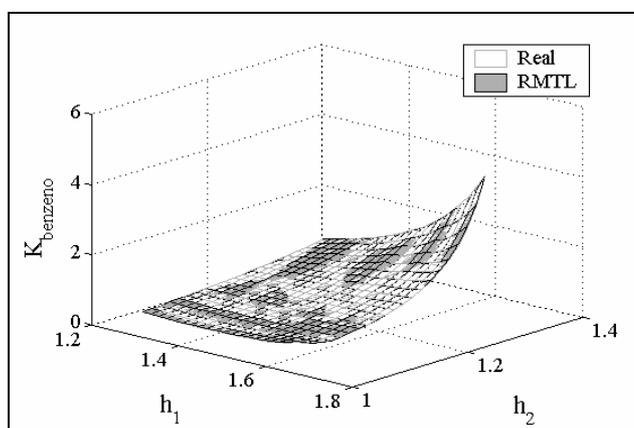


Figura 4.27: Resultado da divisão do espaço para o sistema 2 empregando-se o algoritmo LOLIOPT: acetona (esquerda), benzeno (centro) e etanol (direita).

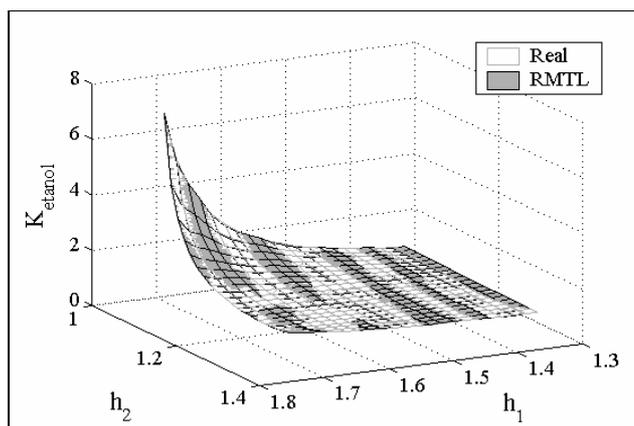
O resultado da interpolação, em termos dos desvios relativos absolutos máximo e médio da predição da rede em relação ao valor real, é dado na tabela 4.14 para os dois métodos de interpolação apresentados anteriormente. Neste caso, conforme descrito na seção 4.8, as regiões identificadas para o etanol (as quatro mais próximas do limite superior de h_1) não puderam ser representadas pelas FIS convencionais, sendo substituídas pela versão “completa”.



(a)

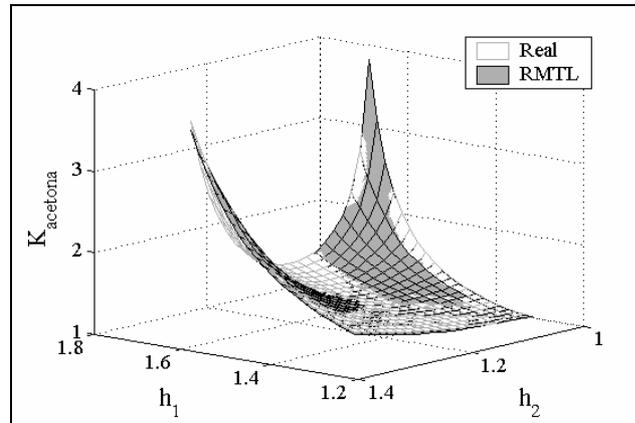


(b)

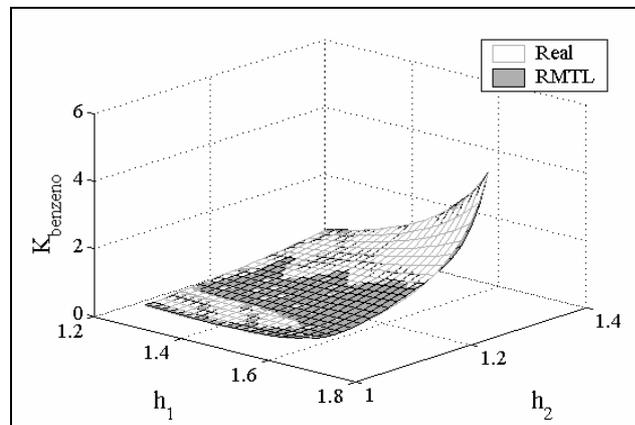


(c)

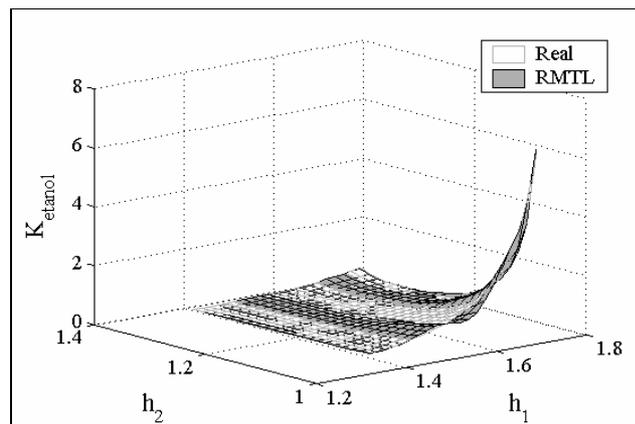
Figura 4.28: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para a acetona (a), benzeno (b) e o etanol (c) na mistura 2.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.29: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com *splines* (RMTL) para a acetona (a), benzeno (b) e o etanol (c) na mistura 2.

Tabela 4.14: Erro na predição da RMTL para o sistema 2, usando FIS e *Splines* na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU).

Componente	MAX%		MED%	
	FIS	<i>Splines</i>	FIS	<i>Splines</i>
acetona	3,44	12,6	1,38	2,03
benzeno	3,05	8,28	1,15	1,80
etanol	3,24 ^a	23,3	1,23	3,95

^a O erro relativo absoluto médio com o uso das funções originais é de 4,88%.

O resultado do mapeamento dos parâmetros, para ambas as abordagens, pode ser visto na figura 4.30. A fim de se comparar também a suavidade das RMTL, foram geradas numericamente (função ‘gradient’ do MatLab) os gradientes de K para o etanol nas direções h_1 e h_2 , ou seja:

$$\text{grad}_{h_1}^i (h_1, h_2) = \frac{\partial K_i}{\partial h_1} \quad (4.49)$$

e

$$\text{grad}_{h_2}^i (h_1, h_2) = \frac{\partial K_i}{\partial h_2} \quad (4.50)$$

O resultado é dado nas figuras 4.31 (FIS) e 4.32 (*Splines*).

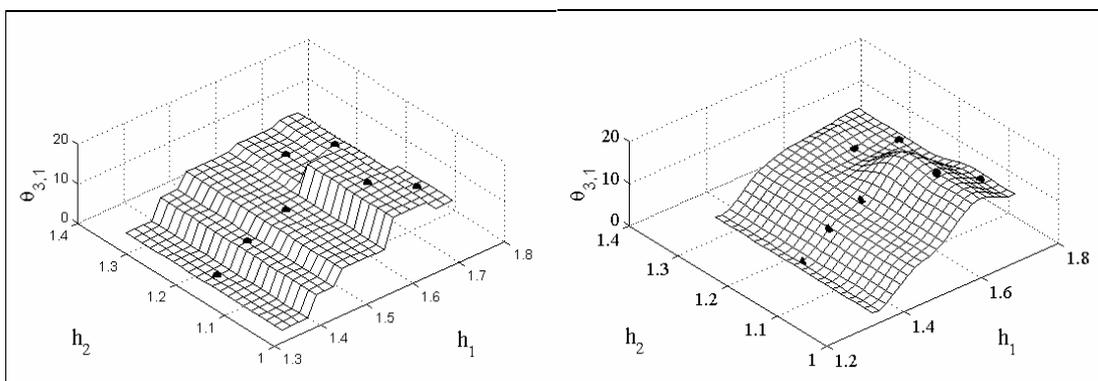


Figura 4.30: Interpolação do parâmetro $\theta_{3,1}$ (pontos) empregando-se as funções sigmoidais (esquerda) e *splines* (direita). Cada um dos dois valores de $\theta_{3,1}$ está associado a um dos sete centros.

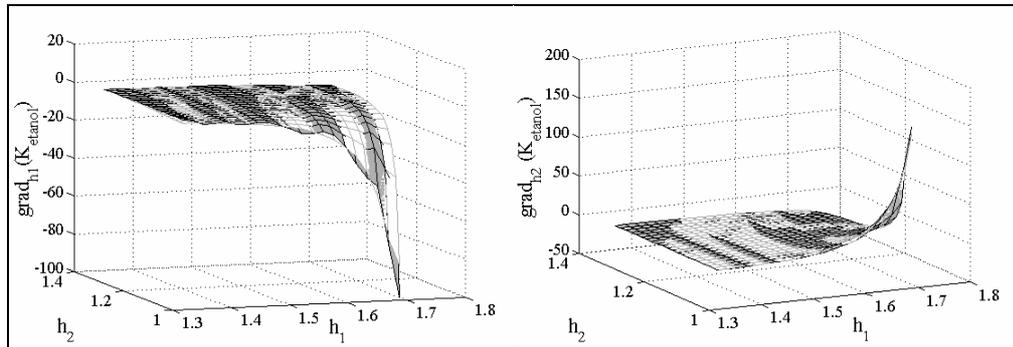


Figura 4.31: Gradiente de K_{etanol} na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita). O valor real está representado pela superfície clara e o correspondente à interpolação com FIS pela superfície escura.

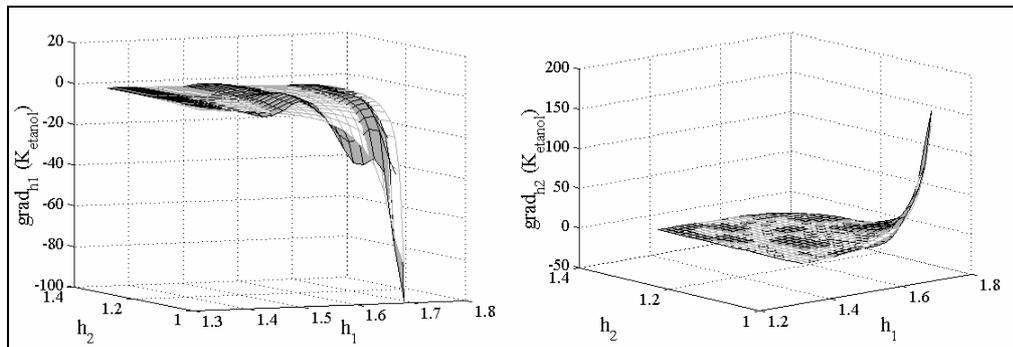
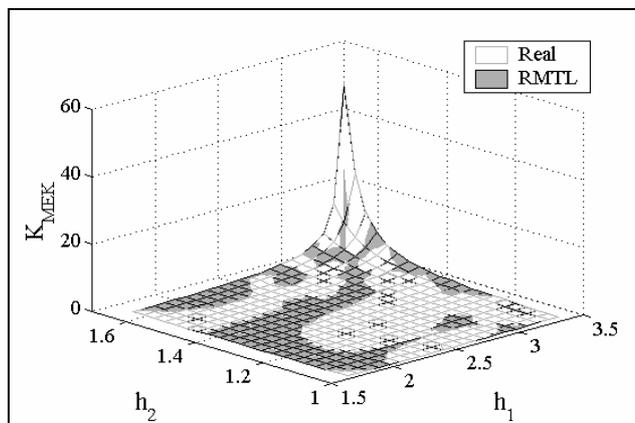


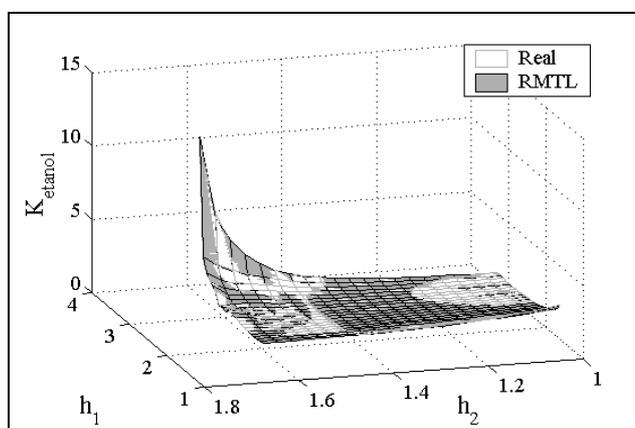
Figura 4.32: Gradiente de K_{etanol} na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita). O valor real está representado pela superfície clara e o correspondente à interpolação com *splines* pela superfície escura.

Mistura 3. Para este sistema, o vetor de volatilidades relativas empregado na construção do espaço- h foi determinado como $\alpha = [3,302 \ 1,627 \ 1]$. Desse modo, o *grid* retangular é definido por $h_1 \in [1,627 \ 3,302]$ e $h_2 \in [1 \ 1,627]$. O resultado do modelo global de K para os três componentes, usando-se a interpolação com funções sigmoidais, é visto na figura 4.33, enquanto que o modelo que usa interpolação com *splines* é visto na figura 4.34. A tolerância prescrita na construção foi de 5%.

O resultado da interpolação, em termos dos desvios relativos absoluto máximo e médio da predição da rede em relação ao valor real, é dado na tabela 4.15 para os dois métodos de interpolação apresentados anteriormente. Como no caso do sistema anterior, também é mostrado o valor do gradiente de K para a água nas direções de h_1 e h_2 , obtido numericamente, na figura 4.35.



(a)



(c)

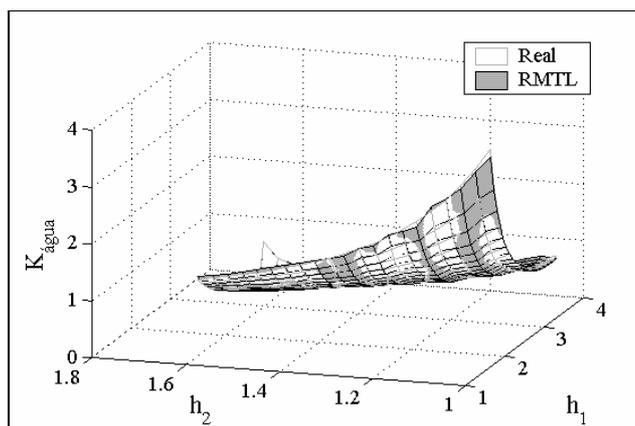
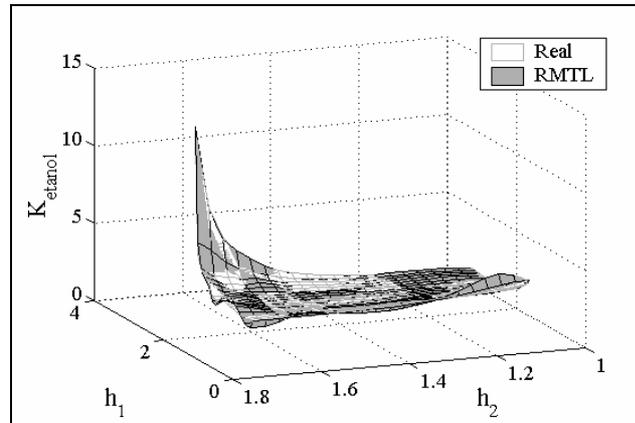
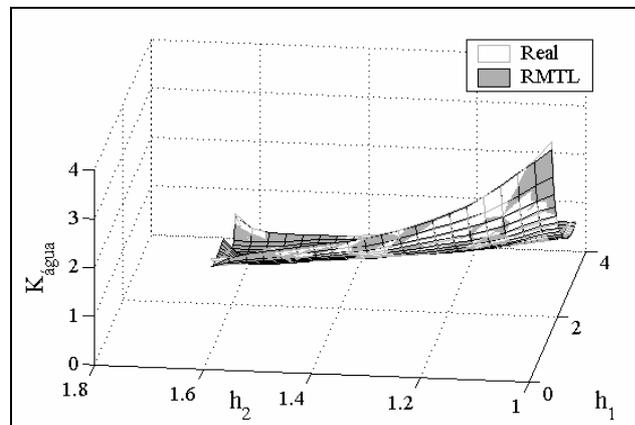


Figura 4.33: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com FIS (RMTL) para o MEK (a), etanol (b) e a água (c) na mistura 3.



(a)



(b)

Figura 4.34: K -value “real” (proveniente das rotinas convencionais) e interpolado com *splines* (RMTL) para o etanol (a) e a água (b) na mistura 3. O método falhou na construção da rede para o MEK.

Tabela 4.15: Erro na predição da RMTL para o sistema 3, usando FIS e *Splines* na interpolação dos parâmetros (modelo II, ajuste AU).

Componente	MAX%		MED%	
	FIS	<i>Splines</i>	FIS	<i>Splines</i>
MEK	4,27	-	1,59	-
etanol	4,81	57,5	1,54	7,45
água	4,98	84,08	1,88	3,19

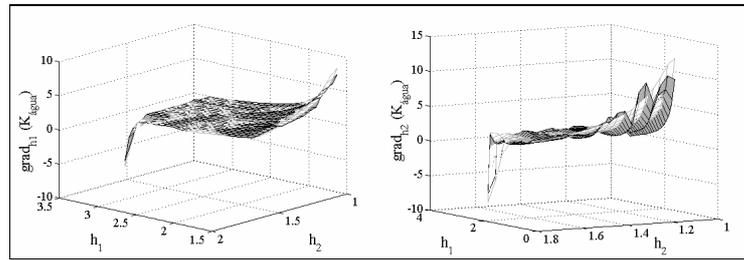


Figura 4.35: Gradiente de $K_{\text{água}}$ na direção de h_1 (esquerda) e h_2 (direita). O valor real está representado pela superfície clara e o correspondente à interpolação com FIS, pela superfície escura.

Capítulo 5

Cálculo do Ponto de Bolha Utilizando as RMTL

Neste capítulo, será mostrado que a estrutura dos modelos termodinâmicos locais, em função de sua funcionalidade na temperatura e na composição, torna possível o uso de expressões aproximadas para a temperatura do ponto de bolha que apresentam uma carga computacional reduzida em comparação com a estratégia usual de solução deste problema. Estas aproximações, contudo, podem ser tornadas tão próximas quanto o necessário da solução do problema de ponto de bolha original empregando as RMTL e, até mesmo, da temperatura real, através do refinamento da rede de modelos termodinâmicos locais.

5.1 Considerações Iniciais

Conforme apresentado no capítulo 3, neste trabalho são considerados o modelo termodinâmico local I:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3}(1 - x_i)^2 \quad (5.1)$$

e o modelo II:

$$\ln(K_i P) = \theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_c} \theta_{i,k} x_j^2, \quad k = 3, 4, \dots, N_c + 1 \quad (5.2)$$

No desenvolvimento a seguir será empregado o modelo definido através da equação (5.1), porém, as mesmas conclusões podem ser obtidas pelo uso do modelo II. Substituindo-se a equação (5.1) no somatório das frações molares que constitui a chamada “equação do ponto de bolha”,

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = 1 \quad (5.3)$$

virá que:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{N_c} \exp\left(\theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2\right) \cdot x_i = 1 \quad (5.4)$$

A resolução da equação acima, para pressão e composição da fase líquida dadas, resulta na temperatura de ponto de bolha da mistura, aproximada através do modelo termodinâmico local. O procedimento usual para a obtenção de T seria o emprego da equação (5.4) em uma rotina de resolução de equações algébricas não-lineares, quer na forma acima, quer através de uma expressão modificada cuja convergência fosse facilitada.

No entanto, caso todos os parâmetros $\theta_{i,2}$ tivessem o mesmo valor, por exemplo, θ_2 , o termo $\exp(\theta_2/T)$ poderia ser explicitado na equação (5.4), fornecendo diretamente a temperatura do ponto de bolha da mistura. Poder-se-ia, ainda, tentar o artifício de explicitar-se um dos termos $\exp(\theta_{i,2}/T)$, resultando em:

$$\sum_{i=1}^{N_c} \exp\left(\frac{\theta_{ref,2}}{T}\right) \frac{\exp(\theta_{i,2}/T)}{\exp(\theta_{ref,2}/T)} \exp\left(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2\right) \cdot x_i = P \quad (5.5)$$

onde 'ref' é um componente escolhido convenientemente. Desprezando-se, agora, os termos da forma:

$$\frac{\exp(\theta_{i,2}/T)}{\exp(\theta_{ref,2}/T)} = \exp\left(\frac{\theta_{i,2} - \theta_{ref,2}}{T}\right) \quad (5.6)$$

a seguinte aproximação para a temperatura do ponto de bolha é possível:

$$T \approx \left[\ln \left(P / \sum_{i=1}^{N_c} \exp\left(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2\right) x_i \right) \right]^{-1} \theta_{ref,2} \quad (5.7)$$

O componente de referência poderia ser escolhido como aquele com o maior valor de θ_2 , pois, neste caso, os termos do somatório referentes aos demais componentes contribuem menos na soma total; no entanto, este procedimento só dará resultado satisfatório se $\theta_{ref,2}$ for 100-1000 vezes maior do que os demais. Outra alternativa seria a escolha do componente que minimizasse a soma das diferenças $|\theta_{i,2} - \theta_{ref,2}|$; este procedimento, contudo em geral não será suficiente.

Neste trabalho, é proposta a aproximação do termo dependente da temperatura,

$$\Psi(T) = \exp\left(\frac{A}{T}\right) \quad (5.8)$$

de modo a permitir o cálculo da temperatura de ponto de bolha analiticamente, ou mesmo através da resolução de uma equação mais simples do que (5.4). Esta aproximação deve ser satisfatória e ainda permitir o cálculo direto de T a partir da equação do ponto de bolha, o que restringe a escolha, basicamente, a funções polinomiais e racionais.

5.2 Desenvolvimento das Aproximações

Uma vez que função a ser aproximada é conhecida analiticamente, a escolha da forma de aproximação deve ser feita com base na conveniência computacional do método, ou seja, da facilidade de implementação e da baixa carga computacional necessária para a aproximação, além da qualidade do ajuste. Neste trabalho, quatro alternativas serão testadas:

1. Expansão polinomial através de série de Taylor;
2. Ajuste polinomial contínuo através da técnica de mínimos quadrados;
3. Ajuste polinomial discreto através da técnica de mínimos quadrados;
4. Aproximação por Padé.

Algumas características da função $\exp(A/T)$ auxiliam na escolha da forma como as aproximações podem ser feitas. Em primeiro lugar, pode-se notar que, enquanto a função $\exp(x)$ é monotonamente crescente com x , a função $1/x$ é monotonamente decrescente; é de se esperar, portanto, que a composição de ambas as funções resulte mais linear do que as duas funções em separado. Assim, torna-se mais apropriada a aproximação em termos de T e não de seu recíproco, $1/T$. O gráfico 5.1 ilustra o comportamento típico da função $\exp(A/T)$, para valores típicos do parâmetro A em aplicações com RMTL, numa faixa conveniente de temperaturas.

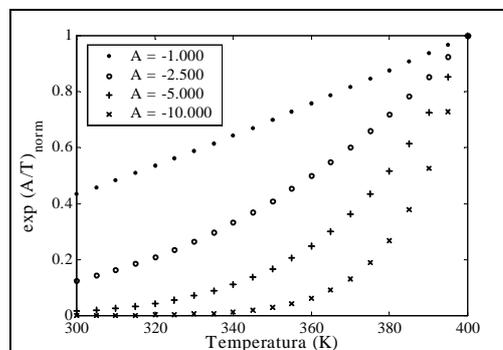


Figura 5.1: Forma da função exponencial $\exp(A/T)$ normalizada pelo seu valor máximo, para diversos valores do parâmetro A .

5.3 Aproximações Polinomiais

As aproximações polinomiais, a despeito do método de cálculo dos coeficientes b_i da expansão, são similares no que diz respeito à forma com que são aplicadas na equação do ponto de bolha. Assim, por exemplo, para uma aproximação polinomial de primeira ordem,

$$\exp\left(\frac{A}{T}\right)\Bigg|_{T=T_a}^{T=T_b} \approx b_0 + b_1 T \quad (5.9)$$

onde a expansão foi feita entre duas temperaturas que correspondem ao intervalo do equilíbrio líquido-vapor, com a finalidade de otimizar o ajuste. Substituindo-se a equação (5.9) na equação (5.4), pode-se obter diretamente a temperatura de ponto de bolha, a qual pode ser escrita da seguinte forma:

$$T \approx \frac{P - \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,0} \exp(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2)x_i}{\sum_{i=1}^{N_c} b_{i,1} \exp(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2)x_i} \quad (5.10)$$

A aproximação polinomial de maior ordem que ainda permite uma aproximação analítica simples é a de segunda ordem:

$$\exp\left(\frac{A}{T}\right)\Bigg|_{T=T_a}^{T=T_b} \approx b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (5.11)$$

Substituindo-se a equação (5.11) na equação (5.4), obtém-se:

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,2} \exp(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2)x_i \right\} T^2 + \left\{ \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,1} \exp(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2)x_i \right\} T + \left\{ \sum_{i=1}^{N_c} b_{i,0} \exp(\theta_{i,1} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2)x_i \right\} = P \quad (5.12)$$

Esta equação do segundo grau, se resolvida, tem em uma das suas duas soluções a temperatura do ponto de bolha. Convém observar que os parâmetros $b_{i,j}$ dependem apenas do valor de θ_i , e não constituem parâmetros adicionais da técnica de redes de modelos termodinâmicos locais.

Nas seções a seguir são descritos os métodos de obtenção dos parâmetros b_i utilizados na aproximação polinomial.

5.3.1 Expansão em Série de Taylor

Uma função unidimensional $f(x)$ pode ser expandida em série de Taylor em torno do ponto x_0 através da seguinte fórmula:

$$f(x) \approx f(x_0) + \frac{1}{1!} f'(x_0) \cdot (x - x_0) + \frac{1}{2!} f''(x_0) \cdot (x - x_0)^2 + \dots \quad (5.13)$$

Expandindo-se a função $\exp(A/T)$ em torno de uma temperatura T_0 através da equação (5.13), obtém-se:

$$\exp\left(\frac{A}{T}\right) \approx \exp\left(\frac{A}{T_0}\right) + \sum_{j=1}^{n_g} \frac{1}{j!} q_j (T - T_0)^j \quad (5.14)$$

onde n_g é a ordem da aproximação. No caso específico da função $\exp(A/T)$, pode-se mostrar que os termos q_j têm a forma:

$$q_j = \exp\left(\frac{A}{T_0}\right) \cdot \sum_{i=1}^j (-1)^i \left[\frac{j!(j-1)!}{i!(i-1)!(j-i)!} \right] \frac{A^i}{T_0^{i+j}} \quad (5.15)$$

5.3.2 Ajuste Contínuo por Mínimos Quadrados

O ajuste contínuo através da técnica de mínimos quadrados é análogo àquele efetuado quando se dispõe de um conjunto discreto de dados (Engeln-Müllges e Uhlig, 1996). Para uma aproximação polinomial da forma:

$$f(x) \approx \Phi(x, c) = \sum_{k=0}^{n_g} c_k x^k \quad (5.16)$$

a minimização do desvio quadrático $(f(x) - \Phi(x, c))^2$ com relação aos parâmetros c_k leva às chamadas *equações normais de Gauss*:

$$\sum_{k=0}^{n_g} c_k \int_{x_a}^{x_b} w(x) x^{j+k} dx = \int_{x_a}^{x_b} w(x) f(x) x^j dx, \quad j = 0, 1, \dots, n_g \quad (5.17)$$

onde a função peso $w(x)$ pode ser assumida como sendo identicamente unitária. O sistema de equações acima pode ser escrito na forma matricial $\mathbf{G}c = d$, onde $c = [c_0 \ c_1 \ \dots \ c_{n_g}]^T$ é o vetor de parâmetros. A matriz simétrica \mathbf{G} tem seus elementos dados por:

$$G_{i,j} = \left[\int_{x_a}^{x_b} x^{i+j-2} dx \right] = \left[\frac{1}{i+j-1} x^{i+j-1} \Big|_{x=x_a}^{x=x_b} \right], \quad i, j = 1, 2, \dots, n_g + 1 \quad (5.18)$$

Esta matriz, para o caso em que $x_a = 0$ e $x_b = 1$, é a chama de matriz de Hilbert, um exemplo clássico de matriz mal-condicionada. Este problema também ocorre no caso em que x_a ou x_b assumem valores grandes.

Para o caso da função $\exp(A/T)$ que está sendo aproximada, é possível também obter-se de forma analítica o vetor d cujos elementos são expressos por:

$$d_i = \left[\int_{x_a}^{x_b} x^{i-1} f(x) dx \right], i = 1, 2, \dots, n_g + 1 \quad (5.19)$$

Aqui, desenvolveu-se a seguinte expressão para a integral acima:

$$\int x^n e^{\frac{a}{x}} dx = \frac{a^{n+1}}{(n+1)!} \left(e^{\frac{a}{x}} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{(i-1)! x^i}{a^i} + \text{Ei}\left(-\frac{a}{x}\right) \right) \quad (5.20)$$

A termo $\text{Ei}(x)$ acima é a função integral exponencial de primeira classe, uma função especial disponível nos programas matemáticos comuns. A formulação recursiva a seguir é mais eficiente do ponto de vista computacional, visto que exige apenas uma vez o cálculo de $\text{Ei}(x)$:

$$\int x^n e^{\frac{a}{x}} dx = \frac{1}{(n+1)} \left(e^{\frac{a}{x}} x^{n+1} + a \int x^{n-1} e^{\frac{a}{x}} dx \right) \quad (5.21)$$

Exemplo. Para o caso em que se deseja aproximar a função $\exp(-5.000/T)$ entre 300 e 400 K, com um polinômio de segundo grau em T , virá que:

$$G = \begin{bmatrix} 400 - 300 & (400^2 - 300^2)/2 & (400^3 - 300^3)/3 \\ (400^2 - 300^2)/2 & (400^3 - 300^3)/3 & (400^4 - 300^4)/4 \\ (400^3 - 300^3)/3 & (400^4 - 300^4)/4 & (400^5 - 300^5)/5 \end{bmatrix}$$

e $d = [1,028 \cdot 10^{-4} \ 0,0386 \ 14,576]$. O resultado final será $\exp(-5.000/T) \approx 5,0422 \cdot 10^{-5} - 3,168 \cdot 10^{-7} T + 4,985 \cdot 10^{-10} T^2$.

Como pode ser visto, a matriz G torna-se rapidamente mal-condicionada à medida que cresce a ordem da aproximação empregada.

5.3.3 Ajuste Discreto por Mínimos Quadrados

O ajuste polinomial discreto envolve as técnicas mencionadas no capítulo 3. Neste caso, valores discretos da função $\exp(A/T)$ são tomados no intervalo $[T_a, T_b]$ e usados para o ajuste dos coeficientes b_i .

5.4 Aproximação Racional (Padé)

A aproximação de Padé de ordem 1/1 para a função exponencial é dada por:

$$\exp(ax) = \frac{\exp(ax/2)}{\exp(-ax/2)} = \frac{2+ax}{2-ax} \quad (5.22)$$

A aproximação de Padé é baseada na proposição de uma forma racional para a função a ser aproximada, e a subsequente expansão das funções do numerador e do denominador em séries de Taylor; na equação acima, ambas as séries foram truncadas no primeiro termo (o que dá a ordem 1/1). Aplicando-se a aproximação de Padé à função $\exp(A/T)$ em torno de uma temperatura T_0 , virá que:

$$\exp(\theta_{i,2}/T) = \exp\left(\frac{\theta_{i,2}}{T_0}\right) \frac{\delta_i - (T - T_0)}{\delta_i + (T - T_0)}, \quad \delta_i = \frac{2T_0^2}{\theta_{i,2}} \quad (5.23)$$

A substituição da expressão aproximada por Padé na equação (5.4), ao contrário das formas polinomiais, só permitirá a resolução em função de T para misturas binárias. No caso geral, virá que:

$$\sum_{i=1}^{N_c} S_i (\delta_i - \Delta T) \prod_{j=1, j \neq i}^{N_c} (\delta_j + \Delta T) = P \prod_{i=1}^{N_c} (\delta_i + \Delta T), \quad \Delta T = T - T_0 \quad (5.24)$$

onde:

$$S_i = x_i \exp\left(\theta_{i,1} + \frac{\theta_{i,2}}{T_0} + \theta_{i,3}(1-x_i)^2\right) \quad (5.25)$$

É possível fazer-se também a aproximação de Padé na variável transformada $z = 1/T$. Nesse caso, a aproximação é formulada do seguinte modo:

$$\exp(Az) \approx \exp(Az_0) \frac{1 + A(z - z_0)/2}{1 - A(z - z_0)/2} \quad (5.26)$$

Substituindo-se na expressão acima os valores $z = 1/T$ e $z_0 = 1/T_0$, o resultado da aproximação é:

$$\exp(\theta_{i,2}/T) = \exp(\theta_{i,2}/T_0) \frac{2TT_0 - \theta_{i,2}(T_0 - T)}{2TT_0 + \theta_{i,2}(T_0 - T)} \quad (5.27)$$

Além disso, pequenas alterações surgem na formulação da equação de ponto de bolha:

$$\sum_{i=1}^{N_c} S_i(\delta_i + \Delta T) \prod_{j=1, j \neq i}^{N_c} (\delta_j - \Delta T) = P \prod_{i=1}^{N_c} (\delta_i - \Delta T), \Delta T = T - T_0 \quad (5.28)$$

com $\delta_i = 2TT_0/\theta_{i,2}$.

A ordem do polinômio representado pela equação (5.24) cresce à medida que aumenta o número de componentes do sistema, o que torna esta aproximação menos indicada do que as demais. Por fim, a única ordem viável para a aproximação de Padé é 1/1; qualquer outra ordem levaria a uma equação algébrica não-linear em T quando substituída na equação (5.4).

5.5 Comparação entre as Diversas Aproximações

Nesta seção, algumas comparações são feitas entre as aproximações mencionadas anteriormente. No restante deste trabalho, a seguinte nomenclatura será empregada:

Tabela 5.1: Nomenclatura empregada para as aproximações da função $\exp(A/T)$.

Descrição	Designação
<i>expansão em série de Taylor</i>	TAY
<i>mínimos quadrados contínuo</i>	MQC
<i>mínimos quadrados discreto</i>	MQD
<i>aproximação de Padé</i>	PAD

Um importante teste comparativo entre as aproximações diz respeito ao tempo computacional ou, semelhantemente, ao número de operações em ponto flutuante necessárias ao cálculo dos parâmetros de aproximação.

5.5.1 Comparação Através do Número de Operações em Ponto Flutuante na Geração da Aproximação

As rotinas para obtenção dos parâmetros da aproximação, construídas no programa MatLab, foram comparadas através do número de operações de ponto flutuante, ou '*flops*' necessárias para a determinação dos parâmetros de ajuste das funções de aproximação. Para tanto, foi empregada a função '*flops*' do Matlab, que indica, de modo aproximado, o número de operações que o computador executa para a chamada solicitada. Dois fatos levam a considerar essa comparação apenas uma estimativa:

- A função `flops` não consegue contabilizar absolutamente todas as operações de ponto de flutuante realizadas;
- As operações de soma/ subtração, multiplicação/divisão, exponenciação e mesmo outras funções elementares são contadas como uma operação apenas. Isto não é uma

representação fiel do tempo gasto no processamento, visto que algumas operações são naturalmente mais complexas que outras.

O resultado, para três ordens de aproximação, é visto na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Comparação entre as aproximações quanto ao número de operações de ponto flutuante necessárias^a.

Aproximação	ordem	flops	desvio médio ^b
TAY	1	30	0,811
	2	84	0,571
	3	177	0,322
MQC	1	623	0,766
	2	731	0,356
	3	878	0,130
MQD ^c	1	1815	0,788
	2	3190	0,370
	3	4945	0,128
PAD	1/1	6	2,224

^a Parâmetro A da função exponencial igual a -10^4 ; intervalo de $T=[300\ 400]$.

^b Média do desvio absoluto normalizada pela média da função no intervalo, $2,0625 \cdot 10^{-12}$.

^c Valores relativos a 20 pontos tomados uniformemente no intervalo dado.

Pode-se verificar que as aproximações do tipo mínimo quadrados resultaram no menor desvio em todas as ordens de aproximação. Isto é previsível, já que os coeficientes polinomiais obtidos através do método de mínimos quadrados são os melhores coeficientes possíveis, no sentido do erro quadrático; isto significa que os coeficientes determinados acabam sofrendo influência dos efeitos de ordens mais altas do que a ordem do polinômio empregado no ajuste, o que não ocorre, por exemplo, na expansão em Série de Taylor. Apesar desse resultado, o ajuste tipo MQD exigiu um número de operações muito superior ao dos demais métodos; considerando-se, então, um compromisso entre a qualidade do ajuste e o esforço computacional, o método MQC foi o melhor.

5.5.2 Comparação das Aproximações no Cálculo do Ponto de Bolha

Os métodos desenvolvidos para a aproximação da temperatura de ponto de bolha desenvolvidos nas seções anteriores foram empregados juntamente com o modelo local I nas três misturas ternárias descritas no capítulo 3. Foram gerados 231 pontos de equilíbrio líquido vapor (pontos de bolha) no programa Hysys e exportados para o programa Matlab, onde foram manipulados. Todos os dados se referem à pressão de uma 1atm.

Os dados de equilíbrio foram empregados no ajuste de um único modelo local; o modelo resultante foi empregado num algoritmo padrão para o cálculo da temperatura de ponto de bolha, designada por T_p . Esta temperatura pode ser comparada com a temperatura de

ponto de bolha obtida no programa Hysys, T_b , que para efeitos desta análise, pode ser considerada a temperatura real de ebulição da mistura. As formulações apresentadas nas seções anteriores foram empregadas na aproximação analítica para T_p , chamada de T_R , resultando, em média, num tempo computacional 100 vezes menor do que o empregado na obtenção da temperatura a partir da solução convencional do problema de ponto de bolha.

As aproximações estão representadas na forma ‘*tipo_#*’, onde ‘*tipo*’ é o tipo de aproximação, de acordo com a convenção apresentada no início da seção, e ‘*#*’ a ordem da mesma. No caso da aproximação de Padé, ‘*#*’ não se refere à ordem mas à variável independente: T , corresponde a pad_1 e $y = 1/T$, a pad_2 . Os critérios empregados para análise foram:

- erro máximo absoluto:

$$E.M.A = \max |T_R(\text{tipo_}\#) - T_p| \text{ (em K);}$$

- soma dos desvios absolutos:

$$S.D. = \sum_{i=1}^N |T_R(\text{tipo_}\#) - T_p| \text{ (em K)}$$

- percentagem de observações com desvio menor que ‘ λ ’ em K, %D λ (em %).

Os resultados podem ser vistos na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados das aproximações da temperatura de ponto de bolha.

	MQD		TAY		MQC		PAD	
	#2	#3	#2	#3	#2	#3	#1	#2
Mistura 1								
E.M.A. (K)	1,28	0,0271	3,98	0,2218	1,48	0,0404	4,75	2,67
S.D. (K)	70,83	2,96	97,59	3,81	64,53	2,54	115,82	71,73
%D0.05 (%)	7,4	100,0	40,3	89,2	8,7	100,0	19,9	40,7
Mistura 2								
E.M.A. (K)	0,495	0,0570	4,41	0,2521	0,7736	0,0465	0,2754	0,5350
S.D. (K)	51,78	6,010	119,2	7,543	46,76	4,867	9,00	22,1
%D0.05 (%)	15,6	90,9	52,4	79,2	17,3	100,0	77,9	59,7
Mistura 3								
E.M.A. (K)	4,215	1,826	6,316	2,056	4,247	1,844	155,9	252,8
S.D. (K)	338,8	16,079	1.020	91,799	401,3	15,622	30.767	46.185
%D0.05 (%)	3,896	41,56	3,896	9,957	0,8658	43,29	0,00	0,00

Por clareza, os valores referentes à primeira ordem de cada aproximação foram omitidos na tabela anterior.

Cabe salientar que, uma vez que a rede de modelos termodinâmicos locais era constituída por apenas um modelo, não havia propriamente a interpolação ou geração dos parâmetros. Para o caso de uma rede constituída de múltiplos modelos, os testes mostraram que o ganho computacional cai para cerca de 5-10 vezes do tempo gasto na solução do problema de ponto de bolha convencional.

Os gráficos 5.2 e 5.3 representam as temperaturas de ponto de bolha calculadas a partir de um algoritmo numérico com os MTL e analiticamente a partir da aproximação tipo mínimos quadrados contínuo de terceira ordem. Para a primeira mistura é mostrado o efeito da variação da fração molar do segundo componente (hexano) para um valor fixado da composição do primeiro componente (pentano). Para a terceira mistura, é mostrado o efeito da variação da fração molar de MEK para um valor fixado da fração molar de etanol.

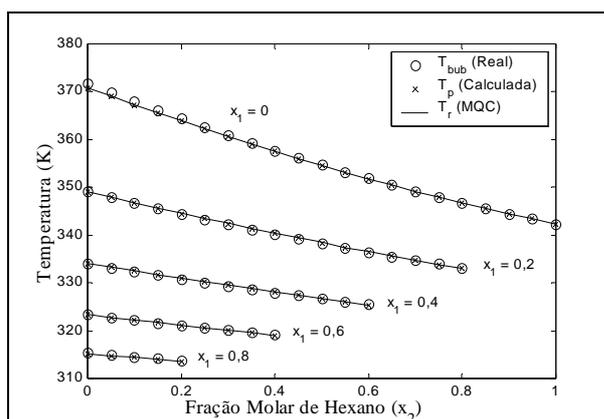


Figura 5.2: Resultado da aproximação da temperatura de ponto de bolha para o sistema 1. Cada curva representa a temperatura para uma composição fixa de pentano.

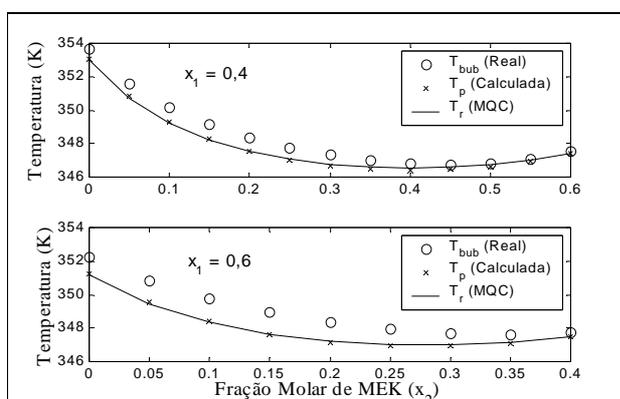


Figura 5.3: Resultado da aproximação da temperatura de ponto de bolha para terceira mistura, para duas concentrações fixas de etanol.

A temperatura “real” de ponto de bolha foi incluída para comparação em ambas as figuras.

A figura 5.4 ilustra os resultados obtidos com o método de aproximação mínimos quadrados contínuo de terceira ordem para a mistura mais não ideal (mistura 3). Para fins de visualização do histograma, um único ponto ‘outlyer’ foi removido (E.M.A de 1,844 K). Pode-se verificar que, apesar deste elevado desvio, os demais valores resultantes da aproximação estão numa faixa de $\pm 0,14$ K em torno de T_p .

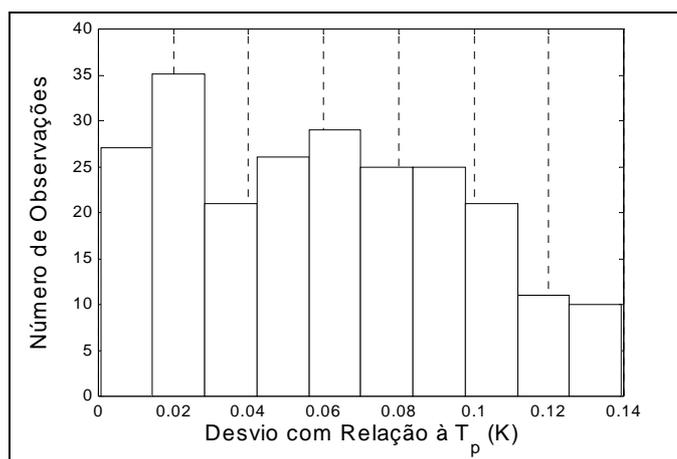


Figura 5.4: Histograma dos desvios absolutos entre as temperaturas de ponto de bolha calculada através de uma equação não linear e aproximada, para o sistema 3 e aproximação tipo mínimos quadrados contínua de terceira ordem.

Como é de se esperar, as aproximações polinomiais de ordem mais elevada permitem uma melhor aproximação. Embora seja possível, ajustes de ordem maior do que três não foram tentados, em parte por que bons resultados foram alcançados pelos métodos *mqd_3*, *tay_3* e *mqc_3*. Para estas aproximações, pode-se afirmar que quase 100% do pontos calculados estarão dentro de uma faixa de $\pm 0,2$ K em torno de T_p . As aproximações racionais (Padé) conseguem reproduzir a temperatura calculada de ponto de bolha apenas numa faixa intermediária de composições.

Dentre os três métodos testados de melhor resultado, *mqd_3*, *tay_3* e *mqc_3*, aqueles correspondentes à técnica de mínimos quadrados apresentam os melhores valores segundo os critérios empregados na análise (tabela 5.3). Isto é de se esperar, porque os coeficientes obtidos por estes métodos são os melhores coeficientes possíveis para uma dada ordem polinomial, no sentido do erro quadrático mínimo. As técnicas mínimos quadrados discreta e contínua mostram resultados muitos semelhantes, com pequena vantagem para esta última no desvio quadrático médio. O problema da aproximação contínua é de ordem numérica; mesmo para ordens baixas como três a inversão da matriz \mathbf{G} (equação 5.18) apresenta dificuldades. Todos os problemas aproximados de ponto de bolha (polinômios em T) foram resolvidos com o uso de rotinas do programa MatLab, e a solução foi considerada a raiz real de valor mais próximo da média do intervalo de aproximação.

Capítulo 6

Testes com as RMTL

Neste capítulo, os métodos propostos anteriormente serão empregados na geração de redes de modelos termodinâmicos locais e usados na simulação estacionária e dinâmica de processos típicos da Engenharia Química. Será dada ênfase aos métodos que apresentaram melhor desempenho nos capítulos anteriores.

Duas misturas, uma ternária e outra quaternária, serão utilizadas como exemplos. A primeira delas, o sistema água, acetonitrila e acetona já foi empregado em outros artigos sobre modelos termodinâmicos locais (Machietto *et. al.*, 1986; Perregaard, 1993) e é uma mistura desviada da idealidade. A outra é o sistema medianamente não-ideal acetona, benzeno, etanol e tolueno, que servirá de exemplo para simulações multicomponentes empregando as redes de modelos termodinâmicos locais.

A fim de se possibilitar a comparação, todas as rotinas referentes às operações unitárias simuladas foram implementadas no programa MatLab. Os modelos considerados estão descritos no apêndice A. Três rotinas diferentes, uma empregando os modelos termodinâmicos rigorosos, outra empregando as redes de modelos termodinâmicos locais e a terceira a Lei de Raoult (“modelo ideal”) foram escritas no mesmo programa. Estas funções foram construídas de modo que apenas as variáveis de estado P , T , x e y fossem fornecidas, além de um identificador que permitia a geração dos valores de K apenas ou também das entalpias. A descrição dos modelos termodinâmicos empregados é dada no apêndice B, e o conjunto de parâmetros empregados, no apêndice C. Os dados necessários à geração da rede de modelos termodinâmicos locais foram obtidos através da respectiva rotina rigorosa.

6.1 Testes com o Sistema Ternário

A rede de modelos locais para o sistema ternário água (componente 1), acetonitrila (2) e acetona (3) a 1 atm foi construída a partir de 441 pontos de equilíbrio calculados no

programa MatLab, empregando-se o modelo de Wilson para a fase líquida e a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK). Foram utilizados o algoritmo LOLIOPT, o modelo termodinâmico local II, o ajuste tipo AU e a interpolação tipo FIS na geração da rede. Os valores de volatilidade relativa necessários à construção da malha no espaço- h foram inicializados como aqueles correspondentes à uma mistura equimolar: $\alpha_{eq} = [1 \ 1,284 \ 2,686]$.

6.1.1 Construção da RMTL

O algoritmo de divisão do espaço identificou 21 centros para a água, 7 centros para a acetonitrila e 8 centros para a acetona. A tolerância empregada na construção da rede foi de 2%. A rede foi então empregada no cálculo de 441 pontos de bolha com composição da fase líquida idêntica àquela usada na geração dos dados de ajuste. O resultado no valor de K é visto nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3.

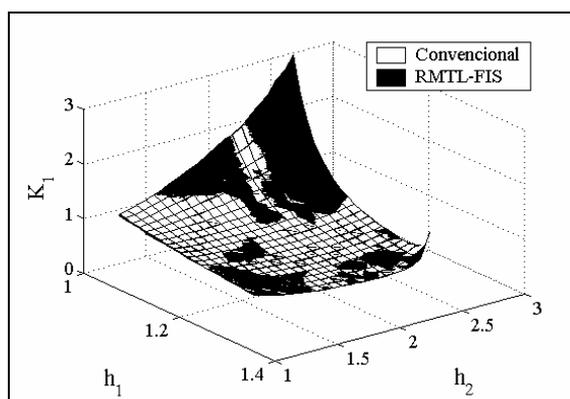


Figura 6.1: Valores de K para a água provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada.

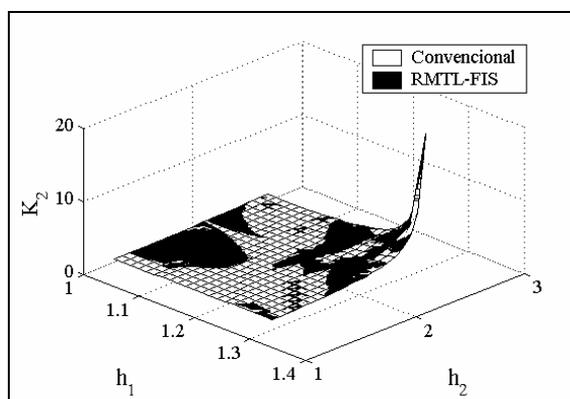


Figura 6.2: Valores de K para a acetonitrila provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada.

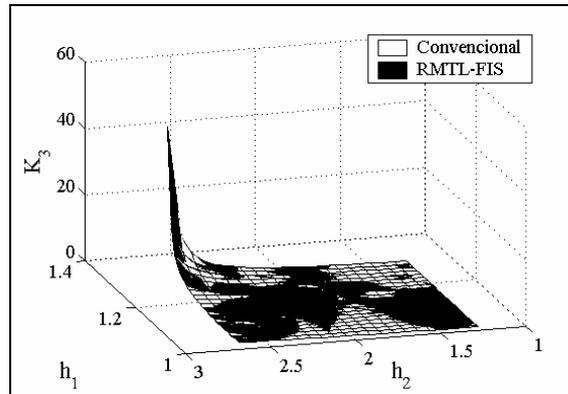


Figura 6.3: Valores de K para a acetona provenientes da rotina convencional e da RMTL, na mistura ternária estudada.

Convém observar que a temperatura empregada no cálculo de K provinha da resolução do problema de ponto de bolha com a própria rede de modelos locais, ao contrário dos sistemas mostrados no capítulo 4, para os quais apenas era comparado o resíduo na construção da rede para os mesmos dados de ajuste. O resultado na temperatura de ponto de bolha é visto na figura 6.4.

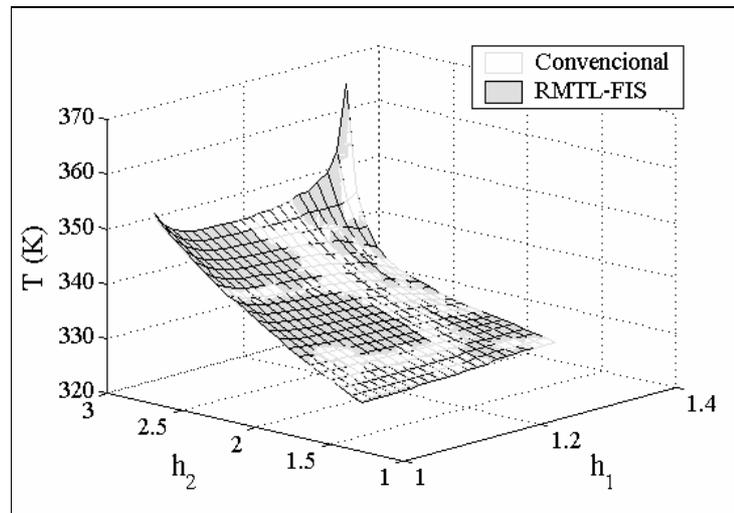


Figura 6.4: Temperatura de ponto de bolha do sistema água, acetonitrila e água a 1 atm, empregando-se os modelos rigorosos e as RMTL.

O resultado final mostra um erro máximo relativo em K de 4,9% para a água, 1,78% para a acetonitrila e de 3,3% para a acetona, e de 0,61 K (0,17%) na temperatura. Este resultado é superior à tolerância empregada na geração da rede porque o erro no cálculo da temperatura de ponto de bolha é realimentado no valor de K .

Os modelos locais para a entalpia foram construídos através do método discutido no capítulo 3. Foram desprezadas as entalpias residual da fase vapor e de excesso da fase líquida porque seu valor era cerca de 1% daquele da respectiva parcela ideal. O resultado é visto na figura 6.5.

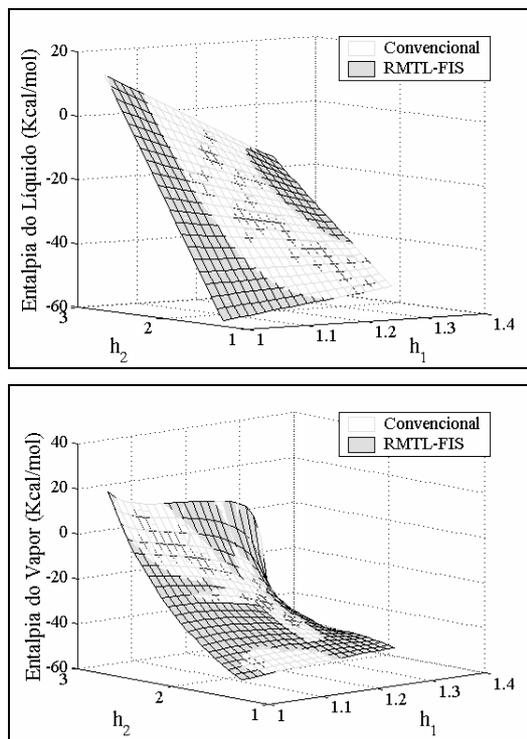


Figura 6.5: Entalpia da fase líquida (no alto) e entalpia da fase vapor (embaixo) para o sistema água-acetonitrila-acetona empregando-se as rotinas rigorosas e as RMTL.

No cálculo dos pontos de bolha, a rede de modelos termodinâmicos locais levou em média 90% menos tempo do que a rotina rigorosa.

6.1.2 Uso da RMTL na Solução de problemas de 'Flash' Estacionário

A rede de modelos termodinâmicos locais gerada para o sistema acetona, acetonitrila e água foi empregada na resolução de problemas de *flash* estacionário, tendo como especificações a pressão (1 atm) e a entalpia (*flash* adiabático). Cem composições diferentes de alimentação foram testadas. O resultado foi um erro médio de cerca de 0,5% na fração molar da fase líquida, de 1,5% na fração molar da fase vapor, de 0,05% na temperatura e de 8% na fração vaporizada. A economia de tempo computacional foi, em média, de 90%.

6.1.3 Uso da RMTL no Problema de dois Vasos de 'Flash' Dinâmicos

O problema dos dois vasos de *flash* dinâmicos acoplados já foi empregado anteriormente na literatura em conjunto com o sistema água, acetonitrila e acetona para o teste da metodologia dos modelos termodinâmicos locais (Machietto *et al.*, 1986; Perregaard, 1993). Modelos com diferentes graus de rigor foram empregados nos dois artigos; o ganho computacional obtido foi entre 30 e 50% para as especificações consideradas. Em ambos os casos, foi simulada uma alteração de composição da alimentação. A figura 6.6 mostra um diagrama esquemático do problema.

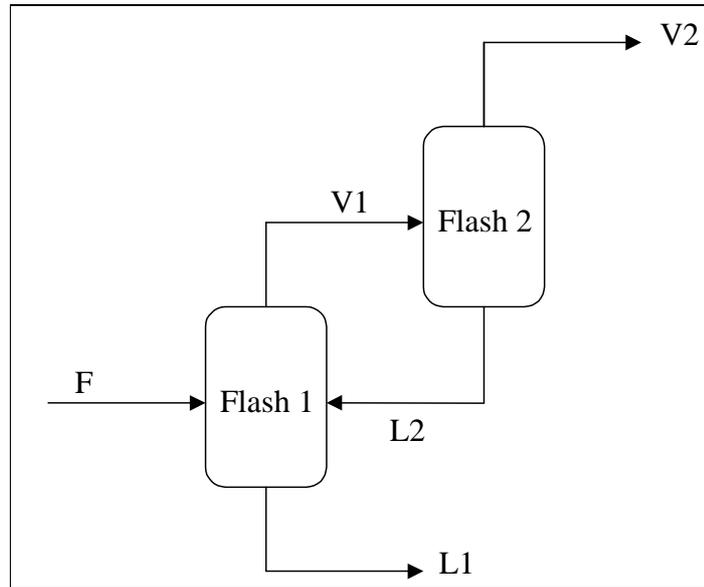


Figura 6.6: Diagrama esquemático do problema de dois vasos de *flash* dinâmicos acoplados.

Foi construído um modelo para a unidade considerando-se ‘*holdups*’ (ou inventários) constantes de vapor; contudo, o balanço dinâmico de energia foi preservado. A descrição do modelo, bem como dos parâmetros dos vasos, está no apêndice A. A alimentação era constituída de 0,28 mol/s de uma mistura com composição de [0,3 0,3 0,4] no seu ponto de bolha a 2 atm. O estado inicial em ambos os vasos correspondia à solução do problema de *flash* estacionário para a composição de alimentação e pressão de 1 atm, considerada como pressão de *set-point* de ambos os vasos. Foi simulada uma alteração na composição de alimentação para [0,9 0,05 0,05] no tempo inicial. Para tanto, empregou-se a função ‘*ode15s*’ do programa MatLab, com tolerâncias relativa e absoluta de 10^{-4} . O resultado é visto na figura 6.7.

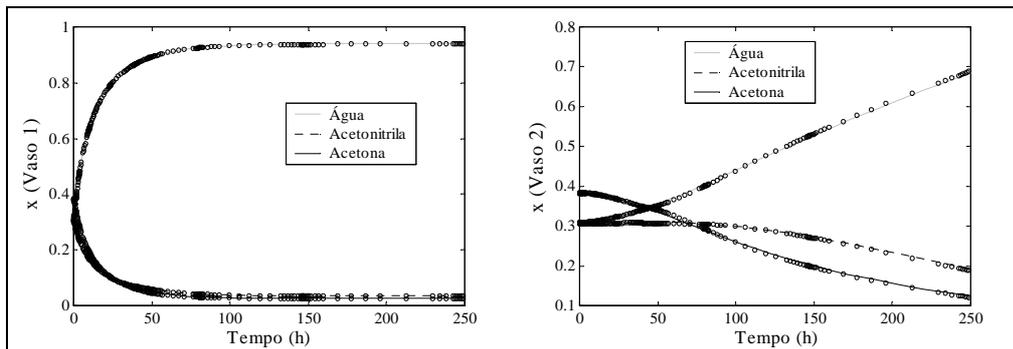


Figura 6.7: Resposta da composição da fase líquida dos vasos de *flash* 1 (esquerda) e 2 (direita) a uma alteração na alimentação; o resultado empregando-se as RMTL é representado pelos marcadores.

O resultado obtido foi bastante satisfatório, com um erro final em x de cerca de 0,5% para o primeiro vaso e de cerca de 1,5% para o segundo. Apesar de ter resultado em média no dobro do número de passos de integração, a simulação empregando as RMTL levou 85-90% menos tempo do que a simulação convencional.

6.2 Testes com o Sistema Quaternário

A fim de se testar a utilização das RMTL na simulação de processos com múltiplos componentes, foi construída uma rede para os K -value e entalpias do sistema acetona (componente 1), benzeno (2), etanol (3) e tolueno (4) a 1 atm. Para a geração dos dados de ajuste foram empregadas a equação de estado de Peng-Robinson e o modelo de atividade UNIQUAC, implementadas através de funções no programa Matlab. Os parâmetros considerados para este exemplo são dados no apêndice C. A rede foi construída através de 4096 pontos de equilíbrio, correspondendo a um *grid* de $15 \times 15 \times 15$ no espaço- h , inicializado a partir de $\alpha_{eq} = [4,998 \ 2,364 \ 3,673 \ 1]$. Uma vez que estas volatilidades relativas não estão em ordem estritamente crescente ou decrescente, uma ordenação interna dos dados foi empregada. Foram utilizados o algoritmo LOLIMOT na construção da rede devido ao elevado número de dados, a aproximação tipo MQ e o modelo II. A tolerância especificada na construção da rede foi de 6% no valor de K para todos os componentes. A tabela 6.1 traz o número de centros e os resíduos na construção da RMTL para este sistema para os dados de ajuste.

Tabela 6.1: Resultado da construção da RMTL para o sistema acetona, benzeno, etanol e tolueno (algoritmo LOLIMOT, modelo II, aproximação tipo MQ).

Componente	NCEN	MAX%	MED%
acetona	18	5,83	0,705
benzeno	23	5,31	0,645
etanol	22	5,84	1,25
tolueno	20	5,86	0,93

Os modelos termodinâmicos locais para as entalpias foram construídos considerando-se que, além dos dados de entalpia de ambas as fases, estavam disponíveis os valores das entalpias residual (H^R) e de excesso (h^E). Uma vez que os valores de H^R e h^E se mostraram muito reduzidos frente à parcela ideal, o modelo local para a entalpia da fase vapor foi considerado como a entalpia do gás ideal apenas, e o modelo local para a fase líquida foi construído a partir do método descrito na seção 3.7.

As informações resultantes da divisão do espaço foram empregadas juntamente com a técnica das funções interpoladoras sigmoidais completas na geração da forma final da rede de modelos termodinâmicos locais. A rotina assim construída para a RMTL foi cerca de 45-50% mais rápida do que a rotina convencional no cálculo de K , e cerca de 60-70% mais rápida no cálculo dos K -values e entalpias de ambas as fases para um mesmo conjunto de entradas.

6.2.1 Uso da RMTL na Resolução de Problemas de Ponto de Bolha

A comparação da RMTL com a rotina rigorosa no cálculo de ponto de bolha para 100 composições aleatórias mostrou uma redução do tempo computacional na faixa de 15-25%,

sem o uso de estratégias de aproximação da temperatura do ponto de bolha. O resultado da comparação pode ser visto na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Comparação entre as RMTL e as rotinas rigorosas do cálculo de 100 pontos de bolha de uma mistura quaternária a 1 atm.

Critério	T_{bub} (K)	K componente				H (Kcal/mol)	h (Kcal/mol)
		1	2	3	4		
MAX%	0,506	10,3	8,46	6,94	14,1	10,61	3,02
MED%	0,0788	1,42	1,39	1,70	1,86	0,996	0,127
desvio máx.	1,75	0,176	0,096	0,075	0,064	2,26	35,3

Apesar do desvio de 1,75 K na temperatura ser bastante alto, o valor médio do erro sugere que ele se deve a observações isoladas e não a uma série de desvios sistemáticos. Esta afirmação pode ser verificada nos histogramas do erro absoluto e relativo em T_{bub} , figura 6.8.

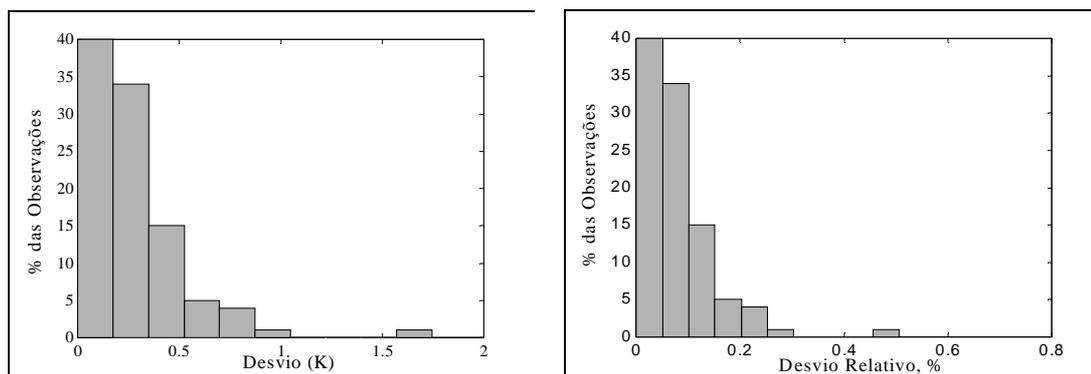


Figura 6.8: Histograma dos desvios absoluto (esquerda) e relativo (direita) no cálculo de 100 temperaturas de ponto de bolha de um sistema quaternário a 1 atm.

A análise do histograma dos desvios mostra que mais de 70% das temperaturas de ponto de bolha previstas com o uso da rede de modelos termodinâmicos locais estão numa faixa de $\pm 0,4$ K em torno da temperatura real. Além disso, observa-se que o erro máximo ocorreu, nesse caso para $x = [0,06 \ 0,19 \ 0,56 \ 0,19]$, composição para qual três dos quatro valores de K também tiveram seu maior desvio. Isto é de se esperar, pois T , calculada a partir da 'equação do ponto de bolha', sofrerá a influência dos valores de K , dos quais é função dependente. Provavelmente, este erro também diz respeito a uma região na qual o *grid* de composição relativo ao espaço- h era rarefeito demais para fornecer o detalhamento necessário.

6.2.2 Simulação Dinâmica de um Vaso de 'Flash'

A rede de modelos termodinâmicos locais construída para o sistema acetona, benzeno, etanol e tolueno foi empregada na geração de propriedades termodinâmicas para a simulação

dinâmica de uma vaso de *flash* submetido a diversas alterações das condições da alimentação. O problema foi modelado como um sistema de equações algébrico diferenciais (EADs) e resolvido com o uso da função ‘ode15s’ do programa Matlab. O modelo considerado é apresentado no Apêndice A. O vaso tem volume total de 6.000 L, é considerado adiabático, com controle proporcional da pressão da fase gasosa e do volume da fase líquida, com *set-points*, respectivamente, de 1 atm e 3.000 L.

Foi considerada uma alimentação de 10 mol/s de líquido saturado (em seu ponto de bolha), a 1,5 atm e composição de [0,3 0,2 0,2 0,3], o que corresponde a uma temperatura de equilíbrio, para o conjunto de parâmetros empregado, de 354,13 K. As composições estacionárias do vaso, para esta alimentação, são $x = [0,289 \ 0,203 \ 0,197 \ 0,311]$ e $y = [0,488 \ 0,154 \ 0,256 \ 0,102]$, com fração vaporizada de 0,054 e temperatura de 342,3 K.

Foram feitos três testes; em todos, a condição inicial para a simulação correspondia à solução estacionária do problema rigoroso. A resposta dinâmica das composições no vaso de *flash*, bem como das temperaturas de ambas as fases, foi empregada na comparação de três alternativas para a geração das propriedades termofísicas:

- a) modelos termodinâmicos tradicionais;
- b) redes de modelos termodinâmicos locais;
- c) modelo “ideal” (descrito no Apêndice B), empregando a Lei de Raoult.

Todas as simulações foram efetuadas com as tolerâncias relativa e absoluta padrões da função de integração.

Primeira perturbação. Na primeira perturbação, a composição da alimentação foi alterada para [0,2 0,2 0,2 0,4], sob a mesma pressão, resultando numa temperatura de 357,5 K. Os resultados da simulação para as composições das fases líquida e vapor são vistos nas figuras 6.9 e 6.10, e os respectivos desvios finais são dados na tabela 6.3.

O resultado obtido com o uso das RMTL pode ser comparado com a resposta decorrente do modelo ideal, conforme a figura 6.11. Pode-se notar que o modelo ideal previu a tendência errada para a fração molar do etanol na fase líquida.

A temperatura resultante para o vaso, de acordo com os três modelos, pode ser vista na figura 6.12. Uma vez que a temperatura do “*flash*” se altera instantaneamente, para o modelo considerado, as temperaturas das fases líquida e vapor evoluem até alcançar a nova condição de equilíbrio. Pode-se verificar que a diferença no novo estado estacionário entre as temperaturas resultantes do uso dos modelos rigoroso e RMTL é de 0,16 K, o que significa uma diferença de 0,05%, enquanto que a diferença final entre os modelos rigoroso e ideal é de 7,88 K (2,28%).

Tabela 6.3: Desvio final (estado estacionário) nas variáveis de estado entre as RMTL e as rotinas rigorosas no problema de *flash* dinâmico para a primeira perturbação.

Critério	x componente				y componente			
	1	2	3	4	1	2	3	4
desvio %	-0,070	0,007	-0,131	0,090	-0,651	0,508	0,338	0,352
desvio $\times 10^3$	-0,133	0,015	-0,252	0,371	-2,419	0,823	1,082	0,514

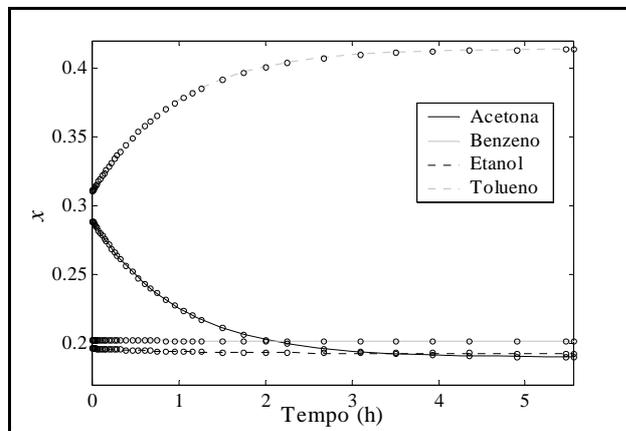


Figura 6.9: Resposta dinâmica da composição da fase líquida do problema de *flash* frente à primeira perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.

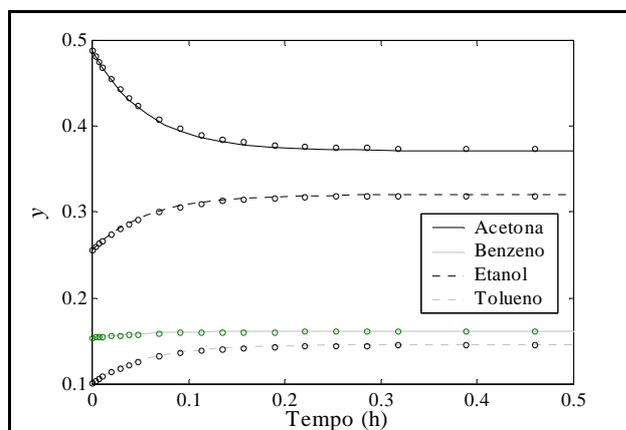


Figura 6.10: Resposta dinâmica da composição da fase vapor do problema de *flash* frente à primeira perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.

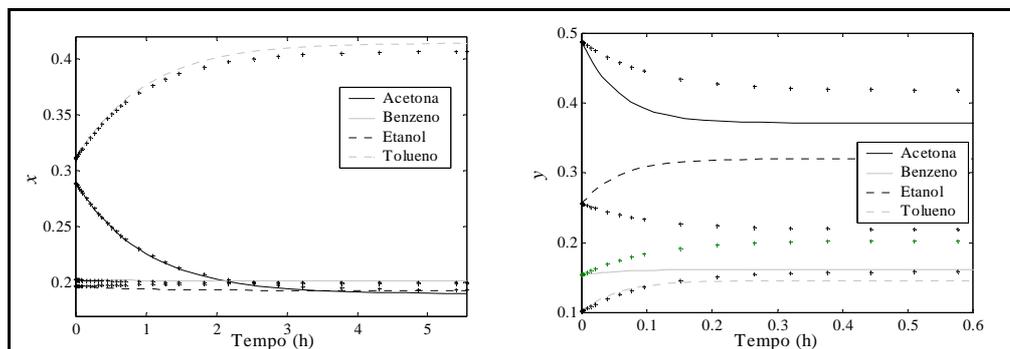


Figura 6.11: Resposta da composição da fase líquida (esquerda) e da fase vapor (direita) do vaso de *flash* dinâmico frente à primeira perturbação na alimentação, empregando-se os modelos rigorosos (linhas contínuas) e a lei de Raoult (marcadores).

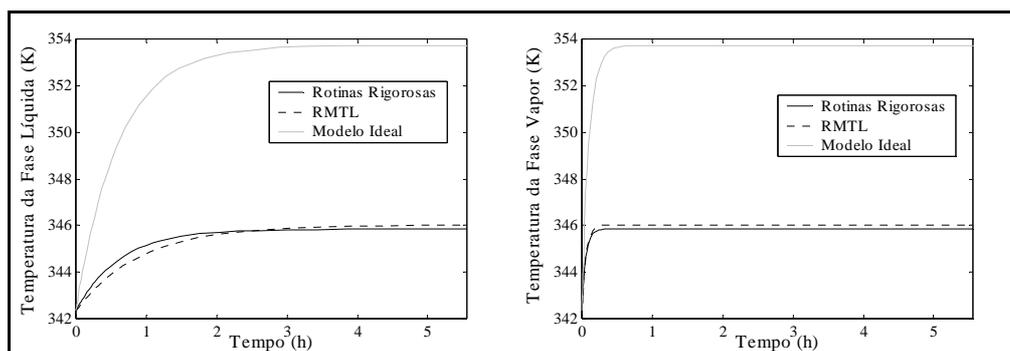


Figura 6.12: Resposta da temperatura do vaso de *flash* dinâmico frente à primeira perturbação na composição da alimentação: fase líquida (esquerda) e fase vapor (direita).

Segunda perturbação. Na segunda perturbação, a composição da alimentação foi alterada para $[0,6 \ 0,1 \ 0,2 \ 0,1]$, sob a mesma pressão, resultando numa temperatura de 347,0 K. Os resultados da simulação para as composições das fases líquida e vapor são vistos nas figuras 6.13 e 6.14, e os respectivos desvios finais são dados na tabela 6.4.

O resultado obtido com o uso do modelo ideal para esta perturbação é visto na figura 6.15. Nesse caso, as respostas demonstraram a tendência correta.

A temperatura resultante para o vaso, de acordo com os três modelos, pode ser vista na figura 6.16. Pode-se verificar que a diferença no novo estado estacionário entre as temperaturas resultantes do uso dos modelos rigoroso e das RMTL foi de 0,36 K, o que representa uma diferença de 0,11%, enquanto que a diferença final entre os modelos rigoroso e ideal foi de 3,17 K (0,95%). Contudo, para a fase líquida, a diferença entre a temperatura prevista pela rotina rigorosa e as RMTL chegou a quase 1,3 K durante o estado transiente.

Tabela 6.4: Desvio final nas variáveis de estado entre as RMTL e as rotinas rigorosas no problema de *flash* dinâmico, para a segunda perturbação.

Critério	x componente				y componente			
	1	2	3	4	1	2	3	4
desvio %	0,001	0,116	-0,070	0,022	-0,254	-2,389	1,979	1,543
desvio $\times 10^3$	0,001	0,118	-0,142	0,023	-1,867	-1,770	3,132	0,506

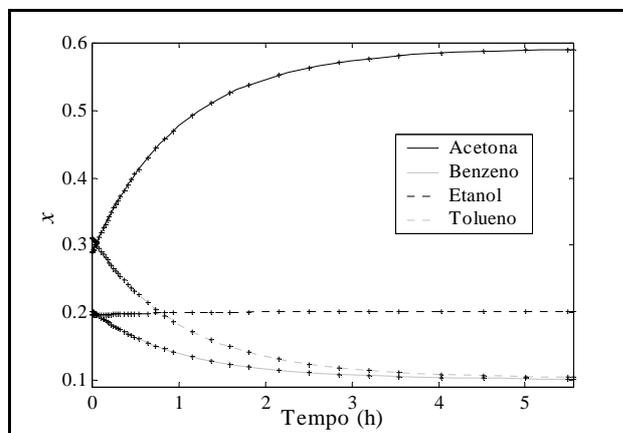


Figura 6.13: Resposta dinâmica da composição da fase líquida do problema de *flash* frente à segunda perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.

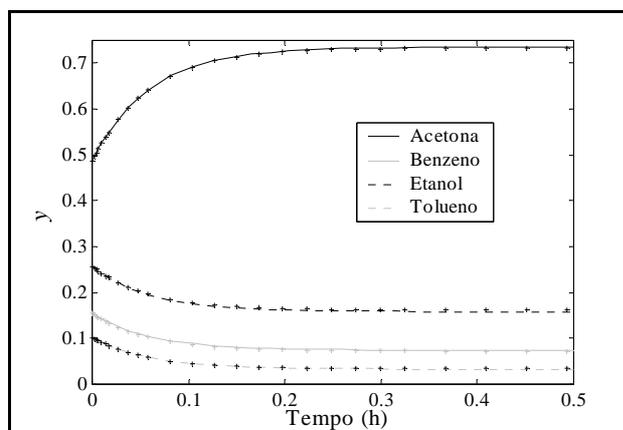


Figura 6.14: Resposta dinâmica da composição da fase vapor do problema de *flash* frente à segunda perturbação na alimentação, usando-se as RMTL (pontos) e as propriedades convencionais.

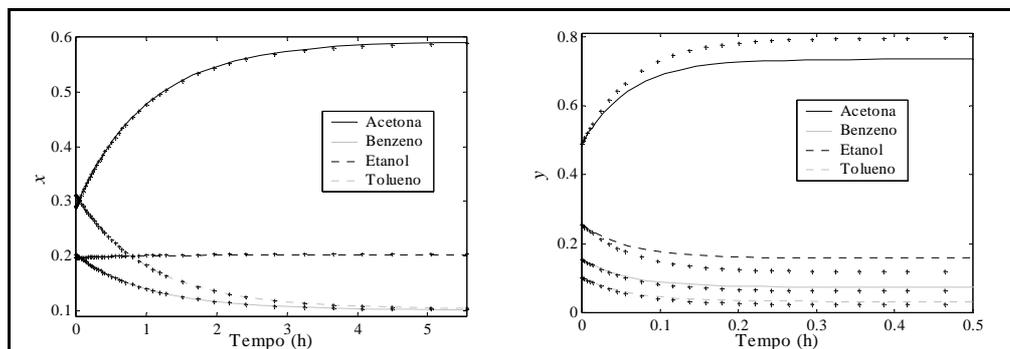


Figura 6.15: Resposta da composição da fase líquida (esquerda) e da fase vapor (direita) do vaso de *flash* dinâmico frente à segunda perturbação na alimentação, empregando-se os modelos rigorosos (linhas contínuas) e a lei de Raoult (marcadores).

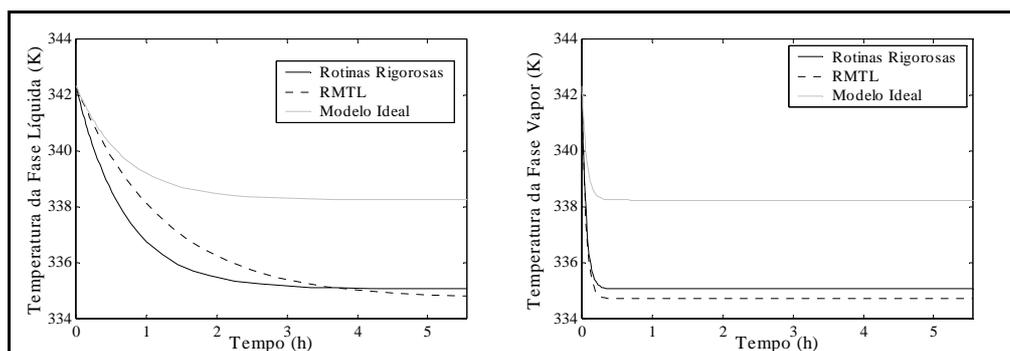


Figura 6.16: Resposta da temperatura do vaso de *flash* dinâmico frente à segunda perturbação na composição da alimentação: fase líquida (esquerda) e fase vapor (direita).

As rotinas que empregam as RMTL permitiram a redução do tempo da simulação em cerca de 35-40% para as perturbações estudadas. Apesar do número de avaliações da função de integração com as RMTL ter sido em média 20% superior aquele observado com as rotinas rigorosas, o número de passos de integração foi similar em ambas. Este resultado pode ser comparado com o uso do modelo ideal, que oscilou desde ganhos de cerca de 35% até aumentos do tempo de simulação da ordem de 10%, no caso da primeira perturbação. Neste último caso, se verificou um grande aumento do número de avaliações da função de integração. Em todos os casos, o método ideal levou a um aumento do número de passos de integração.

Foram simuladas, também, mudanças na pressão de *set-point* do vaso e alterações simultâneas na alimentação e nos valores de *set-point*. Os ganhos de tempo nas simulações com as RMTL oscilaram entre 35 e 50%, com resultados similares aos descritos anteriormente.

A modificação do modelo do vaso pela consideração de equilíbrio termodinâmico entre as fases, o que leva a um maior acoplamento entre as variáveis algébricas e diferenciais do problema, levou a uma redução do ganho de tempo das RMTL para cerca de 10%, em função das tolerâncias empregadas na integração. Esta redução foi ocasionada pelo aumento do número de passos de integração, que atingiu o dobro daquele observado com as rotinas convencionais. Contudo, não foi observada uma perda da precisão na aproximação relativamente aos exemplos anteriores.

6.2.3 Teste da RMTL na Simulação Dinâmica de uma Coluna de Destilação

A rede de modelos termodinâmicos locais construída para o sistema acetona, benzeno, etanol e tolueno foi empregada na simulação dinâmica de uma coluna de destilação, cujo modelo é visto no apêndice A. A coluna estudada tinha 10 pratos, incluindo o condensador e o refeedor. Foi assumido o equilíbrio termodinâmico entre as fases, os estágios foram considerados 100% eficientes e os inventários da fase vapor foram desprezados. Além disso, foram consideradas constantes as massas no condensador e no refeedor. Desse modo, as composições da fase vapor e a temperatura em cada prato eram calculadas através de um problema de ponto de bolha, uma vez que o perfil de pressão ao longo da coluna era especificado.

As três opções de rotinas de cálculo das propriedades termodinâmicas foram empregadas na simulação de uma perturbação na fração molar da carga, uma mistura líquida saturada a 1 atm inicialmente com composição de [0,3 0,2 0,2 0,3] e alterada para [0,1 0,1 0,2 0,6] no tempo igual a zero. A fim de realizar-se esta simulação foi empregada a função 'ode45' do programa MatLab, com tolerâncias relativa e absoluta de 10^{-4} e 10^{-4} , respectivamente. A condição inicial da simulação, referente ao estado estacionário para o conjunto de especificações, foi obtida numa simulação prévia. Não foi feito uso das técnicas de aproximação da temperatura de ponto de bolha com as RMTL descritas no capítulo 5. O resultado no perfil de composição da fase líquida ao longo dos pratos da coluna, exceto condensador e refeedor, é visto na figura 6.17, para os tempos inicial e final de simulação (2,8h). Apenas o resultado das simulações referentes ao modelo rigoroso e às redes de modelos termodinâmicos locais é mostrado.

Foram observados ganhos computacionais da ordem de 10% no uso das redes de modelos termodinâmicos locais com relação às rotinas convencionais. Neste caso, as rotinas ideais foram cerca de 30% mais rápidas do que as rotinas rigorosas. Foi observado, também, um aumento de 25% no número de passos de integração com as RMTL. A figura 6.18 mostra a evolução da fração molar da acetona nos estágios 3 e 8, respectivamente, após a alteração da composição da alimentação.

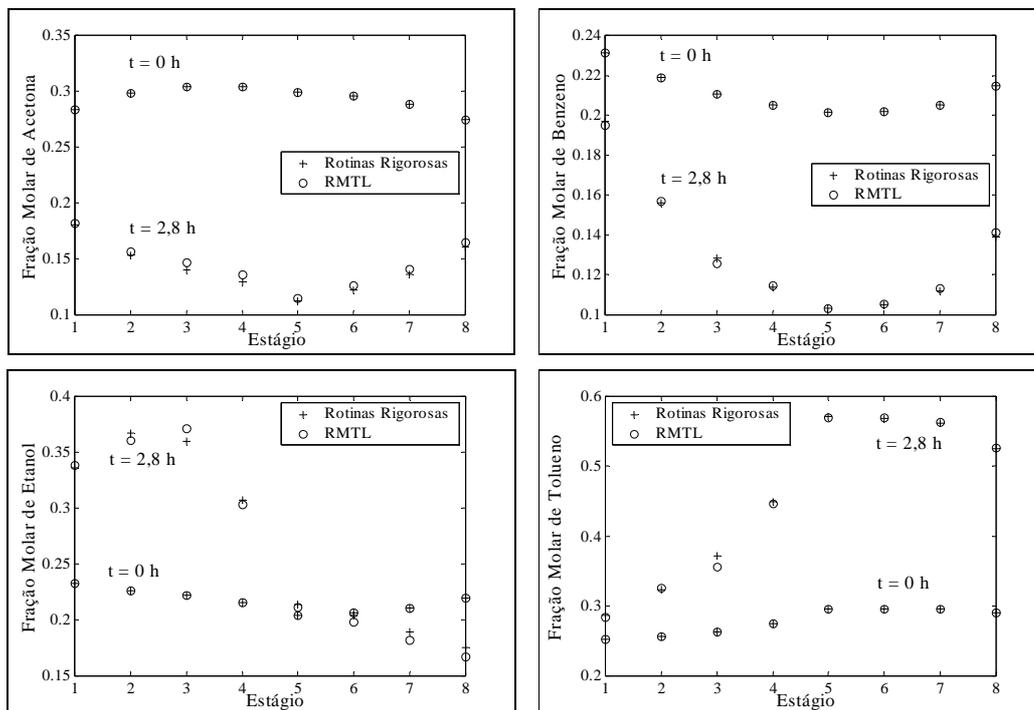


Figura 6.17: Perfis de composição da fase líquida para o início e o fim da simulação: acetona (alto, à esquerda), benzeno (alto, à direita), etanol (embaixo, à esquerda) e tolueno (embaixo, à direita). Apenas os estágios internos foram representados.

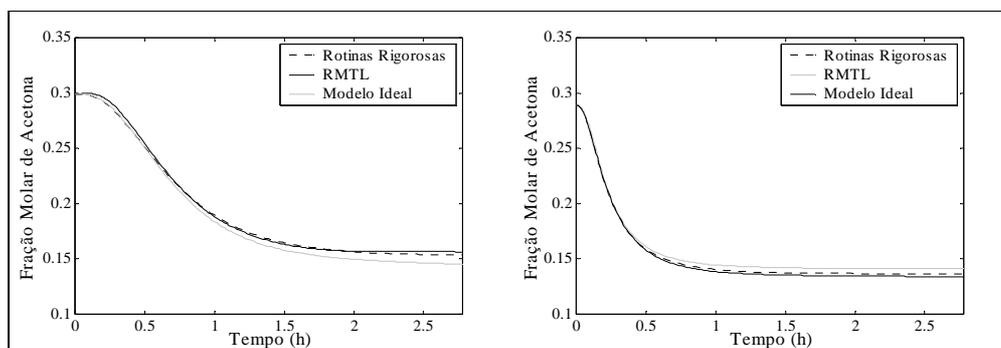


Figura 6.18: Resposta da fração molar da acetona na fase líquida nos estágios 3 (esquerda) e 8 (direita) da coluna de destilação estudada.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho propôs uma abordagem nova para a questão da redução da carga computacional associada ao cálculo de propriedades termodinâmicas em simulação de processos. Para tanto, foram empregadas em conjunto a técnica de modelos termodinâmicos locais (MTL) na aproximação de propriedades e os princípios que orientam a modelagem múltipla de processos através da abordagem do tipo *regime de operação*. Enquanto que os MTL têm já aparecido com relativa frequência na literatura, ensejando até mesmo aplicações práticas em simuladores comerciais, as redes de modelos termodinâmicos locais (RMTL) constituem uma técnica em seu estágio inicial de desenvolvimento, muito aquém, portanto, de sua forma ideal. Por se tratar de um trabalho novo, pelo menos em relação à literatura publicada, a abordagem dada ao assunto teve como diretriz básica a simplicidade, expressa, por exemplo, no uso de malhas cartesianas para na divisão do espaço. Contudo, os resultados obtidos parecem confirmar que as RMTL são viáveis para o uso na simulação computacional de processos, e que, com alguns aperfeiçoamentos, ela pode gerar bons resultados práticos.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo termodinâmico local com mais termos do que os MTL empregados até o presente na literatura. A principal vantagem deste modelo é que as interações de um componente com os demais componentes da mistura são consideradas de modo distinto, ao contrário dos modelos derivados a partir da hipótese de mistura “pseudo-binária”. Os resultados obtidos indicam que há um benefício pela inclusão de novos termos no modelo local, ao menos em relação ao número de regiões resultante da divisão do espaço. Contudo, o modelo desenvolvido ainda carece de uma dependência cruzada entre componentes; isto poderia ser feito, por exemplo, através de uma abordagem do tipo “mínimos quadrados seqüencial” (conforme descrito no capítulo 2) que identifique quais contribuições cruzadas são mais significativas.

As técnicas empregadas no ajuste dos modelos são bastante conhecidas e estão disponíveis em diversos programas matemáticos. A aproximação do tipo uniforme, que pode ser expressa num problema de programação linear, resultou num menor número de centros necessários para a descrição do comportamento do sistema em relação à técnica de mínimos quadrados (MQ). A aproximação do tipo uniforme, entretanto, mostrou-se em torno de 5 vezes mais custosa computacionalmente do que a técnica MQ.

Apesar de serem modelos lineares nos parâmetros, os MTL na verdade devem ser considerados modelos com “retroalimentação”, uma vez que a temperatura, necessária ao cálculo do valor de K , é calculada através do modelo, iterativamente. Este fato sugere que a construção de uma rede robusta, isto é, uma rede que forneça uma estimativa confiável da precisão alcançada, deva levar em conta este fato. Novas técnicas de ajuste iterativas se fazem, portanto, necessárias. Uma possibilidade é o uso de métodos como o da máxima verossimilhança (*‘maximum likelihood’*), empregado no ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos a partir de dados experimentais; nesta técnica, são obtidos os parâmetros que melhor descrevem o comportamento experimental observado como um todo. No estado atual, a aplicação do princípio da máxima verossimilhança ao ajuste de modelos termodinâmicos locais é inviável, devido à alta carga computacional associada; no entanto, o uso das aproximações da temperatura de ponto de bolha descritas no capítulo 5 pode torná-la possível.

Outro fato importante que deve ser estudado é o efeito da pressão sobre a predição do modelo termodinâmico local. Apesar do MTL apresentar uma dependência explícita com relação à P , esta se mostrou adequada apenas numa faixa de 0,1-0,2 atm em torno da pressão para a qual os dados de ajuste foram obtidos. Certamente, o uso de um parâmetro ajustável extra ponderando o desvio com relação à pressão original é uma solução possível. Deve-se, no entanto, verificar ainda qual a melhor maneira de se ajustar este novo parâmetro; isto provavelmente pode ser feito de um modo que leve à necessidade do cálculo do mínimo número possível de dados extras.

A questão de dimensionalidade do problema da geração de dados de equilíbrio para o ajuste da rede é, indubitavelmente, o maior obstáculo prático para o uso das RMTL em simulação de processos multicomponente. Esta questão deverá, ainda, ser estudada em maior profundidade. Se, por um lado, é inviável o cálculo de um elevado número de pontos de bolha para a construção da malha, por outro, um pequeno refinamento pode fazer com que a rede resulte em erros muito grandes nos cálculos de T e K . Neste trabalho, por simplicidade, empregaram-se apenas incrementos uniformes em todas as direções, o que, de modo algum, é o melhor método. Contudo, a escolha de um *grid* mais grosseiro para alguns componentes exige conhecimento *a priori* sobre o sistema, o que não foi considerado neste trabalho. Estas informações, contudo, podem ser obtidas a partir de testes anteriores à etapa de geração dados, ou mesmo com o uso de técnicas evolutivas/adaptativas. Outras possibilidades que merecem ser verificadas são a construção de redes multicomponente a partir de redes binárias ou ternárias, de construção muito mais simples, e o uso dos “modelos locais de grupo”, de Hager e Stephan (1994). Em particular, a construção de redes a partir de sistemas binários ou ternários pode empregar hipóteses como a de que a interação geral é uma combinação da interação entre grupos de dois componentes, com a interação de grupos de três componentes, e assim por diante.

Apesar de se ter empregado neste trabalho uma técnica muito simples para a interpolação dos parâmetros, as funções interpoladoras sigmóidais (FIS) mostraram um bom resultado para a aplicação em vista, até mesmo em relação a técnicas mais sofisticadas como as *splines* multidimensionais. Este resultado deve ser atribuído à aproximação do tipo *piecewise* adotada para a construção da rede. Além disso, as FIS, por empregarem apenas funções exponenciais, são bem mais simples de serem implementadas do que as *splines*, o que resulta, também, numa menor carga computacional necessária quando de seu uso final. Contudo, a forma empírica empregada na obtenção dos parâmetros de transição das funções deve ser substituída por uma forma mais sistemática. Certamente estes parâmetros, na pior das hipóteses, podem ser otimizados de modo a produzir uma rede suave e com o menor erro possível; no entanto, é possível, devido à forma da função sigmóidal adotada, obter-se uma forma de cálculo analítico dos parâmetros em função de dados da rede. Uma alternativa, que vem de encontro a um dos benefícios do uso dos modelos termodinâmicos locais não explorado nesta dissertação, a geração analítica de derivadas das propriedades termodinâmicas, é o uso das derivadas reais, obtidas com as rotinas rigorosas, para o ajuste dos parâmetros.

As formas de aproximação da temperatura de ponto de bolha desenvolvidas no capítulo 5 certamente são úteis, quer numa possível técnica de ajuste dos modelos, quer na redução ainda maior do tempo de cálculo da temperatura de ponto de bolha com os MTL. A aproximação do tipo mínimos quadrados contínuo se mostrou a de melhor resultado em termos do erro em relação à solução convencional do problema, bem como na questão de eficiência computacional. O grande problema deste tipo de aproximação, a inviabilidade numérica de se produzir aproximações confiáveis com ordens maiores do que três, pode ser facilmente evitado pela uso de uma variável transformada normalizada, ao invés de T .

Dos algoritmos testados, o LOLIOPT gerou o melhor resultado na divisão do espaço para problemas de pequena dimensão. Contudo, uma vez que o processo de divisão ótima do espaço exige avaliações iterativas do erro da rede, esta técnica se torna inviável para um número elevado de dados. Neste caso, o algoritmo LOLIMOT, devido à sua simplicidade, se torna uma boa opção, apesar de resultar numa rede mais complexa do que a que seria obtida com o algoritmo LOLIOPT. Por outro lado, sempre que for possível o cálculo simultâneo dos pontos de ajuste, o algoritmo LOLIEVOL é uma alternativa possível. O maior problema no uso do algoritmo LOLIEVOL consiste no fato de que a informação para o refinamento local da malha não é confiável, devido ao baixo número inicial de dados. Isto pode ser evitado pelo uso de uma técnica mista entre os algoritmos LOLIOPT/LOLIMOT, que prevêem uma disposição inicial de dados, e o algoritmo LOLIEVOL. Neste caso, uma malha inicial grosseira forneceria informações para o refinamento da malha, e assim por diante. Esta técnica, provavelmente, representaria a melhor possibilidade em termos de malhas Cartesianas. Por fim, cabe salientar que a questão de otimização do tempo computacional na geração da RMTL, ao contrário de seu uso final, não foi abordada neste trabalho.

Os resultados do uso das redes de modelos termodinâmicos locais na simulação de processos típicos da Engenharia Química, implementados no programa MatLab, foram satisfatórios. Ganhos variáveis de tempo, entre 10 e 90%, foram observados, em função da dimensão do sistema, do tipo e da formulação do problema. Os resultados obtidos com o

sistema ternário água, acetonitrila e acetona, muito superiores aos observados na literatura, devem ser considerados atípicos. Contudo, estes resultados chamam a atenção para alguns fatos: apesar da rede construída para este sistema possuir muitos centros para cada componente, uma melhor reprodução de K levou, paradoxalmente, a um grande ganho computacional. Isto se explica na medida em que o ganho de tempo na avaliação da rotina de geração de propriedades termofísicas não é necessariamente o mesmo ganho na resolução de problemas iterativos, tais como o ponto de bolha. Nestes problemas intervêm outros fatores, tais como derivadas em cada uma das direções, que podem, muitas vezes, facilitar ou prejudicar a convergência. Além disso, segundo este raciocínio, o uso das RMTL será especialmente benéfico em sistemas bastante desviados da idealidade, pois estes apresentam grandes variações espaciais em suas derivadas; desse modo, o algoritmo numérico de resolução deve recalcul numericamente muitas vezes a matriz Jacobiana do problema, até chegar à convergência.

O teste com o sistema quaternário acetona, benzeno, etanol e tolueno mostrou que a forma de modelagem do problema também terá influência sobre o ganho de tempo no uso das RMTL. Em particular, foi observado que um modelo do processo no qual havia uma maior interação entre as variáveis algébricas e as variáveis de estado levou à uma redução do ganho. Esta redução deveu-se a um aumento do número de passos de integração. Apesar de que a análise aprofundada deste fato esteja além do escopo deste trabalho, observou-se que a função de integração tendeu inicialmente a aumentar o passo de integração, reduzindo-o subitamente, várias vezes durante a simulação. Isto significa que o algoritmo não conseguiu satisfazer o conjunto de equações algébricas do problema com o passo dado, de modo a ter que efetuar a diminuição do passo. Este problema pode estar associado à transição entre regiões da rede e deve ser melhor estudado.

Finalmente, deve-se sugerir o estudo de formas de reformulação dos problemas de separação através do equilíbrio de fases de modo a se incorporar eficientemente as técnicas de RMTL e de aproximação da temperatura de ponto de bolha. Em princípio, tais técnicas poderiam ser facilmente empregadas caso a modelagem necessitasse explicitamente do cálculo do ponto de bolha, como no caso dos modelos dinâmicos que negligenciam o inventário da fase vapor ou o balanço dinâmico de energia.

Referências Bibliográficas

- BARRET, A., WALSH, J. J., “Improved chemical process simulation using local thermodynamic approximations”, *Computers & Chemical Engineering*, **3**, 397-402 (1979).
- BOSTON, J. F., BRITT, H. I., “A Radically Different Formulation and Solution of the Single-Stage Flash Problem”, *Computers & Chemical Engineering*, **2**, 109-122 (1978).
- BOSTON, J. F., SULLIVAN, S. L., “A New Class of Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Processes”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **52**, 52-63 (1974).
- BOSTON, J. F., SULLIVAN, S. L., “An Improved Algorithm for Solving the Mass Balance Equations in Multistage Separation Processes”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **50**, 663-668 (1972).
- CHIMOWITZ, 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”, *Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development*, **22**, 217-225 (1983).
- CHIMOWITZ, 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. 2. Application to process design”, *Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development*, **23**, 609-618 (1984).
- ENGELN-MÜLLGES, G., UHLIG, F., “Numerical Algorithms with C”, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- HAGER, M., STEPHAN, K., “Evaluation of Gas-Liquid Phase Equilibria with Local Group Models”, *Chemical Engineering Science*, **49**, 3853-3869 (1994).
- HILLESTAD, M., SORLIE, C., ANDERSON, T. F., OLSEN, L., HERTZBERG, T., “On estimating the error of local thermodynamic models- a general approach”, *Computers & Chemical Engineering*, **13**, 789-796 (1989).
- HUTCHISON, H. P., SHEWCHUK, C. F., “A Computational Method for Multiple Distillation Towers”, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **52**, 325-336 (1974).

- JOHANSEN, T. A., MURRAY-SMITH, R., "Multiple Model Approaches to Nonlinear Modelling and Control", Capítulo 1, Taylor & Francis, 1997.
- JULIÁN, P. M., "A High Level Canonical Piecewise Linear Representation, Theory and Applications", Tese de Doutorado, Universidade Nacional der Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1999.
- KINCAID, D., CHENEY, W., "Numerical Analysis", Brooks/Cole Publishing Company, 2ª Ed., 1996.
- KISTER, H. Z., "Distillation Design", McGraw-Hill, Nova Iorque, 1990,
- LEDENT, T., HEYEN, G., "Dynamic Approximation of Thermodynamic Properties by means of Local Models", *Computers & Chemical Engineering*, **18**, Supl., S87-S91 (1994).
- LEESLEY, M. E., HEYEN, G., "The dynamic approximation method of handling vapor-liquid equilibrium data in computer calculations for chemical processes", *Computers & Chemical Engineering*, **1**, 109-112 (1977).
- MACCHIETTO, S., CHIMOWITZ, E. H., ANDERSON, T. F., STUTZMAN, L.F., "Local models for representing phase equilibria in multicomponent, nonideal vapor-liquid and liquid-liquid systems. 3. Parameter estimation and update", *Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development*, **25**, 674-682 (1986).
- MACCHIETTO, S., CHIMOWITZ, E. H., ANDERSON, T. F., "Dynamic multicomponent distillation using local thermodynamic models", *Chemical Engineering Science*, **40**, 1974-1978 (1985).
- NELLES, O., "LOLIMOT- Lokale, lineare Modelle Zur Identifikation nicht-linearer, dynamischer Systeme", *Automatisierungstechnik*, 163-174 (1997).
- PERREGAARD, J., "Model simplification and reduction for simulation and optimization of chemical processes", *Computers & Chemical Engineering*, **17**, 465-483 (1993).
- POSSER, M. S., "Rede de Modelos Locais", Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2000.
- PRAUSNITZ, J. M., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall International, 1980.
- PRAUSNITZ, J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall International, 1969.

-
- STØREN, S., HERTZBERG, T., “Local Thermodynamic Models Applied in Dynamic Process Simulation”, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **72**, 395-401 (1994).
- STØREN, S., HERTZBERG, T., “Local thermodynamic models used in sensitivity estimation of dynamic systems”, *Computers & Chemical Engineering*, **21**, Supl., S709-S714 (1997).
- TING, J., HELFFERICH, F. G., HWANG, Y., GRAHAM, G. K., “Experimental Study of Wave Propagation Dynamics of Multicomponent Distillation Columns”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, **38**, 3588-3605 (1999).
- TRIERWEILER, J. O., NEUMANN, U., “Redes de Modelos Locais: uma solução simples para problemas complexos”, *Anais do COBEQ'98*, Porto Alegre, 1998.

Apêndice A

Modelos Empregados no Capítulo 6

A.1 Modelo do *Flash* Dinâmico

O vaso de *flash* dinâmico empregado no capítulo 6 foi modelado como um sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs). A fim de explicitar-se o efeito do uso da rede de modelos termodinâmicos locais nas composições das fases líquida e vapor no vaso, dois volumes de controle foram usados para a representação dinâmica das mesmas, conforme a figura A1.1. Um terceiro volume de controle, sem acúmulo e (dinâmica instantânea), representa a seção de *flash* propriamente, que ocorre adiabaticamente na pressão P do vaso. O vaso também é considerado adiabático.

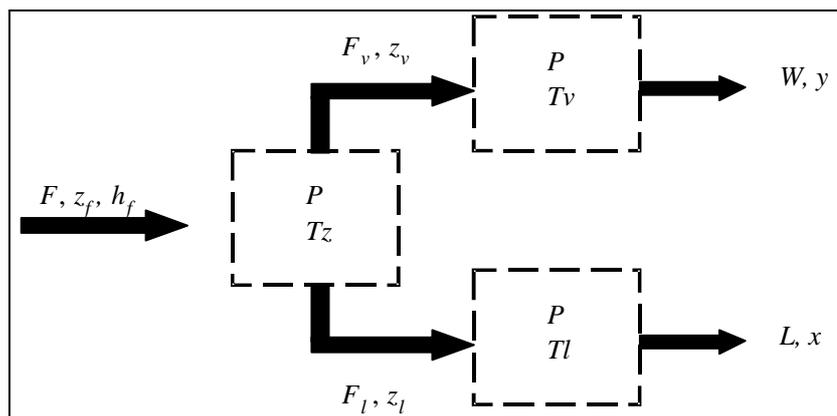


Figura A.1.1: Diagrama esquemático do modelo empregado no problema de *flash* dinâmico.

Não é assumido o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor; contudo, são desprezadas quaisquer formas de transferência de massa e energia através da interface. As vazões de saída de cada fase (W e L) são empregadas para o controle proporcional da pressão (acúmulo na fase vapor) e do volume de líquido do vaso.

A.1.1 Equacionamento

Acúmulo na fase líquida (N_c equações):

$$\frac{dn_i}{dt} = F_l \cdot z_{l,i} - L \cdot x_i \quad (\text{A.1})$$

Balanço de energia na fase líquida (1 equação):

$$\frac{d(n \cdot u)}{dt} = F_l \cdot h_{l,z} - L \cdot h_l \quad (\text{A.2})$$

Acúmulo na fase vapor (N_c equações):

$$\frac{dN_i}{dt} = F_v \cdot z_{v,i} - W \cdot y_i \quad (\text{A.3})$$

Balanço de energia na fase vapor (1 equação):

$$\frac{d(N \cdot U)}{dt} = F_v \cdot H_{v,z} - W \cdot H_v \quad (\text{A.4})$$

Equilíbrio de fases , seção de *flash* ($2 \cdot N_c + 2$ equações algébricas):

$$F \cdot z_i - F_v \cdot z_{v,i} - F_l \cdot z_{l,i} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$z_{v,i} - K_i \cdot z_{l,i} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} z_{v,i} - \sum_{i=1}^{N_c} z_{l,i} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$F \cdot h_f - F_v \cdot H_{v,z} - F_l \cdot h_{l,z} = 0 \quad (\text{A.8})$$

A.1.2 Relações Constitutivas

$$n = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \quad (\text{A.9})$$

$$N = \sum_{i=1}^{N_c} N_i \quad (\text{A.10})$$

$$V_l = n \cdot v \quad (\text{A.11})$$

$$V_l + V_v = V_{vaso} \quad (\text{A.12})$$

$$x_i = n_i / n \quad (\text{A.13})$$

$$y_i = N_i / N \quad (\text{A.14})$$

$$v_v = V_v / N \quad (\text{A.15})$$

A.1.3 Propriedades Termofísicas

Entalpia:

$$h_f = h_f(T_f, P_f, z_f) \quad (\text{A.16})$$

$$h_{l,z} = h_l(T_z, P, z_l) \quad (\text{A.17})$$

$$H_{v,z} = H_{v,z}(T_z, P, z_v) \quad (\text{A.18})$$

$$h_l = h_l(T_l, P, z_l) \quad (\text{A.19})$$

$$H_v = H_v(T_v, P, z_v) \quad (\text{A.20})$$

O método utilizado para o cálculo da entalpia é descrito no capítulo 3.

Razão de Equilíbrio da Vaporização.

$$K_i = K_i(z_{v,i}, z_{l,i}, P, T_z) \quad (\text{A.21})$$

Volume Molar da Fase Líquida.

$$v_l = v_l(T_l, x) \quad (\text{A.22})$$

O método utilizado para o cálculo do volume molar da fase líquida é descrito no apêndice B.

Pressão da Fase Gasosa.

$$P = P(T_v, v_v, y) \quad (\text{A.23})$$

O método utilizado para o cálculo da pressão da fase vapor é descrito no apêndice B.

A.1.4 Controle

$$L = L_{base} + C_l \cdot (V_l - V_{set}) \quad (\text{A.24})$$

$$W = W_{base} + C_v \cdot (P - P_{set}) \quad (\text{A.25})$$

A.1.5 Simplificações

Energia Interna Total da Fase Líquida.

$$\frac{d(nu)}{dt} = \frac{d(n(h_l - PV_l))}{dt} \approx \frac{d(nh_l)}{dt} \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{d(nh_l)}{dt} = \frac{h_l d(n)}{dt} + \frac{nd(h_l)}{dt} = h_l(F_l - L) + \frac{nd(h_l)}{dt} \approx h_l(F_l - L) + n \sum x_i c_{p,i} \cdot \frac{d(T_l)}{dt} \quad (\text{A.27})$$

Energia Interna Total da Fase Vapor.

$$\frac{d(NU)}{dt} = \frac{d(N(H_v - PV_v))}{dt} \approx \frac{d(NH_v)}{dt} \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} \frac{d(NH_v)}{dt} &= \frac{H_v d(N)}{dt} + \frac{Nd(H_v)}{dt} = H_v(F_v - W) + \frac{Nd(H_v)}{dt} \approx \\ &H_v(F_v - W) + N \sum y_i c_{p,i} \cdot \frac{d(T_v)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

A.1.6 Parâmetros

Tabela A.1: Parâmetros empregados no problema de *flash* dinâmico do capítulo 6.

Parâmetro	Valor	Unidade
V_{vaso}	6.000	L
L_{base}	9,457	mol/s
W_{base}	0,543	mol/s
$V_{l,set}$	3.000	L
P_{set}	1	atm
C_l	1	mol/s·L
C_v	100	mol/s·atm

A.1.7 Nomenclatura

Variáveis:

Símbolo	Descrição	Unidade
t	tempo	s
n, N	número de moles nas fases líquida e vapor	-
F	vazão molar da alimentação	mol/s
z	fração molar da alimentação	-
L, W	vazão molar de saída de líquido e vapor	mol/s
x, y	fração molar das fases líquida e vapor	-
V	volume	L
V_{vaso}	volume total do tanque	L
v	volume molar	mol/L
h, H	entalpia molar do líquido e do vapor	cal/mol
u, U	energia interna molar do líquido e do vapor	cal/mol
P	pressão	atm
T	temperatura	K
c_p	capacidade calorífica do gás ideal a pressão constante	cal/mol·K

Subscrito: l : fase líquida; v : fase vapor; f : alimentação; z : zona de *flash*; i : componente.

A.2 Modelo dos dois Vasos de *Flash* Acoplados

A figura ilustrativa do problema está na seção 6.1 do capítulo 6. Foram considerados equilíbrio termodinâmico instantâneo entre as fases, *holdup* desprezível da fase vapor e um controle perfeito de pressão nos vasos. Ambos os vasos são considerados adiabáticos.

A.2.1 Equacionamento

Acúmulo nos dois vasos ($2N_c$ equações):

$$\frac{dn_{i,1}}{dt} = F \cdot z + L_2 \cdot x_{i,2} - L_1 \cdot x_{i,1} - V_1 \cdot y_{i,1} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{dn_{i,2}}{dt} = V_1 \cdot y_{i,1} - L_2 \cdot x_{i,2} - V_2 \cdot y_{i,2} \quad (\text{A.31})$$

Balço de energia nos dois vasos (2 equações):

$$\frac{d(N_1 \cdot u_1)}{dt} = F \cdot h_f + L_2 \cdot h_2 - L_1 \cdot h_1 - V_1 \cdot H_1 \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{d(N_2 \cdot u_2)}{dt} = V_1 \cdot H_1 - L_2 \cdot h_2 - V_2 \cdot H_2 \quad (\text{A.33})$$

Equilíbrio de fases ($2N_c + 2$ equações):

$$y_{i,j} = K_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (\text{A.34})$$

$$\sum_i y_{i,j} = 1 \quad (\text{A.35})$$

para $j = 1, 2$ e $i = 1, \dots, N_c$.

A.2.2 Relações Constitutivas

$$x_{i,j} = n_{i,j} / N_j, \quad N_j = \sum_i n_{i,j} \quad (\text{A.36})$$

$$V_{l,j} = v_{l,j} \cdot \sum_i n_{i,j} \quad (\text{A.37})$$

para $j = 1, 2$ e $i = 1, \dots, N_c$.

A.2.3 Propriedades Termofísicas

$$H_j = H_j(y_{i,j}, T_j, P_j) \quad (\text{A.38})$$

$$h_j = h_j(x_{i,j}, T_j) \quad (\text{A.39})$$

$$K_{i,j} = K_{i,j}(x_{i,j}, y_{i,j}, T_j, P_j) \quad (\text{A.40})$$

$$v_j = v_j(x_{i,j}, T_j) \quad (\text{A.41})$$

para $j = 1, 2$. Os métodos empregados nos cálculos das quantidades acima são descritos no apêndice B e no capítulo 3.

A.2.4 Controle

$$L_j = L_{base,j} + C_{l,j} \cdot (V_{l,j} - V_{set,j}) \quad (\text{A.42})$$

$$V_j = V_{base,j} \quad (\text{A.43})$$

para $j = 1, 2$.

A.2.5 Parâmetros

Tabela A.2: Parâmetros empregados no modelo dos dois vasos de *flash*.

Parâmetro	Valor		Unidade
	Vaso 1	Vaso 2	
V_{vaso}	750	500	L
L_{base}	0,252	0,252	mol/s
V_{base}	0,0219	0,0219	mol/s
$V_{l,set}$	500	400	L
P_{set}	1	1	atm
C_l	0,1	0,1	mol/s·L

A.2.6 Nomenclatura

Idêntica ao do modelo anterior (item A.1.7.) exceto que a vazão molar de vapor foi representada por V . O subscrito j se refere ao vaso (1 ou 2).

A.3 Modelo da Coluna de Destilação

O modelo da coluna de destilação considerado continha estágios 100% eficientes e em equilíbrio termodinâmico, ausência de perdas térmicas e de arraste de líquido. O *holdup* de vapor foi negligenciado, e as massas do condensador total e do refeedor consideradas constantes, assim como fluxo equimolar. Os estágios foram numerados do topo para o fundo, incluindo-se condensador e refeedor. As composições de vapor e a temperatura de cada estágio foram calculadas por intermédio de problemas de ponto de bolha.

A.3.1 Equacionamento

Acúmulo da fase líquida, exceto prato de alimentação ($N_s \cdot N_c - 3$ equações):

$$\frac{dn_{i,j}}{dt} = V_{j+1} \cdot y_{j+1} + L_j \cdot x_x - V_j \cdot y_j - L_j \cdot x_x \quad (\text{A.44})$$

Acúmulo da fase líquida, prato de alimentação (N_c equações):

$$\frac{dn_{i,j}}{dt} = F \cdot z_i + V_{j+1} \cdot y_{j+1} + L_j \cdot x_x - V_j \cdot y_j - L_j \cdot x_x \quad (\text{A.45})$$

Condensador:

$$D = V_2 - R \quad (\text{A.46})$$

Refrervedor:

$$B = L_{N_s-1} - W \quad (\text{A.47})$$

Vazões:

$$V_j = W \quad (\text{A.48})$$

$$L_j = L_{j,base} + \frac{n_j - n_{j,base}}{\beta} \quad (\text{A.49})$$

A.3.2 Relações Constitutivas:

$$x_{i,j} = n_{i,j} / \sum_i n_{i,j} \quad (\text{A.50})$$

$$n_j = \sum_i n_{i,j} \quad (\text{A.51})$$

A.3.3 Parâmetros

Tabela A.3: Parâmetros empregados no modelo da coluna de destilação.

Parâmetro	Valor	Descrição	Unidade
N_s	10	número de estágios	-
N_F	6	prato da alimentação	-
P_{topo}	0,98	pressão no topo da coluna	atm
P_{fundo}	1,08	pressão no fundo da coluna	atm
R	2	refluxo da coluna	mol/s
W	4	fluxo de vapor na coluna	mol/s
$n_{j,base}$	1000	<i>holdup</i> nos pratos	mol
β	0,735	constante hidráulica	1/s

A.3.4 Nomenclatura

A nomenclatura é idêntica à do item A.1.7, exceto que j identifica o estágio da coluna. As vazões molares de líquido e vapor são simbolizadas, respectivamente, por L e V .

Apêndice B

Modelos Termodinâmicos

Equação de estado de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \text{ onde}$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad \text{para } m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{e}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}; T_r = T / T_c. \text{ Foi empregada uma regra de mistura convencional.}$$

Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong:

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

$$\text{onde } a = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad \text{para } m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \text{e}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}; T_r = T / T_c. \text{ Foi empregada uma regra de mistura convencional.}$$

Modelo UNIQUAC:

A expressão do coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right]$$

onde

$$l_j = 5(r_j - q_j) - (r_j - 1); \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT}\right), \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k}, \Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k}.$$

r e q são parâmetros de forma e $u_{i,j}$ é um parâmetro de interação energética.

Modelo de Wilson:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} x_j \Delta_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{NC} \frac{x_k \Delta_{ki}}{\sum_j x_j \Delta_{kj}}$$

onde

$$\Delta_{ij} = \exp \left[a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} \right]$$

$a_{i,j}$ e $b_{i,j}$ são parâmetros de interação energética.

Equação de Pressão de Vapor de Wagner (Tipo 1):

$$\ln \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right) = \frac{(Pv_1 \phi + Pv_2 \phi^{1.5} + Pv_3 \phi^3 + Pv_4 \phi^6)}{(1 - \phi)}, \quad \phi = 1 - \frac{T}{T_c}$$

Equação de Pressão de Vapor de Frost-Kalkwarf-Thodos (Tipo 2):

$$\ln(P^{sat}) = Pv_1 - \frac{Pv_2}{T} + Pv_3 \ln(T) + Pv_4 \frac{P_{vap}}{T^2}$$

Volume molar da fase líquida (correlação COSTALD):

$$\frac{v_m}{v^*} = v_R^{(0)} (1 - \omega_{SRK} v_R^{(\delta)})$$

onde v_m é o volume molar do líquido ou da mistura líquida, v^* é o volume característico (tabelado) para cada substância, ω_{SRK} é o fator acêntrico obtido com a equação de Soave-Redlich-Kwong, e $v_R^{(0)}$ e $v_R^{(\delta)}$ são funções apenas da temperatura reduzida:

$$v_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_R)^{1/3} + b(1 - T_R)^{2/3} + c(1 - T_R) + d(1 - T_R)^{4/3}$$

$$v_R^{(\delta)} = \frac{(e + fT_R + gT_R^2 + hT_R^3)}{(T_R - 1.00001)}$$

onde $0.25 < T_R < 1.0$, $T_R = T / T_{c,m}$ é a temperatura reduzida de mistura, e a, b, \dots , são constantes tabeladas. Para a mistura, a regra de cálculo das constantes pseudo-críticas é a seguinte:

$$T_{c,m} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (v_{ij}^* T_{c,ij})}{v_m^*} \quad \text{para a temperatura crítica de mistura, onde } x$$

representa a composição, e

$$v_m^* = \frac{1}{4} \left\{ \sum_i x_i v_i^* + 3 \left(\sum_i x_i v_i^{*2/3} \right) \left(\sum_i x_i v_i^{*2/3} \right) \right\} \quad \text{e} \quad v_{ij}^* T_{c,ij} = (v_i^* T_{c,i} v_j^* T_{c,j})^{1/2}$$

O fator acêntrico de mistura é dado por $\omega_m = \sum_i x_i \omega_{SRK}$.

Lei de Raoult (Modelo “Ideal”)

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}, \text{ com}$$

$H = \sum_{i=1}^{N_c} y_i H_i^{GI} = \sum_{i=1}^{N_c} y_i \left(H_{f,i}^\circ + \int_{T_0}^T c_{p,i}^* dT \right)$ (entalpia da fase vapor), onde $H_{f,i}^\circ$ é entalpia padrão de formação do composto ‘i’ como gás ideal a $T_0 = 298,15$ K e $c_{p,i}^*$ é capacidade calorífica a pressão constante do gás ideal;

$$h = \sum_{i=1}^{N_c} x_i h_i \quad (\text{entalpia da fase líquida}), \text{ onde } h_i = H_i^{GI} + H_{vsat,i}^R - \Delta h_i^{vap}$$

com $\Delta h^{vap} = RT^2 \Delta z^{vap} \frac{d \ln(P^{sat})}{dT}$ (Eq Clapeyron-Clausius). Os valores de $H_{vsat,i}^R$ (entalpia

residual do vapor saturado) e Δz^{vap} (variação do fator de compressibilidade na vaporização) foram calculados através de uma equação de estado.

Apêndice C

Parâmetros Termodinâmicos Empregados

C.1 Constantes da Lei dos Estados Correspondentes

Tabela C.1: Constantes críticas dos compostos empregados^a.

Componente	T_c (K)	P_c (bar)	ω
Acetona	508,1	47,0	0,304
Benzeno	562,2	48,9	0,212
Etanol	513,9	61,4	0,644
Tolueno	591,8	41,0	0,263
Água	647,3	221,2	0,344
Acetonitrila	545,5	48,3	0,327

^a Fonte: *The Properties of Gases and Liquids*, R. C. Reid, J .M. Prausnitz, B. E. Poling, McGraw-Hill, 1987, 3^a Ed..

C.2 Constantes da Expansão Calorífica do Gás Ideal

A expansão de c_p^* na temperatura é dada por:

$$c_p^* = A + BT + CT + DT^2 \quad (\text{C.1})$$

onde T é dado em K e c_p^* em J/mol·K.

Tabela C.2: Constantes da expansão de c_p^* .^a

Componente	A	B	C	D
Acetona	6,301	0,2606	$-1,253 \cdot 10^{-4}$	$2,038 \cdot 10^{-8}$
Benzeno	-33,92	0,4739	$-3,017 \cdot 10^{-4}$	$7,130 \cdot 10^{-8}$
Etanol	9,014	0,2141	$-8,390 \cdot 10^{-5}$	$1,373 \cdot 10^{-9}$
Tolueno	-24,35	0,5125	$-2,765 \cdot 10^{-4}$	$4,911 \cdot 10^{-8}$
Água	32,24	$1,924 \cdot 10^{-3}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$
Acetonitrila	20,48	0,1196	$-4,492 \cdot 10^{-5}$	$3,203 \cdot 10^{-9}$

^a Fonte: *The Properties of Gases and Liquids*, R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, McGraw-Hill, 1987, 3ª Ed..

Entalpia de formação como gás ideal a 298,15 K, em J/mol: acetona: $-2,177 \cdot 10^5$; benzeno: $8,298 \cdot 10^4$; etanol: $-2,350 \cdot 10^5$; tolueno: $5,003 \cdot 10^4$; água: $-2,420 \cdot 10^4$; acetonitrila: $8,792 \cdot 10^4$.

C.3 Parâmetros das Equações de Pressão de Vapor

As equações de pressão de vapor estão descritas no apêndice B.

Tabela C.3: Constantes das equações de pressão de vapor empregadas.^a

Componente	P_{V1}	P_{V2}	P_{V3}	P_{V4}	Tipo da Eq.
Acetona	-7,45514	1,20200	-2,43926	-3,35590	1
Benzeno	-6,98273	1,33213	-2,62863	-3,33399	1
Etanol	-8,51838	0,34163	-5,73683	8,32581	1
Tolueno	-7,28607	1,38091	-2,83433	-2,79168	1
Água	-7,76451	1,45838	-2,77580	-1,23303	1
Acetonitrila	40,774	5392,43	-4,357	2615	2

^a Fonte: *The Properties of Gases and Liquids*, R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, McGraw-Hill, 1987, 3ª Ed..

C.4 Parâmetros do Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC está descrito no apêndice B.

Tabela C.4: Parâmetros de forma do modelo UNIQUAC.^a

Componente	r	q
Acetona	2,5735	2,336
Benzeno	3,1878	2,4
Etanol	2,1055	1,972
Tolueno	3,9228	2,968

^a Fonte: banco de dados do programa Aspen Plus.

Tabela C.5: Parâmetro de interação energética do modelo UNIQUAC, em cal/mol.^a

Componente	Acetona	Benzeno	Etanol	Tolueno
Acetona	-	-215,1558	44,8208	-79,951
Benzeno	355,0012	-	-108,0768	-59,9728
Etanol	145,2418	716,5535	-	-97,5633
Tolueno	194,0052	62,5854	698,6183	-

^a Fonte: banco de dados do programa Aspen Plus.

C.5 Parâmetros do Modelo de Wilson

O modelo de Wilson está descrito no apêndice B.

Tabela C.6: Parâmetros a_{ij} do modelo de Wilson.^a

Componente	Água	Acetonitrila	Acetona
Água	-	1,6303	2,2659
Acetonitrila	-1,3267	-	0
Acetona	-8,5145	0	-

^a Fonte: banco de dados do programa Aspen Plus.

Tabela C.7: Parâmetros $b_{i,j}$ do modelo de Wilson, em 1/K.^a

Componente	Água	Acetonitrila	Acetona
Água	-	-909,4297	-1044,3835
Acetonitrila	-230,152	-	-7,3368
Acetona	2265,0508	7,2786	-

^a Fonte: banco de dados do programa Aspen Plus.

Apêndice D

Exemplo de uma RMTL

A rede de modelos termodinâmicos locais (RMTL) exemplificada a seguir corresponde àquela ajustada para o ‘*K-value*’ da acetonitrila (componente 2, 7 centros) no sistema ternário estudado no capítulo 6 (página 108). Escrevendo-se o modelo termodinâmico local II na seguinte forma vetorial:

$$\ln(K_2P) = \boldsymbol{\varphi}^T \boldsymbol{\theta}(\mathbf{h}) = \begin{bmatrix} 1 & 1/T & x_1^2 & x_3^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \theta_{2,1}(\mathbf{h}) & \theta_{2,2}(\mathbf{h}) & \theta_{2,3}(\mathbf{h}) & \theta_{2,4}(\mathbf{h}) \end{bmatrix}^T \quad (\text{D.1})$$

pode-se representar a função geradora dos parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ através de:

$$\boldsymbol{\theta}(\mathbf{h}) = \boldsymbol{\Omega} \boldsymbol{\Psi}(\mathbf{h}) \quad (\text{D.2})$$

onde $\boldsymbol{\Omega}$ é uma matriz 4×7 que reproduz o valor dos parâmetros $\theta_{2,j}$, $j = 1, \dots, 4$, sobre os centros do espaço, e $\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{h}) = [1 \ r_1(\mathbf{h}) \ \dots \ r_6(\mathbf{h})]^T$ representa as bases (funções interpoladoras sigmoidais) empregadas na combinação linear. Para o caso da acetonitrila,

$$\boldsymbol{\Omega} = \begin{bmatrix} 7,9465 & -0,09599 & 3912,8 & 2,0231 & 7,7707 & 6,0637 & 3,1798 \\ -2877,5 & 62,410 & -941,96 & -787,06 & -2660,5 & -2236,9 & -1556,5 \\ 1,9485 & -0,21751 & -0,19076 & 0,48046 & 0,04825 & 0,79050 & 1,9485 \\ 0,017475 & -0,15238 & 0,27883 & 1,6418 & 1,0371 & 2,7017 & 6,4596 \end{bmatrix}$$

As funções $r_k(\mathbf{h})$ podem ser escritas da seguinte forma:

$$r_k(\mathbf{h}) = \prod_{p=1}^{N_d} \left(1 - \left\{ 1 + \exp\left(-\sigma_{k,p} (h_p - a_{k,p})(h_p - b_{k,p})\right) \right\}^{-1} \right) \quad (\text{D.3})$$

para $k = 1, \dots, 6$. A matriz σ 6×2 representa os parâmetros de transição da função interpoladora sigmoidal. Para o caso da acetonitrila

$$\sigma = \begin{bmatrix} 2595 & 2595 & 20765 & 41530 & 41530 & 41530 \\ 646,2 & 1050 & 1400 & 1400 & 1400 & 1400 \end{bmatrix}^T$$

As matrizes a e b , ambas 6×2 , representam as coordenadas que limitam cada uma das sub-regiões na direção determinada, no espaço- h :

$$a = \begin{bmatrix} 0,9929 & 0,9929 & 1,219 & 1,248 & 1,262 & 1,765 \\ 1,248 & 2,159 & 2,299 & 2,299 & 2,299 & 2,299 \end{bmatrix}^T$$

$$b = \begin{bmatrix} 1,219 & 1,219 & 1,248 & 1,262 & 1,276 & 1,290 \\ 2,159 & 2,720 & 2,720 & 2,720 & 2,720 & 2,720 \end{bmatrix}^T$$