

O TESTE DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA: UMA ANÁLISE ATRAVÉS DE UM ALGORITMO DE ENXAME DE PARTÍCULAS

Joviana Sartori de Souza

Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

Rua Alberto Rangel, s/n. Vila Nova. 28630-050. Nova Friburgo/RJ

jsouza@iprj.uerj.br

Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira

Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

Rua Alberto Rangel, s/n. Vila Nova. 28630-050. Nova Friburgo/RJ

nelio@iprj.uerj.br

Resumo

O cálculo do equilíbrio de fases de uma dada mistura é um problema muito presente em processos químicos, e para resolvê-lo precisa-se conhecer a priori o número de fases presentes na mistura, para isso a solução de um outro problema se faz necessária que é o teste de estabilidade. No presente trabalho o objetivo é solucionar esse problema do teste de estabilidade abordando um algoritmo de otimização híbrido com uma técnica que consiste em determinar todos os pontos estacionários da função objetivo. Os resultados numéricos são apresentados para quatro misturas, três misturas binárias e uma ternária.

Palavras-chave: teste de estabilidade, otimização, enxame de partículas.

Abstract

The calculation of phase equilibrium of a given mixture is a very present in chemical processes, and to solve it one needs to know the number of phases in the mixture, that the solution to another problem that is needed is the test of stability. In the present paper aims to

solve this problem of the stability test addressing an optimization algorithm hybridized with a technique that involves determining all stationary points of an objective function. The numerical results are presented for four mixtures, three binary mixtures and one ternary.

Keywords: stability test, optimization, particle swarm.

1 – Introdução

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas multifásicas é um problema de reconhecida importância na engenharia química e do petróleo. Esse problema está presente no desenvolvimento e melhoramento de diversas técnicas industriais, por exemplo, na separação por destilação, em processos de extração e na simulação da recuperação terciária de petróleo através de processos de injeção de fluidos miscíveis em reservatórios de óleo e gás.

Em vista do exposto acima, nos últimos anos a comunidade científica tem investido um grande esforço no desenvolvimento de novos modelos termodinâmicos e nas aplicações de novas técnicas numéricas para o cálculo do equilíbrio multifásico.

Do ponto de vista termodinâmico, o cálculo do equilíbrio multifásico (para processos realizados a temperatura e pressão constantes) deve ser feito através da minimização da chamada energia livre de Gibbs, uma função dos números de moles dos componentes químicos presentes em cada fase que constitui a mistura. No entanto, esse princípio físico só pode ser aplicado conhecendo-se a priori o número de fases presente no estado de equilíbrio de um dado sistema. Este é, sem dúvida, um dos aspectos que dificulta a realização do estudo numérico do comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases. Assim, se faz necessário o que se costuma chamar de um teste de estabilidade termodinâmica, o qual procura informar se um dado sistema se encontra em uma fase simples ou se apresenta duas (ou mais) fases.

Desde os trabalhos norteadores de Baker et al. (1982) e Michelsen (1982), o teste de estabilidade termodinâmico tem se baseado no chamado critério do plano tangente de Gibbs. A modelagem matemática desse princípio termodinâmico se expressa como um (outro) problema de otimização global, conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar. Como enfatizado por Michelsen (1982), Sun and Seider (1995), Stadtherr et al. (1995) e mais recentemente por Lucia et al. (2005), para possibilitar uma melhor predição do número de fases no estado de equilíbrio não apenas faz-se necessário a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários.

Devido à natureza não-convexa e não-linear de modelos termodinâmicos, necessários para descrever a função objetivo do problema, há um grande interesse na aplicação de técnicas de otimização mais seguras e robustas para descrever o comportamento de equilíbrio.

2- O teste de estabilidade

O estudo abordado no presente trabalho trata apenas da estabilidade com relação ao número de fases, ou seja, trata da estabilidade termodinâmica com relação à transferência de massa entre subsistemas de um sistema composto.

Considerando uma mistura com r componentes, a função distância do plano tangente pode ser definida como:

$$dx_1, \dots, x_r = i=1 r x_i [\mu_{ix_1, \dots, x_r} - \mu_{iz_1, \dots, z_r}] \quad (1)$$



para todo x pertencente ao conjunto



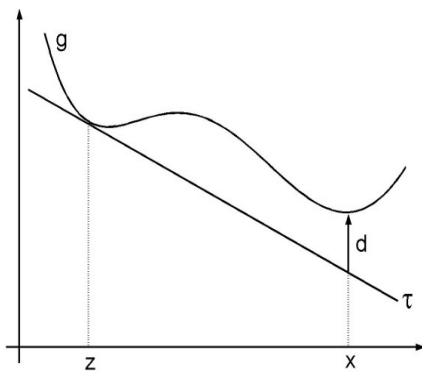
Onde x_i é a fração molar do componente i presente na mistura, z_i é a composição global do componente i na mistura, μ_i é o potencial químico do componente i .



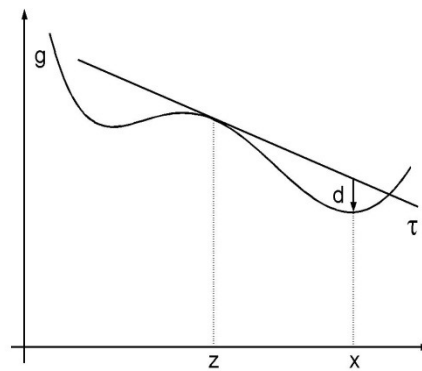
O critério de estabilidade pode ser feito através da função d : se $d(x_1, \dots, x_r) \geq 0$, para todo x , a mistura com composições globais z é estável e permanecerá no estado homogêneo inicial, nas referidas temperatura e pressão. Caso contrário, a mistura é instável e deve se dividir em duas (ou mais) fases.



A função definida na Eq. (1) admite uma interpretação geométrica. De fato, pode-se mostrar que: se ocorrer $d \geq 0$, para todo elemento pertencente ao conjunto Ω então a superfície da energia livre de Gibbs molar da fase incipiente, definida por g e descrita mais precisamente por τ , está sempre acima do plano tangente τ que passa pelo ponto x , onde aqui z é o vetor cujas coordenadas são z , ver a Figura 1-a. Por outro lado, se a mistura é instável, então parte da superfície de g está sob o plano tangente τ , como mostrado na Figura 1-b.



(a)



(b)

Figura 1 Duas diferentes possibilidades para uma mistura: (a) estável, (b) instável.



Por satisfazer a igualdade , a função definida em (1) é chamada de *função distância do plano tangente à energia de Gibbs*. Apesar dessa denominação, é óbvio que a função nem sempre é (do ponto de vista matemático) necessariamente uma distância, a menos que . Em caso contrário, a magnitude de , e não , é de fato a distância do plano tangente à energia de Gibbs molar.



Essa função distância varia com o valor de tomado no conjunto . Podendo, dependendo da natureza da mistura, assumir valores positivos, negativos ou mesmo se anular. No entanto, como enfatizado na Figura 1, independente desse valor, o plano tangente à superfície de é sempre aquele que passa pelo ponto , o qual é determinado pela composição global da mistura cuja estabilidade está sendo analisada, denotada por .

Uma possível maneira de se implementar um teste de estabilidade baseado no critério do plano tangente de Gibbs consiste em resolver o problema de otimização global descrito abaixo,



$$(2)$$



Se $x^* \in \Omega$ é um minimizador global do problema (2), então (por definição) tem-se que $d(T_0, P_0, x^*) \leq d(T_0, P_0, x)$, para todo . Conseqüentemente, o teste de estabilidade da mistura pode se restringir ao sinal da função em um minimizador global x^* . De fato, dado um estado termodinâmico definido por , e , após a determinação de x^* pode-se afirmar que (neste estado) a mistura é estável se, e somente se, $d(T_0, P_0, x^*) \geq 0$. Logo, por negação, ela será instável se, e somente se, $d(T_0, P_0, x^*) \leq 0$. Neste último caso, a mesma apresentará duas (ou mais) fases.



Sabe-se que um ponto x é denominado um ponto estacionário da função, se



$$(3)$$



Dentre esses pontos estacionários encontram-se todos os minimizadores (locais) de , os seus maximizadores (locais) e os possíveis pontos de sela dessa função.



No presente trabalho procura-se um procedimento que permita uma caracterização global da função do teste de estabilidade. Mais precisamente, o interesse principal é o de encontrar todos os pontos estacionários da função distância. Assim, do fato de cumprir a restrição, nota-se que tais pontos estacionários devem satisfazer simultaneamente as duas equações abaixo,



”



.



Estas equações, possivelmente não lineares, nas variáveis constituem o problema proposto, o qual é descrito a seguir.



Para permitir o emprego de métodos de otimização, o problema relacionado com as soluções desse sistema de equações é transformado no seguinte problema de minimização equivalente:



(4)

3 - Modelo termodinâmico para o potencial químico

Para completar a descrição da função objetivo do teste de estabilidade, se faz necessário a utilização de modelos termodinâmicos descrevendo correlações para o potencial químico de cada componente presente na mistura.

De acordo com o objetivo deste trabalho, aqui é apresentado um modelo apropriado para misturas líquidas que se encontram, essencialmente, a pressão ambiente. Tais misturas são soluções não-ideais que podem ser descritas por modelos bem estabelecidos na literatura, os quais são desenvolvidos a partir do conceito de energia de excesso, veja, por exemplo, Prausnitz et al. (1986) e Vidal (1997).

Assim, dada uma mistura líquida que constitui uma solução não-ideal, o potencial químico do componente i na mistura multicomponente é escrito na seguinte forma,



(5)



onde μ_i é o potencial químico do componente i em um estado ideal e μ_i^E é o chamado potencial químico de excesso do referido componente, Vidal (1997).

A parcela da Eq. (5) relativa ao estado de idealidade é dada por

$$\mu_{i,ideal}(T, x_i) = RT(\mu_i^* + \ln x_i) \quad (6)$$



onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema e μ_i^* representa o potencial químico do componente puro i na temperatura da mistura.



Um modelo clássico comumente usado na termodinâmica da engenharia química e do petróleo é o modelo **NRTL** (Non Random Two Liquids) proposto por Renon e Prausnitz (1968). Esse modelo estabelece que μ_i é da forma



(7)



Na Eq. (6) tem-se que $\mu_i^E = \sum_j x_j \tau_{ij}$. O modelo NRTL exige os coeficientes de interação binária τ_{ij} e τ_{ji} entre os componentes i e j , sendo $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, e $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$.

4- A técnica de polarização

Na presente seção, considera-se uma estratégia que permite auxiliar a determinação de mais de um ponto estacionário da função distância, ou seja, uma ferramenta que ajuda a localizar mais de um minimizador global da função não negativa do problema descrito em (4).

Para resolver esse problema multimodal de interesse, parte-se do pré-suposto que se tem disponível um método de otimização global que possui as seguintes características essenciais: (i) é capaz de lidar com problemas de minimização onde a função objetivo é possivelmente descontínua, (ii) deve dar preferência para minimizadores globais, (iii) é suficientemente robusto a fim de escapar das vizinhanças de pontos já visitados anteriormente

durante o processo de busca, (iv) deve possuir convergência que não esteja fortemente atrelada ao dado inicial do processo iterativo.



Aqui, seguindo-se Henderson et al (2009), um ponto $y^* \in \mathbb{R}^r$ será denominado um pólo repulsivo (ou simplesmente um pólo) da função objetivo do problema (4), se é descontínua em y^* e , quando $y \rightarrow y^*$. Em geral, uma função será chamada multipolarizada, se ela possui dois ou mais pólos.



A abordagem considerada parte do seguinte princípio. Suponha que o primeiro minimizador global de (4), denotado por , já foi determinado pelo método de otimização global disponível. Neste caso tem-se .



Em seguida, para determinar um segundo minimizador global , emprega-se o mesmo algoritmo de otimização (com as propriedades descritas acima) na resolução do subproblema:



(8)



onde .



Visto que e , então, escolhendo na Eq. (7), obtém-se que . Mas, se ocorrer mais rapidamente do que , quando , pode-se tomar que novamente obtém-se . Assim, em ambos os casos, na vizinhança de a função objetivo do problema auxiliar (8) assume valores arbitrariamente grandes, sendo descontínua neste ponto. Logo é uma pólo de .



A prática tem mostrado que em muitos casos se pode tomar . No entanto, quando esse valor não for suficiente, sugere-se um número pequeno como, por exemplo, , veja Henderson et al. (2009).



Nas condições acima, é também uma função não negativa e a segunda solução obtida resolvendo-se o problema (8) é um minimizador global do problema original (4).



Uma vez que , quando , nota-se que a função se mantém limitada em , mesmo quando . Essa propriedade impede que a função auxiliar tenda para zero por outro motivo, a não ser pelo fato de estar se aproximando de um minimizador global da função original. Isto explica a escolha da função para compor o denominador de .



De uma maneira análoga, tendo-se obtido , se o problema (4) apresenta um outro minimizador global , então se procura através da resolução do seguinte problema de otimização global:



(9)



Mais geralmente, tendo-se resolvido o problema (9) e supondo-se que soluções já foram determinadas, procura-se a solução resolvendo o problema de minimização global:



(10)



A função obtida na etapa deste processo (denominado de polarização) é a função multipolarizada, cujos pólos são as soluções anteriores .

Assim, após n etapas, a função multipolarizada tem a forma:



(11)

5- O Algoritmo por Enxame de Partículas



O algoritmo por enxame de partículas (PSO) se vale de uma população, o enxame de partículas, onde N é o tamanho da população. A cada partícula associa-se um deslocamento, o qual, em um contexto puramente heurístico, simboliza o movimento da partícula. Seja t um instante de tempo, que no contexto do algoritmo de otimização representa uma iteração.

Assim, a nova posição da partícula no instante t é representada por $p(t)$. Tal posição é calculada adicionando-se à antiga posição $p(t-1)$, ocupada no instante $t-1$, o vetor deslocamento $v(t)$:



(12)



Seguindo a versão do PSO usada por Vaz e Vicente (2007), para cada partícula i , os componentes do vetor v são atualizados pela equação escalar



(13)



Na Eq. (13), w é uma fator de peso chamado de fator de inércia, os parâmetros c_1 e c_2 são números reais positivos chamados, no contexto heurístico do PSO, de parâmetro cognitivo e parâmetro social, respectivamente. Para todo i , os números r_1 e r_2 são números aleatórios gerados de maneira uniforme no intervalo $[0, 1]$. O valor p_{best} é o componente do vetor posição ocupado pela partícula com o melhor valor da função objetivo calculado antes. Isto significa que, no instante t , dentre todas as partículas i a que ocupa a posição p_{best} possui o menor valor da função objetivo. Finalmente, p_{best} é o componente do vetor posição ocupado pela partícula que possui o menor valor da função objetivo, dentre as partículas.



A atualização mostrada na Eq. (13) utiliza uma combinação linear estocástica de duas direções, a melhor posição p_{best} e a melhor posição entre todas. Desse modo, o PSO é um algoritmo estocástico de otimização.



A posição p_{best} pode ser descrita como



(14)



O operador usado na descrição acima pode retornar um conjunto com mais de um ponto. Na implementação do PSO esse conjunto é ordenado implicitamente de modo que o seu elemento é exatamente o ponto a ser detectado possuindo a propriedade descrita na Eq. (14). Assim, quando isso ocorre, na prática escolhe-se p_{best} como o primeiro desses pontos, não sendo

necessário determinar explicitamente os outros possíveis elementos com essa mesma propriedade.



O critério de parada do PSO cumpre a determinação da norma do vetor ser menor do que uma dada tolerância , para todo .

Algoritmo PSO.



Dados. Um número inteiro positivo indicando o tamanho da população e uma tolerância para o critério de parada.



Passo 1. Gere aleatoriamente tanto as posições iniciais das partículas do enxame, , como também os vetores descrevendo os deslocamentos iniciais, .



Passo 2. Faça , , ; e .



Passo 3. Faça



Para faça:



Se então



(a) faça .



(b) Se , então faça .



Caso contrário, se então



(c) faça .



Passo 4. Calcule e , σ , usando as fórmulas (12) e (13).



Passo 5. Se $\sigma > \sigma_{max}$, então pare. Caso contrário, faça $\sigma = \sigma_{max}$ e volte para o Passo 3.

6- Resultados Numéricos

O algoritmo PSO implementado com a técnica de polarização foi testado para quatro misturas, três misturas binárias e uma ternária, utilizando o software Matlab, com o objetivo de encontrar todos os pontos estacionários da função distância do teste de estabilidade. Os resultados são apresentados nas tabelas seguintes e se limitam à modelagem termodinâmica do potencial químico (de cada componente) através do modelo NRTL. Ressalta-se que um ponto estacionário trivial sempre será a composição global z , desta maneira inicia-se o algoritmo já polarizando este ponto.

Mistura 1: n-pentanol/2.2 dimetilbutano

Alimentação	Pontos estacionários	$d(x_1, x_2)$	Estado
(0.0500,0.9500)	(0.1268,0.8732)	0.0018	Estável
(0.1000,0.9000)	(0.1500,0.8500)	-9.8214×10^{-5}	Instável
	(0.0692,0.9308)	-4.7473×10^{-5}	
(0.1500,0.8500)	(0.1000,0.9000)	9.7765×10^{-5}	Estável
	(0.0692,0.9308)	5.0013×10^{-5}	
(0.2000,0.8000)	(0.0777,0.9233)	0.0038	Estável

Mistura 2: n-pentanol/2-metilpentano

Alimentação	Pontos estacionários	$d(x_1, x_2)$	Estado
(0.0500,0.9500)	(0.1351,0.8649)	0.0021	Estável

(0.1000,0.9000)	(0.1657,0.8343)	-2.2122×10^{-4}	Instável
	(0.0688,0.9312)	-5.7673×10^{-5}	
(0.1100,0.8900)	(0.1582,0.8418)	-9.3395×10^{-5}	Instável
	(0.0654,0.9346)	-1.4238×10^{-4}	
(0.1200,0.8800)	(0.1495,0.8505)	-2.2301×10^{-5}	Instável
	(0.0633,0.9367)	-2.3299×10^{-4}	
(0.2000,0.8000)	(0.0792,0.9212)	0.0024	Estável
(0.2500,0.7500)	(0.0765,0.9276)	0.0128	Estável

Mistura 3: etanol/ciclohexano

Alimentação	Pontos estacionários	$d(x_1, x_2)$	Estado
(0.0500,0.9500)	(0.5979,0.4021)	-0.0513	Instável
	(0.0942,0.9058)	6.2615×10^{-4}	
(0.1000,0.9000)	(0.5878,0.4122)	-0.0480	Instável
	(0.0475,0.9525)	-0.0010	
(0.1500,0.8500)	(0.4880,0.5120)	-0.0181	Instável
	(0.0352,0.9648)	-0.0071	
(0.2000,0.8000)	(0.4000,0.6000)	-0.0041	Instável
	(0.0304,0.9696)	-0.0143	
(0.2500,0.7500)	(0.3314,0.6686)	-2.8350×10^{-4}	Instável
	(0.0285,0.9715)	-0.0191	
(0.3500,0.6500)	(0.2351,0.7649)	7.9166×10^{-4}	Instável
	(0.0288,0.9712)	-0.0173	
(0.4000,0.6000)	(0.2000,0.8000)	0.0041	Instável
	(0.0304,0.9696)	-0.0102	
(0.4500,0.5500)	(0.1702,0.8298)	0.0107	Estável
	(0.0327,0.9673)	5.4846×10^{-4}	
(0.5000,0.5000)	(0.1439,0.8561)	0.0209	Estável
	(0.0361,0.9639)	0.0147	

(0.6000,0.4000)		0.0528	Estável
	(0.0506,0.9494)	0.0522	
(0.6500,0.3500)	(0.0678,0.9323)	0.0757	Estável
(0.7500,0.2500)	(0.0675,0.9325)	0.1398	Estável

Mistura 4: acetonitrilo/benzeno/n-heptano

Alimentação	Pontos estacionários	$d(x_1, x_2, x_3)$	Estado
(0.4000,0.0500,0.5500)	(0.2215,0.0481,0.7304)	-0.0051	Instável
	(0.9114,0.0236,0.0650)	-0.1085	
(0.4500,0.0500,0.5000)	(0.1919,0.0473,0.7608)	-0.0153	Instável
	(0.9049,0.0248,0.0704)	-0.0865	
(0.6000,0.0500,0.3500)	(0.1320,0.0467,0.8213)	-0.0808	Instável
	(0.8658,0.0319,0.1024)	-0.0224	
(0.7000,0.0500,0.2500)	(0.1118,0.0493,0.8390)	-0.1334	Instável
	(0.8114,0.0412,0.1474)	-0.0018	
(0.5000,0.1000,0.4000)	(0.1720,0.0953,0.7327)	-0.0286	Instável
	(0.8526,0.0589,0.0885)	-0.0392	
(0.5500,0.1000,0.3500)	(0.1536,0.0956,0.7508)	-0.0477	Instável
	(0.8341,0.0646,0.1014)	-0.0220	
(0.6500,0.1000,0.2500)	(0.1309,0.1006,0.7685)	-0.0869	Instável
	(0.7736,0.0823,0.1442)	-0.0019	
(0.4500,0.1500,0.4000)	(0.2023,0.1460,0.6518)	-0.0118	Instável
	(0.8171,0.0919,0.0910)	-0.0346	
(0.5000,0.1500,0.3500)	(0.1805,0.1465,0.6730)	-0.0238	Instável
	(0.7976,0.0995,0.1029)	-0.0201	
(0.6000,0.1500,0.2500)	(0.1548,0.1538,0.6914)	-0.0505	Instável
	(0.7311,0.1246,0.1443)	-0.0019	
(0.4500,0.2000,0.3500)	(0.2154,0.1989,0.5857)	-0.0086	Instável
	(0.7528,0.1387,0.1085)	-0.0160	
(0.5500,0.2000,0.2500)	(0.1863,0.2085,0.6051)	-0.0240	Instável

7- Conclusões

O problema do teste de estabilidade termodinâmica foi abordado no presente trabalho como um problema de otimização, e para a sua resolução foi utilizado um algoritmo de enxame de partículas associado à técnica de polarização. Além das dificuldades de não-convexidade e não-linearidade da função objetivo, o problema de descontinuidade da função surge com a inserção desta técnica, mas através dos testes realizados para quatro misturas, três binárias e uma ternária, o algoritmo se mostrou eficiente e robusto, conseguindo com sucesso encontrar todos os pontos estacionários do problema.

8 - Referências Bibliográficas

- Baker, L. E., Pierce, A.C. and Lukes, K.D., Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, Soc. Pet. Eng. J., October: 731-724, 1982.
- Henderson, N., Sacco, W. F. and Platt, G. M., Finding More than One Root of Nonlinear Equations via a Polarization Technique: An Application to Double Retrograde Vaporization, accept for publication, Chemical Engineering Research and Design, 2009.
- Lucia, A., DiMaggio, P. A., Bellows, M. L. and Octavio L. M., The Phase Behavior of *n*-Alkane Systems, Computers and Chemical Engineering, 29, 2363–2379, 2005.
- Michelsen, M.L., The Isothermal Flash Problem. Part I - Stability Analysis. Part II - Phase Split Calculation, Fluid Phase Equilibria **9**, 1-19, 21-40, 1982.
- Prausnitz, J., Lichtenthaler, R. N. and Gomes de Azevedo, E., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall, New Jersey, 1986.
- Renon, H. and Prausnitz, J. M., Local Composition in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures AIChE Journal 14, 135-44, 1968.
- Sun, A. C. and Seider, W.D., Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of Gibbs Free Energy, Fluid Phase Equilibria, 103, 213-249, 1995.
- Stadtherr, M. A., Schnepfer, C.A., Brennecke, J. F., Robust Phase Stability Analysis Using Interval Methods, AIChE Symp. Ser., 304, 356-359, 1995.

Vaz, A. I. , Vicente, L. N., A Particle Swarm Pattern Search Method for Bound Constrained Global Optimization, Journal Global Optimization, 39, 197-219, 2007.

Vidal, J., Thermodynamique: Application au Génie Chimique et à L'industrie Pétrolière, Editions Technip, Paris, 1997.