



EQUILÍBRIO DE FASES E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA EM FLASHES MULTIFÁSICOS

Reinaldo Calderón Supelano

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro

Março de 2017

EQUILÍBRIO DE FASES E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA EM FLASHES
MULTIFÁSICOS

Reinaldo Calderón Supelano

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares , D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Fernando Cunha Peixoto , D.Sc.

Prof. Marcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2017

Supelano, Reinaldo Calderón

Equilíbrio de Fases e Estabilidade Termodinâmica em
Flashes Multifásicos/Reinaldo Calderón Supelano. – Rio
de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVIII, 98 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de
Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 85 – 94.

1. Equilíbrio de Fases. 2. Flashes Multifásicos. 3.
Plano tangente. 4. Envelope de fases. 5. Estabilidade. I.
Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química.
III. Título.

*Aos meus pais e irmãos pela
paciência e carinho!*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa e escrita da tese. Agradeço especialmente a minha família por todo o seu apoio e confiança em todo momento. Vocês têm sido uns dos atores principais de todas minhas conquistas.

Quero agradecer enormemente aos meus orientadores, o professor Argimiro Secchi e o professor Frederico Tavares por toda a confiança depositada, pela paciência e por todo o apoio durante estes dois anos. Todos os seus conselhos e ensinamentos têm contribuído muito na minha formação e na elaboração desta tese.

A todos meus amigos colombianos e em especial a Eyleen, Nayher, Leonardo e Johanna que têm sido um apoio importante durante todo este tempo. Com vocês têm sido mais fácil a estadia longe da Colômbia, obrigado por tudo.

A todos os meus amigos e colegas brasileiros por me receber em seu país e por me permitir compartilhar tantas coisas. Com todos vocês a convivência no PEQ foi mais agradável e fácil. Obrigado aos que sempre corrigiram meu português e me ajudaram a resolver qualquer dúvida acadêmica.

Agradeço também a Marcel e Felipe por me incluir em seus planos fora de Rio, todos esses momentos foram muito agradáveis.

Ao laboratório G-130 e a todos os integrantes por me brindarem com um espaço no grupo e me ajudarem a resolver alguns problemas computacionais.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO DE FASES E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA EM FLASHES MULTIFÁSICOS

Reinaldo Calderón Supelano

Março/2017

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

O cálculo de flash e a construção de envelope de fases são uns dois problemas mais importante no equilíbrio de fases. As estratégias atuais de resolução desses tipos de problemas, podem falhar em regiões próximas a pontos críticos ou em zonas de surgimento de novas fases. Além disso, nas metodologias de cálculo de flash não existe uma completa garantia que será determinada a solução mais estável. visando ter procedimentos mais confiáveis e robustos, foram implementados algoritmos para o cálculo de flash e para traçar envelopes de fases, incluindo novas propostas e melhorias. Uma nova proposta de análise de estabilidade foi incluída no cálculo do flash. O cálculo do contorno de fases foi tratado como um problema não linear parametrizado e foi resolvido mediante técnicas de continuação. Para avaliar e validar os algoritmos, foram testados alguns exemplos de misturas multifásicas clássicas. A partir dos resultados foi mostrado que somente a metodologia de cálculo de flash não consegue assegurar que serão determinadas as soluções corretas de equilíbrio, embora contenha os critérios necessários e suficientes. Para ter garantia, é indispensável aplicar um critério adicional de análise de estabilidade, onde a metodologia proposta pode oferecer resultados tão confiáveis como o critério do plano tangente. O algoritmo para traçar contornos de fases conseguiu determinar satisfatoriamente os envelopes de várias misturas com comportamentos complexos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHASE EQUILIBRIA AND THERMODYNAMICS STABILITY IN MULTIPHASE FLASHES

Reinaldo Calderón Supelano

March/2017

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

The flash calculation and the phase envelopes construction are one of the most important problems in phase equilibrium. Current strategies for solving such problems might fail in regions close to critical points or in areas where phases split. In addition, in the flash calculation with stability analysis, there is no complete guarantee that the solution will be determined at equilibrium. Algorithms Were implemented for the calculation of flash and to trace phase contours, in order to have more reliable and robust procedures including new proposals and improvements. A new phase stability analysis proposal was included in the flash calculation. The phase envelopes calculation was treated as a parametrized nonlinear problem and it was solved through continuation techniques. To evaluate and validate the algorithms, some examples of multiphase mixtures were tested. The methodology of calculation of flash alone cannot ensure the determination of the correct solutions at equilibrium, although it contains the necessary and sufficient criteria. In order to have guarantee, it is indispensable to apply an additional criterion of stability analysis, where the proposed methodology can offer results as reliable as the criterion of the tangent plane. The algorithm for phase envelope construction was able to satisfactorily determine the envelopes of various mixtures with complex behaviors.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
Lista de Abreviaturas	xviii
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Motivação	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Geral:	3
1.3.2 Específicos:	3
1.4 Estrutura da Dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Aspectos gerais sobre equilíbrio	5
2.1.1 Estabilidade e equilíbrio de fases	6
2.1.2 Regra de fases	7
2.2 Flash isotérmico e isobárico para múltiplas fases	8
2.2.1 Métodos baseados na minimização da energia de Gibbs	9

2.2.1.1	Minimização direta da energia de Gibbs	10
2.2.1.2	Distância ao plano tangente (TPD)	11
2.2.1.3	Métodos de otimização global	14
2.2.1.4	Minimização analítica da energia de Gibbs	17
2.2.2	Métodos baseados na solução de equações não lineares	18
2.2.2.1	Flash multifásico com análise de estabilidade simultânea	21
2.3	Contornos ou envelopes de fases	21
3	Metodologia	24
3.1	Equações de estado e criação de misturas	25
3.1.1	Misturas	25
3.1.2	Equações de estado cúbicas	25
3.1.2.1	Equações de estado e regras de mistura	26
3.1.2.2	Escolha das raízes	29
3.2	Cálculo de flash multifásico	31
3.2.1	Fase sombra	32
3.2.2	Sistemas de equações para cálculo de flash multifásico	32
3.2.2.1	Minimização da energia de Gibbs	32
3.2.2.2	Cálculo de flash baseado na metodologia de GUPTA <i>et al.</i>	39
3.2.2.3	Cálculo de flash baseado na metodologia de SEGTO- VICH <i>et al.</i>	41
3.2.3	Algoritmo para o cálculo de flash multifásico	43
3.2.3.1	Estrutura interna	45
3.2.3.2	Estrutura externa	46
3.2.3.3	Inicialização do algoritmo	46
3.2.4	Metodologia proposta para análise de estabilidade	46

3.2.4.1	Continuação Homotópica	48
3.3	Cálculo de envelope de fases	49
3.3.1	Variáveis e equações para determinar os contornos de fases	50
3.3.1.1	Cálculo do envelope em função das frações molares	50
3.3.1.2	Cálculo do envelope em função dos coeficientes de distribuição	51
3.3.2	Metodologia para determinar os pontos do envelope	52
3.3.2.1	Técnicas de continuação em Cl_MatCont	52
3.3.3	Surgimento de novas fases	54
3.3.4	Cálculo do primeiro ponto em equilíbrio	55
3.3.5	Implementação das equações de cálculo de envelope e uso de Cl_MatCont	55
3.3.6	Ponto Crítico	56
3.3.7	Procedimento geral para cálculo do envelope	59
4	Resultados e Discussões	61
4.1	Cálculo de flash	61
4.1.1	Verificação do algoritmo do cálculo de flash e dos modelos termodinâmicos	61
4.1.2	Cálculo de flash com análise de estabilidade posterior	63
4.2	Envelopes de fases	72
4.2.1	Misturas bifásicas	73
4.2.2	Misturas Multifásicas	76
4.2.3	Comentários finais	81
5	Conclusões e sugestões	83
5.1	Conclusões	83
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	84

Referências Bibliográficas	85
A Algumas Demonstrações e Deduções	95
A.1 Traçador de Contornos de fases	95

Lista de Figuras

3.1	Classe para criar misturas com base nos objetos substâncias.	25
3.2	Metodologia de implementações das equações cúbicas.	26
3.3	Fluxograma para o cálculo de flash multifásico com análise de estabilidade simultânea.	45
3.4	Procedimento para determinar a solução correta no equilíbrio.	48
3.5	Correções baseadas na matriz pseudo-inversa de Moore-Penrose.	54
3.6	Fluxograma para determinar envelopes de fases de misturas multicomponentes e multifásicas.	59
4.1	Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura CH_4-H_2S , usando duas estimativas iniciais.	65
4.2	Variação de θ_j com relação à fração molar de metano para os dois métodos de seleção de raízes.	67
4.3	Região onde θ_j apresenta diferentes comportamentos por causa do tipo de raiz que poderia ser escolhida para a fase teste.	67
4.4	Comportamento da função TPD com relação à fração molar de metano para os dois métodos de seleção de raízes.	68
4.5	Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$	69
4.6	Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$	71
4.7	Diagrama de fases para 50% de metano e 50% dióxido de carbono (PR).	73

4.8	Diagrama de fases para 94,3% de metano, 2,7% de etano, 0,74% de propano, 0,49% de butano, 0,27% n-pentano, 0,10% de n-hexano e 1,4% de nitrogênio (SRK).	74
4.9	Diagrama de fases para 99.95% de metano e 0.05% n-pentano (SRK).	75
4.10	Diagrama de fases para 30.4% de nitrogênio 58.4% de metano, 7.1% de etano, 3.7% de propano, 2% de butano e 2% de n-pentano (SRK).	76
4.11	Primeira tentativa de construção do diagrama de fases para 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).	77
4.12	Região instável da mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).	78
4.13	Diagrama de fases para 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).	79
4.14	Diagrama de fases da região trifásica para a mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).	80
4.15	Primeiro intento de construção do diagrama de fases para 51.4% de metano, 2.97% de n-hexano e 45.99% de sulfeto de hidrogênio (SRK).	80
4.16	Diagrama de fases para 51.4% de metano, 2.97% de n-hexano e 45.99% de sulfeto de hidrogênio (SRK).	81

Lista de Tabelas

3.1	Quantidade e tipos de variáveis independentes, considerando múltiplas fases de referência para o cálculo de $K_{i,j}$	50
3.2	Quantidade e tipos de variáveis independentes, considerando uma única fase de referência para o cálculo de $K_{i,j}$	51
4.1	Resultados do cálculo de flash que foram obtidos por ZHU <i>et al.</i> , usando o modelo de PR	62
4.2	Resultado do cálculo do flash obtidos com o algoritmo implementado e usando o modelo de PR	62
4.3	Resultado do cálculo de flash que foram obtidos por NICHITA <i>et al.</i> , usando o modelo de SRK.	63
4.4	Resultado do cálculo de flash obtidos com o algoritmo implementado e usando o modelo de SRK.	63
4.5	Resultados do cálculo de flash inicial para a mistura CH_4-H_2S	64
4.6	Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura CH_4-H_2S	65
4.7	Resultados do cálculo de flash após análise de estabilidade para a mistura CH_4-H_2S	66
4.8	Resultados iniciais do cálculo de flash, sem considerar análise de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$	69
4.9	Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$	70
4.10	Resultados do cálculo de flash após considerar análise de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$	70

4.11	Resultados iniciais do cálculo de flash sem considerar análise de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$	71
4.12	Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$	72
4.13	Resultados do cálculo de flash após considerar análise de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$	72
4.14	Frações molares dos componentes em cada fase para o ponto de interseção e para as soluções estáveis antes e depois de desse ponto . .	78

Lista de Símbolos

G	Energia de Gibbs, p. 10
$K_{i,j}$	Valores de K ou coeficiente de distribuição, p. 21
P	Pressão, p. 5
Q	Matriz de derivadas parciais, p. 57
$S_{i,r}$	Variável de folga, p. 34
S_j	Variável de folga, p. 34
T	Temperatura, p. 5
T_c	Temperatura crítica, p. 25
W_i	Variável que integra a fração molar do componente i e a distância entre o hiperplano tangente, p. 12
Z	Fator de compressibilidade, p. 29
Z_{max}	Fator de compressibilidade para a raiz máxima, p. 66
Z_{min}	Fator de compressibilidade para a raiz mínima, p. 66
α	Parâmetro de continuação, p. 52
β_j	Quantidade relativa de cada uma das fases, p. 19
$\delta_{i,k}$	Delta Kroneker, p. 57
$\gamma_{i,j}$	Coefficiente de atividade do componente i na fase j , p. 7
$\hat{\varphi}_{i,j}$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase j , p. 7
κ	Volume adimensional, p. 58
λ_j	Multiplicador de Lagrange, p. 35

\mathbb{R}	Conjunto dos números reais, p. 53
\mathbf{z}	Composição global, p. 11
\mathcal{L}	Distância entre o hiperplano tangente e a superfície de energia de Gibbs, p. 12
$\mu_{i,j}$	Potencial químico, p. 6
ω	Fator acêntrico, p. 25
$\omega_{i,r}$	Multiplicador de Lagrange, p. 35
θ_j	Variável de estabilidade, p. 37
f_i	Fugacidade do componente i , p. 6
f_i^o	Fugacidade do componente i no estado de referência, p. 6
g_j	Equação expressada como função resíduo, p. 40
i	Refere-se aos componentes, p. 6
j	Refere-se as fases, p. 6
$k_{i,k}$	Parâmetro de interação binária, p. 27
$l_{i,k}$	Parâmetro de interação binária, p. 27
n	Número total de mols, p. 34
$n_{i,j}$	Número de mols de cada componente i em cada fase j , p. 10
n_i	Número total de mols do componente i , p. 10
n_j	Número total de mols de cada fase, p. 33
r	Fase de referência, p. 33
v	Volume molar, p. 26
$x_{i,j}$	Fração molar de cada um dos componentes em cada fase, p. 33
A	Energia de Helmholtz, p. 57
Pc	Pressão crítica, p. 25
R	Constante dos gases, p. 6
nc	Número de componentes, p. 6
np	Número de fases, p. 6

Lista de Abreviaturas

EOS	Equações de estado, p. 15
GA	Algoritmos genéticos, p. 16
LLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor, p. 9
LL	Equilíbrio líquido-líquido, p. 9
LV	Equilíbrio líquido-vapor, p. 9
PR	Equação de estado de Peng-Robinson, p. 28
SA	Simulated annealing, p. 16
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, p. 27
TPD	Distância ao Plano Tangente, p. 11
VRD	Vaporização retrógrada dupla, p. 74

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

O problema de equilíbrio de fases tem sido estudado durante vários anos, e segue sendo de interesse devido a sua ampla aplicação em processos de separação e purificação. A determinação do equilíbrio de fases em sistemas fluidos multicomponentes e multifásicos é uma tarefa complexa, recorrendo muitas vezes ao uso de modelos termodinâmicos simplificados. A dificuldade desse problema aumenta para sistemas operando a pressões e temperaturas próximas ao ponto crítico, ou em regiões de surgimento ou desaparecimento de novas fases ([KOHSE e HEIDEMANN, 1992](#); [MICHELSEN, 1986](#); [MICHELSEN e MOLLERUP, 2007](#)).

Normalmente, os cálculos de equilíbrio de fases são feitos de forma independente, ou como parte de uma simulação mais geral e, na maioria das vezes, são realizados por simuladores de processos, em que eles são executados milhares de vezes. No último caso, a robustez dos algoritmos de cálculo de equilíbrio de fases são importantes, pois uma falha vai afetar o processo de solução completamente. O esforço computacional para o cálculo de equilíbrio é bastante elevado, especialmente em misturas com alto número de componentes ([NICHITA e MINESCU, 2004](#)). A procura por melhorias, tanto nas técnicas computacionais e numéricas quanto na abordagem termodinâmica, segue sendo um fator importante de pesquisa.

Um dos tipos de cálculo de equilíbrio mais importante é o de cálculo de flash, que consiste em encontrar o número correto de fases e o tipo de fases, com suas correspondentes composições em equilíbrio que minimizam a energia de Gibbs. A formulação desse problema pode ser dada de duas formas diferentes, como um problema de minimização da energia de Gibbs ou como um problema equivalente de

solução de um sistema de equações não lineares. Geralmente nos dois casos é aplicado o critério do plano tangente em uma etapa separada para verificar se as soluções são estáveis. Este critério também é resolvido mediante minimização da função distância ao plano tangente ou por meio da solução de um sistema de equações que atendem às condições de otimalidade. Existe uma metodologia de cálculo de flash que não tem sido muito estudada e que consiste na solução de um sistema de equações que acopla os critérios de equilíbrio e de análise de estabilidade. Esta abordagem foi desenvolvida por GUPTA *et al.* (1991) e, posteriormente, modificada por SEGTOVICH *et al.* (2016). Neste trabalho é usada essa última abordagem para determinar o cálculo de flash.

Outro tipo de cálculo de equilíbrio é o dos contornos de fases, que correspondem a relações entre a temperatura e pressão, que para o caso de condições de saturação representam a curva de bolha, orvalho e o ponto crítico. Na determinação de envelopes, as equações de cálculo de flash são rearranjadas de uma forma mais conveniente e resolvidas sequencialmente para diferentes tipos de especificações que envolvem uma variável extensiva e uma intensiva. As maiores dificuldades na construção de envelopes de fases são encontradas nas regiões de ponto crítico e nas zonas de surgimento de novas fases.

1.2 Motivação

Muitas etapas de separação na manufatura de produtos químicos (extração, adsorção, destilação, absorção, lixiviação, etc.) envolvem fases em contato. O entendimento dessas etapas está baseado no equilíbrio de fases. Consequentemente, o cálculo de equilíbrio de fases para o projeto, a simulação e a otimização de plantas químicas tem-se tornado uma tarefa crucial. Dada a importância do equilíbrio de fases, a academia e a indústria têm-se preocupado em suprir modelos e procedimentos que permitam realizar esses tipos de cálculos. Embora tenha avançado bastante, ainda é necessário continuar pesquisando para ter modelos e ferramentas mais robustas que forneçam resultados mais confiáveis.

As estratégias atuais de construção de contornos de fases e cálculos de flash ainda podem falhar em sistemas multifásicos, especialmente em regiões de surgimento de novas fases e na proximidade do ponto crítico (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007). Além disso, no cálculo de flash não existe completa garantia que a solução correta de equilíbrio vai ser determinada. Essas questões seguem sendo objeto de interesse em muitas pesquisas sobre a área. Neste trabalho são abordadas algumas desses problemas e são propostas novas melhoras com o objetivo de ter uma maior robustez

nessas estratégias de cálculo de flash e construção de envelopes.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral:

Desenvolver um algoritmo para resolução do problema de cálculo de flash com análise de estabilidade e outro para traçar contornos de fases, de forma que sejam mais eficientes em misturas fluidas multifásicas.

1.3.2 Específicos:

- Implementar uma estratégia de cálculo de flash e propor uma nova metodologia de análise de estabilidade.
- Propor e implementar um algoritmo para determinar os contornos de fases em sistemas fluidos multifásicos.
- Avaliar e validar os algoritmos com diferentes exemplos encontrados na literatura, destacando o comportamento em zonas de surgimento ou desaparecimento de novas fases e em regiões próximas ao ponto crítico.

1.4 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos principais, como segue:

Capítulo 1: Apresentou-se as ideias principais e a descrição de alguns problemas encontrados no cálculo de flash e na construção de contornos de fases, expondo os motivos para a realização do trabalho e os objetivos a serem perseguidos.

Capítulo 2: Apresenta-se uma revisão bibliográfica que inclui conceitos básicos sobre as diferentes metodologias para cálculo de flash e construção de envelopes.

Capítulo 3: Descreveu-se a metodologia e as propostas usadas para implementação dos algoritmos de cálculo de flash e determinação de contornos de fases em misturas multifásicas.

Capítulo 4: Apresentou-se alguns exemplos que permitem avaliar e validar os algoritmos implementados. Também são realizadas discussões sobre o uso das metodologias implementadas.

Capítulo 5: são apresentadas as principais conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

Apêndice A: É apresentado um procedimento generalizado para traçar envelopes de fases, baseado na metodologia de [MICHELSEN \(1980\)](#).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a base teórica e as diferentes estratégias numéricas mais usadas, tanto para solução do problema de cálculo de flash com análise de estabilidade quanto para traçar envelopes. Como a base teórica é extensa, alguns dos trabalhos mais relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa foram selecionados e agrupados em subáreas. Primeiramente, é feita uma abordagem geral sobre a teoria básica de equilíbrio; depois são introduzidos os conceitos sobre cálculo de flash com análise de estabilidade e, finalmente, é apresentada uma revisão sobre os procedimentos para traçar envelopes.

2.1 Aspectos gerais sobre equilíbrio

O equilíbrio é alcançado quando nenhuma força motriz está atuando sobre um sistema, isso implica igualdade em todos os potenciais que possam causar alguma variação nas propriedades macroscópicas do sistema com o tempo. No estado de equilíbrio, não há fluxos de matéria nem energia, não há mudanças de fases e nenhum outro potencial está desequilibrado. De acordo com a termodinâmica, todos os sistemas tendem para o estado de equilíbrio (SMITH *et al.*, 2005).

Os processos espontâneos em sistemas fechados, sob condições isobáricas e isotérmicas, resultam em mudanças negativa na energia de Gibbs ($\Delta G_{T,P} \leq 0$). No equilíbrio, a energia de Gibbs atinge o mínimo.

Quando um sistema que contém uma mistura fluida é descrito mediante um modelo termodinâmico que relaciona a energia livre de Gibbs à temperatura (T) e pressão (P) deve ser possível determinar aqueles estados de equilíbrio estáveis (WAKEHAM e STATEVA, 2004).

2.1.1 Estabilidade e equilíbrio de fases

Um sistema fechado que contém uma mistura com nc componentes e np fases está em estado de equilíbrio interno com respeito a processos de transferência de calor, deslocamento volumétrico e transferência de massa, quando cumpre com as seguintes condições (PRAUSNITZ *et al.*, 1998):

$$T_{(j=1)} = T_{(j=2)} = \dots = T_{(j=np)} \quad (2.1)$$

$$P_{(j=1)} = P_{(j=2)} = \dots = P_{(j=np)} \quad (2.2)$$

$$\mu_{i,(j=1)} = \mu_{i,(j=2)} = \dots = \mu_{i,(j=np)} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.3)$$

Essas equações implicam que a temperatura e a pressão são uniformes em todo o sistema, e que o potencial químico $\mu_{i,j}$ de cada componente i é o mesmo em todas as fases j no equilíbrio. A igualdade de potenciais químicos (Equação 2.3) não garante que um sistema está no equilíbrio, já que existe a possibilidade de satisfazer condições metaestáveis, que são condições de mínimos locais na energia de Gibbs. A condição necessária e suficiente para determinar o equilíbrio é dada pelo mínimo global na energia de Gibbs (WAKEHAM e STATEVA, 2004).

Para estabelecer as relações entre o potencial químico com quantidades mensuráveis tais como T , P e composição, é conveniente introduzir funções auxiliares como a fugacidade e a atividade (PRAUSNITZ *et al.*, 1998). Para uma mudança em um sistema isotérmico, a relação entre a fugacidade e o potencial químico pode ser dada pela seguinte expressão (PRAUSNITZ *et al.*, 1998):

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.4)$$

em que f_i é a fugacidade do componente i , f_i^o é a fugacidade do componente de i no estado de referência e R a constante dos gases. Ao desenvolver a Equação 2.4 para várias fases e substituí-la na equação fundamental de equilíbrio (Equação 2.3), esta última expressão pode ser representada de forma equivalente em termos de fugacidade:

$$f_{i,(j=1)} = f_{i,(j=2)} = \dots = f_{i,(j=np)} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.5)$$

Em modelos termodinâmicos simétricos (mesmas formulações usadas para todas as fases), as fugacidades de cada uma das fases podem ser relacionada como segue (WAKEHAM e STATEVA, 2004):

$$f_{i,j} = x_{i,j} \hat{\varphi}_{i,j} P \quad (2.6)$$

em que $\hat{\varphi}_{i,j}$ correspondem aos coeficientes de fugacidade do componente i em cada fase j , seja líquida ou vapor.

Para o caso de modelos termodinâmicos assimétricos (diferentes formulações usadas para diferentes fases):

$$\begin{aligned} f_{i,(j=L)} &= x_{i,(j=L)} \gamma_{i,(j=L)} f_i^o \\ f_{i,(j=V)} &= x_{i,(j=V)} \hat{\varphi}_{i,(j=V)} P \end{aligned} \quad (2.7)$$

em que $\gamma_{i,(j=L)}$ denota o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida.

As fugacidades dos componentes podem ser determinadas com os modelos termodinâmicos, dada a temperatura, pressão (ou volume) e as composições. Isso propicia a possibilidade de ter uma expressão para a energia de Gibbs em termos de quantidades mensuráveis e não em termos do potencial químico ([WAKEHAM e STATEVA, 2004](#)).

A tarefa da termodinâmica de equilíbrio de fases é determinar a quantidade de fases e distribuição de cada componente entre elas ([PRAUSNITZ *et al.*, 1998](#)).

2.1.2 Regra de fases

Gibbs formulou as leis de equilíbrio termodinâmico para qualquer sistema, que permitiram a descrição matemática do problema de equilíbrio. Para isto Gibbs definiu uma lista de variáveis, juntamente com o conjunto de relações entre elas. Essas variáveis são as propriedades extensivas e intensivas de cada fase. Dependendo das condições, é conveniente especificar um conjunto de variáveis e usar as relações correspondentes para determinar as restantes ([NIKOLAIDIS *et al.*, 2015](#)).

O número de variáveis que podem ser especificadas (graus de liberdade) em um sistema é dado pela regra de fases de Gibbs. O número de graus de liberdade é determinado pela diferença entre o número total de variáveis que caracterizam o estado intensivo e o número de relações independentes que podem ser obtidas a partir dessas variáveis. Um sistema com nc componentes e np fases em equilíbrio, pode ser caracterizado a partir da temperatura T , pressão P e $nc - 1$ frações molares de cada fase. Portanto o número total de variáveis independentes nas np fases são $np(nc - 1) + 2$. O número de equações independentes são $nc(np - 1)$ e correspondem à igualdade de potenciais químicos ([SMITH *et al.*, 2005](#)). Dessa forma o número de graus de liberdade é dado por:

$$Gl = nc - np + 2 \quad (2.8)$$

Para sistemas fechados em que também são especificados estados extensivos, o número de graus de liberdade é dado pelo teorema de Duhem. Nesse caso, o sistema tem $np - 1$ variáveis adicionais independentes, que representam quantidades mássicas ou molares e é possível fazer $nc - 1$ balanços de massa de forma independente. Com isso os graus liberdade totais para sistemas fechados são 2.

Existem situações onde o problema pode estar aparentemente especificado, mas o estado não é identificado de forma única. Esses casos são denominados como estados indiferentes (O'CONNELL e HAILE, 2005). Um deles é quando não são especificadas variáveis completamente independentes, como acontece no ponto crítico, onde algumas variáveis podem estar correlacionadas. Em sistemas fechados nem sempre podem ser especificadas duas variáveis intensivas. Quando o número de graus de liberdade, dado pela regra de Gibbs (Equação 2.8), é inferior a 2, devem ser especificadas variáveis extensivas para evitar problemas indiferentes. Nesse caso, o número máximo de variáveis intensivas que podem ser definidas está dado pela regra de Gibbs e em caso que seja necessário especificar mais variáveis para cumprir com a regra de Duhem, devem ser escolhidas variáveis extensivas.

2.2 Flash isotérmico e isobárico para múltiplas fases

O cálculo de flash mais comum é o flash-isotérmico-isobárico e consiste em determinar o número, tipo e composições das fases em equilíbrio que minimizam a energia de Gibbs total de sistemas. Este problema pode ser resolvido a partir da minimização da energia de Gibbs ou de forma equivalente por meio da solução de um conjunto de equações não lineares que descrevem balanços de massa e relações de equilíbrio (AMMAR e RENON, 1987; WU e BISHNOI, 1986). No primeiro caso, o equilíbrio é determinado a partir do problema minimização da energia de Gibbs, sujeito a restrições de balanço de massa. No outro caso, são usados métodos numéricos para resolver um conjunto de equações não lineares, obtido a partir de restrições de equilíbrio e balanços de massa. Embora as duas metodologias tenham sido muito estudadas, continuam sendo de interesse pois as rotinas numéricas podem falhar na procura da solução correta no equilíbrio. As formulações atuais do problema de equilíbrio podem garantir as condições necessárias e suficientes para determinar o equilíbrio (mínimo global na energia de Gibbs), mas localizar o mínimo global

pode ser um processo complexo especialmente em misturas altamente não ideais (WAKEHAM e STATEVA, 2004).

As duas metodologias, tanto a baseada na solução de um conjunto de equações quanto a de minimização da energia de Gibbs, são muito usadas na resolução de problemas de equilíbrio. A escolha entre uma ou outra depende de um compromisso entre a eficiência, confiabilidade e custo computacional. TEH e RANGAIAH (2002) comparam diferentes métodos baseados nessas duas estratégias. Esses métodos foram aplicados à resolução de problemas comuns de equilíbrio líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). Eles encontraram que os métodos baseados na solução de um conjunto de equações são confiáveis e eficientes em sistemas que contêm duas fases. Para mais de duas fases, a confiabilidade desses métodos depende da inicialização das variáveis. Os métodos baseados em otimização global mostraram ser eficientes para sistemas com mais de duas fases, mas requerem alto esforço computacional. A dificuldade do uso dessa última abordagem pode aumentar em sistemas com múltiplos mínimos locais e sistemas com soluções globais comparáveis com mínimos locais. Outros autores também reportaram que os métodos baseados em equações podem falhar quando o sistema opera próximo ao ponto crítico ou são consideradas misturas multicomponentes e multifásicas (HAN e RANGAIAH, 1998; NELSON, 1987).

Embora de os métodos baseados em equações sejam mais rápidos que os métodos baseados na minimização da energia de Gibbs, eles não garantem que as soluções determinadas correspondem ao mínimo global da energia de Gibbs. A metodologia de resolução de equações normalmente explora só critérios de estabilidade necessários (igualdade de potenciais químicos) mas não suficientes. Como resultado, múltiplas soluções podem ser obtidas se forem escolhidos valores iniciais inapropriados (QI e SUNDMACHER, 2006). Nos métodos baseados na minimização da energia de Gibbs também não é garantido que o mínimo global na energia de Gibbs seja alcançado, pois a função de energia de Gibbs pode apresentar vários mínimos locais que dificulta a procura do mínimo global. Na sequência é apresentada uma revisão mais detalhada de cada uma dessas metodologias.

2.2.1 Métodos baseados na minimização da energia de Gibbs

Um sistema multicomponente e multifásico está no equilíbrio quando a energia de Gibbs atinge o mínimo global (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007; WAKEHAM e STATEVA, 2004). Este problema normalmente é expresso como segue:

$$\begin{aligned}
& \min G(\mathbf{n}) \\
& \text{su.j. } \mathbf{A}\mathbf{n} - \mathbf{b} = 0 \\
& 0 \leq \mathbf{n} \leq \mathbf{n}^T
\end{aligned} \tag{2.9}$$

$$G(\mathbf{n}) = \sum_{j=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j} \mu_{i,j} = \sum_{j=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc} n_{i,j} \left(\mu_{i,j}^* + RT \ln \frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^o} \right) \tag{2.10}$$

A restrição de igualdade $\mathbf{A}\mathbf{n} - \mathbf{b} = 0$ corresponde a balanços de massa, que para o caso de sistemas em equilíbrio sem reação química pode tomar a seguinte forma:

$$\sum_{j=1}^{np} n_{i,j} = n_i \tag{2.11}$$

em que $n_{i,j}$ é o número de mols de cada componente em cada fase e n_i o número total de mols do componente i .

A solução em equilíbrio de um sistema pode ser determinada mediante minimização direta da energia de Gibbs, ou por meio da minimização da função distância ao plano tangente. Esse último critério também é usado para conferir se a solução em equilíbrio é determinada. Essas duas abordagens baseadas na minimização da energia de Gibbs, em teoria, conseguem fornecer soluções para qualquer problema de equilíbrio de fases, embora o esforço computacional seja elevado ([WAKEHAM e STATEVA, 2004](#)).

2.2.1.1 Minimização direta da energia de Gibbs

[WHITE et al. \(1958\)](#) foram os primeiros a solucionar o problema de cálculo de equilíbrio por meio de minimização da energia de Gibbs. Eles usaram o método de descida mais íngreme (técnica de otimização baseada em gradientes) para determinar o mínimo da energia de Gibbs de sistemas ideais. O número de fases em equilíbrio foi definido previamente. O algoritmo que eles implementaram foi conhecido depois como RAND.

Uma das dificuldades para determinar o equilíbrio é que não é conhecido a *priori* o número e o tipo de fases presentes no equilíbrio ([TEH e RANGAIAH, 2002](#)), dessa forma, a aplicação direta de métodos de otimização sobre a função de energia de Gibbs, além de não garantir a solução correta do problema de equilíbrio, pode causar problemas computacionais. Uma estratégia usada para resolver esse problema foi adicionar sequencialmente uma nova fase e avaliar a estabilidade da nova configuração.

GAUTAM e SEIDER (1979) acoplaram um novo algoritmo ao método RAND que permitisse a divisão de fases para melhorar a eficiência e confiabilidade no cálculo do equilíbrio. Outros trabalhos que também seguiram essa mesma metodologia são os reportados por SOARES *et al.* (1982), WALRAVEN e VAN ROMPAY (1988) e CASTIER *et al.* (1989).

Em sistemas com comportamentos não lineares, a minimização direta da energia de Gibbs, mesmo que a quantidade de fases seja considerada corretamente, pode gerar múltiplas soluções que satisfazem as condições de igualdade de potenciais químicos (condição necessária de equilíbrio) (MCDONALD e FLOUDAS, 1997). Portanto, é requerida uma condição suficiente, que pode ser proporcionada pelo critério do plano tangente.

2.2.1.2 Distância ao plano tangente (TPD)

O critério de plano tangente foi formulado inicialmente por Gibbs. A aplicação numérica começou a partir dos trabalhos de BAKER *et al.* (1982) e MICHELSEN (1982a,b). Esses trabalhos iniciais sobre análise de estabilidade revolucionaram a forma do cálculo de equilíbrio pois foram a base para implementar novos algoritmos mais eficientes e confiáveis.

BAKER *et al.* (1982) formalizaram os conceitos de estabilidade termodinâmica, para misturas multicomponentes, propostos inicialmente por Gibbs. Eles provaram que, a partir do cálculo do plano tangente, traçado sobre uma possível solução no equilíbrio, e com base na superfície da energia de Gibbs, pode-se determinar se essa solução é a correta no equilíbrio. O plano tangente para uma solução em equilíbrio deve estar completamente abaixo da superfície de energia de Gibbs. Eles mostraram que o critério de plano tangente fornece as condições necessárias e suficientes para determinar o equilíbrio.

A primeira implementação de análise de estabilidade em cálculos de equilíbrio foi apresentada por MICHELSEN (1982a,b). MICHELSEN (1982a) sugeriu avaliar a estabilidade nos cálculos de flash mediante minimização da distância entre a superfície da energia de Gibbs à composição \mathbf{w} e o hiperplano tangente localizado em \mathbf{z} . A função que determina a diferença entre a superfície da energia de Gibbs e o hiperplano é denominada distância ao plano tangente (TPD), dada pela Equação 2.12

$$TPD(\mathbf{w}) = \sum_i^{nc} w_i (\mu_i(\mathbf{w}) - \mu_i(\mathbf{z})) \quad (2.12)$$

O sistema é estável se o mínimo da função TPD é maior que zero e instável se o mínimo é negativo (MICHELSEN, 1982a). É mais conveniente expressar a condição de plano tangente em termos dos coeficientes de fugacidade:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{w}) = \mu_i^*(T, P_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, \mathbf{w})}{P_0} \quad (2.13)$$

em que $\mu_i^*(T, P_0)$ é o estado de referência de gás ideal puro a pressão P_0 .

Fazendo uso da Equação 2.6, a expressão anterior transforma-se em:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{w}) = \mu_i^*(T, P_0) + RT \left(\ln w_i + \ln \frac{P}{P_0} + \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w}) \right) \quad (2.14)$$

Substituindo o potencial químico na função TPD (Equação 2.12), tem-se:

$$tpd(\mathbf{w}) = \frac{TPD(\mathbf{w})}{RT} = \sum_i^{nc} w_i (\ln w_i + \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{w}) - \ln z_i - \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{z})) \geq 0 \quad (2.15)$$

MICHELSEN (1982a) mostrou que o termo entre parêntesis da Equação 2.15 é igual a uma constante para o caso dos pontos estacionários:

$$\ln w_i + \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{w}) - \ln z_i - \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{z}) = \mathcal{L} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.16)$$

Introduzindo uma nova variável $W_i = \exp(-\mathcal{L}) w_i$ a fim de eliminar o cálculo de \mathcal{L} . A Equação 2.16 transforma-se em:

$$\ln W_i + \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{W}) - \ln z_i - \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{z}) = 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.17)$$

A estabilidade é verificada quando $\mathcal{L} \geq 0$ para todos os pontos estacionários, que é equivalente a $\sum_{i=1}^{nc} W_i \leq 1$. Por outro lado, uma fase teste é instável se é localizado um ponto estacionário para \mathbf{W} , de modo que $\sum_{i=1}^{nc} W_i > 1$. A solução da Equação 2.17 é dependente da estimativa inicial e, portanto, MICHELSEN (1982a) recomendou usar tantas condições iniciais quanto for o número de componentes. Uma estimativa inicial boa é especificar a fase teste como se fosse constituída somente por um componente puro. No entanto, MICHELSEN (1982a) provou que estas estimativas iniciais eram insuficientes em casos de equilíbrio multifásico uma vez que pontos estacionários caíam sobre as extremidades da superfície de energia de Gibbs.

CAIRNS e FURZER (1990) apresentaram análise de estabilidade multicomponente para 3 fases, em destilação azeotrópica. Eles usaram o método de Newton-

Raphson para obter os pontos estacionários na função TPD (Equação 2.17), e assim prever a estabilidade das fases ao longo da coluna de destilação. Como na maioria dos casos cada uma das fases líquidas é dominada por um dos componentes da mistura, eles iniciaram a procura dos pontos estacionários da TPD selecionando um componente chave que corresponde aquele que tem a maior atividade na mistura original. Para inicializar o segundo ponto de partida eles selecionaram o componente com a segunda maior atividade.

Na tentativa de procurar todos os pontos estacionários na função distância ao plano tangente, [SUN e SEIDER \(1995\)](#) resolveram a equação TPD mediante continuação homotópica baseada no método de Newton. Eles encontraram que é possível localizar todos os pontos estacionários quando são testados dos tipos diferentes de estimativas iniciais. O primeiro considerando fases testes quase puras e o outro baseado em estimativas sobre baixas pressões. Essa abordagem de continuação homotópica também requer múltiplos pontos de partida. Sabe-se que nem todas as soluções podem ser necessariamente encontradas porque a continuação as vezes apresenta problemas em certas regiões do parâmetro de homotopia ([BAUSA e MARQUARDT, 2000](#)).

Outro método para resolver equações não lineares, que é independente do esquema de inicialização e que pode determinar todas as soluções em um certo domínio, é o método de análise de intervalos. [HUA et al. \(1996, 1998\)](#) usaram esse método para localizar todos os pontos estacionários na função TPD quando a mistura é modelada com equações de estado. Eles concluíram que esse método pode resolver o problema de estabilidade com confiabilidade, mas à medida que o número de componentes aumenta o esforço computacional cresce demasiadamente. [TESSIER et al. \(2000\)](#) aplicaram um método melhorado de análise de intervalos sobre problemas que envolvem modelos de energia em excesso. Esse método melhorado apresenta uma maior eficiência computacional para problemas com maior número de componentes.

[WASYLKIEWICZ et al. \(1996\)](#) implementaram uma nova estratégia para determinar todos os pontos estacionários da função TPD em um sistema líquido-líquido. Este procedimento rastreia todos cumes e vales, com base na restrição $N_{max} + N_{min} - N_{sela} = 1$, onde N_{max} é o número de máximos, N_{min} o número de mínimos e N_{sela} o número de pontos sela. Para determinar a natureza desses pontos (mínimo, máximo ou ponto de sela) eles integraram a equação diferencial tipo $\frac{dx}{dt} = f(x)$, sendo $f(x)$ o gradiente da distância ao plano tangente, até os pontos estacionários. Infelizmente este critério não é válido para sistemas que envolvam fases líquidas e vapor ([WASYLKIEWICZ e UNG, 2000](#)).

O critério do plano tangente não é o único procedimento para análise de esta-

bilidade. Por exemplo, existe uma abordagem que é conhecida como o método da área, que calcula o equilíbrio e a análise de estabilidade em somente um passo. Este método foi introduzido por [EUBANK *et al.* \(1992\)](#) e consiste em integrar, no lugar de derivar, a superfície de energia de Gibbs. O método da área também possui as condições suficientes para determinar o equilíbrio.

A abordagem de encontrar o mínimo da função TPD mediante a solução da Equação 2.17 para os pontos estacionários pode falhar para encontrar soluções com $\sum_{i=1}^{nc} W_i > 1$ e, portanto, não garante a estabilidade das fases ([WAKEHAM e STATEVA, 2004](#)). Outras formas numéricas para determinar a estabilidade são mediante o uso de algoritmos de minimização aplicados à função de distância ao plano tangente. Estes algoritmos podem ser divididos em duas classes, como métodos de busca local e global. Esses últimos também podem ser divididos em determinísticos e não determinísticos.

2.2.1.3 Métodos de otimização global

Os métodos de otimização global podem ser classificados como determinísticos e não determinísticos ([PARDALOS *et al.*, 2000](#)). A maioria dos métodos da primeira classe requerem condições como continuidade e convexidade da função objetivo para garantir convergência ao mínimo global. Os modelos termodinâmicos normalmente são funções não lineares, multimodais e, às vezes, apresentam descontinuidades, o que dificultam a aplicação direta dos métodos determinísticos. Por outro lado, os métodos não determinísticos não requerem suposições sobre as características da função objetivo e ainda fornecem alta probabilidade de convergência ao ótimo global. Esses últimos métodos são fáceis de implementar, mas não garantem otimização global e apresentam um elevado custo computacional ([SABER e SHAW, 2008](#)).

Os métodos determinísticos e não determinísticos podem não ser muito eficientes e eficazes no cálculo de equilíbrio de fases quando são aplicados sobre misturas altamente não ideais e, particularmente, quando os cálculos são feitos sobre regiões próximas aos pontos críticos ou contornos de fases. Sob essas condições, a diferença numérica entre mínimos locais e o mínimo global pode ser bem pequena. De fato, soluções triviais apresentam uma grande região de atração para estratégias numéricas que podem causar problemas de convergência ([ZHANG *et al.*, 2011](#)).

Métodos determinísticos

Os estudos que usam os métodos determinísticos para o resolver o problema de estabilidade e do equilíbrio de fases têm-se focado principalmente em algoritmos *branch and bound* (MCDONALD e FLOUDAS, 1997, 1994, 1995a,b) e o algoritmo Lipschitz (YUSHAN e ZHIHONG, 1999). A aplicação desses métodos é limitada pois eles são dependentes do modelo termodinâmico e, geralmente, requerem reformulação do problema, além do esforço computacional que é alto para sistemas multicomponentes (NICHITA *et al.*, 2002b).

A minimização com os procedimentos *branch and bound* geralmente requerem reformulação dos problemas de equilíbrio e normalmente a função objetivo deve ser expressa em termos de funções envoltórias convexas. MCDONALD *et al.* (MCDONALD e FLOUDAS, 1994, 1995b) descompuseram as equações NRTL e UNIQUAC em parcelas convexas para garantir determinar o mínimo global da energia de Gibbs. Eles usaram o método de FLOUDAS e VISWESWARAN (1990) para determinar o mínimo global da energia de Gibbs quando as fases líquida eram representadas pela equação NRTL, e uma variante do algoritmo *branch and bound* de FALK e SOLAND (1969) quando era usada a equação UNIQUAC. Eles foram também os primeiros a abordar o problema de estabilidade mediante minimização da função TPD como um problema de otimização global. MCDONALD e FLOUDAS (1995a) também mostraram que os modelos termodinâmicos UNIFAC, Wilson, Wilson modificado e ASOG podem ser transformados em somas de funções convexas de modo que, usando algoritmos baseados em programação mista inteira não linear, é possível determinar o mínimo global da superfície de energia de Gibbs. Em vista disso, MCDONALD e FLOUDAS (1997) apresentaram GLOPEQ (*GLobal OPTimization for the Phase and chemical EQUilibrium problem*) com o objetivo de obter soluções para equilíbrio químico e de fases, independente dos pontos de partida e garantindo que o ótimo global seja atingido, nos casos que a fase vapor é considerada ideal e em que as fases líquidas podem ser modeladas pelas equações NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Wilson, Wilson modificado e ASOG. Uma contribuição mais recente a essa abordagem foi o trabalho de HARDING e FLOUDAS (2000) que estenderam a metodologia de otimização global para a minimização da função TPD quando as fases são modeladas por equações de estado (EOS).

Outra abordagem de otimização global, independente do ponto de partida e que não precisa de gradientes na função objetivo, é a técnica de otimização de Lipschitz. YUSHAN e ZHIHONG (1999) empregaram esta metodologia para determinar o mínimo global na função TPD em misturas binárias. Eles modelaram o sistema com a equação cúbica Soave-Redlich-Kwong. Um dos problemas com o uso dessa

técnica é que a constante de Lipschitz requerida para o processo de otimização não é determinada facilmente.

Métodos não determinísticos

Durante os últimos anos os métodos não determinísticos têm-se tornado populares no cálculo de equilíbrio e análise de estabilidade, pois não estão limitados a modelos termodinâmicos específicos e são fáceis de implementar e usar (TEH e RANGAIAH, 2003). Esses métodos, em comparação com os métodos determinísticos, usam elementos probabilísticos e sequências aleatórias para procurar o ótimo global e podem ser aplicados a problemas mal estruturados ou com estruturas desconhecidas (PARDALOS *et al.*, 2000).

Alguns dos métodos não determinísticos mais usados em aplicações de engenharia são os algoritmos genéticos (GA) e simulated annealing (SA) (MICHALEWICZ e FOGEL, 2013). ZHU e XU (1999) apresentaram o algoritmo de SA para avaliar estabilidade de fases no equilíbrio LL. RANGAIAH (2001) aplicou GA e SA para cálculos de equilíbrio de fases e problemas de estabilidade, sobre exemplos típicos e usando diferentes modelos termodinâmicos. Ele mostrou que ambos algoritmos têm boa confiabilidade para minimização global da energia de Gibbs e da função TPD, mas que GA é mais eficiente que SA no cálculo do equilíbrio de fases. TEH e RANGAIAH (2002) também testaram GA em diferentes problemas de equilíbrio LV, LL e LLV e compararam seu desempenho com os métodos baseados na solução de equações e métodos baseados na minimização da energia de Gibbs para cálculos de equilíbrio. Os resultados mostram que GA foi o mais confiável entre os métodos testados.

Além dos algoritmos genéticos e *simulated annealing*, na literatura existem uma grande variedade de métodos não determinísticos que têm sido aplicados para resolver problemas de equilíbrio e análises de estabilidade. Entre esses métodos têm-se: busca aleatória (LEE *et al.*, 1999), busca tabu (SRINIVAS e RANGAIAH, 2007a; TEH e RANGAIAH, 2003), método de enxame de partículas (BONILLA-PETRICIOLET e GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, 2010; HENDTLASS, 2001; RAHMAN *et al.*, 2009), método de tunelamento (NICHITA *et al.*, 2002a,b; SRINIVAS e RANGAIAH, 2006), método de agrupamento com amostragem estocástica (BALOGH *et al.*, 2003) e evolução diferencial (SRINIVAS e RANGAIAH, 2007a,b).

Contudo, os métodos não determinísticos não fornecem uma garantia teórica que vai ser encontrada a solução global. Além disso, os resultados são dependentes do valor escolhido para os parâmetros do algoritmo. Para cada caso particular de

estudo pode ser necessário encontrar os parâmetros mais adequados (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2006). Outra desvantagem desses métodos é o elevado custo computacional, podendo se tornar impraticável no uso em simulação de processos com cálculo de equilíbrio de fases (ZHANG *et al.*, 2011).

2.2.1.4 Minimização analítica da energia de Gibbs

GUPTA *et al.* (1991) apresentaram um desenvolvimento analítico do problema de minimização da energia de Gibbs de um sistema sujeito a restrições de balanço de massa e de não negatividade no número de mols de cada componente em cada fase. Como resultado, eles obtiveram uma expressão que é equivalente à distância ao plano tangente e que permite determinar a estabilidade. Eles também demonstraram que a partir dos multiplicadores de Lagrange, a distância é zero para fases presentes no equilíbrio e positiva para fases ausentes no equilíbrio.

De forma mais geral, CHAIKUNCHUENSAKUN *et al.* (2002) aplicaram a teoria de otimização sobre o problema de minimização da energia de Gibbs sujeito a restrições de não negatividade no número de mols de cada fase e a positividade das frações molares dos componentes pelo menos na fase de referência. Com base nas condições de otimalidade de primeira ordem de Karush-Kuhn-Tucker, eles obtiveram uma expressão mais generalizada que a de GUPTA *et al.* (1991) (ver Equação 3.49), similar ao critério do plano tangente. Além disso, obtiveram outra expressão associada aos pontos estacionários na energia de Gibbs (ver Equação 3.48). Eles também usaram os multiplicadores de Lagrange para verificar a estabilidade das fases testes.

A variável ou função usada para representar a distância equivalente ao TPD, obtida ao aplicar a teoria de minimização sobre a energia de Gibbs, foi denominada nos trabalhos de GUPTA *et al.* (1991) e CHAIKUNCHUENSAKUN *et al.* (2002) como variável de estabilidade. A partir dos critérios de minimização, também foi encontrado que essa variável está relacionada com a composição das fases a partir de uma relação de complementariedade (ver Seção 3.2.2.1), uma das condições que têm que ser cumpridas para determinar a otimalidade. A partir dessa relação de complementariedade, são deduzidas duas características importantes que devem ser cumpridas no momento de determinar a estabilidade. Essas características são apresentadas de uma forma mais clara no trabalho de SEGTOVICH *et al.* (2016):

1. Se uma fase teste está presente no equilíbrio, a variável de estabilidade é zero e a composição dessa fase é maior ou igual a zero.

2. Se uma fase teste está ausente no equilíbrio, a variável de estabilidade é maior que zero e a quantidade dessa fase é nula.

2.2.2 Métodos baseados na solução de equações não lineares

Estes métodos estão fundamentados na resolução de um conjunto de equações algébricas não lineares que é derivado de balanços de massa e relações de equilíbrio. Normalmente o equacionamento satisfaz às condições necessárias de equilíbrio, que correspondem à igualdade de potenciais químicos, mas não as condições suficientes, dadas pelo mínimo global na energia de Gibbs. A facilidade de implementação e o baixo esforço computacional têm tornado esses métodos muito populares. Embora possam existir problemas numéricos no uso dessa abordagem, a maior dificuldade é determinar corretamente o número e o tipo de fases no equilíbrio.

O sistemas de equações para flash multifásico é apresentado no trabalho de [LEIBOVICI e NEOSCHIL \(1995\)](#) e pode ser deduzido seguindo um procedimento similar ao apresentado no capítulo 3.2.2.2, sendo suas equações apresentadas a seguir.

A constante de equilíbrio (coeficiente de distribuição) de um componente i em uma fase j , é expressa como uma relação do coeficiente de fugacidade ($\hat{\varphi}_{i,r}$) do componente i em uma fase de referência r , com relação ao coeficiente de fugacidade ($\hat{\varphi}_{i,j}$) do mesmo componente na fase j :

$$K_{i,j} = \frac{\hat{\varphi}_{i,r}}{\hat{\varphi}_{i,j}} \quad (j = 1, \dots, np; i = 1, \dots, nc) \quad (2.18)$$

As frações molares ($x_{i,j}$) de cada componente em cada fase, diferente da fase de referência, podem ser determinadas como:

$$x_{i,j} = x_{i,r} K_{i,j} \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r; i = 1, \dots, nc) \quad (2.19)$$

As frações molares da fase de referência ($x_{i,r}$) podem ser determinadas pela Equação 2.20, obtida a partir dum balanço de massa.

$$x_{i,r} = \frac{z_i}{1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} \beta_l (K_{i,l} - 1)} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.20)$$

A Equação [RACHFORD e RICE \(1952\)](#) generalizada para múltiplas fases permite

determinar as quantidades relativas das fases (β_j) e pode ser expressa como:

$$f_j(\beta) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i (K_{i,j} - 1)}{1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} \beta_l (K_{i,l} - 1)} = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (2.21)$$

A natureza das Equações 2.18-2.21 é não linear e, portanto, a eficiência dos métodos usados para determinar o cálculo de flash depende do arranjo e da forma em que são solucionadas essas equações. Os métodos de cálculo de flash podem ser classificados em dois grupos com base na forma de resolução do conjunto de equações. No primeiro grupo todas as equações são resolvidas simultaneamente, enquanto no outro é usado um laço interno que resolve um conjunto parcial de equações e um laço externo que determina as restantes.

Alguns dos trabalhos que usaram a abordagem do primeiro grupo são os apresentados por [HIROSE *et al.* \(1978\)](#) e [ASSELINEAU *et al.* \(1979\)](#). Nos dois trabalhos os algoritmos implementados usaram o método de Newton-Raphson. O problema com essa abordagem é que esses algoritmos são altamente dependentes da estimativa inicial, o que dificulta determinar corretamente o equilíbrio.

O segundo grupo tem sido bastante popular. No laço externo, geralmente são atualizados os valores de K e no laço interno as outras equações. Um dos primeiros métodos numéricos usados nessa abordagem foi o método de substituições sucessivas, como é encontrado nos trabalhos de [MICHELSEN \(1982b\)](#) e de [MEHRA *et al.* \(1983\)](#). Como a convergência do método de substituições sucessivas é lenta, especialmente em regiões próximas ao ponto crítico, alguns trabalhos incluíram modificações para acelerar os algoritmos. ? propuseram o uso de um método quase-Newton para aceleração, enquanto [MICHELSEN \(1982b\)](#) acharam útil o uso do método do valor próprio dominante, especialmente quando o sistema está sobre a região crítica.

O método de Newton é usado amplamente nos cálculos de equilíbrio e [OHANOMAH *et al.* \(OHANAMAH e THOMPSON, 1984; OHANOMAH e THOMPSON, 1984a,b\)](#) realizaram uma avaliação computacional extensiva de diferentes algoritmos baseados nesse método. Também propuseram um método de programação geométrica para transformar o problema de minimização em um procedimento de Newton. Em todos os casos eles encontraram que a velocidade, estabilidade e confiabilidade são altamente dependentes da inicialização. Eles também enfatizaram que quando os algoritmos são iniciados supondo um número excessivo de fases em equilíbrio, a maioria de algoritmos apresentam problemas de convergência.

No cálculo de flash normalmente o número e o tipo de fases existentes no

equilíbrio não são conhecidos *a priori* e, portanto, não existe certeza de qual vai ser o número correto de equações que vai governar o sistema. Quando o conjunto de equações escolhido não é compatível com as fases presentes no equilíbrio, podem existir problemas numéricos ou são obtidas soluções falsas. Para tentar resolver esse problema NELSON (1987) propôs um procedimento simples baseado nos critérios de ponto de bolha e ponto de orvalho, que calcula o número de fases (máximo 3 fases) em equilíbrio antes do cálculo de flash. Uma limitação do algoritmo desenvolvido é que, quando o sistema apresenta 3 fases, é necessário definir a composição inicial da segunda fase líquida. Ele também observou que para sistemas não ideais a convergência do método de Newton pode não ser rápida de modo que os valores de K podem mudar drasticamente de uma iteração à outra.

Um dos procedimentos mais aceito para solução do cálculo de flash, usando a metodologia baseada em equações, é seguir um esquema sequencial que envolva dois estágios: determinação do tipo e número de fases, e seleção e solução do próprio conjunto de equações que governam o sistema. Os dois passos podem ser repetidos várias vezes. Por exemplo MICHELSEN (1982b) propôs um algoritmo para o cálculo de equilíbrio multifásico usando análise de estabilidade mediante TPD para gerar uma estimativa inicial. Dessa forma o algoritmo não requer estimativa inicial por parte do usuário e consegue determinar automaticamente o número e tipo de fases presentes no equilíbrio. Quando o sistema apresenta mais de duas fases ele também recomendou fazer análise de estabilidade intermediária para verificar se as soluções obtidas são estáveis, já que no caso contrário é necessário adicionar ou eliminar uma fase no sistema e repetir o cálculo de flash.

NAGARAJAN *et al.* (1991) aplicaram o mesmo procedimento apresentado por MICHELSEN (1982b) para determinar o cálculo de flash, com a diferença que foi usado um novo conjunto de variáveis primárias para a análise de estabilidade. Eles expressaram o critério do plano tangente em termos de densidades molares dos componentes e não em função de frações molares.

Como foi apresentado anteriormente, para determinar corretamente o cálculo de flash devem ser consideradas, além das condições necessárias de equilíbrio (igualdade de potenciais químicos), as condições suficientes que correspondem ao mínimo global na energia de Gibbs. Essas duas condições podem ser também integradas em um mesmo sistema de equações, permitindo determinar simultaneamente a estabilidade e o cálculo de flash.

2.2.2.1 Flash multifásico com análise de estabilidade simultânea

GUPTA *et al.* (1991) foram os primeiros a apresentar uma nova metodologia para determinar o cálculo de flash com a análise de estabilidade de forma simultânea. A metodologia dos autores consiste em resolver um conjunto de equações algébricas não lineares que descrevem ao mesmo tempo o cálculo de flash e a análise de estabilidade. Estas equações resultam da integração de balanços de massa, relações de equilíbrio e critérios de estabilidade, onde esses últimos são obtidos ao aplicar a teoria de minimização sobre a função de energia de Gibbs. A única diferença dessa abordagem com os procedimentos convencionais, é que o sistema de equações contém uma nova variável e equação que permitem determinar a estabilidade. Esse sistema de equações acoplado é resolvido inicialmente considerando o número máximo de fases possíveis e depois eliminado as soluções triviais (fases onde as composições relativas de cada componente são semelhantes às de outras fases) e as fases sombra (soluções não triviais e que correspondem a mínimos locais na superfície de energia de Gibbs), obtendo como resultado as fases presentes e que são fisicamente estáveis. Eles também discutiram os potenciais problemas numéricos na aplicação dessa metodologia, especialmente quando os sistemas operam em regiões próximas aos contornos de fases.

Em um trabalho posterior SEGTOVICH *et al.* (2016) apresentaram algumas modificações ao sistema de equações obtido inicialmente por GUPTA *et al.* (1991) para dar um gerenciamento separado para as fases sombras (fases com soluções não triviais e TPD positivas (RASMUSSEN *et al.*, 2003)) e em equilíbrio. Também foram redefinidos os valores de $K_{i,j}$, ou coeficientes de distribuição, em função de fases de referência mais convenientes, que geralmente são diferentes para cada componente, e não em função de uma fase única como normalmente é encontrado nos cálculos de flash (LEIBOVICI e NEOSCHIL, 1995) (ver Equação 2.18). A fase de referência escolhida para cada componente é aquela cuja fração molar é maior, ver Seção 3.2.2.3.

2.3 Contornos ou envelopes de fases

Os contornos de fases ou envelopes podem desempenhar um papel importante em projetos, simulação e otimização de processos, especialmente na indústria química e de petróleo e gás. A predição dos contornos de fases pode ser uma tarefa complexa principalmente em misturas que apresentam mais de duas fases (MICHELSEN, 1986). Existe diferentes abordagens para determinar os contornos de fases, que diferem principalmente na formulação do problema e do esquema numérico utilizado (MI-

CHELSEN, 1980; NIKOLAIDIS *et al.*, 2015; QUIÑONES-CISNEROS e DEITERS, 2012; VENKATARATHNAM, 2014a,b).

As curvas que formam os envelopes de fases são determinadas a partir do cálculo sequencial de pontos. Cada ponto é obtido resolvendo as equações de cálculo de flash e especificando duas variáveis, onde uma delas deve ser a quantidade relativa de uma das fases β_j , e a outra normalmente a pressão ou a temperatura. Os contornos mais usuais são os traçados sobre condições de saturação. Quando é definida a quantidade relativa da fase líquida como zero, os pontos de saturação correspondem à curva de orvalho e no caso contrário à curva de bolha. MICHELSEN (1980) desenvolveu um algoritmo para a construção dos contornos para sistemas líquido-vapor. Ele calculou cada um dos pontos com o método de Newton-Raphson, usando como estimativa inicial para cada ponto o resultado do ponto anterior. Também sugeriu iniciar os cálculos dos contornos a baixas pressões e dar como estimativa inicial para o primeiro ponto valores de composições e de pressão ou temperatura obtidos a partir da aproximação de Wilson, que é uma equação para cálculo dos coeficientes de distribuição quando a fase vapor é considerada ideal. Ele também recomendou fazer uma análise de sensibilidade e especificar para o próximo ponto a variável que apresenta uma maior variação.

A localização do ponto crítico permite ter o contorno de fases completo sobre as coordenadas de temperatura (T) e pressão (P). Existem algumas estratégias para determinar o ponto crítico, donde a mais simples é mediante interpolação de um polinômio que é ajustado com os mesmos pontos calculados sobre a região crítica (MICHELSEN, 1980). Outra forma de determinar o ponto crítico é mediante um algoritmo independente do cálculo do envelope. HEIDEMANN e KHALIL (1980) derivaram um sistema de equações não lineares, a partir da expansão da energia de Helmholtz em termos da série de Taylor, que permite determinar o ponto crítico para misturas modeladas com equações de estado. Posteriormente MICHELSEN e HEIDEMANN (1981) generalizaram essa metodologia para o cálculo do ponto crítico usando equações cúbicas de dois parâmetros, como a equação Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976).

Uma das grandes dificuldades encontradas no cálculo dos contornos de fases é ultrapassar o ponto crítico, porque geralmente nessa região a matriz jacobiana torna-se mal condicionada e os erros de arredondamento podem impedir o estabelecimento de uma solução convergente. O sucesso da convergência de pontos que estão sobre a região crítica depende das estimativas iniciais. Para resolver essa questão MICHELSEN (1984) desenvolveu uma relação paramétrica de primeira ordem entre a variação na temperatura, pressão e composição ao longo da vizinhança ao ponto

crítico, para melhorar as especificações das estimativas iniciais dos pontos sobre a região crítica. Esta relação foi criada com base no critério de estabilidade, dado pela função distância ao plano tangente.

[VENKATARATHNAM \(2014a\)](#) implementou um algoritmo para traçar envelopes de duas fases usando como variável independente a densidade e não a pressão e temperatura como normalmente era usado. Eles conseguiram reproduzir envelopes de fases complexos como aqueles que apresentam curvas de orvalho abertas nas extremidades. Seguindo a mesma abordagem, [VENKATARATHNAM \(2014b\)](#) estendeu o algoritmo para o cálculo de contornos para três fases.

[NIKOLAIDIS *et al.* \(2015\)](#) propuseram uma variação da metodologia de [MICHELSEN \(1980\)](#) para construção de contornos para sistemas com duas fases. Essa estratégia consiste no cálculo sequencial do envelope de fases, usando como equação de especificação uma expressão obtida a partir do método de *spring*, que ajusta o valor da pendente do plano tangente modificado com relação à temperatura ou pressão. Quando o cálculo era iniciado na curva de orvalho, a pressão era usada como a especificação inicial e era mantida até o ponto de máxima pressão (*Cricondenbar*) e depois era especificada a temperatura na região retrógrada. Se o cálculo era iniciado a partir da curva de bolha, a temperatura era especificada inicialmente até o ponto de máxima temperatura (*Cricodentherm*) e depois mudada para a pressão.

A descrição detalhada do procedimento desenvolvido por Michelsen para construção de envelopes em sistemas bifásicos é encontrada no livro de [MICHELSEN e MOLLERUP \(2007\)](#). No Apêndice A.1 apresenta-se a descrição generalizada dessa metodologia.

Capítulo 3

Metodologia

Nesta seção são apresentadas as estratégias numéricas e os procedimentos usados para implementar o algoritmo para cálculo de flash com análise de estabilidade e o algoritmo para traçar envelopes. O cálculo de flash foi implementado seguindo a abordagem inicialmente proposta por [GUPTA *et al.* \(1991\)](#) e modificada por [SEGTOVICH *et al.* \(2016\)](#), que consiste na solução de um sistema de equações não lineares com análise de estabilidade simultânea. Também foi proposta e implementada uma nova abordagem para verificar a estabilidade após o cálculo de flash.

O contorno de fases foi implementado seguindo o procedimento de [MICHELSEN e MOLLERUP \(2007\)](#), mas com a orientação de um problema não linear parametrizado, onde o interesse é estudar o estado de equilíbrio mediante continuação em relação a algum de seus parâmetros. Para essa tarefa foi empregado o toolbox `Cl_MatCont` ([DHOOGHE *et al.*, 2006](#)) implementado no Matlab e contém técnicas de continuação robustas, que permitem estudar qualquer problema parametrizado.

Os algoritmos para o cálculo de flash multifásico e para traçar envelopes foram implementados no Matlab usando parte da teoria de programação orientada a objetos. Esta forma de programação favorece a criação de estruturas gerais e facilita a adição de novas rotinas. Os dois algoritmos foram programados como funções gerais que permitem o estudo de qualquer mistura e facilitam a escolha de um dos modelos termodinâmicos programados, que são as equações de estado cúbicas de Peng Robinson e de Soave-Redlich-Kwong. Essas funções foram preparadas para que seus argumentos recebam as misturas e os modelos termodinâmico escolhidos, como objetos.

3.1 Equações de estado e criação de misturas

Para gerenciar as misturas e facilitar a implementação dos modelos termodinâmicos foi empregada a técnica de programação orientada a objetos. Esta técnica baseia-se na construção de classes que definem os comportamentos (métodos) e atributos (propriedades) dos objetos. A forma de organização das classes, que contém as rotinas para a criação de mistura e a programação dos modelos termodinâmicos, foi baseada do trabalho de [MARTÍN *et al.* \(2011\)](#).

3.1.1 Misturas

Para a criação de misturas foram implementadas duas classes denominadas “sustância” e “mistura”. A classe “substância” permite armazenar as propriedades físicas de cada componente, requeridas para usar os modelos termodinâmicos, como a temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator acêntrico (ω). A classe “mistura” adiciona cada um dos componentes definidos como objetos e permite entradas dos parâmetros de interação binária e a composição global da mistura. O procedimento para a criação de misturas é apresentado na Figura 3.1

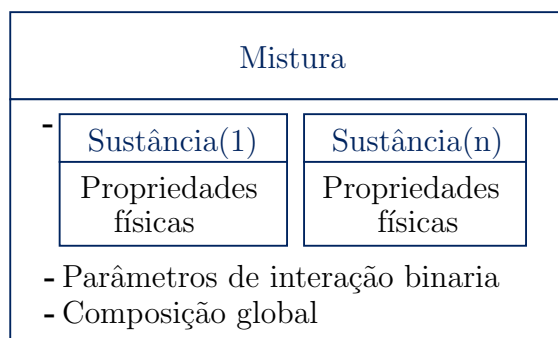


Figura 3.1: Classe para criar misturas com base nos objetos sustâncias.

Para formar uma nova mistura, primeiro deve-se gerar cada componente com a classe “sustância”, que tem como atributo as propriedades físicas e posteriormente devem ser adicionados estes componentes na classe “mistura” que além tem como atributos os parâmetros de interação binária e a composição global.

3.1.2 Equações de estado cúbicas

Para modelar as fases fluidas e determinar os coeficientes de fugacidade foram escolhidos os modelos termodinâmicos simétricos de Peng Robinson ([PENG e ROBINSON](#),

1976) e Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), que têm sido amplamente usados, especialmente na área de petróleo e gás. Estas duas equações foram programadas como classes filhas da classe equações de estado (CEoS), que é onde foram armazenados os algoritmos para o cálculo de flash e construção de envelopes (ver Figura 3.2). Nesse caso, a característica herança foi usada somente para que após escolher o modelo termodinâmico seja localizada corretamente a classe mãe que contém os arquivos de cálculo de flash e construção de contornos.

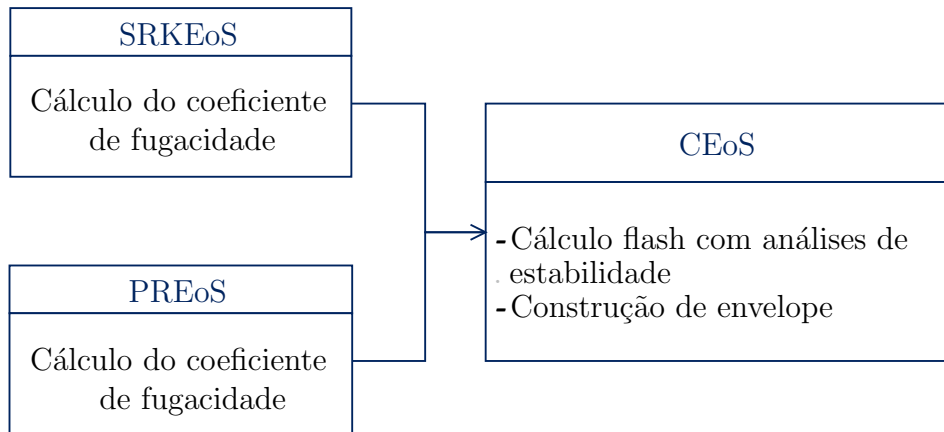


Figura 3.2: Metodologia de implementações das equações cúbicas.

3.1.2.1 Equações de estado e regras de mistura

Uma equação de estado cúbica genérica para dois parâmetros explícita em pressão pode ser representada como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + \delta v + \epsilon} \quad (3.1)$$

em que os parâmetros a , b , δ e ϵ podem ser constantes incluído zero ou podem variar com temperatura e a composição por meio de regras de mistura.

Para usar as equações cúbicas em misturas, os parâmetros devem ser determinados de forma apropriada a partir das regras de mistura. A regra empregada foi a de van der Waals, que é uma das mais conhecidas e usadas. Aplicando essa regra para os parâmetros a e b , chega-se a expressões com dependência quadrática nas composições:

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_i x_k a_{i,k} \quad (3.2)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_i x_k b_{i,k} \quad (3.3)$$

em que os parâmetros cruzados $a_{i,k}$ e $b_{i,k}$ são dados por:

$$a_{i,k} = \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{i,k}) \quad (3.4)$$

$$b_{i,k} = \frac{b_i + b_k}{2} (1 - l_{i,k}) \quad (3.5)$$

em que $k_{i,k}$ e $l_{i,k}$ são parâmetros de interação binária com $i \neq k$. Normalmente $l_{i,k}$ é definido como zero. Neste trabalho $l_{i,k}$ não é considerado para o cálculo de b .

Equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Com base na equação genérica (Equação 3.1) e com $\delta = b$ e $\epsilon = 0$, a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) pode ser expressa como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + bv} \quad (3.6)$$

Os parâmetros para cada componente podem ser determinados como:

$$a_i = 0,42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_i \quad (3.7)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.8)$$

em que α_i depende da temperatura reduzida a partir de:

$$\alpha_i = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_{r_i}} \right) \right]^2 \quad (3.9)$$

A constante m é característica de cada substância e tem sido correlacionada com o fator acêntrico como:

$$m_i = 0,485 + 1,551\omega_i - 0,156\omega_i^2 \quad (3.10)$$

As relações de equilíbrio para misturas multicomponente são dadas a partir de coeficiente de fugacidades, que são determinados após o cálculo dos fatores de compressibilidade. Para representar a Equação 3.6 em termos dos fatores de

compressibilidade Z , é conveniente usar as seguintes quantidades adimensionais.

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.11)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.12)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.13)$$

Substituindo estas expressões na Equação 3.6, o modelo termodinâmico de SRK, transforma-se em:

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

Esta equação pode apresentar três raízes reais, onde a maior ou a menor é escolhida, dependendo se a fase é vapor ou líquida, respetivamente. Existe uma relação termodinâmica geral para determinar os coeficiente de fugacidade a partir de qualquer modelo termodinâmico (PRAUSNITZ *et al.*, 1998):

$$\ln \hat{\varphi}_i = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP \quad (3.15)$$

Quando é usando o modelo de SRK a equação anterior se transforma em:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_{k=1}^{nc} x_k a_{i,k}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3.16)$$

Equação de estado Peng-Robinson (PR)

A partir da equação genérica (Equação 3.1) com $\delta = 2b$ e $\epsilon = -b^2$, a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) pode ser expressa como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (3.17)$$

Os parâmetros a e b para cada componente são dados a partir das seguintes expressões:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_i \quad (3.18)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.19)$$

em que α_i depende da temperatura reduzida a partir de:

$$\alpha_i = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_{r_i}} \right) \right]^2 \quad (3.20)$$

A constante m pode ser aproximada a partir do fator acêntrico como:

$$m_i = 0,3746 + 1,5423\omega_i - 0,2699\omega_i^2 \quad (3.21)$$

Similar à equação SRK, quando são usadas as quantidades adimensionais contidas nas Equações 3.11, 3.12 e 3.13, a Equação 3.17 expressa em função do fator de compressibilidade (Z), torna-se:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.22)$$

A expressão para determinar os coeficientes de fugacidade é obtida a partir da Equação 3.15 e com base no modelo termodinâmico de PR ([PENG e ROBINSON, 1976](#)):

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{k=1}^{nc} x_k a_{i,k}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right) \quad (3.23)$$

3.1.2.2 Escolha das raízes

A escolha das raízes nas equações cúbicas é um fator importante para determinar soluções corretas no equilíbrio. Neste trabalho foram usadas duas metodologias para determinar as raízes, a primeira está baseada no tipo de fase especificada e a segunda na raiz que faz o sistema ter menor energia de Gibbs.

Seleção da raiz de acordo ao tipo de fase

Na solução de equações de estado cúbicas são obtidas uma ou três raízes reais. A escolha da raiz, para o caso de três raízes reais, depende do tipo de fases. A menor raiz é escolhida quando a equação cúbica é resolvida para a fase líquida e a maior quando a equação cúbica é resolvida para a fase vapor (POLING *et al.*, 2001). Esta metodologia requer que seja conhecido o tipo de fases *a priori*. Em sistemas com especificações próximas às críticas, onde é difícil distinguir o tipo de fases, não existe problemas ao usar esta metodologia, porque as equações cúbicas normalmente apresentam somente uma raiz real e nesse caso não faz diferença o tipo de fases (SOAVE, 1972).

Essa metodologia foi usada nas primeiras iterações de cálculo de flash e para determinar o primeiro ponto em equilíbrio do contorno de fases. As raízes foram calculadas usando a função *roots* de Matlab, que é um algoritmo para determinar as raízes reais e imaginárias em polinômios.

Seleção da raiz que faz o sistema ter menor energia de Gibbs

No cálculo de flash e especialmente na construção do contorno de fases podem existir ocasiões onde não é conhecido os tipos de fases. Um procedimento que permite escolher a raiz mais apropriada sem necessidade de conhecer a natureza das fases, é a metodologia de EVELEIN *et al.* (1976), que consiste em avaliar qual raiz tem menor energia de Gibbs.

Para determinar a raiz com menor energia em cada fase, deve ser avaliada qual das duas raízes (menor e maior) apresenta menor energia de Gibbs. A energia de Gibbs para uma fase pode ser expressa a partir das Equações 2.10 e 2.14 por:

$$G' = n \sum_{i=1}^{nc} x_i \left(\mu_i^*(T, P_o) + RT \left(\ln x_i + \ln \frac{P}{P_o} + \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x}) \right) \right) \quad (3.24)$$

Os únicos termos da equação anterior que dependem da escolha da raiz são os coeficientes de fugacidade e, de essa forma, a raiz que apresenta o mínimo na energia de Gibbs pode ser determinada avaliando para cada uma das raízes a seguinte expressão:

$$G'' = \sum_{i=1}^{nc} x_i (\ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})) \quad (3.25)$$

Esse procedimento é bastante fácil de implementar, sendo somente necessário

avaliar com a equação anterior, qual das raízes apresenta um menor valor para G'' . O tipo de fases especificadas (líquida ou vapor) deve ser atualizado no cálculo de flash ou de envelope, a medida que alguma raiz com a menor energia de Gibbs tem uma natureza diferente à especificada. Essa metodologia foi usada no cálculo de flash depois de umas iterações iniciais e na determinação dos pontos do envelope de fases.

3.2 Cálculo de flash multifásico

O cálculo de flash consiste em determinar não só a distribuição dos componentes entre as fases, mas também o tipo, a composição e o número de fases em equilíbrio. No problema de cálculo de flash é conhecida a composição global e devem ser especificadas duas variáveis independentes, como é estipulado pela regra de fases para sistema fechado proposta por Duhem. O tipo de cálculo de flash mais comum é quando são especificadas as variáveis temperatura e pressão. Nesse caso, a solução corresponde ao mínimo global da energia de Gibbs.

A metodologia que foi usada para determinar o cálculo de flash está baseada na solução de um sistema de equações não lineares com análise de estabilidade simultânea, proposta inicialmente por GUPTA *et al.* (1991) e modificada posteriormente por SEGTOVICH *et al.* (2016). O atrativo dessa metodologia se fundamenta principalmente em ainda não ter sido muito estudada, é fácil de implementar e oferece os critérios necessários e suficientes para determinar o equilíbrio. Igual aos outros procedimentos de cálculo de flash, essa metodologia também apresenta algumas dificuldades em sua aplicação. Por exemplo, não existe garantia total de que as soluções determinadas correspondem à solução correta no equilíbrio, mesmo que cumpra com os critérios necessários e suficiente para determinar o equilíbrio. Outro aspecto desfavorável dessa metodologia, é que ainda não tem sido reportado resultados satisfatórios para tratamento das regiões no entorno do ponto crítico.

Neste trabalho foi desenvolvido um algoritmo para cálculo de flash com análise de estabilidade simultânea, incluindo a proposta de dar um tratamento separado para fases estáveis e metaestáveis (fases sombra) (SEGTOVICH *et al.*, 2016). Com o propósito de oferecer uma maior garantia e para verificar se a solução do cálculo de flash corresponde à solução correta no equilíbrio, foi proposto um novo tipo de análise de estabilidade que é equivalente ao TPD.

Antes de apresentar o procedimento de implementação do algoritmo é feita uma descrição teórica do desenvolvimento da metodologia de cálculo de flash baseada na solução de um sistema de equações com análise de estabilidade simultânea, que tem

origem na minimização da energia de Gibbs. Também é introduzido o conceito de fase sombra.

3.2.1 Fase sombra

É uma fase detectada ao aplicar o critério de estabilidade e que apresenta uma composição diferente da solução trivial (fase com composição idêntica a outra fase), mas que não está presente no equilíbrio. A composição da fase sombra corresponde a um mínimo local na função TPD ou em termos da variável de estabilidade como é posteriormente expressado na Seção 3.2.2, tem um valor positivo.

Essas fases são encontradas em uma região compreendida entre o envelope de fases e o locus de limite de estabilidade ou limite de existência de planos tangentes paralelos como também é conhecido (NICHITA e PETITFRERE, 2013; NICHITA *et al.*, 2007; WHITSON e MICHELSEN, 1989). O plano tangente aplicado fora da região do locus de limite de estabilidade apresenta como resultado soluções triviais (WHITSON e MICHELSEN, 1989). Essas fases sombra podem ser boas estimativas para cálculos de flash ou análise de estabilidade posteriores realizados sobre regiões próximas à fase sombra. (RASMUSSEN *et al.*, 2003).

3.2.2 Sistemas de equações para cálculo de flash multifásico

O sistema de equações para cálculo de flash multifásico com análise de estabilidade foi obtido a partir de relações de equilíbrio, balanços de massa e aplicando o critério de estabilidade (GUPTA *et al.*, 1991; SEGTOVICH *et al.*, 2016). Esse último foi desenvolvido ao aplicar a teoria de minimização sobre a energia de Gibbs.

3.2.2.1 Minimização da energia de Gibbs

O critério necessário e suficiente para determinar o equilíbrio em um sistema composto por uma mistura fluida multicomponente e multifásica é que a energia total de Gibbs deve corresponder ao mínimo global. Quando é aplicada a teoria de otimização sobre o problema de minimização da energia de Gibbs, sujeito às restrições de não negatividade tanto das quantidades relativas das fases, quanto das frações molares da fase de referência, é obtida uma relação equivalente ao do plano tangente que permite determinar o equilíbrio. A seguir é apresentado esse desenvolvimento, fazendo uso da abordagem apresentada por CHAIKUNCHUENSAKUN *et al.* (2002).

A função de energia de Gibbs de um sistema pode ser expressa como segue:

$$G = \sum_{j=1}^{np} n_j \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} \mu_{i,j} \quad (3.26)$$

em que i refere-se aos componentes, j às fases, n_j corresponde ao número total de mols de cada fase, $x_{i,j}$ às composições de cada componente em cada uma das fases e $\mu_{i,j}$ ao potencial químico do componente i na fase j . Expressando a Equação 3.26 em termos de uma fase de referência (r) e das frações molares do último componente em cada fase, tem-se:

$$G = \sum_{i=1}^{nc-1} n_r x_{i,r} \mu_{i,r} + n_r x_{nc,r} \mu_{nc,r} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j \sum_{i=1}^{nc-1} x_{i,j} \mu_{i,j} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j x_{nc,j} \mu_{nc,j} \quad (3.27)$$

sendo n_r o número de mols da fase de referência, $x_{nc,r}$ e $x_{nc,j}$ as frações molares do último componente na fase de referência r e na fase j , respetivamente. Restrições adicionais de balanço de massa para o sistema podem ser consideradas:

$$\sum_{j=1}^{np} n_j x_{i,j} = n_i \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.28)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} = 1 \quad (j = 1, \dots, np) \quad (3.29)$$

em que n_i refere-se ao número total de mols do componente i . Resolvendo estas duas últimas equações para a fase de referência e para as frações molares do último componente em cada uma das fases, tem-se:

$$n_r x_{i,r} = n_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j x_{i,j} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.30)$$

$$x_{nc,j} = 1 - \sum_{i=1}^{nc-1} x_{i,j} \quad (j = 1, \dots, np) \quad (3.31)$$

Substituindo $n_r x_{i,r}$ e $x_{nc,j}$ na Equação 3.27, obtém-se a seguinte expressão para

G :

$$G = \sum_{i=1}^{nc} n_i \mu_{i,r} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j \sum_{i=1}^{nc-1} x_{i,j} (\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j \left(1 - \sum_{i=1}^{nc-1} x_{i,j} \right) (\mu_{nc,j} - \mu_{nc,r}) \quad (3.32)$$

Para resolver o problema de minimização da energia de Gibbs (Equação 3.32) são impostas as restrições de não negatividade tanto das quantidades relativas das fases do sistema quanto das frações molares da fase de referência. Esses dois tipos de restrições podem ser expressos como segue:

$$\beta_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.33)$$

$$x_{i,r} > 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.34)$$

As restrições nas quantidades relativas das fases indicam que as fases calculadas estão fisicamente presentes. No segundo caso é exigido que pelo menos as frações molares da fase de referência tenham sentido físico. Não são adicionadas restrições para as frações de cada componente nas outras fases, uma vez que essas fases podem não necessariamente estar presentes no equilíbrio, e os valores das frações molares nessas fases não teriam sentido. Embora não sejam consideradas essas restrições, elas foram implementadas e adaptadas nas rotinas de cálculo de flash e de envelope, para garantir positividade nas composições e evitar problemas numéricos.

As quantidades relativas (β_j) das $np - 1$ fases são determinadas a partir da divisão do número de mols de cada fase n_j , pelo número total de mols do sistema n , como se mostra na seguinte equação.

$$\beta_j = \frac{n_j}{n} \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.35)$$

As restrições de desigualdade apresentadas nas Equações 3.33 e 3.34, podem ser convertidas em restrições de igualdade, introduzindo variáveis de folga. Para apresentar o problema na forma padrão que geralmente é encontrada na literatura (BAZARAA *et al.*, 2013; BIEGLER, 2010), estas restrições são multiplicadas inicialmente por (-1) e depois são adicionadas as variáveis de folga S_j e $S_{i,r}$, o que torna

essas expressões em:

$$S_j^2 - \beta_j = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.36)$$

$$S_{i,r}^2 - x_{i,r} = 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.37)$$

O problema anterior de minimização com restrições pode ser transformado em um problema de minimização sem restrição aplicando o Lagrangeano, G^* , como segue:

$$G^* = G + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \lambda_j (S_j^2 - \beta_j) + \sum_{i=1}^{nc} \omega_{i,r} (S_{i,r}^2 - x_{i,r}) \quad (3.38)$$

em que λ_j e $\omega_{i,r}$ são os multiplicadores de Lagrange para as Equações 3.36 e 3.37. Desenvolvendo o ultimo termo da equação anterior em função de $nc - 1$ componentes e expressando $x_{i,r}$ em termos de $x_{i,j}$ por meio das Equações 3.30 e 3.31, tem-se:

$$\begin{aligned} G^* = G + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \lambda_j (S_j^2 - \beta_j) + \frac{1}{n_r} \sum_{i=1}^{nc-1} \omega_{i,r} \left(S_{i,r}^2 - n_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j x_{i,j} \right) \\ + \frac{\omega_{nc,r}}{n_r} \left(S_{nc,r}^2 - n_{nc} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} n_j \left(1 - \sum_{i=1}^{nc-1} x_{i,j} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Em um problema de otimização, para determinar se uma solução corresponde a um ótimo local, é necessário que o sistema atenda às bem conhecidas condições de otimalidade de primeira ordem de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) (BIEGLER, 2010). No caso do problema anterior, as seguintes condições têm que ser satisfeitas:

$$\lambda_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.40)$$

$$\omega_{i,r} \geq 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.41)$$

$$\lambda_j S_j = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.42)$$

$$\omega_{i,r} S_{i,r} = 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.43)$$

em que as duas ultimas condições são conhecidas como condições de complementariedade. As Equações 3.42 e 3.43 também podem ser expressadas de forma equivalente fazendo uso das Equações 3.36 e 3.37 como:

$$\lambda_j \beta_j = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.44)$$

$$\omega_{i,r} x_{i,r} = 0 \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.45)$$

A solução do problema de minimização está entre os pontos estacionários do Lagrangeano. Para determinar estes pontos a Equação 3.38 deve ser diferenciada com relação a cada uma das variáveis independentes e depois são igualladas a zero.

As derivadas parciais do Lagrangeano em relação as variáveis de folga e em relação aos multiplicadores de Lagrange retornam as equações de complementariedade (Equações 3.42 e 3.43) e as restrições impostas nas Equações 3.36 e 3.37. Para o caso das derivadas do Lagrangeano, Equação 3.38, com relação à fração molar de cada componente em cada uma das fases e com relação ao número de mols de cada fase, gera-se as seguintes expressões, depois de simplificação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^*}{\partial x_{i,j}} &= n_j [(\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) - (\mu_{nc,j} - \mu_{nc,r})] \\ &+ \frac{n_j}{n_r} (\omega_{i,r} - \omega_{nc,r}) = 0 \quad \begin{cases} j = 1, \dots, np; j \neq r \\ i = 1, \dots, nc - 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^*}{\partial n_j} &= \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} (\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) - \frac{\lambda_j}{n} \\ &+ \frac{1}{n_r} \sum_{i=1}^{nc} \omega_{i,r} (x_{i,j} - x_{i,r}) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Na Equação 3.46 o termo $n_j \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} \frac{\partial \mu_{i,j}}{\partial x_{i,j}}$ foi considerado zero pela regra de Gibbs-Duhem (PRAUSNITZ *et al.*, 1998). A partir da equação de complementariedade 3.45 e da Equação 3.41, as variáveis $\omega_{i,r}$ são zero quando as frações molares da fase

de referência são diferentes de zero. Considerando $\omega_{i,r}$ zero, as Equações 3.46 e 3.47 são reduzidas à seguintes expressões:

$$n_j [(\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) - (\mu_{nc,j} - \mu_{nc,r})] = 0 \quad \begin{cases} j = 1, \dots, np; j \neq r \\ i = 1, \dots, nc - 1 \end{cases} \quad (3.48)$$

$$\frac{\lambda_j}{n} = \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} (\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.49)$$

A Equação 3.49 pode ser identificada também como o critério de estabilidade de plano tangente (ver Equação 2.12). O termo esquerdo da Equação 3.49 pode ser redefinido usando um novo conjunto de variáveis θ_j , como:

$$\theta_j = \frac{\lambda_j}{nRT} \quad (3.50)$$

A variável θ_j é chamada de variável ou função de estabilidade. As Equações 3.40 e 3.44 seguem sendo válidas para as novas redefinições:

$$\theta_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.51)$$

$$\theta_j \beta_j = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.52)$$

Substituindo λ_j da Equação 3.50 na Equação 3.49, tem-se:

$$\theta_j = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} (\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.53)$$

Vale destacar algumas características importantes das Equações 3.48 e 3.53 sob os seguintes dois casos: O primeiro, é que se uma fase teste j está presente no equilíbrio ($\beta_j > 0$), θ_j vai ser igual a 0 de acordo com a equação de complementariedade (Equação 3.52). Portanto para fases presentes em equilíbrio as Equações 3.48 e 3.53 tornam-se a condição necessária de primeira ordem de igualdade de potenciais químicos:

$$(\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) = (\mu_{nc,j} - \mu_{nc,r}) = 0 \quad \begin{cases} i = 1, \dots, nc - 1 \\ j = 1, \dots, np; j \neq r \end{cases} \quad (3.54)$$

$$\mu_{i,j} = \mu_{i,r} \quad \begin{cases} i = 1, \dots, nc \\ j = 1, \dots, np; j \neq r \end{cases} \quad (3.55)$$

No segundo caso, se uma fase j está ausente no equilíbrio, o termo entre colchetes da Equação (3.48) dever ser 0. Com esta premissa, as Equações 3.48 e 3.53 se reduzem a:

$$(\mu_{i,j} - \mu_{i,r}) - (\mu_{nc,j} - \mu_{nc,r}) = 0 \quad \begin{cases} i = 1, \dots, nc - 1 \\ j = 1, \dots, np; j \neq r \end{cases} \quad (3.56)$$

$$\theta_j = \frac{(\mu_{i,j} - \mu_{i,r})}{RT} \quad \begin{cases} j = 1, \dots, np; j \neq r \\ i = 1, \dots, nc \end{cases} \quad (3.57)$$

A última equação é idêntica à expressão que foi obtida por Gupta *et al.* (GUPTA *et al.*, 1991) ao expressar a energia de Gibbs em função do número de mols em cada fase, no lugar de frações molares. A partir das Equações 2.4 e 3.57 a variável de estabilidade θ_j pode ser expressa em termos de fugacidade, como segue:

$$\theta_j = \ln \left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,r}} \right) \quad \begin{cases} j = 1, \dots, np; j \neq r \\ i = 1, \dots, nc \end{cases} \quad (3.58)$$

Como resumo estas são algumas das características da variável de estabilidade θ_j :

- Se para uma fase j , a variável θ_j for igual a 0, o potencial químico e a fugacidade desta fase vão ser iguais aos da fase de referência, que é a condição de equilíbrio termodinâmico. O β_j neste caso pode ser maior que 0 ou igual a 0 indicando que a fase está presente ou é incipiente.
- Se uma fase j não está presente, a variável θ_j vai ser positiva, que é equivalente a uma fugacidade maior na fase teste que na de referência. Nesse caso β_j vai ser necessariamente igual a 0 para satisfazer a relação de complementariedade 3.52. Uma fase com essas propriedades é dominada fase sombra e tem a característica de que a diferença dos potenciais químicos entre a fase j e a fase de referência

são iguais para todos os componentes, como é expresso na Equação 3.57.

Igual ao critério do plano tangente, a variável θ_j fisicamente representa a distância entre o hiperplano tangente à superfície de energia de Gibbs originado na composição da fase de referência, e o hiperplano originado na composição da fase j .

A estabilidade da fase j é determinada a partir do resultado obtido na variável θ_j . Se na solução é determinado que θ_j é positivo, então a fase j não existe em equilíbrio com as outras fases, ou seja, a fase nessas condições é instável.

3.2.2.2 Cálculo de flash baseado na metodologia de GUPTA *et al.*

A metodologia proposta por GUPTA *et al.* (GUPTA *et al.*, 1991) se diferencia do procedimento convencional para resolução do cálculo de flash (MICHELSEN, 1982a,b) porque considera uma análise de estabilidade acoplado ao equacionamento de cálculo de flash. Essa abordagem pode ser considerada como uma formulação generalizada do conjunto de equações propostas por RACHFORD-RICE (RACHFORD e RICE, 1952) para resolução do cálculo de flash.

Definindo os valores de $K_{i,j}$ em função dos coeficientes de fugacidade com relação a uma fase de referência, tem-se:

$$K_{i,j} = \frac{\hat{\varphi}_{i,r}}{\hat{\varphi}_{i,j}} \quad (j = 1, \dots, np; i = 1, \dots, nc) \quad (3.59)$$

Essa equação também pode ser expressa em termos de fugacidades a partir da Equação 2.6:

$$K_{i,j} = \frac{f_{i,r}x_{i,j}}{f_{i,j}x_{i,r}} \quad (j = 1, \dots, np; i = 1, \dots, nc) \quad (3.60)$$

Usando a definição de θ_j (Equação 3.58) e expressando a equação anterior para a composição de cada um dos componentes em cada uma das fases ($x_{i,j}$), tem-se:

$$x_{i,j} = x_{i,r}K_{i,j}e^{\theta_j} \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r; i = 1, \dots, nc) \quad (3.61)$$

Escrevendo um balanço de massa por componente em função tanto da fase de

referência quanto das outras fases, é obtida a seguinte expressão:

$$z_i = \beta_r x_{i,r} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j x_{i,j} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.62)$$

Substituindo a Equação 3.61 na expressão anterior tem-se:

$$z_i = x_{i,r} \left(\beta_r + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j K_{i,j} e^{\theta_j} \right) \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.63)$$

Explicitando esta equação para $x_{i,r}$ e expressando o β_r em termos de β_j , sabendo que o somatório das quantidades relativas das fases deve ser igual a 1, chega-se a:

$$x_{i,r} = \frac{z_i}{1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} \beta_l (K_{i,l} e^{\theta_l} - 1)} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.64)$$

Também o somatório das frações molares dos componentes em cada uma das fases deve ser igual a 1:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} = 1 \quad (j = 1, \dots, np) \quad (3.65)$$

Assim a diferença do somatório das frações molares dos componentes de uma fase j com relação à fase de referência r , pode ser expressa como segue:

$$\sum_{i=1}^{nc} (x_{i,r} (K_{i,j} e^{\theta_j} - 1)) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.66)$$

Aplicando a expressão anterior para todas as fases e fazendo uso da Equação 3.64, é obtido um conjunto de equações em função da variável de estabilidade θ_j e das composições das fases β_j :

$$g_j(\beta, \theta) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i (K_{i,j} e^{\theta_j} - 1)}{1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} \beta_l (K_{i,l} e^{\theta_l} - 1)} = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.67)$$

Para determinar a estabilidade e a composição das fases, GUPTA *et al.* (1991) resolveu a equação anterior simultaneamente com a equação de complementariedade (Equação 3.52).

3.2.2.3 Cálculo de flash baseado na metodologia de SEGTOVICH *et al.*

Para evitar ter problemas numéricos nos valores de $K_{i,j}$ quando a fração de algum componente em alguma fase torna-se nula, SEGTOVICH *et al.* (SEGTOVICH *et al.*, 2016) redefiniram $K_{i,j}$ em função de uma fase de referência mais conveniente para cada componente. As fases escolhidas como referência para cada componente são aquelas que apresentam uma maior composição nesse componente e que no cálculo de flash são consideradas no equilíbrio. Essas fases de referência geralmente são diferentes para cada componente e podem variar em cada umas das iterações realizadas ao longo do cálculo de flash.

Com essa nova redefinição, o coeficiente de distribuição pode ser representado como:

$$K_{i,j} = \frac{\hat{\varphi}_{i,r(i)}}{\hat{\varphi}_{i,j}} \quad (j = 1, \dots, np; \quad i = 1, \dots, nc) \quad (3.68)$$

em que $r(i)$ representa a fase escolhida como referência para o componente i . A reformulação do coeficiente de distribuição garante ter valores finitos para qualquer valor na composição. Com isso, a partir das Equações 3.68 e 2.6, o valor de $K_{i,j}$ vai para zero quando o componente i não está presente na fase j ($x_{i,j} \rightarrow 0$), e toma valores menores ou iguais a 1 nos outros casos (SEGTOVICH *et al.*, 2016).

Ao substituir os coeficientes de fugacidade por meio da Equação 2.6, a Equação 3.68 torna-se:

$$K_{i,j} = \frac{f_{i,r(i)}x_{i,j}}{f_{i,j}x_{i,r(i)}} \quad (j = 1, \dots, np; \quad i = 1, \dots, nc) \quad (3.69)$$

Multiplicando e dividindo esta equação com a fugacidade de uma fase de referência específica $f_{i,r}$ e usando a definição de θ_j (Equação 3.58) com a suposição que $\theta_{r(i)} = 0$ (ver relação de complementariedade, Equação 3.52), a equação anterior expressa para $x_{i,j}$ se transforma em:

$$x_{i,j} = x_{i,r(i)}K_{i,j}e^{\theta_j} \quad (j = 1, \dots, np; \quad i = 1, \dots, nc) \quad (3.70)$$

Fazendo um balanço de massa por componente para as fases consideradas presentes

no equilíbrio e deixando explícita a fase de referência, tem-se:

$$z_i = \left(1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j \right) x_{i,r} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j x_{i,j} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.71)$$

As fases que têm influência sobre a equação de balanço de massa são aquelas que apresentam $\beta_j > 0$, ou seja as fases presentes no equilíbrio. Com base nessa premissa ao substituir a Equação 3.70 na expressão anterior, a variável de estabilidade vai desaparecer (ver Equação 3.52), e a equação anterior pode ser escrita como segue:

$$z_i = x_{i,r(i)} \left(\left(1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j \right) K_{i,r} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^{np} \beta_j K_{i,j} \right) \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.72)$$

Explicitando a equação anterior para $x_{i,r(i)}$ chega-se a:

$$x_{i,r(i)} = \frac{z_i}{K_{i,r} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} \beta_l (K_{i,l} - K_{i,r})} \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.73)$$

A partir da diferença do somatório de $x_{i,j}$ em relação a $x_{i,r}$ e aplicando a Equação 3.70, tem-se:

$$\sum_{i=1}^{nc} (x_{i,r(i)} (K_{i,j} e^{\theta_j} - K_{i,r})) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.74)$$

Substituindo a Equação 3.73 na Equação 3.74, tem-se uma equação generaliza de tipo Rachford-Rice, implícita em β e θ , que pode ser aplicada para as fases em equilíbrio (npe) e sombra:

$$g_j(\beta, \theta) = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{z_i (K_{i,j} e^{\theta_j} - K_{i,r})}{K_{i,r} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{npe} (\beta_l (K_{i,l} - K_{i,r}))} \right) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.75)$$

No entanto, a variável de estabilidade é zero para as fases em equilíbrio e diferente de zero para as fases sombra (ver Equação 3.52), assim a equação anterior pode ser

usada separadamente para as fases sombra e em equilíbrio. Com base nessa suposição, a equação tipo Rachford-Rice aplicada para as fases em equilíbrio torna-se:

$$g_j(\beta) = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{z_i(K_{i,j} - K_{i,r})}{K_{i,r} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{npe} (\beta_l(K_{i,l} - K_{i,r}))} \right) = 0 \quad (j = 1, \dots, npe; j \neq r) \quad (3.76)$$

Para as fases consideradas como sombra é obtida uma expressão, que pode ser representada de forma explícita em θ_j como:

$$\theta_j = \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{z_i(K_{i,r})}{K_{i,r} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} (\beta_l(K_{i,l} - K_{i,r}))} \right)}{\sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{z_i(K_{i,j})}{K_{i,r} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq r}}^{np} (\beta_l(K_{i,l} - K_{i,r}))} \right)} \right) \quad (j = npe, \dots, np) \quad (3.77)$$

A grande diferença do procedimento proposto por GUPTA *et al.* (GUPTA *et al.*, 1991) com a metodologia apresentada por SEGTOVICH *et al.* (SEGTOVICH *et al.*, 2016) é que na segunda abordagem as fases em equilíbrio e as fases sombras são tratadas separadamente. Na última metodologia a equação de complementariedade (Equação 3.52) segue sendo usada, mas de forma implícita ao considerar um tratamento separado para as fases metaestáveis e as fases em equilíbrio.

3.2.3 Algoritmo para o cálculo de flash multifásico

O algoritmo de cálculo de flash multifásico a temperatura e pressão especificadas foi implementado com base na metodologia de SEGTOVICH *et al.* (2016). Uma das características dessa metodologia é que permite dar um tratamento separado para as fases consideradas em equilíbrio e as consideradas como sombra. Também permite iniciar os cálculos de flash considerando o número máximo de fases que podem existir em equilíbrio para cada mistura, de acordo com regra de fases de Gibbs. Esse número de fases máximo pode ser definido como uma combinação entre as fases consideradas em equilíbrio e as consideradas sombra. Para realizar o cálculo de flash, o algoritmo segue um processo iterativo, onde em cada uma das iterações é permitido passar de

um tipo de fase para outro, e também excluir as fases com soluções triviais.

Para facilitar a resolução do sistema de equações e a manipulação das diferentes fases no meio das iterações, as variáveis foram tratadas como vetores e matrizes. Cada coluna do vetor ou da matriz corresponde a uma fase. As fases foram organizadas de forma que as primeiras correspondem às consideradas no equilíbrio e as últimas às consideradas sombra. Esse arranjo facilita a passagem de fases consideradas em equilíbrio para sombra ou vice-versa. Além disso, por conveniência, foi escolhida como fase de referência global a primeira. Com isso sempre é garantido que o primeiro índice dos vetores e matrizes que faz referência às colunas corresponde a uma fase considerada no equilíbrio. É importante lembrar que a definição de múltiplas fases de referência apresentada na Seção 3.2.2.3 somente se aplica para o coeficiente de distribuição e não para a metodologia geral de resolução do cálculo de flash.

As variáveis independentes usadas na solução do cálculo de flash são as frações de cada componente em cada uma das fases $x_{i,j}$, as quantidades relativas de cada fase β_j e variável de análise de estabilidade θ_j . As primeiras são organizadas como matrizes e as duas últimas como vetores. No vetor de quantidades relativas das fases, os valores de β_j das fases sombra são zero e no vetor das variáveis de estabilidade, os valores de θ_j das fases em equilíbrio são zero. Em cada iteração pode variar o número de fases totais, o número de fases em equilíbrio e as sombra, pois as soluções triviais são excluídas e porque algumas das fases podem já não ser consideradas mais em equilíbrio ou como sombra.

Na resolução do conjunto de equações, foi usado um procedimento baseado em duas estruturas, onde uma está aninhada na outra. Na estrutura interna é determinada a quantidade relativa das fases (β_j) consideradas no equilíbrio, resolvendo a Equação 3.76 por meio do método Levenberg-Marquardt que está na função *fsolve* do Matlab (tolerância relativa e absoluta, $1e^{-6}$). Nessa estrutura também são determinados os valores de θ_j das fases consideradas sombra, avaliando a Equação 3.77. Na estrutura externa são determinados os coeficientes de distribuição por meio da Equação 3.68, e são atualizados os valores das composições de todas as fases (equilíbrio + sombra) por meio das Equações 3.70 e 3.73, utilizando substituições sucessivas. O número de equações que é resolvido em cada estrutura depende do número de fases consideradas em equilíbrio e das fases sombra e, portanto esse número é controlado e atualizado em cada iteração. O fluxograma de cálculo de flash multifásico que foi implementado, é apresentado na Figura 3.3.

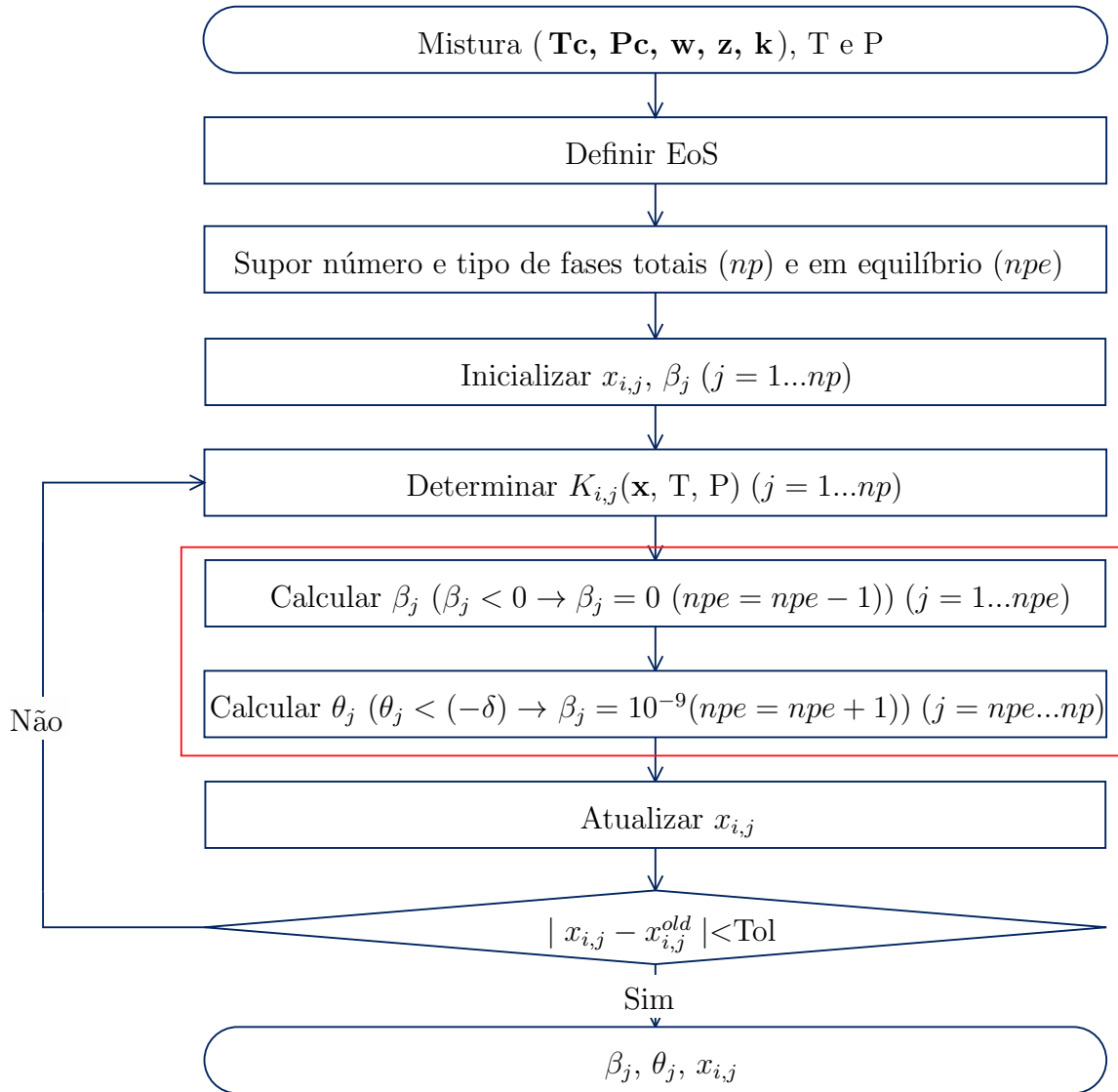


Figura 3.3: Fluxograma para o cálculo de flash multifásico com análise de estabilidade simultânea.

3.2.3.1 Estrutura interna

Para determinar as quantidades relativas para $npe - 1$ fases em equilíbrio é resolvida a função resíduo dada pela Equação 3.76 e que é válida para $npe - 1$ fases em equilíbrio. A quantidade relativa da fase de referência é determinada a partir da restrição de que a soma das frações é igual a 1. Se a quantidade relativa de alguma das fases incluindo a de referência resulta em um valor negativo, essa composição é ajustada em zero ($\beta_j = 0$) e a fase é tratada como sombra.

Depois de determinar as composições das fases em equilíbrio, é avaliada a estabilidade das fases consideradas sombra. Se alguma fase sombra apresenta um valor negativo para θ_j , essa fase é tratada como uma fase em equilíbrio, para isso o valor

de θ_j é ajustado em zero e a quantidade relativa da fase é levada para um valor pequeno e maior que zero ($\beta_j = 10^{-9}$).

Finalizados os procedimentos anteriores, os números de fases que serão considerados em equilíbrio e sombra para próximas iterações são reajustados. Também são normalizadas as quantidades relativas das fases em equilíbrio. A estrutura interna é apresentada em vermelho no fluxograma do cálculo de flash, ver Figura 3.3.

Nesse algoritmo de cálculo de flash não é necessário considerar inicialmente todas as fases possíveis em equilíbrio. Pode ser iniciado como uma combinação entre fases sombra e em equilíbrio, que facilita a resolução da estrutura interna, em especial para o caso de misturas com grande número de fases.

3.2.3.2 Estrutura externa

Nessa estrutura são determinados os valores dos coeficientes de distribuição por meio da Equação 3.68 e atualizadas as composições de todas as fases (equilíbrio e sombra) mediante substituições sucessivas e é verificado se existe alguma fase com solução trivial, que no caso de existir é excluída e a dimensão dos vetores é reajustada. Também é avaliado se a diferença entre as composições da iteração atual com a anterior atende à tolerância, que em caso de se cumprir o critério o algoritmo é finalizado.

3.2.3.3 Inicialização do algoritmo

O algoritmo de cálculo de flash é iniciado especificando a mistura (como um objeto), a temperatura e a pressão. Deve ser definido o modelo termodinâmico, que nesse caso é selecionado entre a equação cúbica de estado de SRK ou a equação de PR. É requerido supor o número e o tipo de fases totais e em equilíbrio. Também deve ser definida uma estimativa inicial para as frações de cada um dos componentes e para as quantidades relativas das fases. A estimativa inicial mais usada para as frações foi supor fases quase puras, onde cada uma das fases tem um componente em uma alta proporção e os outros em baixas quantidades.

3.2.4 Metodologia proposta para análise de estabilidade

O algoritmo de cálculo de flash descrito na seção anterior também é dependente da estimativa inicial e não existem garantias suficientes de que a solução correta no equilíbrio seja determinada. Com base nessa premissa torna-se necessário após o

cálculo de flash fazer um teste de análise de estabilidade. Para resolver esse problema foi proposta uma nova metodologia para análise de estabilidade, dependente do resultado do cálculo de flash. Essa metodologia consiste em determinar se, no domínio das frações, podem existir novas fases com soluções diferentes das triviais e com um valor negativo na variável de estabilidade, que também possam ser consideradas no equilíbrio.

Para procurar essas novas fases, é sugerido usar a equação que determina a estabilidade e que foi empregada no cálculo de flash para determinar os θ_j das fases sombra. A proposta é que, com base nos resultados do cálculo de flash, seja procurada a existência de novas fases com valores negativos em θ_j . Essa metodologia pode ser considerada equivalente ao critério de estabilidade de plano tangente, já que teoricamente a variável θ_j representa a condição de pontos estacionários da função TPD (ver Equação 3.57).

De forma similar ao critério do plano tangente, o novo problema de estabilidade pode ser resolvido mediante a solução de um sistema de equações, onde são procuradas as soluções que correspondem a valores de $\theta_j < 0$. Neste trabalho foi usada a técnica de continuação homotópica, que é uma estratégia baseada em equações e que permite determinar todos os pontos estacionários.

Como a ideia é procurar fases com composições diferentes das soluções triviais e com um valor de θ negativo, o sistema de equações que deve ser resolvido é o mesmo que atualiza as composições no cálculo de flash. Esse sistema de equações pode ser expresso em termos de funções resíduo, como:

$$g_i = x_i - x_{i,r(i)} K_i e^\theta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.78)$$

em que o θ e $x_{i,r(i)}$ são calculados a partir das Equações 3.73 e 3.77 e usando os resultados prévios do cálculo de flash.

Se depois de realizada a análise de estabilidade, é encontrada alguma fase com um valor negativo para θ_j , deve ser resolvido de novo o cálculo de flash, mas considerando como estimativas iniciais as composições determinadas inicialmente no cálculo de flash para as fases em equilíbrio, junto com as composições determinadas no análises de estabilidade para as novas fases em equilíbrio. Na Figura 3.4 é apresentada de forma geral o procedimento para determinar a solução correta no equilíbrio.

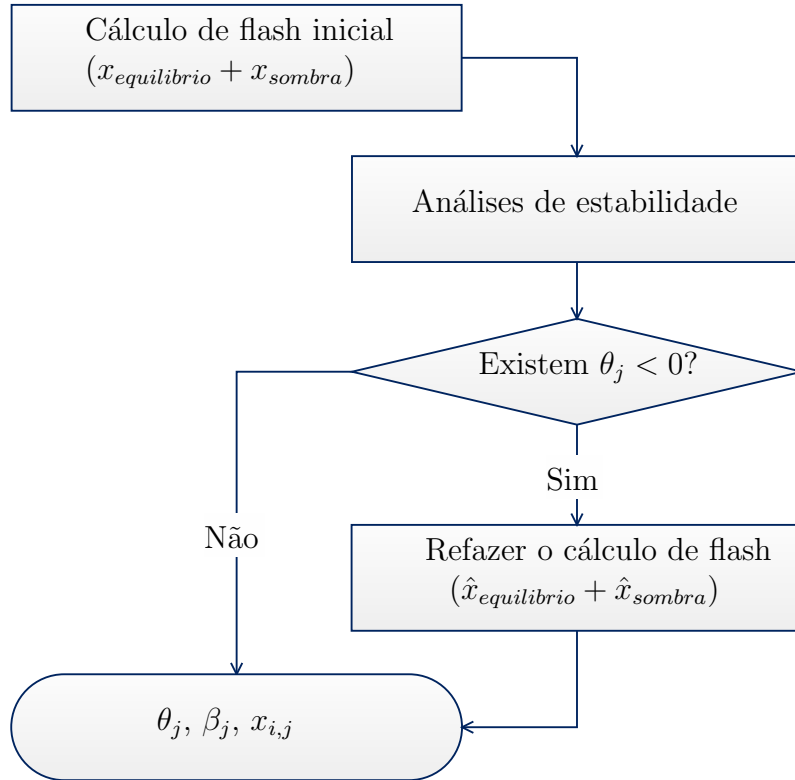


Figura 3.4: Procedimento para determinar a solução correta no equilíbrio.

3.2.4.1 Continuação Homotópica

Continuação homotópica é um método global para resolver sistemas de equações não lineares. É considerado um dos maiores avanços na resolução de equações não lineares porque tem a capacidade de encontrar múltiplas raízes e localizar aquelas onde métodos convencionais podem ter problemas (JALALI e SEADER, 1999; JALALI-FARAHANI e SEADER, 2000; SUN e SEIDER, 1995). A ideia básica desse método é proporcionar uma transição suave ao longo de um caminho entre uma função onde a solução é conhecida ou é fácil de determinar $E(\mathbf{x}) = 0$, e a função original $F(\mathbf{x}) = 0$, introduzindo gradualmente as não linearidades complexas.

Na definição da função homotópica normalmente as duas funções, tanto a original quanto a mais simples são combinadas mediante um parâmetro, como segue:

$$H(\mathbf{x}, t) = tF(\mathbf{x}) + (1 - t)E(\mathbf{x}) \quad (3.79)$$

em que $F(\mathbf{x}) = 0$ é o sistema original de equações, $E(\mathbf{x}) = 0$ é o sistema de equações mais simples de resolver e t é o parâmetro de continuação, que é iniciado em 0 e variado gradualmente, gerando o caminho de homotopia. As soluções de $F(\mathbf{x}) = 0$ são obtidas quando $t = 1$. As soluções de $H(\mathbf{x}, t) = 0$ com relação ao parâmetro t

descrevem o caminho que permite chegar à solução de $F(\mathbf{x}) = 0$. Cada ponto do caminho de homotopia é determinado de forma sequencial mediante um algoritmo de predição-correção. Cada ponto novo inicialmente é predito a partir do ponto anterior e depois é aplicada uma técnica de correção que permite encontrar a solução correta. Para mais detalhes do método de predição-correção ver a Seção 3.3.2.1.

A escolha de $E(\mathbf{x})$ pode ser arbitrária, mas para alguns casos esta escolha pode ser importante. Uma das funções mais usadas é a de Newton e corresponde à diferença entre a função original e a mesma função avaliada em um ponto inicial:

$$E(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}) - F(\mathbf{x}^o) \quad (3.80)$$

A expressão para determinar a homotopia após substituir $G(\mathbf{x})$, torna-se:

$$H(\mathbf{x}, t) = F(\mathbf{x}) - (1 - t)F(\mathbf{x}^o) \quad (3.81)$$

Para determinar os caminhos de homotopia foi usado o *toolbox* de continuação CLMatCont implementado no Matlab. Esse *toolbox* foi criado por [DHOOGHE et al. \(2006\)](#) para estudar principalmente problemas não lineares parametrizados como equações diferenciais ordinárias.

3.3 Cálculo de envelope de fases

Os envelopes de fases são relações entre pressão e temperatura que mostram as regiões onde múltiplas fases podem coexistir no equilíbrio. Os envelopes estão formados pelas diferentes curvas de saturação e o ponto crítico. No equilíbrio líquido-vapor as curvas de saturação correspondem à curva de bolha e à curva de orvalho. Para determinar o envelope em sistemas compostos por misturas multicomponentes e multifásicas é necessário resolver para cada ponto e de forma sequencial, o mesmo sistema de equações não lineares do cálculo de flash, mas usando um arranjo diferente. Em cada ponto também devem ser especificadas duas variáveis, sendo que uma delas deve ser a quantidade relativa de uma das fases, que é ajustada em zero para o caso do cálculo das curvas de saturação, e a segunda pode ser qualquer outra variável independente. Essa segunda especificação pode variar em cada ponto. No cálculo do primeiro ponto a segunda variável que é especificada normalmente corresponde à temperatura ou à pressão.

3.3.1 Variáveis e equações para determinar os contornos de fases

Para determinar os contornos de fases foram empregadas duas metodologias, cuja diferença é dada pelas equações usadas e as variáveis escolhidas como independentes. Na primeira metodologia foram consideradas como variáveis independentes as frações molares, enquanto na segunda metodologia foram usadas como variáveis independentes os coeficientes de distribuição.

3.3.1.1 Cálculo do envelope em função das frações molares

Com base na abordagem de [SEGTOVICH *et al.* \(2016\)](#), foi proposta uma metodologia para determinar os contornos de fases que consiste em resolver sequencialmente o sistema de equações que descrevem as fases em equilíbrio. Esse sistema de equações foi testado usando múltiplas e uma única fase de referência para o cálculo dos envelopes.

As variáveis independentes selecionadas foram as frações molares de cada um dos componentes nas diferentes fases ($x_{i,j}$), as quantidades relativas das fases (β_j), o logaritmo da pressão ($\ln P$) e o logaritmo da temperatura ($\ln T$). O número de variáveis independentes (considerando também as que devem ser especificadas), para uma mistura fluida qualquer, pode ser determinado a partir da Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Quantidade e tipos de variáveis independentes, considerando múltiplas fases de referência para o cálculo de $K_{i,j}$

Variável	Quantidade
$x_{i,j}$	$(np)(nc - 1)$
β_j	$(np - 1)$
$\ln P$	1
$\ln T$	1

O conjunto de equações que devem ser resolvidas para cada ponto do contorno correspondem a $(np)(nc - 1) + (np - 1)$ equações que podem ser expressas em termos de funções resíduo como:

$$g_{i,j} = x_{i,j} - x_{i,r(i)}K_{i,j} = 0 \quad (j = 1, \dots, np; i = 1, \dots, nc - 1) \quad (3.82)$$

$$g_j = \sum_{i=1}^{nc} x_{i,r(i)} (K_{i,j} - K_{i,r}) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.83)$$

Em que $K_{i,j}$ e $x_{i,r(i)}$ são dados pelas Equações 3.68 e 3.73. Como a Equação 3.83 é

resolvida para $np - 1$ fases, a fase de referência (r) que foi escolhida é a primeira. Essa fase de referência é independente das fases de referências escolhidas para determinar o coeficiente de distribuição.

3.3.1.2 Cálculo do envelope em função dos coeficientes de distribuição

Nesta abordagem foi usado um sistema de equações semelhante ao de [SEGTOVICH et al. \(2016\)](#), e escolhida somente uma fase de referência para determinar os coeficientes de distribuição. As variáveis escolhidas como independentes foram os logaritmos dos coeficientes de distribuição ($\ln K_{i,j}$), as quantidades relativas das fases (β_j), o logaritmo da pressão ($\ln P$) e o logaritmo da temperatura ($\ln T$). A quantidade e o tipo de variáveis independentes para determinar o envelope são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quantidade e tipos de variáveis independentes, considerando uma única fase de referência para o cálculo de $K_{i,j}$

Variável	Quantidade
$\ln K_{i,j}$	$(np - 1)(nc)$
β_j	$(np - 1)$
$\ln P$	1
$\ln T$	1

Para determinar cada ponto é necessário resolver de forma simultânea $(np - 1)(nc) + (np - 1)$ equações, que em termos de funções resíduo podem ser expressas como:

$$g_{i,j} = \ln K_{i,j} + \ln \hat{\varphi}_{i,j} - \ln \hat{\varphi}_{i,r} = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r; i = 1, \dots, nc) \quad (3.84)$$

$$g_j = \sum_{i=1}^{nc} x_{i,r} (K_{i,j} - 1) = 0 \quad (j = 1, \dots, np; j \neq r) \quad (3.85)$$

As frações molares dos componentes em cada uma das fases são determinadas a partir das Equações 2.19 e 2.20.

Para resolver o sistema de equações anterior, foi escolhida como fase de referência a primeira, que também coincide com a escolhida para determinar os coeficientes de distribuição. Com essa abordagem são necessárias menos variáveis e equações que na metodologia que considera as frações molares dos componentes como variáveis independentes. Além de isso, quando são usadas como variáveis $\ln K_{i,j}$ no lugar de $x_{i,j}$ evita-se ter variáveis correlacionadas [NIKOLAIDIS et al. \(2015\)](#).

3.3.2 Metodologia para determinar os pontos do envelope

Diferente dos cálculos de flash isotérmico e isobárico que só têm uma possível solução no equilíbrio, no cálculo de envelopes para qualquer especificação pode existir mais de uma solução, ou o sistema de equações pode não ter nenhuma solução (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007; NICHITA, 2008). Por outro lado, também podem existir dificuldades para determinar a solução correta no equilíbrio, como foi discutido no cálculo de flash. Esses problemas podem ser superados com uma estimativa inicial adequada em cada ponto do envelope. Uma boa estratégia para determinar o envelope de fases é calcular cada ponto de forma sequencial e, a partir dos resultados em cada ponto, prever estimativas iniciais para calcular pontos novos. No Apêndice A.1 é apresentado o procedimento sugerido por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) para determinar contornos em misturas que apresentam duas fases.

Para determinar de forma sequencial cada um dos pontos no envelope, foi usado o método de continuação. Esta técnica normalmente é empregada para estudar o comportamento em equilíbrio, com relação a algum parâmetro α , de sistemas dinâmicos que são descritos por equações diferenciais ordinárias do tipo:

$$\frac{dy}{dt} = F(y, \alpha) \quad (3.86)$$

O cálculo de envelopes pode ser visto de forma similar a esse problema. Dessa forma é possível empregar as mesmas técnicas de continuação para calcular os ramos de soluções em equilíbrio (envelopes). Existem vários *softwares* que usam continuação e que foram criados para estudar sistemas dinâmicos. Alguns deles são Hompack (WATSON *et al.*, 1996), Content (KUTZNETSOV e LEVITIN, 1997), Auto (DOEDEL *et al.*, 1998), e os toolboxes MatCont e Cl_MatCont (DHOOGHE *et al.*, 2006). Neste trabalho foi usado o toolbox Cl_MatCont, implementado no Matlab. O conjunto de equações que devem ser resolvidos são apresentados nas Seções 3.3.1.1 e 3.3.1.2. O parâmetro de continuação para este conjunto de equações faz referência à segunda variável que deve ser especificada em cada ponto.

3.3.2.1 Técnicas de continuação em Cl_MatCont

A técnica de continuação usada no Cl_MatCont está baseada em um algoritmo de predição-correção. Cada ponto pertencente aos ramos de soluções em equilíbrio de $F(y, \alpha) = 0$, é gerado mediante duas etapas, uma de predição e a outra de correção. No algoritmo de continuação, α é chamado de parâmetro de continuação e é incluído como uma nova variável.

Predição

Na etapa de predição, são calculadas as aproximações que permitem determinar cada um dos pontos novos. A predição no CL_MatCont de cada ponto está baseada na tangente e pode ser representada como:

$$\mathbf{Y}_i = \mathbf{y}_i + h\mathbf{v}_i \quad (3.87)$$

em que $h > 0$ representa o tamanho do passo, \mathbf{v}_i é um vetor normalizado que é tangente ao ponto \mathbf{y}_i . Nesse caso o parâmetro α também é considerado como variável dentro do vetor \mathbf{y}_i ($\mathbf{y}_i \in \mathbb{R}^{n+1}$). O tamanho do passo é controlado em cada nova aproximação, pois a convergência na etapa de correção pode depender do tamanho do passo. Também deve existir um compromisso da seleção do comprimento do passo, porque passos muito pequenos podem levar a um esforço desnecessário e passos muito grandes podem conduzir a perda de informação da curva.

Correção

Na etapa de correção são determinados cada um dos pontos \mathbf{y}_{i+1} resolvendo as equações mediante um procedimento baseado no método de Newton e usando como estimativa inicial a aproximação \mathbf{Y}_i . Para aplicar o método de Newton no sistema de equações $\mathbf{F}(\mathbf{y}_i) \in \mathbb{R}^n$, é necessário acrescentar uma restrição adicional, que permita ter igual número de variáveis e equações. Com isso o novo conjunto de equações pode ser representado como:

$$\begin{cases} \mathbf{F}(\mathbf{y}) = 0 \\ g(\mathbf{y}) = 0 \end{cases} \quad (3.88)$$

O $g(\mathbf{y})$ que é usado no CL_MatCont corresponde ao hiperplano que cruza \mathbf{Y}_0 e que é ortogonal a \mathbf{v}_i :

$$g(\mathbf{y}) = \langle \mathbf{y} - \mathbf{Y}_0, \mathbf{v}_i \rangle \quad (3.89)$$

O sistema de equações é solucionado em cada ponto mediante o método de Newton e usando o conceito de matriz pseudo-inversa de Moore-Penrose. Uma representação esquemática desse método é apresentada na Figura 3.5.

Uma descrição mais detalhada sobre as técnicas de continuação usando o conceito

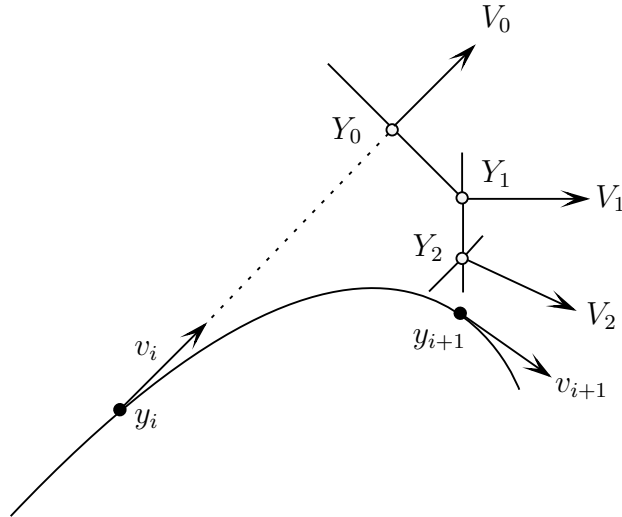


Figura 3.5: Correções baseadas na matriz pseudo-inversa de Moore-Penrose (Adaptado de [DHOOGHE et al. \(2003\)](#)).

de matriz pseudo-inversa de Moore-Penrose pode ser encontrada no manual CL-MatCont ([DHOOGHE et al., 2006](#)).

3.3.3 Surgimento de novas fases

Quando são resolvidas as equações de cálculo de envelope sobre as zonas de surgimento de novas fases, podem existir problemas numéricos, ou os resultados obtidos podem não corresponder a soluções corretas no equilíbrio. Se nos resultados gráficos do cálculo de envelope existe alguma região com um comportamento não suave, possivelmente nessa zona existem soluções que não correspondem às corretas no equilíbrio, que indicam a presença de uma nova possível fase. Neste trabalho, para detectar as novas fases, foi feita uma construção inicial do envelope e depois foi verificado graficamente se existia alguma zona com comportamento fora do comum. Também foram feitos testes de análise de estabilidade nessas regiões.

Quando é detectada uma região que apresenta uma nova fase, é calculado o ponto de bifurcação ou trifásico, que é onde uma das fases divide-se em duas. Para o cálculo do ponto de bifurcação as variáveis que devem ser especificadas são as quantidades relativas de duas fases fixas em zero. Os pontos de bifurcação também foram determinados usando continuação homotópica, que permite ter uma menor dependência das estimativas iniciais. A partir do ponto de bifurcação são incluídas as novas fases para o cálculo do envelope. Estas novas fases aumentam a dimensionalidade e complexidade no cálculo do envelope.

3.3.4 Cálculo do primeiro ponto em equilíbrio

Para determinar o envelope mediante continuação é necessário conhecer um ponto inicial no equilíbrio, a partir do qual são determinados os outros pontos. Calcular o primeiro ponto pode não ser uma tarefa tão trivial pois o sistema de equações pode não ter uma solução em equilíbrio e, além disso, dependendo do método numérico usado, encontrar uma solução pode depender da estimativa inicial. No cálculo de envelopes de duas fases, o primeiro ponto pode ser determinado iniciando na curva de bolha ou de orvalho. A recomendação é iniciar com especificações razoáveis e de fácil convergência como por exemplo baixas pressões (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007).

O procedimento adotado para determinar os envelopes foi começar o cálculo em uma região que apresente duas fases em equilíbrio e depois incluir as novas fases quando fossem detectadas ao longo do envelope. Para ter uma maior probabilidade que o cálculo de envelope é iniciado em uma região de duas fases, são dadas especificações e estimativas iniciais correspondentes à curva de orvalho, onde normalmente existem duas fases. Foi evitado começar em regiões de ponto de bolha porque podem existir mais de duas fases.

O primeiro ponto em equilíbrio é calculado mediante continuação homotópica para permitir ser mais independente da estimativa inicial. Essa estratégia foi simples de implementar, pois segue uma lógica similar ao processo de continuação usada para determinar os outros pontos do envelope.

3.3.5 Implementação das equações de cálculo de envelope e uso de CL_MatCont

O toolbox CL_MatCont está estruturado em forma de funções que têm o mesmo formato de Matlab. Antes de chamar qualquer tipo de função de CL_MatCont deve ser criado um arquivo em Matlab que contém as equações do sistema que se deseja estudar. Esse arquivo deve ser produzido também como uma função e seguindo um formato padrão do CL_MatCont.

As equações de cálculo do envelope foram implementadas como uma função de homotopia (ver Equação 3.81) para facilitar o cálculo do primeiro ponto em equilíbrio e dos pontos de bifurcação. Também foi criado outro arquivo em forma de função, que recebe como argumentos todas as especificações e estimativas iniciais necessárias para determinar os contornos de fases. Nesse último arquivo também são invocadas as funções de continuação de CL_MatCont e as rotinas para determinar o ponto crítico

(ver Seção 3.3.6).

A variável que é usada como parâmetro de continuação (segunda especificação), para cada ponto novo, é escolhida como aquela que apresenta uma maior sensibilidade com relação ao parâmetro de continuação do ponto anterior. A sensibilidade é determinada resolvendo a Equação A.12 para cada um dos pontos de continuação. Para incluir a análise de sensibilidade, foi modificada a função de continuação de Cl_MatCont, dado que em Cl_MatCont somente é permitido usar o mesmo parâmetro de continuação para determinar todos os ramos de equilíbrio.

Uma das maiores dificuldades na construção do envelope pode ser encontrada na região do ponto crítico, uma vez que nesta zona as variáveis podem tornar-se correlacionadas e, portanto, a matriz jacobiana virar mal condicionada. Isto compromete a eficiência do método de Newton e, além disso, poderia não ser encontrada uma solução convergente. A região do ponto crítico é localizada avaliando os resultados dos coeficientes de distribuição em cada ponto, dado que nessa zona são próximos a 1. Para tratar a região do ponto crítico, o arquivo base de continuação também foi modificado.

A forma padrão como Cl_MatCont detecta zonas de difícil convergência é mediante o ajuste do passo. No algoritmo preditor-corretor existe um controle do passo que permite aumentar ou diminuir o comprimento até um limite máximo ou mínimo, dependendo da facilidade ou dificuldade de convergência do método de Newton. Quando existem problemas de convergência o passo é diminuído gradualmente tentando procurar soluções convergentes. Uma das formas de parada do algoritmo é quando o passo atinge o limite mínimo e ainda continuam aparecendo erros de convergência. Para evitar que o algoritmo termine a execução na região do ponto crítico, quando o passo está no limite mínimo, foi implementado um critério na função de continuação de Cl_MatCont para que seja procurada uma próxima solução convergente, mas nesse caso aumentando o passo tantas vezes quanto for necessário. Esse procedimento permite pular as regiões do ponto crítico.

A matriz jacobina e as derivadas com relação ao parâmetro de continuação que são empregadas no método de Newton são determinadas numericamente mediante uma rotina também do Cl_MatCont.

3.3.6 Ponto Crítico

O ponto crítico é um estado no qual não existe nenhuma diferença entre as propriedades físicas das fases coexistentes. O ponto crítico permite separar as diferentes

regiões de saturação, como zonas de pontos de bolhas e de orvalho. Para determinar o ponto crítico foi usada a metodologia inicialmente desenvolvida por HEIDEMANN e KHALIL (1980) que permite o uso de equações de estado, e que depois foi melhorada computacionalmente por MICHELSEN e HEIDEMANN (1981), para o uso de equações de dois parâmetros e em especial dos modelos de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

A partir da expansão da energia de Helmholtz (A) em função da série de Taylor, HEIDEMANN e KHALIL (1980) derivaram o seguinte conjunto de equações que permite determinar o ponto crítico:

$$\mathbf{Q}\Delta\mathbf{n} = 0, \quad \Delta\mathbf{n}^T \Delta\mathbf{n} = 1 \quad (3.90)$$

$$C = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} \sum_{m=1}^{nc} \Delta n_i \Delta n_k \Delta n_m \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_k \partial n_m} \right)_{T,v} = 0 \quad (3.91)$$

Em que a matriz \mathbf{Q} é dada por:

$$Q_{i,k} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_k} \right)_{T,v} = RT \left(\frac{\ln f_i}{\partial n_k} \right)_{T,v} \quad (3.92)$$

Para as equações cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson os elementos de $Q_{i,k}$ podem ser avaliados a partir de:

$$Q_{i,k} = \frac{RT}{n} \left[\frac{\delta_{i,k}}{z_i} + (D_i + D_k) F_1 + D_i D_k F_1^2 \right] - \frac{a_{i,k}}{nb} F_5 + \frac{a}{nb} [D_i D_k F_3 + (D_i D_k - U_i D_k - U_k D_i) F_6] \quad (i, k = 1, \dots, nc) \quad (3.93)$$

em que $\delta_{i,k}$, D_i e U_k são dados pelas seguintes expressões:

$$\delta_{i,k} = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases} \quad (3.94)$$

$$D_i = \frac{b_i}{b} \quad (3.95)$$

$$U_i = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^{nc} y_k a_{i,k} \quad (3.96)$$

Os valores de F_1 a F_6 são funções simples do volume adimensional ($\kappa=v/b$). De forma geral, para os modelos de SRK ($\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$) e de PR ($\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$, $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$), estas funções podem ser expressas como:

$$F_1 = \frac{1}{\kappa - 1} \quad (3.97)$$

$$F_2 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \left[\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right] \quad (3.98)$$

$$F_3 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^2 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^2 \right] \quad (3.99)$$

$$F_4 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^3 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^3 \right] \quad (3.100)$$

$$F_5 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \quad (3.101)$$

$$F_6 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) - \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \right] \quad (3.102)$$

A forma cúbica de C para um valor de $\Delta \mathbf{n}$ pode ser obtida avaliando a seguinte função:

$$C = \frac{RT}{n^2} \left[- \sum_{i=1}^{nc} \frac{\Delta n_i^3}{z_i^2} + 3\bar{n} (\bar{D}F_1)^2 + 2 (\bar{D}F_1)^3 \right] + \frac{a}{n^2 b} [3\bar{D}^2 (2\bar{U} - \bar{D}) (F_3 + F_6) - 2\bar{D}^3 F_4 - 3\bar{D}\bar{U}F_6] \quad (3.103)$$

em que \bar{D} e \bar{U} são dadas pelas seguintes equações:

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^{nc} \Delta n_i D_i \quad (3.104)$$

$$\bar{U} = \sum_{i=1}^{nc} \Delta n_i U_i \quad (3.105)$$

O algoritmo para o cálculo do ponto crítico foi implementado de forma que as equações possam ser resolvidas mediante continuação homotópica ou aplicando o algoritmo *trust-region-dogleg* que está implementado na função *fsolve* do Matlab (tolerâncias relativas e absolutas $1e^{-6}$). O algoritmo de ponto crítico é chamado no cálculo do envelope quando é detectada alguma região de ponto crítico. Dependendo do tipo de mistura, o cálculo do ponto crítico pode-se tornar dependente da estimativa inicial. No caso de misturas que apresentam mais de um ponto crítico devem ser

dadas diferentes estimativas iniciais que permitam calcular todos os pontos críticos. Como no cálculo do envelope podem ser identificadas as regiões do ponto crítico, é fácil definir estimativas iniciais para calcular os pontos críticos.

3.3.7 Procedimento geral para cálculo do envelope

De forma geral, o procedimento que foi implementado neste trabalho para calcular o envelope de misturas multicomponentes e multifásicas, usando qualquer das duas metodologias (em função das composições ou dos coeficientes de distribuição), é apresentado na Figura 3.6.

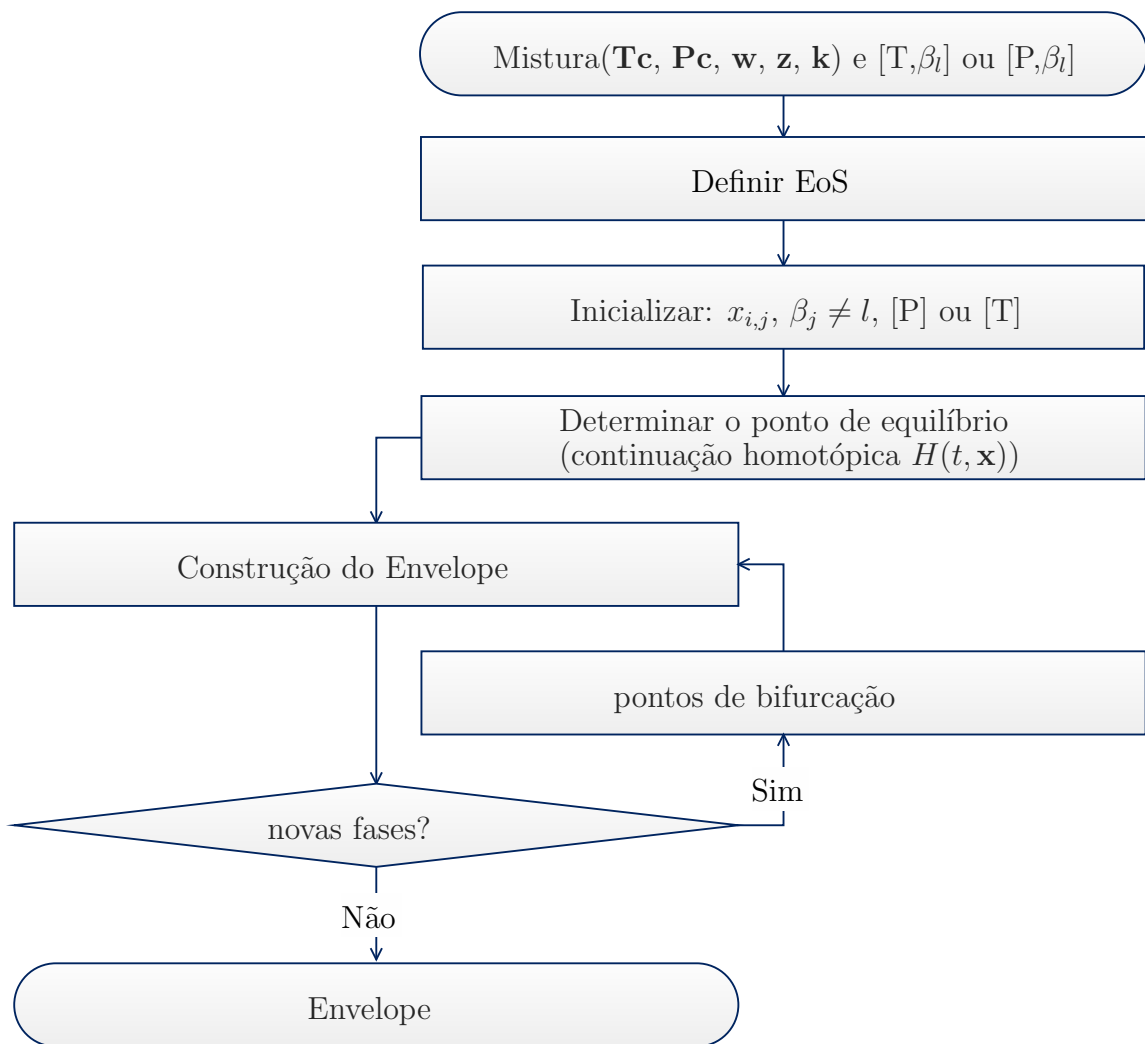


Figura 3.6: Fluxograma para determinar envelopes de fases de misturas multicomponentes e multifásicas.

A função que foi criada para calcular o envelope de fases recebe entre seus argumentos: a mistura, as especificações iniciais, o modelo termodinâmico e as

estimativas iniciais. A mistura deve ser inserida como um objeto, que contém as propriedades físicas de cada um dos componentes, a composição global da mistura e os coeficientes de interação binária (ver Seção 3.1.1). As especificações iniciais para calcular o primeiro ponto são a quantidade relativa de uma das fases e a pressão ou a temperatura. O modelo termodinâmico pode ser escolhido entre a equação de estado cúbica de SRK ou PR. Para as variáveis independentes que não foram especificadas deve ser dada uma estimativa inicial para começar os cálculos do primeiro ponto do envelope.

O primeiro ponto do envelope é calculado mediante continuação homotópica. A partir desse ponto é aplicada a teoria de continuação para o cálculo dos outros pontos do contorno de fases. Os pontos críticos são determinados automaticamente no cálculo do envelope, quando são detectadas zonas de ponto crítico. Após ter um resultado gráfico inicial, é verificada a presença de novas fases, mediante a procura de regiões que apresentam um comportamento não suave. A outra forma de detectar uma nova fase é quando o algoritmo termina a execução por causa de erros de convergência, depois de diminuir o passo até o limite inferior. Se é detectada alguma nova fase, é determinado o ponto de bifurcação e o cálculo do envelope é repetido. Para a construção de todos os ramos do contorno de fases, o cálculo é reiniciando a partir do ponto de bifurcação.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados diferentes exemplos que permitem avaliar os algoritmos do cálculo de flash e construção de envelopes que foram implementados. A maioria dos exemplos, especialmente para os cálculos de envelopes, foram retirados da literatura. Os resultados e discussões para cada um desses exemplos são apresentados inicialmente para o algoritmo do cálculo de flash e depois para os envelopes. As propriedades físicas dos componentes que foram usados nos diferentes exemplos foram retiradas da base de dados do pacote VRTherm ([VRTHERM, 2005](#)).

4.1 Cálculo de flash

Para efeitos de verificar que os modelos termodinâmicos e o algoritmo do cálculo de flash foram implementados corretamente e que também conseguem reproduzir qualquer tipo de exemplo, foram feitos cálculos de flash para algumas misturas com resultados já conhecidos. Após verificação do algoritmo do cálculo de flash e dos modelos termodinâmicos, foram estudadas outras misturas que permitiram mostrar a necessidade de fazer análise de estabilidade, apesar dessa metodologia do cálculo de flash implementada conter os critérios necessários e suficientes para determinar o equilíbrio.

4.1.1 Verificação do algoritmo do cálculo de flash e dos modelos termodinâmicos

A seguir são apresentados dois exemplos de misturas que incluem equilíbrio trifásico e que permitem comprovar a aplicabilidade do algoritmo. Nesses exemplos foi verificado

que o algoritmo do cálculo de flash tem um melhor desempenho quando nas primeiras duas iterações é usado o método de seleção de raízes dos modelos termodinâmicos com base no tipo de fase. Nas outras iterações é usado o método que seleciona a raiz com base na menor energia de Gibbs.

Exemplo com modelo PR:

Neste exemplo determina-se o cálculo de flash da mistura composta por 20% de Tolueno (1), 50% de água (2) e 30% de hidrogênio (3). Os resultados são comparados com os reportados por ZHU *et al.* (2000), que usaram *simulated annealing* para determinar a estabilidade e o método de Newton para calcular a distribuição das fases. As condições para o cálculo de flash foram: temperatura de 473,15 K, pressão de 10 MPa e os seguintes parâmetros de interação binária, $k_{1,2} = 0,25$, $k_{1,3} = 0,95$ e $k_{2,3} = 0,6$. Na Tabela 4.1 é apresentado o resultado alcançado por ZHU *et al.* (2000) e na Tabela 4.2 é reportado o resultado obtido empregando o algoritmo proposto.

Tabela 4.1: Resultado do cálculo de flash obtido por ZHU *et al.* (2000) a $T = 473,15$ K, $P = 10$ MPa e usando o modelo de PR.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,3}$ (Vap.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1)	0,77159	0,00001	0,09709
H_2O (2)	0,17999	0,99932	0,19438
H_2 (3)	0,04841	0,00067	0,70853
β_j	0,20800	0,38300	0,40900

Tabela 4.2: Resultado do cálculo de flash obtidos com o algoritmo implementado a $T = 473,15$ K, $P = 10$ MPa e usando modelo PR.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,3}$ (Vap.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1)	0,77109	0,00001	0,09743
H_2O (2)	0,18054	0,99931	0,19470
H_2 (3)	0,04837	0,00069	0,70787
β_j	0,20766	0,38309	0,40925

A partir das Tabelas 4.1 e 4.2 pode-se perceber que os resultados são bastantes parecidos, indicando que o algoritmo e o modelo de PR que foram implementados, podem prever corretamente os resultados em equilíbrio.

Exemplo com modelo SRK:

Neste exemplo foi determinado o cálculo de flash de uma mistura composta por 50% de metano(1), 2,627% de n-hexano(2), 41,633% de sulfeto de hidrogênio(3) e 5,740% de dióxido de carbono(4), a $T = 473,15$ K, e $P = 10$ MPa. Os parâmetros de interação binária são dados pelos seguintes valores, $k_{1,2} = 0,036$, $k_{1,3} = 0,080$, $k_{1,4} = 0,093$, $k_{2,3} = 0,050$, $k_{2,4} = 0,118$, e $k_{3,4} = 0,099$. NICHITA *et al.* (2002b) usaram o método de *tunneling* de otimização global para determinar a estabilidade e a distribuição das fases dessa mistura. Os resultados reportados por NICHITA *et al.* (2002b) são apresentados na Tabela 4.3 e os obtidos neste trabalho na Tabela 4.4.

Tabela 4.3: Resultado de cálculo do flash que foram obtidos por NICHITA *et al.* (2002b) a $T = 473,15$ K, $P = 10$ MPa e usando o modelo de SRK.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,3}$ (Vap.)
CH ₄	0,308646	0,068425	0,977599
C ₆ H ₁₄	0,227252	0,007764	0,000001
H ₂ S	0,363484	0,833419	0,007900
CO ₂	0,100618	0,090391	0,014499
β_j	0,100200	0,451600	0,448200

Tabela 4.4: Resultado de cálculo do flash obtidos com o algoritmo implementado a $T = 473,15$ K, $P = 10$ MPa e usando o modelo de SRK.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,3}$ (Vap.)
CH ₄	0,300940	0,077357	0,977054
C ₆ H ₁₄	0,206162	0,010341	0,000001
H ₂ S	0,394053	0,821839	0,008973
CO ₂	0,098845	0,090463	0,013971
β_j	0.104775	0.451501	0.443723

Como pode ser observado nas Tabelas 4.3 e 4.4 esses resultados são bastante parecidos. Isto prova uma vez mais que o algoritmo e que também o modelo termodinâmico de SRK estão bem implementados.

4.1.2 Cálculo de flash com análise de estabilidade posterior

O algoritmo do cálculo de flash com análises de estabilidade simultânea, que foi proposto por GUPTA *et al.* (1991) e depois modificado por SEGTOVICH *et al.* (2016) não dá garantia que determina a solução correta no equilíbrio. É necessário um teste de estabilidade adicional para garantir que uma solução determinada corresponde à

correta no equilíbrio. Alguns exemplos apresentados a seguir mostram a necessidade de usar um teste de análise de estabilidade após o cálculo de flash.

Os testes de análise de estabilidade foram realizados com a nova metodologia proposta e estão baseados no resultado inicial do cálculo de flash.

Metano e sulfeto de hidrogênio

Neste primeiro exemplo é usada uma mistura bifásica e equimolar formada por metano e sulfeto de hidrogênio, a $T = 190$ K e $P = 4,053$ MPa. O modelo termodinâmico empregado é o SRK e o parâmetro de interação binária é $k_{1,2} = 0,08$. Esse exemplo, apesar de ter uma dimensionalidade pequena, é conhecido por apresentar dificuldade quando é determinado o número de fases e a distribuição delas no equilíbrio (HUA *et al.*, 1998; MICHELSEN, 1982a; SUN e SEIDER, 1995). O Resultado do cálculo de flash preliminar, considerando fases puras como estimativa inicial, é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados do cálculo de flash para a mistura CH_4-H_2S a $T = 190$ K e $P = 4,053$ MPa e usando SRK

Componentes	$x_{i,1}$ (Vap.)	$x_{i,2}$ (Liq.)
CH₄	0,97907	0,12534
H₂S	0,02093	0,87466
β_j	0,43885	0,56115
θ_j	0,00000	0,00000

Nesta mistura, com as especificações de pressão e temperatura, não podem ser procuradas mais de duas fases em equilíbrio, pois o problema torna-se indiferente (ver Seção 2.1.2), mas podem existir fases inicialmente determinadas no cálculo de flash que não estão em equilíbrio. Para verificar se existe alguma outra fase que provoque diminuição da energia de Gibbs do sistema, é aplicado o critério de análise de estabilidade que foi proposto. O conjunto de equações que determinam a estabilidade é resolvido por continuação homotópica. Neste caso, para comprovar que todas as possíveis soluções são determinadas, a equação de homotopia é resolvida partindo de duas estimativas iniciais diferentes. Na primeira estimativa é considerada que a fase teste é composta somente de CH_4 , e na segunda que a fase tem apenas H_2S . Os resultados gráficos são apresentado na Figura 4.1.

OS resultados da Figura 4.1 evidenciam que para algumas misturas pode ser necessário testar várias estimativas iniciais, para determinar todas as possíveis soluções do sistema de equações de estabilidade. Em cada um dos ramos de homotopia

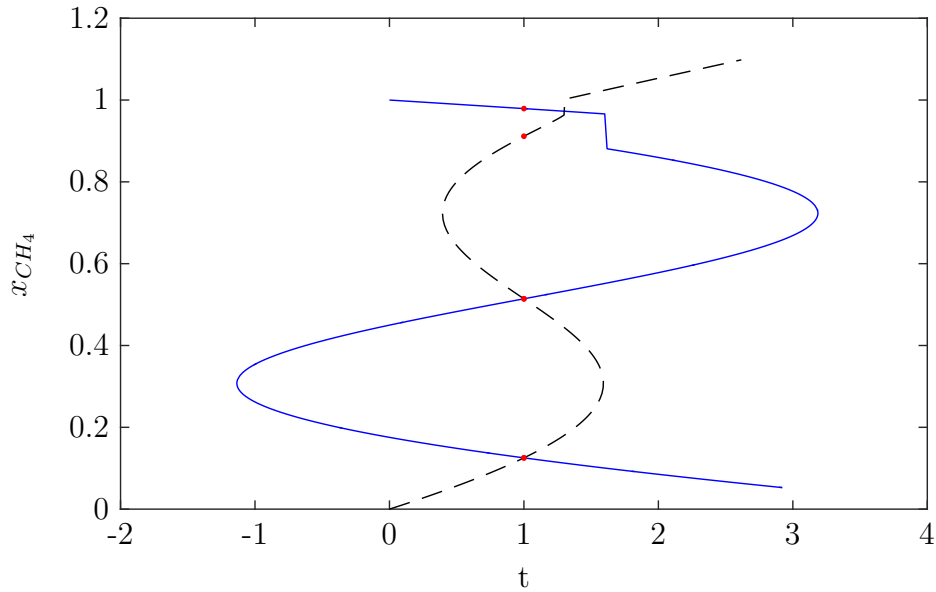


Figura 4.1: Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura CH_4-H_2S , usando duas estimativas iniciais.

que foram determinados existem uma região com um comportamento não suave e que dá a impressão que houve perda de uma parte desses ramos que não permitiu encontrar o ponto estacionário que foi localizado com o outro ramo. As mudanças abruptas na curva de homotopia poderiam ser um indicador para procurar novas soluções partindo de um ponto inicial diferente. Os valores numéricos dos pontos estacionários encontrados nos caminhos de homotopia são apresentados na Tabela 4.6. Essas soluções correspondem a pontos máximos e mínimos na função de estabilidade θ_j .

Tabela 4.6: Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura CH_4-H_2S

	Ramo contínuo (CH_4 puro)			Ramo tracejado (H_2S puro)		
Comp.	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$
CH₄	0,97907	0,51416	0,12534	0,12534	0,51416	0,91150
H₂S	0,02093	0,48584	0,87466	0,87466	0,48584	0,08850
θ_j	0,0000000	0,0544885	-0,0000005	-0,0000005	0,0544885	-0,0080270

Na tabela 4.6 observa-se que existem fases testes com valores negativos para θ_j que indicam instabilidade na solução do cálculo de flash. Dentro dos pontos estacionários da função de estabilidade, existe uma solução não trivial que tem o potencial de ser uma fase em equilíbrio, pois não só apresenta um valor negativo para θ_j , mas também porque tem o valor menor entre todos os pontos estacionários. Essa fase teste não está dentro das soluções do cálculo de flash inicial. Como nesse exemplo somente podem

ser consideradas no máximo duas fases em equilíbrio, alguma das fases determinadas anteriormente deve ser excluída. A fase que não é considerada em equilíbrio é o ponto estacionário com qualidade de mínimo local e que tem um maior valor de θ_j . Para determinar a distribuição das novas fases em equilíbrio, o cálculo de flash é repetido usando como estimativas iniciais as composições anteriormente determinadas, tanto no cálculo de flash quando na análise de estabilidade. O resultado do novo flash é apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados do cálculo de flash para a mistura CH_4-H_2S a $T = 190$ K e $P = 4,053$ MPa e usando SRK

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)
CH₄	0,12289	0,90945
H₂S	0,87711	0,09050
β_j	0,52059	0,47941
θ_j	0,00000	0,00000

A mudança abrupta nas curvas de homotopia (ver Figura 4.1) possivelmente está relacionada com o comportamento da função θ_j nessa região. Por outro lado, a função de estabilidade pode depender do tipo de raiz escolhida e do método de seleção das raízes. Na Figura 4.2 é apresentada a variação de θ_j em função das possíveis composições de uma fase teste, para os dois métodos de seleção de raízes que foram usados neste trabalho. Para o caso do método de escolha das raízes que está baseado no tipo de fase especificada é determinado o comportamento de θ_j , considerando a fase teste como líquida (Z_{min}) e também como vapor (Z_{max}). No outro método, a seleção da raiz baseia-se na que faz o sistema ter uma menor energia de Gibbs ($min(G)$) e nesse caso o tipo de fase especificada não influencia a raiz que é escolhida. Esse último método foi o empregado no cálculo das curvas de homotopia.

Na Figura 4.2 observa-se que o θ_j apresenta quatro pontos estacionários, como foi inicialmente determinado mediante continuação homotópica. Também se nota que na região onde os ramos de homotopia apresentam um salto, a função de estabilidade tem diferentes comportamentos que dependem do método de seleção das raízes, dado que nessa zona existem três raízes reais. Na Figura 4.3 é apresentada em detalhe essa região onde existe variação de θ_j com relação à raiz escolhida para a fase teste.

Na Figura 4.3 se pode ver melhor o comportamento de θ_j com relação ao tipo de fase teste escolhida nessa região. Neste exemplo quando é usado o método de seleção de raízes baseado no tipo de fases, existe uma diferença importante se a fase teste é considerada como líquido ou como vapor. O outro método de seleção de raízes faz que a função θ_j tenha um melhor comportamento na transição de um tipo de fase a outro. Isto pode ser um indicativo de um melhor desempenho desse último método

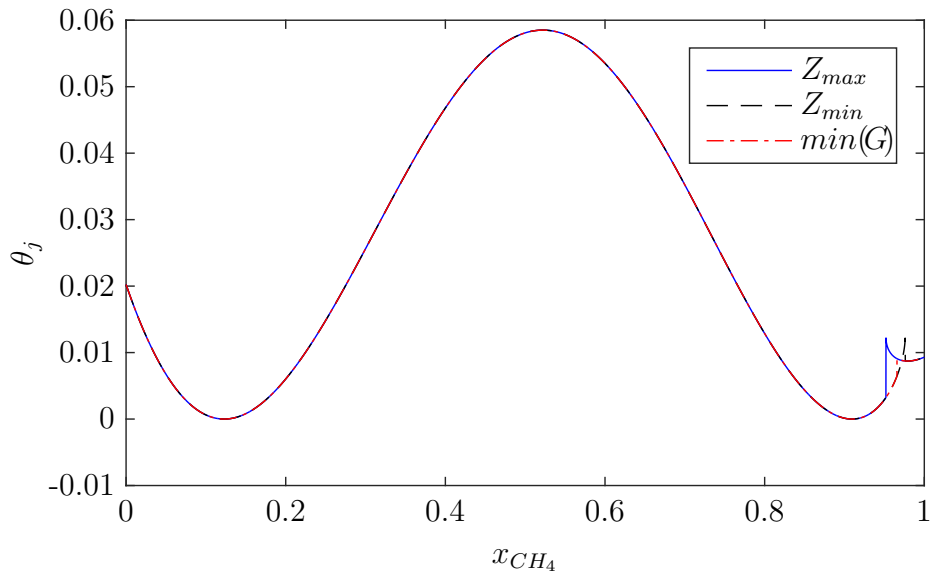


Figura 4.2: Variação de θ_j com relação à fração molar de metano para os dois métodos de seleção de raízes.

no cálculo dos pontos estacionários.

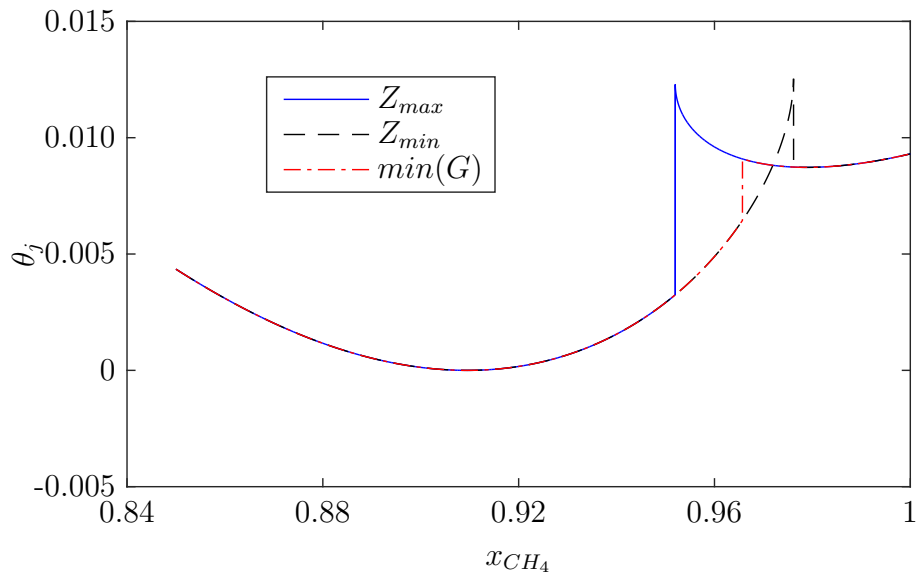


Figura 4.3: Região onde θ_j apresenta diferentes comportamentos por causa do tipo de raiz que poderia ser escolhida para a fase teste.

Um comportamento similar ao da Figura 4.3 foi reportado anteriormente para essa mistura, mas usando a função TPD (HUA *et al.*, 1998; MICHELSEN, 1982a; NICHITA *et al.*, 2002b). Para ver a equivalência da função θ_j com a função de TPD, na Figura 4.4 é apresentado o comportamento da função TPD destacando também a região com diferentes tipos de comportamento de acordo com a raiz selecionada.

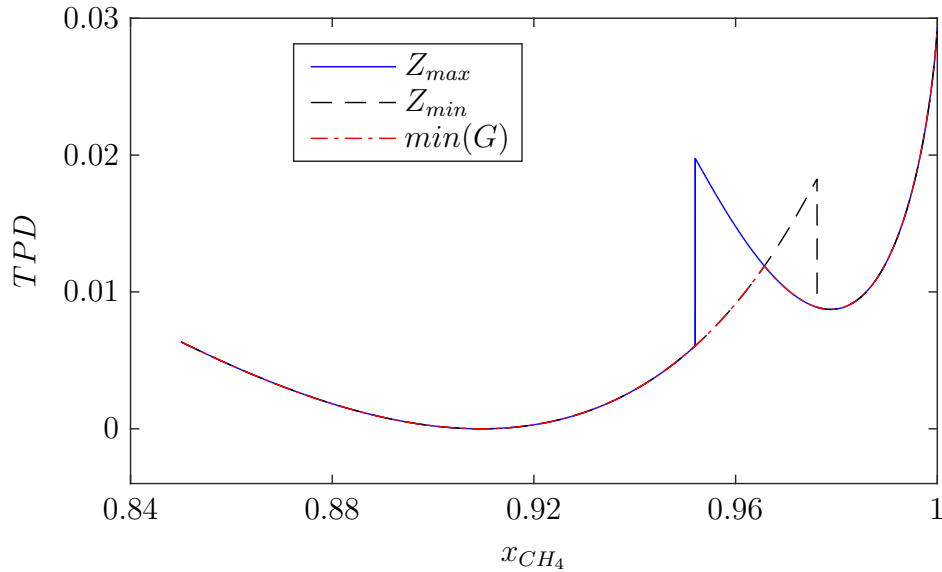


Figura 4.4: Comportamento da função TPD com relação à fração molar de metano para os dois métodos de seleção de raízes.

Esse comportamento equivalente na função θ_j e na TPD mostra o potencial da nova metodologia que foi proposta para determinar a estabilidade. Esses resultados eram esperados, pois θ_j representa condições estacionárias equivalentes à função TPD.

Uma característica da nova metodologia de análise de estabilidade com relação à função TPD é que o sistema de equações pode ser resolvido considerando inicialmente a fase teste como pura. Esse aspecto não é permitido no critério do plano tangente por causa dos logaritmos (ver Equação 2.17).

Metano, etano e n-octano

Neste exemplo é usada uma mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano, a $T = 198,7\text{ K}$ e $P = 4,72\text{ MPa}$. O cálculo de flash é realizado usando o modelo de SRK. Todos os parâmetros de interação binária são considerados zero. Ao final do cálculo de flash é realizada a análise de estabilidade que permite verificar se a solução encontrada corresponde à correta no equilíbrio.

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados do cálculo de flash inicial e sem análise de estabilidade. Para determinar esses resultados foram consideradas como estimativas iniciais fases quase puras.

De acordo com os resultados preliminares do cálculo de flash, essa mistura apresenta duas fases em equilíbrio com características de fases líquidas. Para verificar se a

Tabela 4.8: Resultados iniciais do cálculo de flash para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$ sem considerar análise de estabilidade, a $T = 198,7\text{ K}$ e $P = 4,72\text{ MPa}$ e usando SRK.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)
CH₄	0,86944	0,78351
C₂H₆	0,11859	0,15746
C₈H₁₈	0,01198	0,05903
β_j	0,19189	0,80811
θ_j	0,00000	0,00000

solução corresponde à correta no equilíbrio, foi aplicada a metodologia proposta para análise de estabilidade. Ao resolver o sistema de equações de estabilidade mediante continuação homotópica, são detectadas 5 soluções. O caminho de continuação que foi seguido para detectar as soluções é apresentado na Figura 4.5. A continuação homotópica foi iniciada supondo frações que correspondem a uma fase completamente pura. Nesse caso, com o mesmo ramo de soluções da função homotópica e com uma única estimativa inicial foi possível detectar todas as soluções.

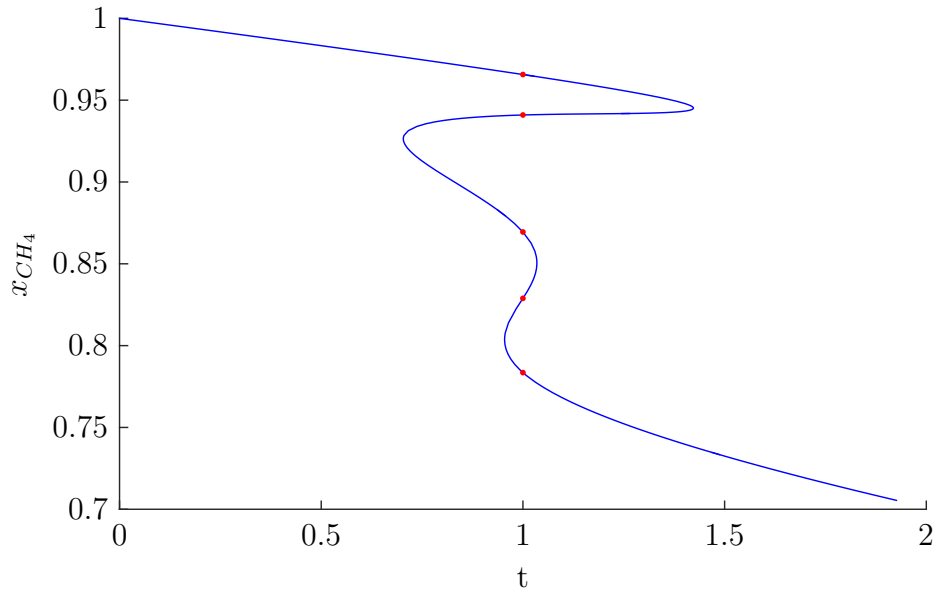


Figura 4.5: Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$.

Os valores das frações molares e da variável de estabilidade dessas soluções detectadas são apresentados na Tabela 4.9. As possíveis novas fases que podem existir no equilíbrio são aquelas que apresentam θ_j negativos.

Dos pontos estacionários que foram determinados, três correspondem a mínimos e os outros dois a máximos na função de estabilidade. Comparando esses resultados com os do cálculo de flash inicial (ver Tabela 4.8), dois dos mínimos apresentam

Tabela 4.9: Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$.

Componentes	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,4}$	$x_{i,5}$
CH₄	0,96566	0,94093	0,86945	0,82888	0,78352
C₂H₆	0,03433	0,05884	0,11858	0,14044	0,15746
C₈H₁₈	0,00001	0,00022	0,01197	0,03068	0,05902
θ_j	-0,00027	0,00429	0,00000	0,00015	0,00000

os mesmos resultados (soluções triviais). Existe um ponto com $\theta_j < 0$, que indica a presença de uma nova fase no equilíbrio. Os outros dois pontos estacionários com $\theta_j > 0$ correspondem a máximos locais.

Para determinar a distribuição correta das fases em equilíbrio, foi repetido o cálculo de flash, incluindo a nova fase. As estimativas iniciais para as frações molares dos componentes foram as das fases inicialmente encontradas no cálculo de flash e as da nova fase detectada na análise de estabilidade. Os novos resultados do cálculo de flash são apresentados na Tabela 4.10

Tabela 4.10: Resultados do cálculo de flash para a mistura $CH_4-C_2H_6-C_8H_{18}$ após considerar análise de estabilidade, a $T = 198,7$ K e $P = 4,72$ MPa e usando SRK.

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Vap.)
CH₄	0,78491	0,86753	0,96552
C₂H₆	0,15742	0,11996	0,03447
C₈H₁₈	0,05767	0,01251	0,00001
β_j	0,83400	0,15194	0,01406
θ_j	0,00000	0,00000	0,00000

Em geral essa mistura composta por metano, etano e n-octano, sob as condições anteriormente especificadas, apresenta um equilíbrio líquido-líquido-vapor e não um equilíbrio líquido-líquido como inicialmente foi determinado. A análise de estabilidade depois do cálculo de flash inicial permitiu detectar a presença de uma nova fase no equilíbrio. A distribuição correta de todas as fases em equilíbrio foi determinada repetindo o cálculo de flash e incluindo a nova fase.

Metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio

Neste exemplo são realizados os cálculos de flash com análise de estabilidade para uma mistura formada por 70% de metano(1), 10% de dióxido de carbono(2) e 20% de sulfeto de hidrogênio(3), a $T = 210$ K e $P = 5,58$ MPa. O modelo termodinâmico empregado é o SRK e os parâmetros de interação binária usados são $k_{1,2} = 0, 12,$

$k_{1,3} = 0,080$ e $k_{2,3} = 0,12$ (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007). Os resultados iniciais do cálculo de flash considerando fases quase puras são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados iniciais do cálculo de flash para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$ sem considerar análise de estabilidade, a $T = 210$ K e $P = 5,58$ MPa e usando SRK

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)
CH₄	0,73905	0,27068
CO₂	0,09732	0,12949
H₂S	0,16363	0,59983
β_j	0,91663	0,08337
θ_j	0,00000	0,00000

Como resultado preliminar do cálculo de flash foram obtidas duas fases em equilíbrio. Esse resultado pode variar dependendo da estimativa inicial. Para verificar se existe alguma fase adicional no equilíbrio foi aplicado o critério de estabilidade. As novas fases foram procuradas mediante solução do sistema de equações de estabilidade, por meio de continuação homotópica. Foi usada como estimativa inicial frações molares correspondentes a uma fase pura. O resultado da curva de homotopia é apresentada na Figura 4.6, onde podem-se observar 5 soluções.

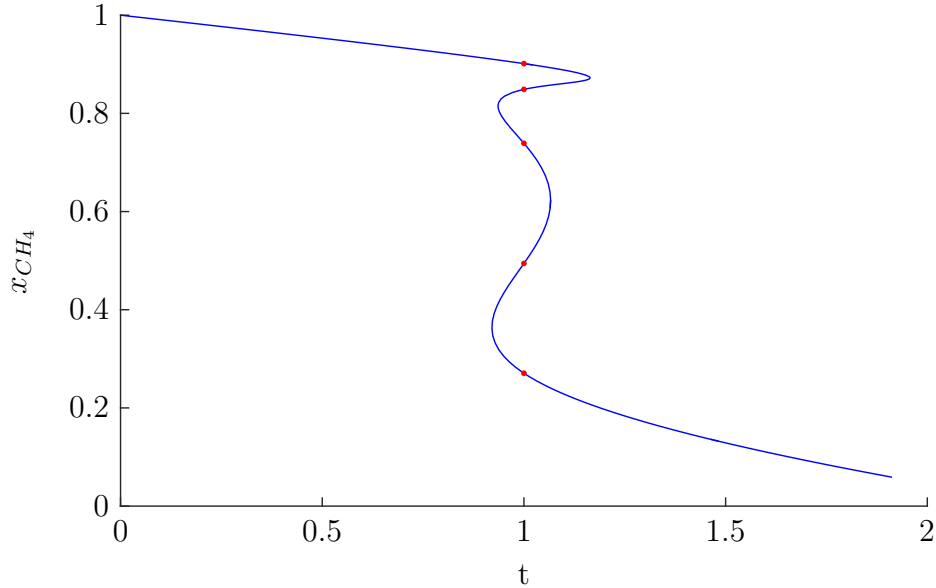


Figura 4.6: Soluções encontradas no sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$.

As soluções detectadas são reportadas na Tabela 4.12. De forma similar ao exemplo anterior, dois dos pontos estacionários determinados correspondem a soluções triviais. Um dos pontos tem um valor negativo em θ_j , que indica a presença de uma nova fase. Os outros dois pontos correspondem a máximos na função de estabilidade.

Tabela 4.12: Resultados numéricos do sistema de equações de estabilidade para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$

Componentes	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	$x_{i,4}$	$x_{i,5}$
CH₄	0,90136	0,84889	0,73905	0,49430	0,27067
CO₂	0,04944	0,06725	0,09732	0,13538	0,12949
H₂S	0,04920	0,08386	0,16363	0,37032	0,59984
θ_j	-0,00171	0,00222	0,00000	0,00342	0,00000

Para determinar a solução correta no equilíbrio foi refeito o cálculo de flash, incluindo a nova fase e considerando estimativas iniciais mais apropriadas, que são as frações molares das fases encontradas no cálculo de flash inicial e da que foi localizada na análise de estabilidade. Os novos resultados do cálculo de flash são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Resultados do cálculo de flash para a mistura $CH_4-CO_2-H_2S$ após considerar análise de estabilidade, a $T = 210$ K e $P = 5,58$ MPa e usando SRK

Componentes	$x_{i,1}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Liq.)	$x_{i,2}$ (Vap.)
CH₄	0,89904	0,71910	0,28307
CO₂	0,05168	0,10565	0,13789
H₂S	0,04928	0,17525	0,57904
β_j	0,17372	0,71079	0,11549
θ_j	0,00000	0,00000	0,00000

A mistura formada por metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, sob as condições especificadas, tem três fases no equilíbrio e não duas como inicialmente foi determinado. Uma vez mais percebe-se a necessidade de aplicar um teste de análise de estabilidade apesar dessa metodologia do cálculo de flash incluir os critérios necessários e suficientes para determinar o equilíbrio.

4.2 Envelopes de fases

Para avaliar e validar os algoritmos implementados foram testados diferentes tipos de misturas multicomponentes e multifásicas. Inicialmente foram usados exemplos de misturas com equilíbrios bifásicos e posteriormente misturas com equilíbrio multifásico e comportamentos mais complexos. As duas metodologias implementadas para determinar os envelopes de fases foram aplicadas para todos os exemplos, dando como resultado um melhor comportamento da metodologia que está em função dos coeficientes de distribuição. Os resultados dos diagramas de fases somente são apresentados para a abordagem que está em função dos coeficientes de distribuição.

As diferenças detectadas entre as metodologias, quando são aplicadas nos diferentes exemplos, são expressas em cada caso.

4.2.1 Misturas bifásicas

Os envelopes para misturas bifásicas podem ser classificados como abertos e fechados (NIKOLAIDIS *et al.*, 2015). Em misturas binárias também existe outro tipo de classificação dependendo do comportamento crítico (VAN KONYNENBURG e SCOTT, 1980). A seguir são apresentados alguns exemplos de misturas bifásicas onde os envelopes envolvem diferentes tipos de comportamentos.

Metano e dióxido de carbono

Neste primeiro exemplo é determinado o envelope de fases de uma mistura formada por 50% de metano e 50% de dióxido de carbono. As fases fluidas dessa mistura são modeladas com a equação cúbica de PR e usando como parâmetro de interação binária $k_{1,2} = 0,095$ (NICHITA *et al.*, 2009). Os cálculos do contorno são iniciados na curva de orvalho. O resultado gráfico é apresentado na Figura 4.7.

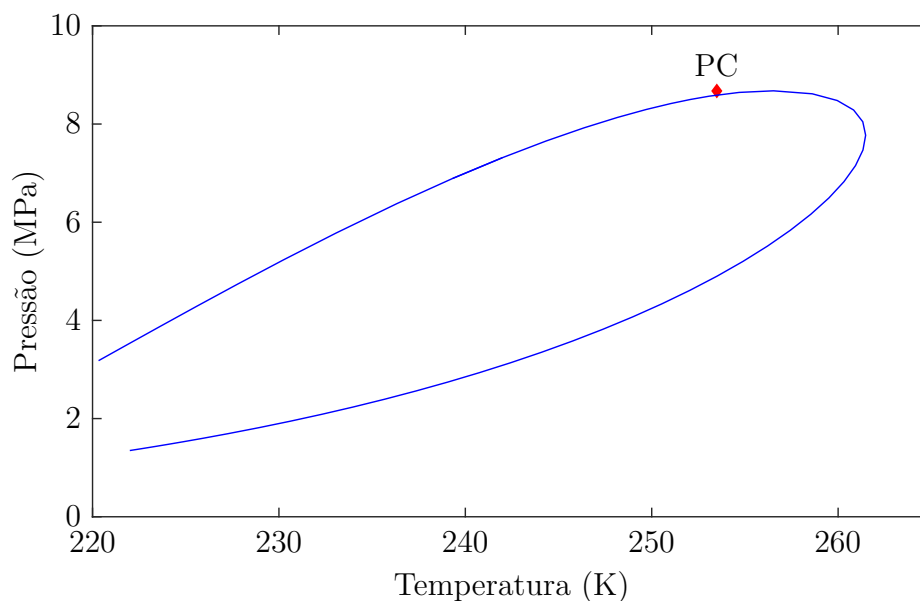


Figura 4.7: Diagrama de fases para 50% de metano e 50% dióxido de carbono (PR).

Essa mistura possui um envelope fechado que pode ser classificado como do tipo I de acordo com VAN KONYNENBURG e SCOTT (1980). As diferentes seções do envelope de fases foram facilmente determinadas com as duas metodologias de cálculo de contornos implementadas. Também não foi detectada nenhuma dificuldade para calcular e ultrapassar a região do ponto crítico.

Mistura de gás natural

Neste exemplo é usada uma mistura de gás natural típica composta por 94,3% de metano(1), 2,7% de etano(2), 0,74% de propano(3), 0,49% de butano(4), 0,27% n-pentano(5), 0,10% de n-hexano(6) e 1,4% de nitrogênio(7). O modelo termodinâmico usado é o de SRK e os parâmetros de interação binaria são zero, exceto para a interação de nitrogênio com os outros componentes, onde são usados os seguintes valores: $k_{1,7} = 0,02$, $k_{2,7} = 0,06$, $k_{3,7} = 0,08$, $k_{4,7} = 0,08$, $k_{5,7} = 0,08$ e $k_{6,7} = 0,08$ (MICHELSEN, 1982b). Os resultados gráficos são apresentados na Figura 4.8 e são bastante similares aos obtidos anteriormente por MICHELSEN (1982b).

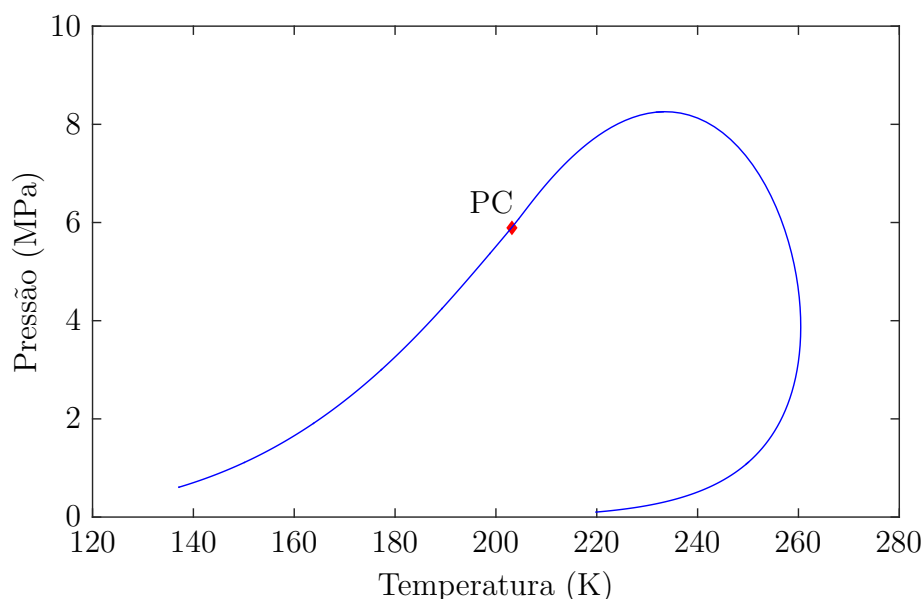


Figura 4.8: Diagrama de fases para 94,3% de metano, 2,7% de etano, 0,74% de propano, 0,49% de butano, 0,27% n-pentano, 0,10% de n-hexano e 1,4% de nitrogênio (SRK).

O envelope de fases para essa mistura foi determinado sem dificuldades, apesar do número de componentes ser alto. Isso mostra que o algoritmo é robusto para tratar misturas de duas fases que envolvem elevado número de componentes.

Metano e n-pentano

Um caso interessante é a mistura formada por 99,95% de metano e 0,05% de n-pentano. Essa mistura apresenta um comportamento denominado vaporização retrógrada dupla (VRD), que ocorre em misturas onde um soluto é diluído em um solvente sob condições quase críticas. A VRD é caracterizada por uma curva de

ponto de orvalho retrógrada anômala, que ocorre a concentrações pequenas de soluto e temperaturas próximas à temperatura crítica do solvente (ESPINOSA *et al.*, 2004).

O diagrama de fases para essa mistura é determinado usando o modelo de SRK e considerando zero o parâmetro de interação binária. O resultado gráfico é apresentado na Figura 4.9 e é bastante similar aos resultados obtidos por NIKOLAIDIS *et al.* (2015).

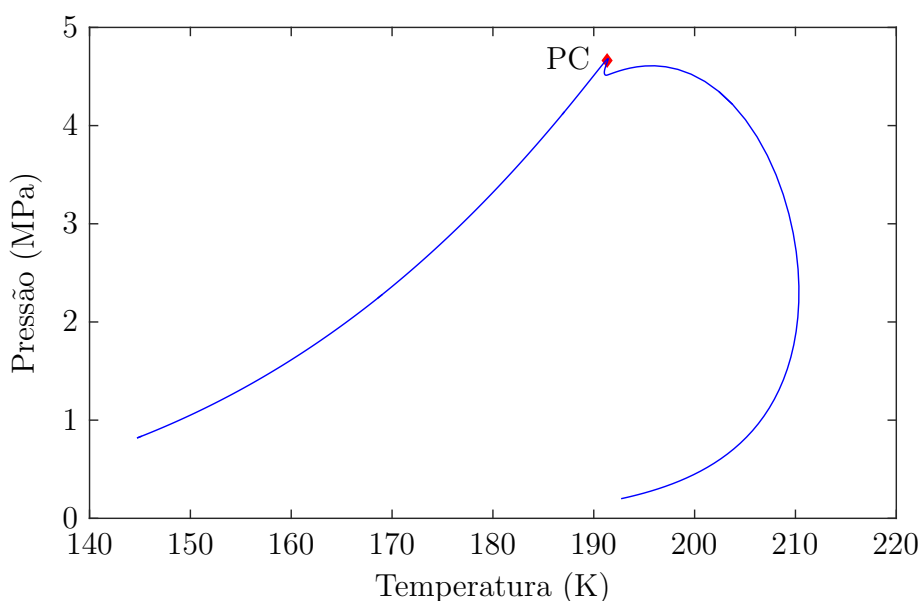


Figura 4.9: Diagrama de fases para 99.95% de metano e 0.05% n-pentano (SRK).

Melhores resultados foram obtidos na construção desse diagrama quando os cálculos foram iniciados na curva de ponto de orvalho. A região retrógrada dupla foi a mais complicada de traçar devido não somente ao comportamento irregular do envelope, mas também à sua proximidade com o ponto crítico. No cálculo de cada um dos pontos do contorno que estão sobre essa região foram observadas importantes variações na sensibilidade de algumas variáveis que levaram o algoritmo a selecionar novos parâmetro de continuação de acordo com o critério implementado na análise de sensibilidade. As variações entre as variáveis com maior sensibilidade foram dadas entre a temperatura e a pressão. Nesse exemplo, o algoritmo que está em função da fração molar apresenta problemas para traçar essa zona retrógrada dupla.

Nitrogênio, metano, etano, propano, butano e n-pentano

Neste exemplo é traçado o envelope de uma mistura composta por 30,4% de nitrogênio(1), 58,4% de metano(2), 7,1% de etano(3), 3,7% de propano(4), 2% de butano(5) e 2% de n-pentano(6). O modelo termodinâmico usado é o de SRK, com

zero nos parâmetros de interação binária, exceto para a interação de nitrogênio com os outros componentes, dados por $k_{1,2} = 0,02$, $k_{1,3} = 0,06$, $k_{1,4} = 0,08$ e $k_{1,5} = 0,08$. O envelope dessa mistura foi reportado anteriormente por MICHELSEN (1980); NIKOLAIDIS *et al.* (2015); VENKATARATHNAM (2014a). O resultado gráfico, similar ao encontrado por NIKOLAIDIS *et al.* (2015), é apresentado na Figura 4.10.

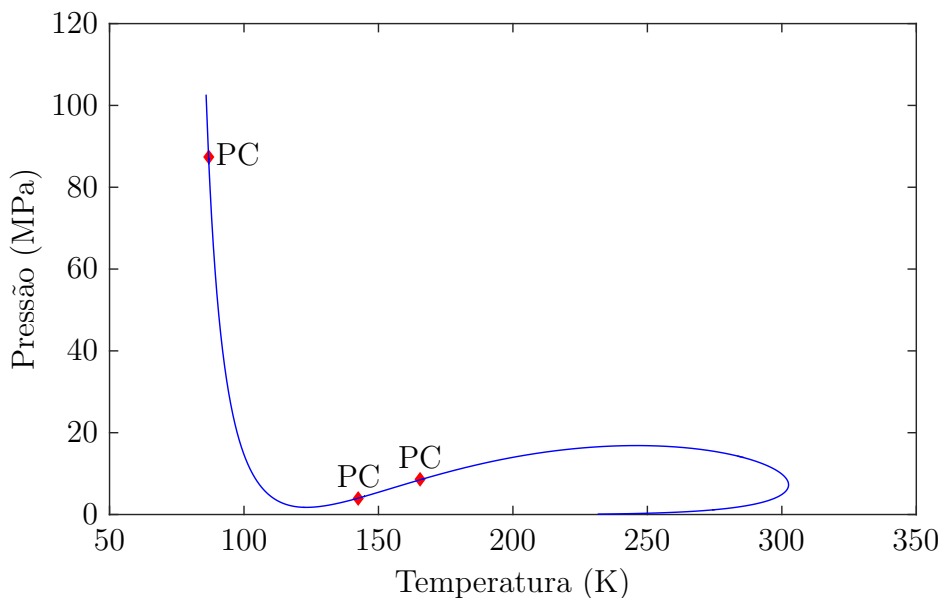


Figura 4.10: Diagrama de fases para 30.4% de nitrogênio 58.4% de metano, 7.1% de etano, 3.7% de propano, 2% de butano e 2% de n-pentano (SRK).

Esse é um exemplo de uma mistura que apresenta um contorno de fases aberto e com múltiplos pontos críticos. Nas diferentes seções do contorno que estão separadas pelos pontos críticos, existem diferentes tipos de equilíbrio, como líquido-vapor e líquido-líquido. O contorno dessa mistura é um pouco mais exigente de determinar e em especial na região onde existem dois pontos críticos próximos, pois é necessário ter um maior controle no passo do algoritmo de continuação. Esse exemplo foi usado como base para implementar a rotina que permite localizar e tratar a região de ponto crítico, que evita terminar a execução da função de continuação de `Cl_MatCont` por causa da diminuição do passo até o limite inferior, quando não são encontradas soluções convergentes.

4.2.2 Misturas Multifásicas

O envelope para misturas que apresentam equilíbrios com mais de duas fases geralmente são mais complexos de determinar, pois a dimensionalidade do problema é maior. Também são requeridos outros procedimentos, como verificar a existência de novas fases e calcular os pontos de bifurcação. A seguir são apresentados alguns

exemplos de envelope de fases para misturas com equilíbrios multifásicos.

Metano, etano e n-octano

Um exemplo conhecido por apresentar uma região de equilíbrio trifásico é a mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 0,05% de n-octano (MICHELSEN, 1986; MICHELSEN e MOLLERUP, 2007). Para determinar o envelope desta mistura é usado o modelo termodinâmico de SRK e são considerados zero os parâmetros de interação binária. Os resultados após a primeira tentativa de construção do contorno, supondo inicialmente duas fases em equilíbrio, são apresentados na Figura 4.11.

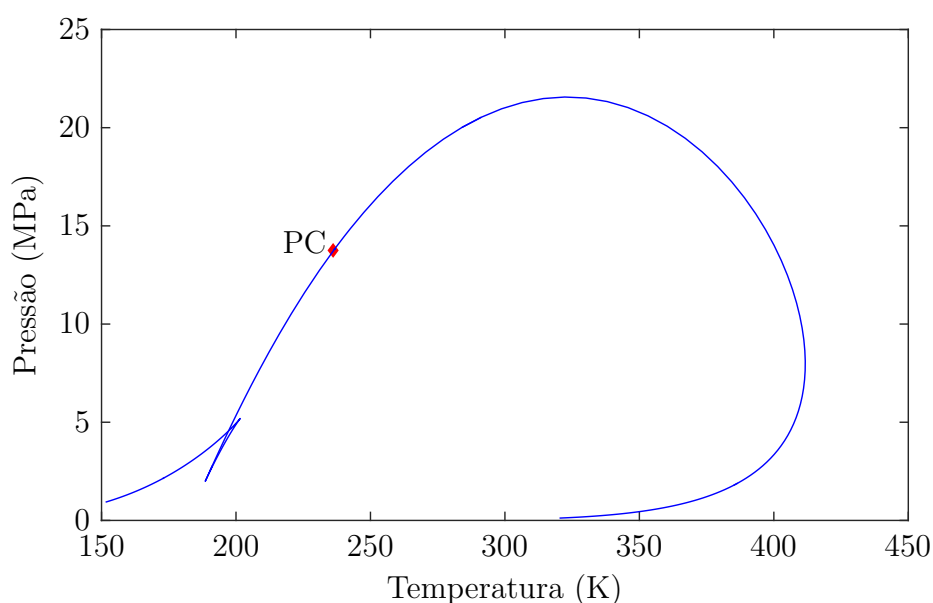


Figura 4.11: Primeira tentativa de construção do diagrama de fases para 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).

A região que está aproximadamente no intervalo de temperatura entre $T = 180 - 200$ K é apresentada em detalhe na Figura 4.12. Um comportamento similar a essa região foi também encontrado por MICHELSEN (1986). Os pontos que estão sobre essa região correspondem a soluções falsas no equilíbrio, como inicialmente foi previsto por MICHELSEN (1986) e como também foi verificado neste trabalho, mediante análise de estabilidade. Esse tipo de comportamento tem sido identificado como característico nas regiões de surgimento de novas fases (MICHELSEN, 1986). No ponto de interseção ($T = 197,22$ K e $P = 4,55$) MPa surge uma nova fase que dá início a uma região de equilíbrio trifásico.

A partir dos resultados numéricos, foi visto que antes de entrar na região com soluções falsas, as frações molares da segunda fase no equilíbrio bifásico são bastante

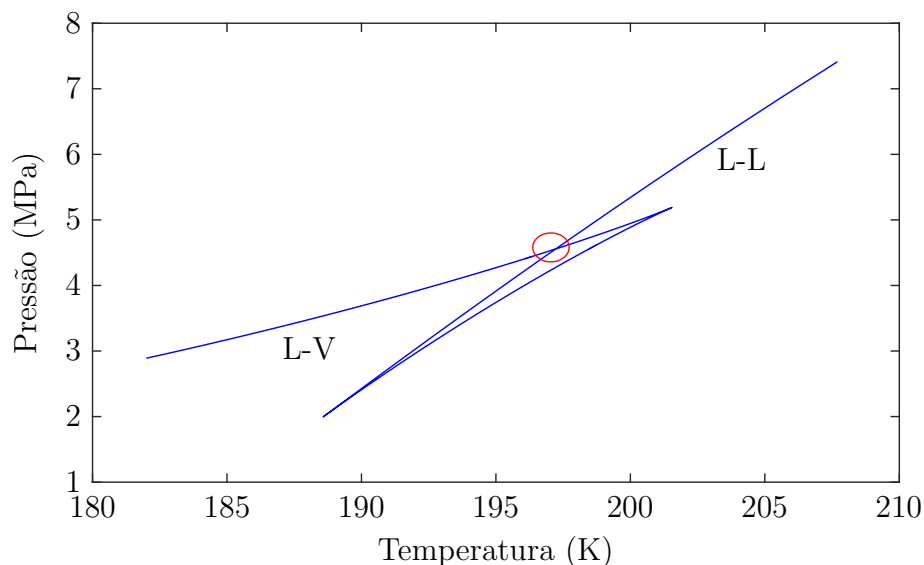


Figura 4.12: Região instável da mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).

diferentes das frações depois dessa zona. No ponto de interseção essa diferença é a que dá origem a uma nova fase, como é observado na Tabela 4.14. Esses resultados também indicam a existência de dois tipos de equilíbrios bifásicos distintos antes e depois do ponto trifásico. Esses tipos de equilíbrios correspondem a líquido-líquido e líquido-vapor (ver Figura 4.12), que foram verificados a partir das características das raízes escolhidas nos modelos termodinâmicos.

Tabela 4.14: Frações molares dos componentes em cada fase para o ponto de interseção e para as soluções estáveis antes e depois de desse ponto

Duas fases		Ponto de interseção			Duas fases	
L_1	L_2	L_1	L_2	V	L_1	V
0,800000	0,857365	0,800000	0,859468	0,968899	0,800000	0,969899
0,150000	0,124788	0,150000	0,123574	0,031096	0,150000	0,030096
0,050000	0,017847	0,050000	0,016958	0,000006	0,050000	0,000005

O ponto de interseção ou bifurcação é determinado mediante continuação homotópica e usando como estimativas iniciais as frações molares de fases, obtidas antes de entrar e depois de sair da região de instabilidade (ver Tabela 4.14).

Para determinar o envelope completo, incluindo o equilíbrio trifásico e evitando cair em soluções falsas, os cálculos de envelope foram repetidos partindo desse ponto de bifurcação. A partir desse ponto são determinados todos os ramos aplicando as técnicas de continuação nas diferentes direções. O novo envelope é apresentado na Figura 4.13.

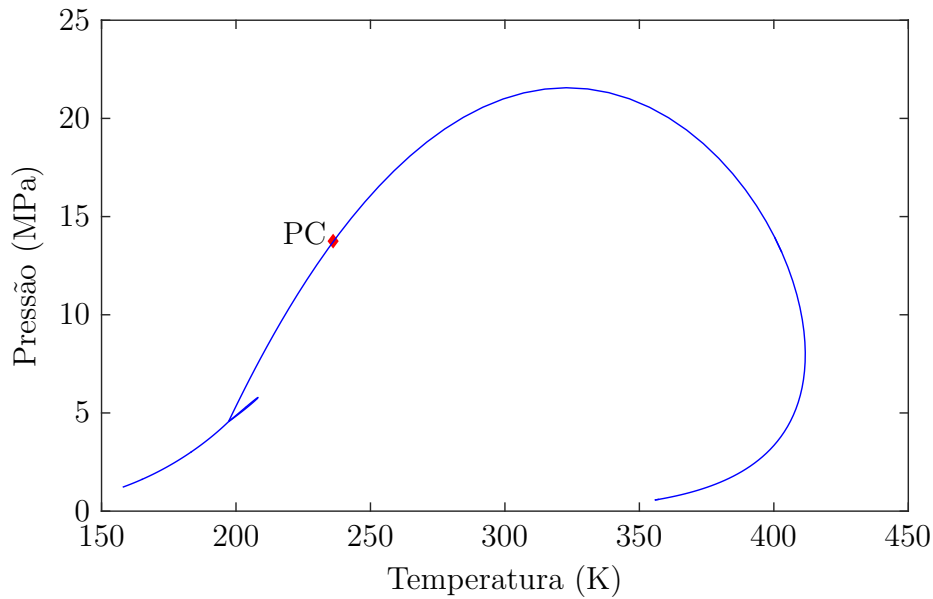


Figura 4.13: Diagrama de fases para 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).

A região de equilíbrio trifásico apresenta um envelope pequeno que é determinado facilmente com os algoritmos implementados. O envelope nessa região trifásica é apresentado em detalhe na Figura 4.14.

O algoritmo em função da fração molar também foi usado para determinar o contorno de fases dessa mistura. Os resultados são equivalentes aos anteriores, com a diferença que quando foram consideradas somente duas fases em equilíbrio, foi obtida uma região de instabilidade diferente, caracterizada por um salto após ter alguns pontos de soluções instáveis e a curva apresentada na Figura 4.12 não foi determinada completamente.

Metano, n-hexano e sulfeto de hidrogênio

Neste exemplo é determinado o envelope de fases da mistura formada por 51,04% de metano, 2,97% de n-hexano e 45,99% de sulfeto de hidrogênio. Para modelar as fases fluidas é usada a equação cúbica de SRK, com os parâmetros de interação binária dados por $k_{1,2} = 0,00$, $k_{1,3} = 0,08$ e $k_{2,3} = 0,05$. O envelope dessa mistura foi anteriormente reportado por [KOHSE e HEIDEMANN \(1992\)](#). Os resultados obtidos na primeira tentativa de construção do envelope são apresentados na Figura 4.15.

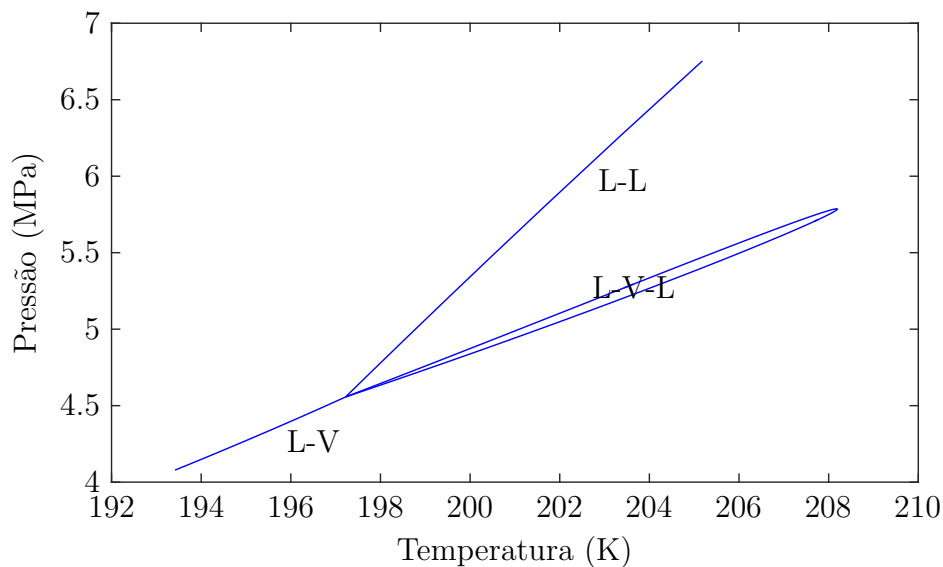


Figura 4.14: Diagrama de fases da região trifásica para a mistura formada por 80% de metano, 15% de etano e 5% de n-octano (SRK).

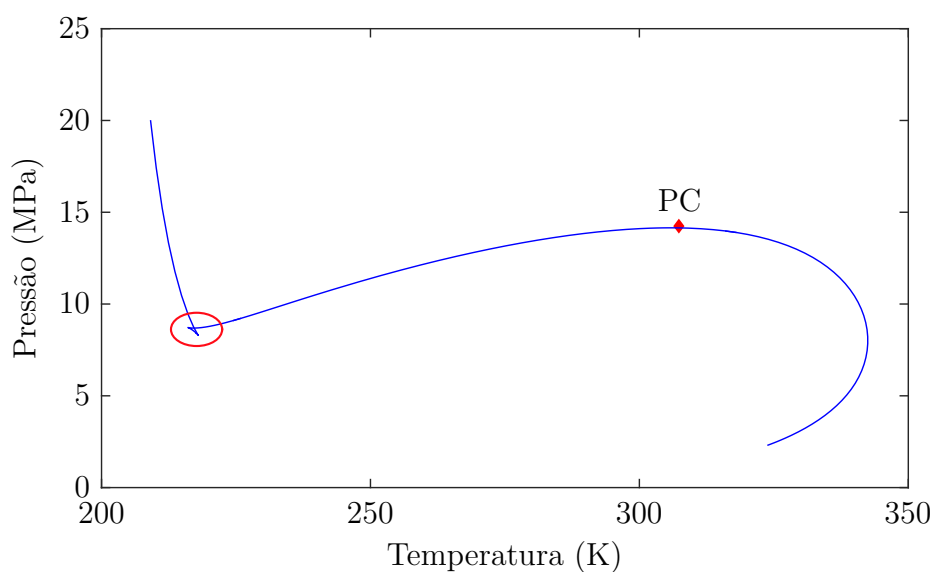


Figura 4.15: Primeiro intento de construção do diagrama de fases para 51.4% de metano, 2.97% de n-hexano e 45.99% de sulfeto de hidrogênio (SRK).

Nesses resultados iniciais é localizada uma região da curva de continuação com soluções instáveis que indicam a presença de uma nova fase. O ponto de interseção que dá origem à nova fase é determinado mediante continuação homotópica. A partir desse ponto são reiniciados os cálculos do envelope para assim evitar traçar a região com soluções falsas e também incluir as zonas de equilíbrio trifásico.

Em um dos ramos de soluções que apresenta equilíbrio trifásico, também é

detectada uma região com soluções falsas, que indica o surgimento de outra nova fase. Para incluir essa nova fase, o novo ponto de bifurcação também é calculado. A partir desse último resultado é determinado o ramo que contém 4 fases em equilíbrio e são recalculados os ramos trifásicos que saem do ponto de bifurcação. O envelope de fases final para essa mistura é apresentado na Figura 4.16.

Na Figura 4.16, observa-se que a região tetrafásica é somente uma linha. Esse resultado era esperado para essa região, pois somente é possível definir uma variável intensiva, de acordo com a regra de fases de Gibbs, antes de tornar-se o problema indiferente, ou seja, para uma dada temperatura somente vai existir um único valor para a pressão.

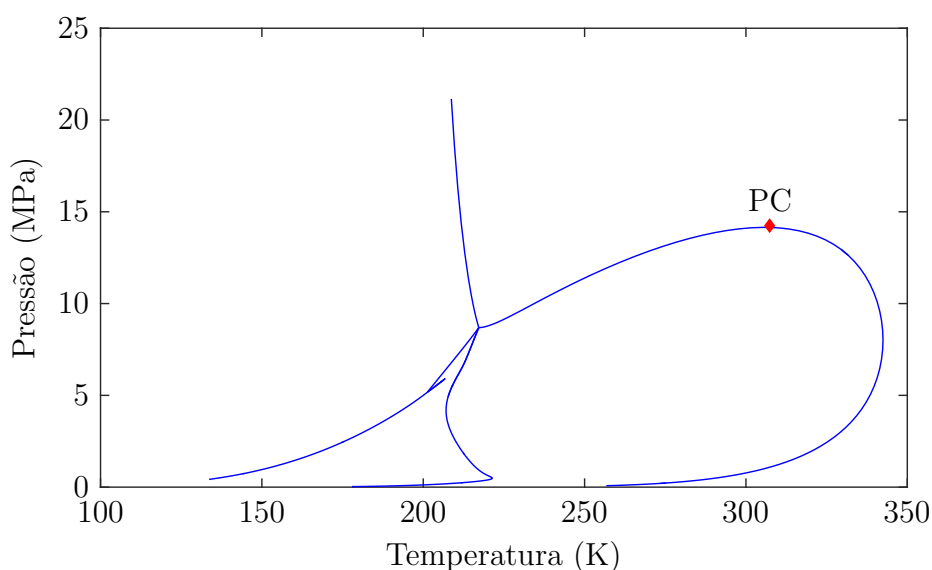


Figura 4.16: Diagrama de fases para 51.4% de metano, 2.97% de n-hexano e 45.99% de sulfeto de hidrogênio (SRK).

Os mesmos resultados de cálculo de envelope foram obtidos ao usar a metodologia que está em função das frações molares. As regiões com falsas soluções também foram similares às obtidas nesse exemplo com a metodologia em função dos coeficientes de distribuição.

4.2.3 Comentários finais

A reformulação do coeficiente de distribuição apresentada na metodologia de [SEGTOVICH *et al.* \(2016\)](#) pode não apresentar bons resultados quando é aplicada nas regiões próximas ao ponto crítico. Uma possível explicação é porque numericamente essa redefinição não é tão favorável, pois podem ser obtidos maiores erros de arredon-

damento e porque as ordens de grandeza dos coeficientes de distribuição são menores que quando são usadas outras abordagens.

No cálculo de envelopes por meio da metodologia em função das frações molares, foi observado que na região do ponto crítico foram obtidos melhores resultados, quando eram escolhidas como fases de referência para determinar os coeficientes de distribuição, as que apresentavam frações molares menores em cada componente (foi verificado que estas frações não fossem zero, que na realidade é bem difícil de acontecer, pois o coeficiente de distribuição é calculado como uma relação dos coeficientes de fugacidade) e não as maiores como foi sugerido por [SEGTOVICH *et al.* \(2016\)](#). Também foram obtidos melhores resultados quando era escolhida uma única fase de referência no cálculo do $K_{i,j}$.

A metodologia que está em função das composições, apesar de conseguir reproduzir a maioria dos contornos de fases, apresenta um pior desempenho que aquela que está em função dos coeficientes de distribuição. Algumas das causas pode ser a maior possibilidade de ter variáveis correlacionadas devido à definição de múltiplas fases de referência. Outro aspecto que desfavorece essa metodologia é a dimensionalidade, pois isso pode afetar o desempenho computacional.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

Nesta seção são enunciados os resultados mais importante que foram obtidos nesta pesquisa e também são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Foi implementado um algoritmo para determinar o cálculo de flash multifásico que está baseado na solução de um sistema de equações não lineares que contém os critérios necessários e suficientes para determinar o equilíbrio. Também foi implementado outro algoritmo para traçar envelopes de fases de misturas multifásicas. Esses dois algoritmos foram implementados no Matlab e permitem calcular o equilíbrio para misturas fluidas onde suas fases podem ser modeladas pelas equações cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

O algoritmo de cálculo de flash com análise de estabilidade simultânea, apesar de possuir os critérios necessários e suficientes para determinar o equilíbrio, não consegue garantir a obtenção da solução correta. Para assegurar que a sua solução corresponde ao equilíbrio é necessário fazer uma análise de estabilidade após o cálculo de flash.

Para determinar a análise de estabilidade, foi proposta uma nova metodologia baseada nos resultados iniciais do cálculo de flash. Essa metodologia é equivalente ao critério do plano tangente e tem o potencial de gerar resultados tão confiáveis quanto este último critério.

Foi mostrado que o cálculo de contornos de fases pode ser expresso como um problema não linear parametrizado onde o interesse é determinar os ramos em

equilíbrio a partir da definição de uma variável extensiva e uma intensiva. A variável intensiva é tratada como um parâmetro de continuação.

Para traçar contornos de fases, foram implementadas duas rotinas cuja diferença está no tipo de variáveis que são empregadas como independentes. A metodologia que está em função dos coeficientes de distribuição apresenta melhores resultados para traçar qualquer tipo de envelope de misturas fluidas que a metodologia que está em função das frações molares. Uma das explicações é que nessa última existe uma maior possibilidade de ter variáveis correlacionadas, que podem afetar o desempenho do método usado para resolver as equações em cada ponto do contorno.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar estudos que permitam determinar a eficiência da nova metodologia de análise de estabilidade em relação ao critério do plano tangente.
- Avaliar que tipos de métodos numéricos podem ser mais convenientes para resolver a nova equação de análise de estabilidade.
- Automatizar o algoritmo de cálculo de contorno de fases para traçar qualquer tipo de envelope multifásico.
- Estender o algoritmo de cálculo de envelopes para determinar equilíbrios que envolvam fases sólidas.
- Implementar outras rotinas no algoritmo de cálculo de envelope para detectar, por exemplo, os pontos de máxima temperatura, máxima pressão e limites máximos de estabilidade.
- Melhorar a rotina para determinar o cálculo de ponto crítico para regiões com mais de duas fases em equilíbrio.

Referências Bibliográficas

- AMMAR, M., RENON, H., 1987, “The isothermal flash problem: new methods for phase split calculations”, *AIChE journal*, v. 33, n. 6, pp. 926–939.
- ASSELINEAU, L., BOGDANIC, G., VIDAL, J., 1979, “A versatile algorithm for calculating vapour-liquid equilibria”, *Fluid phase equilibria*, v. 3, n. 4, pp. 273–290.
- BAKER, L. E., PIERCE, A. C., LUKS, K. D., et al., 1982, “Gibbs energy analysis of phase equilibria”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 22, n. 05, pp. 731–742.
- BALOGH, J., CSENDES, T., STATEVA, R., 2003, “Application of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: cubic equations of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 212, n. 1, pp. 257–267.
- BAUSA, J., MARQUARDT, W., 2000, “Quick and reliable phase stability test in VLLE flash calculations by homotopy continuation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 11, pp. 2447–2456.
- BAZARAA, M. S., SHERALI, H. D., SHETTY, C. M., 2013, *Nonlinear programming: theory and algorithms*. John Wiley & Sons.
- BIEGLER, L. T., 2010, *Nonlinear programming: concepts, algorithms, and applications to chemical processes*, v. 10. SIAM.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., VAZQUEZ-ROMAN, R., IGLESIAS-SILVA, G. A., et al., 2006, “Performance of stochastic global optimization methods in the calculation of phase stability analyses for nonreactive and reactive mixtures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 13, pp. 4764–4772.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., GABRIEL SEGOVIA-HERNANDEZ, J., 2010, “A comparative study of particle swarm optimization and its variants for

- phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 289, n. 2, pp. 110–121.
- CAIRNS, B. P., FURZER, I. A., 1990, “Multicomponent three-phase azeotropic distillation. 2. Phase-stability and phase-splitting algorithms”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 29, n. 7, pp. 1364–1382.
- CASTIER, M., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1989, “Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 2, pp. 237–248.
- CHAIKUNCHUENSAKUN, S., STIEL, L. I., BAKER, E. L., 2002, “A combined algorithm for stability and phase equilibrium by Gibbs free energy minimization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 16, pp. 4132–4140.
- DHOOGHE, A., GOVAERTS, W., KUZNETSOV, Y. A., et al., 2006, “MATCONT and CL MATCONT: Continuation toolboxes in matlab”, *Universiteit Gent, Belgium and Utrecht University, The Netherlands*.
- DHOOGHE, A., GOVAERTS, W., KUZNETSOV, Y. A., 2003, “MATCONT: a MATLAB package for numerical bifurcation analysis of ODEs”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 29, n. 2, pp. 141–164.
- DOEDEL, E. J., CHAMPNEYS, A. R., FAIRGRIEVE, T. F., et al., 1998, “AUTO 97: CONTINUATION AND BIFURCATION SOFTWARE”, .
- ESPINOSA, S., RAEISSI, S., BRIGNOLE, E., et al., 2004, “Prediction of double retrograde vaporization: transitions in binary mixtures of near critical fluids with components of homologous series”, *The Journal of supercritical fluids*, v. 32, n. 1, pp. 63–71.
- EUBANK, P. T., ELHASSAN, A. E., BARRUFET, M. A., et al., 1992, “Area method for prediction of fluid-phase equilibria”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 31, n. 3, pp. 942–949.
- EVELEIN, K. A., MOORE, R. G., HEIDEMANN, R. A., 1976, “Correlation of the phase behavior in the systems hydrogen sulfide-water and carbon dioxide-water”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 15, n. 3, pp. 423–428.
- FALK, J. E., SOLAND, R. M., 1969, “An Algorithm for Separable Nonconvex Programming Problems”, *Management Science*, v. 15, n. 9, pp. 550–569.

- FLOUDAS, C., VISWESWARAN, V., 1990, "A global optimization algorithm (GOP) for certain classes of nonconvex NLPs-I. Theory", *Computers & Chemical Engineering*, v. 14, n. 12, pp. 1397 – 1417.
- GAUTAM, R., SEIDER, W. D., 1979, "Computation of phase and chemical equilibrium: Part II. Phase-splitting", *AIChE Journal*, v. 25, n. 6, pp. 999–1006.
- GUPTA, A. K., BISHNOI, P. R., KALOGERAKIS, N., 1991, "A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 63, n. 1, pp. 65–89.
- HAN, G. J., RANGAIAH, G. P., 1998, "A method for multiphase equilibrium calculations", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, n. 7-8, pp. 897–911.
- HARDING, S. T., FLOUDAS, C. A., 2000, "Phase stability with cubic equations of state: Global optimization approach", *Aiche Journal*, v. 46, n. 7, pp. 1422–1440.
- HEIDEMANN, R. A., KHALIL, A. M., 1980, "The calculation of critical points", *AIChE journal*, v. 26, n. 5, pp. 769–779.
- HENDTLASS, T., 2001, "A combined swarm differential evolution algorithm for optimization problems". In: *International Conference on Industrial, Engineering and Other Applications of Applied Intelligent Systems*, pp. 11–18. Springer.
- HIROSE, Y., KAWASE, Y., KUDOH, M., 1978, "Geneal flash calculation by the newton-raphson method", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 11, n. 2, pp. 150–152.
- HUA, J. Z., BRENNECKE, J. F., STADTHERR, M. A., 1996, "Reliable phase stability analysis for cubic equation of state models", *Computers & chemical engineering*, v. 20, pp. S395–S400.
- HUA, J. Z., BRENNECKE, J. F., STADTHERR, M. A., 1998, "Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models", *Computers & chemical engineering*, v. 22, n. 9, pp. 1207–1214.
- JALALI, F., SEADER, J., 1999, "Homotopy continuation method in multi-phase multi-reaction equilibrium systems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 9, pp. 1319–1331.

- JALALI-FARAHANI, F., SEADER, J., 2000, “Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 8, pp. 1997–2008.
- KOHSE, B., HEIDEMANN, R., 1992, “Tricritical lines and multiphase equilibria in quaternary mixtures”, *Fluid phase equilibria*, v. 75, pp. 11–22.
- KUTZNETSOV, Y., LEVITIN, V., 1997, “CONTENT: a Multiplatform Environment for Continuation and Bifurcation Analysis of Dynamical Systems”, *Centrum voor Wiskunde en Informatica, Amsterdam*.
- LEE, Y. P., RANGAIAH, G. P., LUUS, R., 1999, “Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 9, pp. 1183–1191.
- LEIBOVICI, C. F., NEOSCHIL, J., 1995, “A solution of Rachford-Rice equations for multiphase systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, n. 2, pp. 217–221.
- MARTÍN, Á., BERMEJO, M. D., MATO, F. A., et al., 2011, “Teaching advanced equations of state in applied thermodynamics courses using open source programs”, *Education for Chemical Engineers*, v. 6, n. 4, pp. e114–e121.
- MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A., 1997, “GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, pp. 1–23.
- MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A., 1994, “Decomposition based and branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem”, *Journal of Global Optimization*, v. 5, n. 3, pp. 205–251.
- MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A., 1995a, “Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson, and ASOG equations”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 34, n. 5, pp. 1674–1687.
- MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A., 1995b, “Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, n. 11, pp. 1111–1139.
- MEHRA, R. K., HEIDEMANN, R. A., AZIZ, K., 1983, “An accelerated successive substitution algorithm”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 61, n. 4, pp. 590–596.
- MICHALEWICZ, Z., FOGEL, D. B., 2013, *How to solve it: modern heuristics*. Springer Science & Business Media.

- MICHELSEN, M. L., 1986, "SOME ASPECTS OF MULTIPHASE CALCULATIONS", *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 15–29.
- MICHELSEN, M. L., 1980, "Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 4, n. 1, pp. 1–10.
- MICHELSEN, M. L., 1982a, "The isothermal flash problem. Part I. Stability", *Fluid phase equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1–19.
- MICHELSEN, M. L., 1982b, "The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation", *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 21–40.
- MICHELSEN, M. L., 1984, "Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region", *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, n. 1, pp. 57–76.
- MICHELSEN, M. L., HEIDEMANN, R. A., 1981, "Calculation of critical points from cubic two-constant equations of state", *AIChE journal*, v. 27, n. 3, pp. 521–523.
- MICHELSEN, M., MOLLERUP, J., 2007, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. Tie-Line Publications.
- NAGARAJAN, N., CULLICK, A., GRIEWANK, A., 1991, "New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash", *Fluid phase equilibria*, v. 62, n. 3, pp. 191–210.
- NELSON, P., 1987, "Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations", *Computers & chemical engineering*, v. 11, n. 6, pp. 581–591.
- NICHITA, D. V., MINESCU, F., 2004, "Efficient phase equilibrium calculation in a reduced flash context", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 82, n. 6, pp. 1225–1238.
- NICHITA, D. V., GOMEZ, S., LUNA, E., 2002a, "Phase stability analysis with cubic equations of state by using a global optimization method", *Fluid Phase Equilibria*, v. 194, pp. 411–437.
- NICHITA, D. V., DE HEMPTINNE, J. C., GOMEZ, S., 2009, "Isochoric Phase Stability Testing for Hydrocarbon Mixtures", *Petroleum Science and Technology*, v. 27, n. 18, pp. 2177–2191.
- NICHITA, D. V., 2008, "Phase envelope construction for mixtures with many components", *Energy & Fuels*, v. 22, n. 1, pp. 488–495.

- NICHITA, D. V., PETITFRERE, M., 2013, “Phase stability analysis using a reduction method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 358, pp. 27–39.
- NICHITA, D. V., GOMEZ, S., LUNA, E., 2002b, “Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method”, *Computers & chemical engineering*, v. 26, n. 12, pp. 1703–1724.
- NICHITA, D. V., BROSETA, D., MONTEL, F., 2007, “Calculation of convergence pressure/temperature and stability test limit loci of mixtures with cubic equations of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, n. 1-2, pp. 176–184.
- NIKOLAIDIS, I. K., ECONOMOU, I. G., BOULOUGOURIS, G. C., et al., 2015, “Calculation of the phase envelope of multicomponent mixtures with the bead spring method”, *AIChE Journal*.
- O’CONNELL, J. P., HAILE, J. M., 2005, *Thermodynamics: Fundamentals for applications*. Cambridge University Press.
- OHANAMAH, M., THOMPSON, D., 1984, “Computation of multicomponent phase equilibria Part II. Liquid-liquid and solid-liquid equilibria”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 8, n. 3-4, pp. 157–162.
- OHANOMAH, M., THOMPSON, D., 1984a, “Computation of multicomponent phase equilibria Part III. Multiphase equilibria”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 8, n. 3–4, pp. 163 – 169.
- OHANOMAH, M., THOMPSON, D., 1984b, “Computation of multicomponent phase equilibria Part I. Vapour-liquid equilibria”, *Computers & chemical engineering*, v. 8, n. 3, pp. 147–156.
- PARDALOS, P. M., ROMEIJN, H. E., TUY, H., 2000, “Recent developments and trends in global optimization”, *Journal of computational and Applied Mathematics*, v. 124, n. 1, pp. 209–228.
- PENG, D.-Y., ROBINSON, D. B., 1976, “A new two-constant equation of state”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, pp. 59–64.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., JOHN PAUL, O., et al., 2001, *The properties of gases and liquids*, v. 5. McGraw-Hill New York.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G., 1998, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education.
- QI, Z., SUNDMACHER, K., 2006, “Multiplicity of VLLE equations: Case studies”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 20, pp. 6709–6717.

- QUIÑONES-CISNEROS, S. E., DEITERS, U. K., 2012, “An efficient algorithm for the calculation of phase envelopes of fluid mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 329, pp. 22–31.
- RACHFORD, J. H., RICE, J., 1952, “Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 4, n. 10, pp. 19–3.
- RAHMAN, I., DAS, A. K., MANKAR, R. B., et al., 2009, “Evaluation of repulsive particle swarm method for phase equilibrium and phase stability problems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 282, n. 2, pp. 65–67.
- RANGAIAH, G. P., 2001, “Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 187, pp. 83–109.
- RASMUSSEN, C. P., KREJBJERG, K., MICHELSEN, M. L., et al., 2003, “Increasing computational speed of flash calculations with applications for compositional, transient simulations”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- SABER, N., SHAW, J. M., 2008, “Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 264, n. 1-2, pp. 137–146.
- SEGTOVICH, I. S. V., BARRETO, A. G., TAVARES, F. W., 2016, “Simultaneous multiphase flash and stability analysis calculations including hydrates”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 413, pp. 196–208.
- SMITH, J., VAN NESS, H., ABBOTT, M., 2005, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. NY: McGraw-Hill.
- SOARES, M., MEDINA, A., MCDERMOTT, C., et al., 1982, “Three phase flash calculations using free energy minimisation”, *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 4, pp. 521–528.
- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1197–1203.
- SRINIVAS, M., RANGAIAH, G. P., 2006, “Implementation and evaluation of random tunneling algorithm for chemical engineering applications”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 30, n. 9, pp. 1400–1415.

- SRINIVAS, M., RANGAIAH, G. P., 2007a, “A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, n. 7, pp. 760–772. ISSN: 0098-1354.
- SRINIVAS, M., RANGAIAH, G. P., 2007b, “Differential evolution with tabu list for global optimization and its application to phase equilibrium and parameter estimation problems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 10, pp. 3410–3421.
- SUN, A. C., SEIDER, W. D., 1995, “Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, n. 2, pp. 213–249.
- TEH, Y. S., RANGAIAH, G. P., 2002, “A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations”, *Chemical Engineering Research & Design*, v. 80, n. A7, pp. 745–759.
- TEH, Y. S., RANGAIAH, G. P., 2003, “Tabu search for global optimization of continuous functions with application to phase equilibrium calculations”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 27, n. 11, pp. 1665–1679.
- TESSIER, S. R., BRENNECKE, J. F., STADTHER, M. A., 2000, “Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 10, pp. 1785–1796.
- VAN KONYNENBURG, P., SCOTT, R., 1980, “Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 298, n. 1442, pp. 495–540.
- VENKATARATHNAM, G., 2014a, “Density marching method for calculating phase envelopes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 9, pp. 3723–3730.
- VENKATARATHNAM, G., 2014b, “Density marching method for calculating phase envelopes. 2. Three-phase envelopes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 30, pp. 12122–12128.
- VRATHERM, 2005, “A software to predict thermodynamic and physical properties of complex mixtures and pure substances.” Disponível em: <www.vrtech.com.br>.

- WAKEHAM, W. A., STATEVA, R. P., 2004, “Numerical solution of the isothermal, isobaric phase equilibrium problem”, *Reviews in Chemical Engineering*, v. 20, n. 1-2, pp. 1–56.
- WALRAVEN, F., VAN ROMPAY, P., 1988, “An improved phase-splitting algorithm”, *Computers & chemical engineering*, v. 12, n. 8, pp. 777–782.
- WASYLKIEWICZ, S. K., UNG, S., 2000, “Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 175, n. 1, pp. 253–272.
- WASYLKIEWICZ, S. K., SRIDHAR, L. N., DOHERTY, M. F., et al., 1996, “Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 35, n. 4, pp. 1395–1408.
- WATSON, L. T., SOSONKINA, M., MELVILLE, R. C., et al., 1996, “HOMPACK90: A suite of FORTRAN 90 codes for globally convergent homotopy algorithms”, .
- WHITE, W. B., JOHNSON, S. M., DANTZIG, G. B., 1958, “Chemical equilibrium in complex mixtures”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, n. 5, pp. 751–755.
- WHITSON, C. H., MICHELSEN, M. L., 1989, “The negative flash”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, pp. 51–71.
- WU, J.-S., BISHNOI, P., 1986, “An algorithm for three-phase equilibrium calculations”, *Computers & chemical engineering*, v. 10, n. 3, pp. 269–276.
- YUSHAN, Z., ZHIHONG, X., 1999, “Lipschitz optimization for phase stability analysis: Application to Soave–Redlich–Kwong equation of state”, *Fluid phase equilibria*, v. 162, n. 1, pp. 19–29.
- ZHANG, H., BONILLA-PETRICIOLET, A., RANGAIAH, G. P., 2011, “A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations”, *The Open Thermodynamics Journal*, v. 5, n. S1.
- ZHU, Y., XU, Z., 1999, “A reliable prediction of the global phase stability for liquid–liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 154, n. 1, pp. 55–69.

ZHU, Y., WEN, H., XU, Z., 2000, “Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 17, pp. 3451–3459.

Apêndice A

Algumas Demonstrações e Deduções

A.1 Traçador de Contornos de fases

Um dos métodos mais comuns para traçar contornos de fases de misturas multicomponentes para duas fases (líquido-vapor) é o proposto por [MICHELSEN \(1980\)](#). A proposta do autor é construir de forma sequencial todo o contorno de fases. Cada um dos pontos individuais são obtidos resolvendo de forma simultânea um sistema de $nc + 2$ equações mediante o método de Newton.

Para determinar qualquer ponto do envelope é necessário especificar duas variáveis, segundo a regra de Duhem. Como os envelopes estão formados por curvas onde a quantidade relativa de uma das fases é constante, a primeira variável que deve ser especificada é a quantidade relativa de essa fase. A outra variável independente que deve ser especificada é qualquer entre o K_i , T e P . O mais comum é especificar T ou P . O sistema de equações que deve ser resolvido é o mesmo do cálculo flash expresso de uma forma mais conveniente e pode ser representado de forma vetorial como:

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \tag{A.1}$$

em que \mathbf{X} corresponde ao vector de variáveis independentes. As primeiras nc equações do sistema são usadas para calcular os fatores de equilíbrio, a partir dos coeficientes de fugacidade da fase líquida $\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})$ e da fase vapor $\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})$.

$$f_i = \ln K_i + \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y}) - \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x}) = 0 \tag{A.2}$$

A seguinte equação do sistema é obtida a partir da diferença entre a soma das frações molares da fase vapor com a fase líquida.

$$f_{nc+1} = \sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = 0 \quad (\text{A.3})$$

A última equação para completar o conjunto, é denominada equação de especificação.

$$f_{nc+2} = S - X_{s,esp} = 0 \quad (\text{A.4})$$

em que $X_{s,esp}$ é o valor especificado para uma das variáveis que está na posição s do vetor \mathbf{X} e S o resultado calculado para essa variável. As frações molares para cada passo podem ser calculadas a partir das seguintes expressões:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (\text{A.5})$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (\text{A.6})$$

em que o β corresponde a fração da fase vapor. Como o método de Newton requer a matriz Jacobiana, é necessário diferenciar o conjunto das $nc + 2$ equações em relação a cada uma das variáveis independentes. As derivadas da Equação A.2 em função dos logaritmos das constantes de equilíbrio, da temperatura e da pressão geram as seguintes equações:

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln K_k} = \frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln K_k} + (1 - \beta) \frac{x_k y_k}{z_k} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial y_k} + \beta \frac{x_k y_k}{z_k} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial x_k} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln T} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial \ln T} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln P} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial \ln P} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial \ln P} \quad (\text{A.9})$$

Na Equação A.7, o primeiro termo do lado direito é 1, se o índice i é igual ao índice k , e igual a zero se os índices são diferentes. As derivadas da Equação A.3 em função dos logaritmos da temperatura e da pressão são zero, e as derivadas em função dos logaritmos dos fatores de equilíbrio podem ser expressas como:

$$\frac{\partial f_{c+1}}{\partial \ln K_k} = \frac{x_k y_k}{z_k} \quad (\text{A.10})$$

A derivada da Equação A.4 em relação à variável especificada é 1 e com relação às outras variáveis é zero.

A seqüência dos cálculos é iniciada usando especificações razoáveis e de fácil convergência, como por exemplo pontos de bolha a baixa pressão ($P < 1$ MPa), onde a fase vapor é quase ideal. Uma suposição inicial aceitável seria especificar a pressão em 0,5 MPa e gerar uma estimativa inicial pela aproximação de Wilson (Equação A.11) e depois aplicar o método de substituição sucessiva ou de Newton até determinar o primeiro ponto em equilíbrio.

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{P c_i}{P} \right) + 5,373 (1 + \omega_i) \left(1 + \frac{T c_i}{T} \right) \quad (\text{A.11})$$

Os próximos pontos do contorno são determinados a usando como estimativa inicial os resultados do ponto anterior. A especificação da variável independente após o primeiro ponto, é escolhida como aquela que apresenta uma maior sensibilidade com relação à variável S . Para determinar as sensibilidades pode ser formulado um sistema de equações lineares, mediante a derivação da Equação A.1 aplicando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{X}} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial S} = 0 \quad (\text{A.12})$$

em que $\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{X}$ corresponde à mesma matriz jacobiana que deve ser usada no método de Newton para solucionar o sistema de equações, $\partial \mathbf{X} / \partial S$ é o vetor de sensibilidade e $\partial \mathbf{f} / \partial S$ é um vetor de derivadas do conjunto das $nc + 2$ equações com relação à variável de especificação. Resolvendo a equação anterior é obtido o vetor de sensibilidade que vai permitir escolher a próxima variável que vai ser especificada e dessa forma manter a estabilidade do algoritmo. Quando a variável com maior sensibilidade for igual à anterior, a estimativa inicial para os o próximo ponto é calculada a partir da equação:

$$\mathbf{X}^{(it+1)} = \mathbf{X}^{(it)} + \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \Delta S \quad (\text{A.13})$$

Quando a variável com maior sensibilidade for diferente àquela do ponto anterior, antes de calcular a estimativa inicial do próximo ponto, deve-se atualizar o valor de ΔS e o vetor de sensibilidades. Para o primeiro caso pode-se multiplicar o valor de ΔS pela sensibilidade na nova variável especificada e para o outro caso dividir o

atual vetor de sensibilidade pelo novo.

Manter um controle do passo entre cada ponto também é importante para garantir estabilidade e melhorar a velocidade de convergência do método de Newton. A dificuldade de convergência de um ponto pode ser dado pelo número de iterações. [MICHELSEN e MOLLERUP \(2007\)](#) sugeriram que seja aplicada uma redução no passo ΔS quando o método de Newton precise mais de 4 iterações para convergir e um aumento quando sejam necessárias menos iterações.

Uma das maiores dificuldades na construção do contorno de fases pode ser ultrapassar a região do ponto crítico. Como nessa zona os valores de K_i são próximos a 1, a região do ponto crítico pode ser detectada quando o logaritmo da maior constante de equilíbrio seja inferior a 0,01. Para evitar problemas de convergência é recomendável pular o ponto crítico aumentando o passo até ter um valor do logaritmo da maior constante de equilíbrio superior a 0,01. Nessa região também é feita uma mudança do ponto de bolha para o ponto de orvalho ou inversamente.

Uma descrição detalhada desse método é encontrada no livro de [MICHELSEN e MOLLERUP \(2007\)](#).