



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**“APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA O  
CÁLCULO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO”**

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

**Aluno:** Alexandre Teixeira de Souza

**Orientador:** Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Lúcio Cardozo-Filho

**CAMPINAS – SP – BRASIL**

**Agosto-2004**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

So89a Souza, Alexandre Teixeira de  
Aplicação de métodos de otimização para o cálculo do  
equilíbrio termodinâmico / Alexandre Teixeira de Souza.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Reginaldo Guirardello e Lúcio Cardozo  
Filho.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Análise de intervalos (Matemática). 2. Estabilidade  
termodinâmica. 3. Otimização matemática. 4. Equilíbrio  
de fase. 5. Equilíbrio químico. I. Guirardello, Reginaldo.  
II. Cardozo Filho, Lúcio. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

RMS-  
BAE

Tese de Doutorado defendida por Alexandre Teixeira de Souza e aprovada em 20 de agosto de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador  
(UNICAMP-FEQ)

---

Prof. Dr. Marcelo Castier  
(UFRJ-COPPE)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Ângela de Almeida Meirelles  
(UNICAMP-FEA)

---

Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Ávila  
(UNICAMP-FEQ)

---

Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meireles  
(UNICAMP-FEA)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus

A minha mãe, Irene Eller de Souza, e ao meu pai, Agenor Teixeira de Souza, pelo apoio, incentivo e compreensão fornecidos em toda jornada de estudo.

A minha irmã, Luciane Teixeira de Souza, que mesmo longe sempre me apoiou nos momentos de precisão.

Ao meu orientador, prof. Reginaldo Guirardello, pela orientação consciente e pelos esclarecimentos fornecidos em nossas reuniões.

Ao meu co-orientador, prof. Lúcio Cardozo-Filho, pela atenção e orientação concedida durante a permanência na Universidade Estadual de Maringá.

A prof.<sup>a</sup> Maria Ângela Meireles, pela extração do óleo de cravo para obtenção dos dados experimentais de equilíbrio de fases.

Ao prof. Saul D'Ávila, pelos aconselhamentos e contribuições dados a este trabalho.

Ao prof. Marcelo Castier, pelos esclarecimentos oferecidos da matemática intervalar.

Ao meu amigo Marcos Lúcio Corazza pelas oportunas discussões e esclarecimentos cedidos ao longo deste trabalho, e pelas tardes de terça-feira, quando colocávamos em prática o nosso excelente futebol.

As minhas amigas de laboratório, Consuelo, Daniela e Sheila pela atenção concedida durante o desenvolvimento deste trabalho e acima de tudo pela amizade.

E a todos os meus amigos que contribuíram de alguma forma para o término desta Tese.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

## Resumo

O conhecimento do equilíbrio de fases, com ou sem reações químicas simultâneas, é de grande importância no projeto e análise de uma grande variedade de operações de processos químicos, incluindo reatores e unidades de separação. Devido à natureza não-convexa e não-linear de modelos termodinâmicos, necessários para descrever o problema do equilíbrio químico e/ou de fases, há um grande interesse na aplicação de técnicas de otimização mais seguras e robustas para descrever o comportamento de equilíbrio.

A análise intervalar, uma técnica computacional robusta, tem sido usada para resolver as dificuldades que surgem nos problemas não-lineares na modelagem de várias equações de estado para comportamento de fases. Tem-se mostrado que a análise intervalar pode garantir, com certeza matemática e computacional, encontrar o ótimo global de uma função não-linear ou encontrar todas as raízes de um sistema de equações não-lineares, desde que se permita o tempo suficiente. Como mostrado nas aplicações para análise de estabilidade de fase, um passo preliminar para o cálculo do equilíbrio de fase, a análise intervalar provê um método que pode garantir que o resultado encontrado está correto, além de eliminar qualquer problema computacional que pode potencialmente ser encontrado com as técnicas atualmente disponíveis. Este método computacional é independente da inicialização, direto para uso, e pode ser aplicado em conexão com qualquer modelo de equação de estado. Embora a técnica desenvolvida seja de propósito geral, as aplicações apresentaram foco nos modelos de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK).

A aritmética intervalar foi aplicada para o cálculo da estabilidade de fases utilizando duas formulações diferentes: i) minimização da distância entre o plano tangente e a superfície da energia livre de Gibbs nas condições de pressão e temperatura constantes; ii) minimização da distância entre o plano tangente e a superfície da energia livre de Helmholtz nas condições de temperatura e volume constantes.

Dados de equilíbrio de fases para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> em altas pressões foram obtidos em uma célula de volume variável com visualização, os quais foram posteriormente modelados usando-se a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals (vdW2).

Finalmente, foi estudada a aplicação de alguns métodos de programação matemática para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases (EQF) através da minimização da energia livre de Gibbs, sujeita a restrições de balanço de moles por espécie atômica e

restrições de não-negatividade. Adotou-se a estratégia de minimização global, em vez da estratégia de encontrar raízes de sistema não-lineares utilizada no cálculo da estabilidade de fases usando o método do intervalo de Newton. Vários modelos na forma de programação matemática foram estudados e o desempenho de cada um analisado. Como estudo de caso, o método foi aplicado a uma mistura de hidrocarbonetos, em que se assumiu o comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida. Os resultados indicaram que a técnica é robusta e de grande utilidade para a previsão da formação das fases e de sua composição.

## Abstract

The knowledge of phase equilibrium, with or without simultaneous chemical reactions, is clearly important in the design and analysis of a wide variety of chemical processing operations, including reactors and separation units. Due the nonconvex and nonlinear natures of the thermodynamic models, which are necessary in order to describe the chemical and phase equilibrium, there is a significant interest in the development of more reliable techniques for solving the equilibrium behavior.

Interval analysis, a robust computational technique, is used for solving difficult nonlinear problems arising in the modeling of various equation of states for phase behavior. It has been showed that interval analysis can be used, with mathematical and computational guarantees of certainty, to find the global optimum of a nonlinear function or to enclose any and all roots of a system of nonlinear equations. As shown in the applications here to phase stability analysis, a preliminary step to perform phase equilibrium, interval analysis provides a method that can guarantee that the correct result is found, thus eliminating any computational problem that may potentially be encountered with the currently available techniques. This computational method is initialization independent, straightforward to use, and can be applied in connection with any equation of state model. Though the technique developed is general-purpose, the applications presented focus on the Peng-Robinson (PR) and Soave-Redlich-Kwong (SRK) models.

Interval arithmetic was applied for the calculation of phase stability using two different formulations: (i) minimization of distance between tangent plane and the surface of the Gibbs free energy at constant conditions of temperature and pressure and (ii) minimization of distance between tangent plane and the surface of Helmholtz free energy density at constant conditions of temperature and volume.

Phase equilibria data for the clove oil + CO<sub>2</sub> system were measured in a high-pressure variable-volume view cell. For the modeling of experimental data the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals quadratic mixing rules was employed.

Finally, global optimization methods were studied for calculation of simultaneous chemical and phase equilibria (EQF) through minimization of the Gibbs free energy. As case a study, the method was applied to a hydrocarbon mixture, where the mixture behavior was assumed ideal. Results indicated that this approach is both reliable and robust.

**NOMENCLATURA***Gerais*

A	energia livre de Helmholtz
a, b	constantes ajustadas
D	distância plana tangente
ECE	equação cúbica de estado
$\hat{f}_i$	fugacidade
H	constante de Henry
G	energia livre de Gibbs
$G_{\text{mix}}$	energia livre de Gibbs da mistura
$k_{ij}$	parâmetro atrativo de interação binária
$l_{ij}$	parâmetro repulsivo de interação binária
m	massa
n	número de moles
NC	número de componentes do sistema
NE	número de elementos
NF	número de fases
NR	número de reações químicas independentes
NPE	número de pontos experimentais
NCD	número de conjunto de dados
NV	número de variáveis independentes
P	pressão
PB	ponto de bolha
PO	ponto de orvalho
PT	pressão de transição de fases
T	temperatura
R	constante universal dos gases
V	volume
$v$	volume molar da mistura

$V_\varepsilon$	volume infinitesimal da fase formada
$z$	fração molar da alimentação
$x_i$	fração molar da fase líquida do componente i
$y_i$	fração molar da fase vapor do componente i

*Sobrescritos*

V	fase vapor
L	fase líquida

*Subscritos*

i	i-ésimo componente da mistura
c	propriedade crítica da mistura

*Gregas*

$\varepsilon$	número de moles infinitesimal da fase formada
$\mu_i$	potencial químico da espécie i
$\rho_i$	densidade molar da espécie i
$\hat{\phi}_i$	coeficiente de fugacidade
$\theta_{ij}$	fator de distribuição do componente i na fase j
$\gamma_i$	coeficiente de atividade
$\omega_i$	fator acêntrico
$\sigma$	desvio padrão
$\xi_k$	grau de avanço da reação k
$\nu_{ik}$	coeficiente estequiométrico do componente i na reação k

## ÍNDICE DO TEXTO

### CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Motivação	01
1.2 Equilíbrio de Fases e Estabilidade de Fases	01
1.3 Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico	02

### CAPÍTULO 2 – MATEMÁTICA INTERVALAR

2.1 Aritmética Intervalar	05
2.2 Interpretação Geométrica do Intervalo	06
2.3 Notação	06
2.4 Operações com Intervalos Aritméticos	07
2.5. Aritmética de <i>Kahan-Novoa-Ratz</i>	07
2.6. Propriedades Algébricas do Intervalo Aritmético	08
2.7. Extensão de Intervalos para Funções	09
2.8 O Método de Newton Intervalar	10
2.8.1 Diferença entre o Método de Newton Intervalar e o Escalar	15
2.9 Método da Bisseção Generalizada	17
2.10 Método Intervalo de Newton/Bisseção Generalizada (IN/GB)	19

### CAPÍTULO 3 – ESTABILIDADE DE FASES

3.1 Introdução	20
3.2 Estabilidade de fases em termos de G (Energia Livre de Gibbs)	20
3.3 Distância Plana Tangente em termos de G	22
3.4 Estabilidade de fases em termos de A (energia livre de Helmholtz)	24
3.5 Distância Plana Tangente em termos de A	27
3.6 Resultados e Discussões	28

**CAPÍTULO 4- MEDIDAS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE FASES**

4.1 Introdução	40
4.2 Medidas Experimentais	41
4.3 Aparato Experimental	41
4.4 Procedimento Experimental	42
4.5 Resultados e Discussões	45
4.5.1 Cálculo das Propriedades Críticas	47
4.5.2 Diagrama de Fases	48

**CAPÍTULO 5- MODELAGEM TERMODINÂMICA**

5.1 Introdução	52
5.2 Formulação do Problema de ELV a Altas Pressões	52
5.3 Estimação dos Parâmetros	56
5.4 Comparação da Metodologia Proposta com Métodos Padrões	57
5.5 Algoritmo para o Cálculo do Equilíbrio de Fases e Estabilidade de Fases	60
5.6 Modelagem para o Sistema Óleo de Cravo + CO <sub>2</sub>	62

**CAPÍTULO 6- EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES COMBINADOS**

6.1 Introdução	65
6.2 Equilíbrio Químico e de Fases	65
6.3 Formulação Matemática	66
6.3.1 Equilíbrio – Condições Necessárias e Suficientes	66
6.3.2 Estratégias de Resolução	68
6.4 Modelos para Misturas	69
6.4.1 Formulação Geral	69
6.4.2 Formulação para Misturas Ideais	70
6.4.2.1 Programação Não-Linear	71
6.4.2.2 Programação Inteira Linear	71

	xii
6.4.2.3 Programação Inteira Linear com Iterações	74
6.4.2.4 Programação Mista Inteira e Não-Linear	75
6.5 Estudo de Caso – Mistura de Hidrocarbonetos	76
6.5.1 Resultados Obtidos	76
6.5.2 Comparação entre os modelos	77
 <b>CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES E DISCUSSÕES</b>	
7.1 Conclusões	92
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	93
Referências Bibliográficas	95
Anexo A	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> Interpretação geométrica do vetor de intervalo $\mathbf{X}$	06
<b>Figura 2.2-</b> O cálculo da imagem $N^{(k)}$ é um subconjunto do intervalo atual $X^{(k)}$	13
<b>Figura 2.3-</b> A imagem $N^{(k)}$ têm uma intersecção nula com o intervalo atual $X^{(k)}$	14
<b>Figura 2.4-</b> A imagem $N^{(k)}$ têm uma intersecção nula com o intervalo atual $X^{(k)}$	14
<b>Figura 3.1</b> – Pequena perturbação do sistema monofásico descrito em termos de G	21
<b>Figura 3.2</b> – Curva de Energia Livre de Gibbs de uma mistura genérica	22
<b>Figura 3.3</b> – Pequena perturbação do sistema monofásico descrito em termos de A	25
<b>Figura 3.4-</b> Gráfico da energia livre de Gibbs versus o volume molar para a H <sub>2</sub> O via equação de Soave a T=600 K	29
<b>Figura 3.5-</b> Gráfico da energia livre de Helmholtz versus a densidade molar para a H <sub>2</sub> O via equação de Soave a T=600 K.	29
<b>Figura 4.1-</b> Aparato experimental: célula de volume variável com visualização de alta pressão	43
<b>Figura 4.2</b> – Esquema da transição líquido-vapor em um diagrama P-x. $P_T$ = pressão de transição; $z_1$ = composição global do componente 1; $x_1$ = composição do componente 1 na fase líquida.	45
<b>Figura 4.3-</b> Componentes puros presentes no óleo de cravo: (a) eugenol, (b) $\hat{\alpha}$ -carofileno, (c) $\hat{\alpha}$ -humuleno, (d) Acetato de eugenol.	47
<b>Figure 4.4-</b> Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO <sub>2</sub> a 303.15 K.	49
<b>Figure 4.5-</b> Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO <sub>2</sub> a 308.15 K.	49
<b>Figure 4.6-</b> Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO <sub>2</sub> a 313.15 K.	50
<b>Figure 4.7-</b> Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO <sub>2</sub> a 318.15 K.	50
<b>Figure 4.8-</b> Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO <sub>2</sub> a 328.15 K.	51
<b>Figure 5.1-</b> Algoritmo para o Cálculo do Equilíbrio de Fases e Estabilidade de Fases	61

**Figure 5.2-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 313.15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho) 62

**Figure 5.3-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 318.15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho) 63

**Figure 5.4-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 303.15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho) 64

**Figure 5.5-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 318.15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho) 64

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1-</b> Resultados do problema 01: Hidrogênio sulfídrico (1) e metano (2) para P=40.53 bar e T=190K, usando o modelo de SRK.	32
<b>Tabela 3.2-</b> Resultados do problema 02: Metano (1) e propano (2) para P=50 bar e T=277.6K, usando o modelo de SRK.	33
<b>Tabela 3.3-</b> Resultados do problema 03: Nitrogênio (1) e etano (2) para P=76 bar e T=270K, usando o modelo de PR.	34
<b>Tabela 3.4-</b> Resultados do problema 04: Dióxido de carbono (1) e metano (2) para P=60.8 bar e T=220K, usando o modelo de PR.	35
<b>Tabela 3.5-</b> Resultados do problema 01: Hidrogênio sulfídrico (1) e metano (2) para P=40.53 bar e T=190K, usando o modelo de SRK.	36
<b>Tabela 3.6-</b> Resultados do problema 02: Metano (1) e propano (2) para P=50 bar e T=277.6K, usando o modelo de SRK.	37
<b>Tabela 3.7-</b> Resultados do problema 03: Nitrogênio (1) e etano (2) para P=76 bar e T=270K, usando o modelo de PR.	38
<b>Tabela 3.8-</b> Resultados do problema 04: Dióxido de carbono (1) e metano (2) para P=60.8 bar e T=220K, usando o modelo de PR.	39
<b>Tabela 4.1-</b> Dados experimentais medidos neste trabalho para o sistema CO <sub>2</sub> + óleo de cravo.	46
<b>Tabela 4.2-</b> Composição do óleo de cravo	47
<b>Tabela 4.3-</b> Propriedades dos componentes puros do óleo de cravo.	48
<b>Tabela 4.4-</b> Propriedades críticas do dióxido de carbono e do pseudocomponente.	48
<b>Tabela 5.1-</b> Valores dos parâmetros estimados.	57
<b>Tabela 5.2-</b> Exemplos mostrando as dificuldades computacionais	59
<b>Tabela 6.1-</b> Comparação entre os modelos - T= 373,15 K, P=10 bar	78
<b>Tabela 6.2-</b> Vantagens e desvantagens	79

- Tabela 6.3-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 80 estudo I.
- Tabela 6.4-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 82 estudo II.
- Tabela 6.5-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 84 estudo III.
- Tabela 6.6-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 86 estudo IV.
- Tabela 6.7-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 88 estudo V.
- Tabela 6.8-** Resultados do número de moles formados em cada fases para caso 90 estudo VI.

# Capítulo 1- Introdução

## 1.1 Motivação

Técnicas para resolver equações são amplamente utilizadas em problemas modernos de engenharia tais como o do equilíbrio químico e de fases e o da estabilidade de fases. Métodos de solução que são seguros e rápidos têm sido atualmente o foco na simulação e otimização da engenharia química. Entretanto, técnicas padrões para resolver equações, como o método de Newton, são dependentes da inicialização, e se a inicialização for fraca, a convergência pode se tornar impossível. Muitos esforços têm sido feito para melhorar a convergência.

Para problemas de otimização global, técnicas rápidas e seguras que tem certo grau de confiança para achar a solução global não foram ainda completamente desenvolvidas. Neste trabalho, na tentativa de usar métodos de otimização global, a análise intervalar foi aplicada ao problema de estabilidade de fases e equilíbrio de fases. Devido a sua habilidade para localizar a solução global de um problema de otimização e encontrar todas as soluções de um problema para resolver uma equação não-linear, a análise intervalar foi aplicada para resolver problemas de estabilidade de fases e de equilíbrio de fases. Para a análise do equilíbrio químico e de fases combinados, adotou-se a estratégia da minimização global da energia livre de Gibbs, que equivale à análise em duas etapas, cálculo do equilíbrio e análise de estabilidade, mas que é resolvida simultânea e diretamente pela otimização global.

## 1.2 Equilíbrio de fases e estabilidade de fases

Atualmente várias referências da literatura focalizaram a previsão do equilíbrio multifásico para o cálculo flash. A convergência desses algoritmos depende da estimativa inicial da distribuição dos componentes entre diferentes fases. A questão mais importante é como confirmar se a solução desses algoritmos está correta. Este assunto pode ser verificado na análise de estabilidade dos resultados do equilíbrio de fases.

Atualmente muitos algoritmos que discutem a inicialização não apenas para o equilíbrio vapor-líquido, mas também para o equilíbrio vapor-líquido-líquido (VLLE) já foram desenvolvidos. Um algoritmo de inicialização rigoroso foi desenvolvido por Michelsen [63], que usa a análise de estabilidade como procedimento de inicialização. Desde então, a análise de estabilidade foi desenvolvida como um método não apenas para estimativas iniciais, mas também para verificar a estabilidade dos resultados do equilíbrio de fases.

A determinação da estabilidade de fases sempre envolve um problema de otimização global, a qual pode ser calculada pela análise da distância do plano tangente (TPDA) (Baker [4]). Para ser estável, o sistema no equilíbrio tem que estar na mais baixa energia livre possível. Assim, a habilidade para localizar o ótimo global é a chave de todos os métodos de solução que aplicam a análise da estabilidade de fases. Como mostrado por Stadtherr [97], a aritmética intervalar, que tem uma garantia matemática de encontrar o ótimo global de um problema de otimização, pode ser aplicada a vários problemas da engenharia química, inclusive a análise da estabilidade de fases.

### 1.3 Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico

A análise de estabilidade de um sistema num determinado estado de agregação costuma ser descrita de um modo ilustrativo através do seu comportamento frente a perturbações. De acordo com esse comportamento, o estado é caracterizado como de equilíbrio estável ou instável. No que segue, o principal interesse é o de verificar se um determinado estado é ou não de equilíbrio estável.

Como o número de fases presente no equilíbrio não se conhece *a priori*, o cálculo do equilíbrio de fases é freqüentemente realizado em dois estágios (Michelsen, [63], [64]). O primeiro envolve o problema de estabilidade de fases, isto é, determinar se uma certa mistura separar-se-á ou não em múltiplas fases (vapor-líquido, líquido-líquido, vapor-líquido-líquido). O segundo envolve o problema de quantificação das fases, isto é, determinar a quantidade e a composição das fases admitidas estarem presentes.

O critério de equilíbrio estável de um sistema fechado é um resultado bem estabelecido da termodinâmica e costuma ser enunciado sob diversas formas equivalentes. Na análise de estabilidade de fases não reativas, muita atenção tem sido dada às formas em termos da energia livre de Gibbs ( $G$ ) (Michelsen, [63], [64]; Sun & Seider, [100];

McKinnon, Millar & Mongeau, [62]; Wasylkiewicz, Sridhar, Doherty, & Malone, [103]; McDolnad & Floudas, [61] e Hua, Brennecke, & Stadtherr, [35]) e da energia livre de Helmholtz (A) (Naragajan & Cullick, [73] e Gang, [24]).

O problema de estabilidade de fases foi solucionado, teoricamente, por Gibbs [26] há mais de cento e vinte anos atrás. No entanto, a sua resolução completa só foi possível com a aplicação de métodos numéricos robustos, que possibilitam encontrar todas as raízes do problema. Um avanço significativo na formulação do problema de estabilidade de fases não-reativa foi dado pelo trabalho de Baker [4], o qual utiliza uma formulação geométrica (análise do plano tangente) acoplada ao problema de estabilidade de fases não-reativa. Michelsen [63], baseado no trabalho de Baker [4], propõe um método numérico que utiliza várias inicializações na tentativa de encontrar todas as raízes possíveis do problema de estabilidade de fases não-reativa.

Métodos de soluções convencionais são dependentes da inicialização, e podem falhar convergindo para soluções triviais ou sem significado físico, ou para um ponto que é mínimo, mas não o global. Portanto, recentemente, houve um considerável interesse em desenvolver técnicas mais confiáveis para a análise da estabilidade.

No entanto, encontrar todas as raízes do problema com garantia matemática só foi possível com a aplicação da análise intervalar, mas existem na literatura várias propostas de resolução para o problema usando outros métodos numéricos (Eubank *et al.* [21], McDonald & Floudas [61], Sun & Seider [100], Wasylkiewicz *et al.* [103]).

A análise intervalar, em particular o uso do método do intervalo de Newton combinado com a bissecção generalizada (IN/GB), é independente da inicialização, e pode garantir com certeza matemática e computacional o ótimo global de uma função não-linear, contando apenas que limites superiores e inferiores são disponíveis para todas as variáveis independentes. Esta técnica foi inicialmente sugerida por Stadtherr [97] e Hua [34] que aplicaram em modelos para o coeficiente de atividade e para equações de estado cúbicas (Van der Waals). A descrição deste método de uma forma mais detalhada será apresentada no capítulo 2.

No capítulo 3 é apresentada a aplicação da matemática intervalar, mais especificamente o método IN/GB (intervalo de Newton/Bissecção generalizada), para o cálculo da estabilidade de fases utilizando duas formulações diferentes: i) minimização global da energia livre de Gibbs nas condições de pressão e temperatura constantes; ii) minimização global da energia livre de Helmholtz nas condições de temperatura e volume

constantes. Para a determinação dos coeficientes de fugacidades de ambas as fases a altas pressões foram utilizadas as equações de estado de Peng-Robinson (PR) e de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com a regra de mistura do tipo vdW1 (regra de mistura quadrática de van der Waals). Vários exemplos para misturas binárias e ternárias foram analisados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados do estudo experimental realizado neste trabalho. As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas foram executadas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético. Foram obtidos dados experimentais para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> em altas pressões, medidos nas temperaturas de 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 e 328,15 K, os quais foram posteriormente modelados usando-se a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals (vdW2). A modelagem termodinâmica é apresentada no capítulo 5. Os dados do equilíbrio de fases experimentais foram usados para a estimação dos parâmetros ajustáveis ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) usando o método da Máxima Verossimilhança. Para o cálculo do equilíbrio de fases, o teste de estabilidade foi acoplado ao algoritmo não apenas para a determinação do número de fases do sistema, como também para gerar estimativas iniciais para o cálculo do equilíbrio de fases.

No capítulo 6 será mostrada a aplicação de alguns métodos de otimização global para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases (EQF) através da minimização da energia livre de Gibbs, sujeita a restrições de balanço de moles por espécie atômica e restrições de não-negatividade. Vários modelos na forma de programação matemática foram estudados e o desempenho de cada um analisado. Como estudo de caso, o método foi aplicado a uma mistura de hidrocarbonetos, onde assumiu-se que a mistura tem o comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida.

Por fim, no Capítulo 7, são apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho, juntamente com as sugestões para a continuidade do trabalho e/ou para desenvolvimento de trabalhos futuros na área.

## Capítulo 2- Matemática Intervalar

### 2.1 Aritmética Intervalar

Devido à aproximação intrínseca aos computadores digitais de hoje, por causa do tamanho finito de bytes e palavras, erros de arredondamento são inevitáveis durante a computação. Estes erros se formam e propagam, conduzindo a resultados errados. Um caminho para evitar isto é usar o intervalo aritmético. O uso de intervalos aritméticos para limitar soluções exatas dentro de intervalos teve grande êxito em uma variedade de aplicações em muitas técnicas numéricas. Achar raízes em um sistema de equações é exemplo de aplicação crescente. Quando são realizados cálculos com operações de intervalos aritméticos, os pontos finais dos intervalos são calculados com um arredondamento direto externo, isto é, o ponto final inferior é arredondado para baixo (o próximo número mais baixo representável da máquina), e o ponto final superior é arredondado para cima (o próximo número mais alto representável da máquina). Deste modo, através do uso do intervalo, ao invés da aritmética de ponto flutuante, problemas de erros de arredondamento são eliminados.

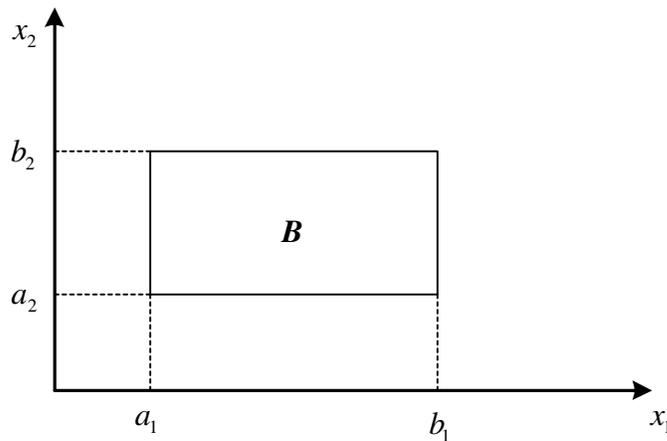
Um exemplo de método para encontrar raízes em um sistema de equações não-lineares com intervalos aritméticos é o método do intervalo de Newton. O software INTBIS (Kearfott e Novoa [45]) é baseado neste método junto com o método da bissecção generalizada. Para a resolução de problemas não-lineares utilizando a análise de intervalos, é necessária uma breve introdução sobre operações básicas com intervalos aritméticos e como são aplicadas para resolver o problema de estabilidade de fases.

### 2.2. Interpretação geométrica do intervalo

Um intervalo real,  $X$ , é considerado como um número representado pelo par ordenado,  $X = [a, b] = \{x \in \mathfrak{R} / a \leq x \leq b\}$ , de seus pontos finais  $a$  e  $b$ , onde  $a, b \in \mathfrak{R}$  e  $a \leq b$ . Um vetor de intervalo real  $X = (X_i) = (X_1, X_2, \dots, X_n)^T = ([a_1, b_1], [a_2, b_2], \dots, [a_n, b_n])^T$  têm  $n$  componentes de intervalo real e pode ser interpretado geometricamente como um retângulo

$n$ -dimensional, frequentemente referido como uma “caixa”. Nota-se que letras minúsculas representam quantidades em números reais e letras maiúsculas quantidades em intervalos.

Se  $X$  é um vetor de intervalo com duas dimensões, então  $X = (X_1, X_2)$ , onde  $X_1 = [a_1, b_1]$  e  $X_2 = [a_2, b_2]$ . Um vetor de intervalo com duas dimensões também representa um retângulo com duas dimensões de pontos  $(x_1, x_2)$ , tal que  $a_1 \leq x_1 \leq b_1$  e  $a_2 \leq x_2 \leq b_2$ . A “caixa” dada pelas inequações nas variáveis  $x_i$  é denotado por  $B$ , conforme a figura (2.1) logo abaixo.



**Figura 2.1-** Interpretação geométrica do vetor de intervalo  $X$

### 2.3. Notação

Nesta notação, letras minúsculas representarão quantidades escalares, minúsculas do tipo negrito representarão vetores e matrizes de números reais, letras maiúsculas significarão intervalos, e letras maiúsculas do tipo negrito significarão vetores e matrizes de intervalos. Colchetes “[.]” delimitarão intervalos, enquanto parênteses “(.)” delimitarão vetores e matrizes. Algumas definições úteis são:

1. O símbolo  $\bar{x}$  significará um ponto representativo, normalmente em  $X$  e frequentemente seu centro.
2. O centro, ou ponto médio, do intervalo  $X = [a, b]$  será denotado por  $\bar{x} = m(X) = (a + b) / 2$ .

3. A largura do intervalo  $X$  é  $w(X) = b - a$ . A largura (ou diâmetro) do vetor intervalo  $X$  é  $w(X) = \max_i w(X_i)$ .
4. O valor absoluto  $|X|$  do intervalo  $X$  é  $|X| = \max\{|a|, |b|\}$ .
5. O vetor norma  $\|X\|$  do vetor intervalo  $X$  é  $\max_i |X_i|$ .
6. O volume da “caixa”  $X$  é  $V(X) = \prod_i w(X_i)$ .

#### 2.4. Operações com intervalos aritméticos

Aritmética de intervalo é uma extensão da aritmética real. Para uma operação elementar de aritmética real  $op \in \{+, -, *, /\}$ , a correspondente operação de intervalos  $X = [a, b]$  e  $Y = [c, d]$  é definida por:

$$X \text{ op } Y = \{ x \text{ op } y \mid x \in X, y \in Y \} \quad (2.1)$$

Assim, em termos de pontos finais de  $X$  e  $Y$ , as seguintes fórmulas podem ser desenvolvidas:

$$X + Y = [a + c, b + d]$$

$$X - Y = [a - d, b - c]$$

$$X * Y = [\min(ac, ad, bc, bd), \max(ac, ad, bc, bd)]$$

$$X / Y = [a, b] * [1/d, 1/c], \quad 0 \notin [c, d]$$

#### 2.5. Aritmética de *Kahan-Novoa-Ratz*

A divisão do intervalo  $X / Y$  é indefinida quando  $0 \in Y$ . Entretanto, uma extensão para o intervalo aritmético será útil na execução do método do intervalo de Newton. Dentro destas circunstâncias, definem-se tais quocientes na aritmética de *Kahan-Novoa-Ratz* (Kahan [39] propôs uma aritmética em intervalos infinitos, Novoa [77], e Ratz [85], propuseram separadamente as correções que fazem essa divisão consistente para o uso em equações não-lineares e na otimização).

Na aritmética de *Kahan*, o conjunto de intervalos reais  $[a, b] \in \mathfrak{R}$  é aumentado pelo conjunto de complementos  $]a, b[ = [-\infty, a] \cup [b, \infty]$ . Na aritmética de *Kahan-Novoa-Ratz*, a divisão de dois intervalos  $X$  e  $Y$  com  $0 \in Y$  resulta em:

$$\frac{[a, b]}{[c, d]} = \begin{cases} X[1/d, 1/c] & \text{se } 0 \notin Y \\ [-\infty, \infty] & \text{se } 0 \in X \text{ e } 0 \in Y, \\ [b/c, \infty] & \text{se } b < 0 \text{ e } c < d = 0, \\ [-\infty, b/d] \cup [b/c, \infty] & \text{se } b < 0 \text{ e } c < 0 < d \\ [-\infty, b/d] & \text{se } b < 0 \text{ e } 0 = c < d. \\ [-\infty, a/c] & \text{se } 0 < a \text{ e } c < d = 0 \\ [-\infty, a/c] \cup [a/d, \infty] & \text{se } 0 < a \text{ e } c < 0 < d \\ [a/d, \infty] & \text{se } a < 0 \text{ e } 0 = c < d \\ \emptyset & \text{se } 0 \notin X \text{ e } 0 = Y. \end{cases} \quad (2.2)$$

Por exemplo, de acordo com a fórmula (2.2),  $[2,3]/[-3,4] = [-\infty, -2/3] \cup [1/2, \infty]$ , onde  $[-\infty, -2/3] \cup [1/2, \infty]$  representa a atual extensão de  $X/Y$ ,  $X \in [2,3]$ ,  $Y \in [-3,4]$ .

A aritmética de *Kahan-Novoa-Ratz*, definida nos intervalos e seus complementos, não deve ser confundida com outras extensões de aritmética de intervalo real, projetadas para propósitos diferentes, como por exemplo a aritmética de *Kaucher* [40] e a aritmética de *Markov* [57,58]. Cada uma destas aritméticas é chamada de aritmética de intervalo estendida.

## 2.6. Propriedades algébricas do intervalo aritmético

O intervalo aritmético é uma generalização ou uma extensão da aritmética real. A adição e multiplicação de intervalos são associativas e comutativas, por exemplo, se  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são intervalos, então as seguintes equações são mantidas:

$$\begin{aligned} X + (Y + Z) &= (X + Y) + Z, \\ X \cdot (Y \cdot Z) &= (X \cdot Y) \cdot Z, \\ X + Y &= Y + X, \\ X \cdot Y &= Y \cdot X \end{aligned} \quad (2.3)$$

A lei distributiva não é mantida para o intervalo aritmético. Por exemplo:

$$[1,2]([1,2]-[1,2])=[1,2]([-1,1])=[-2,2],$$

enquanto que:

$$[1,2][1,2]-[1,2][1,2]=[1,4]-[1,4]=[-3,3]$$

portanto,

$$X(Y+Z)=XY+XZ \text{ nem sempre é verdade.}$$

Então, tem-se a seguinte propriedade algébrica:

$$X(Y+Z) \subseteq XY+XZ \tag{2.4}$$

que é chamada de *subdistributiva*. Em certos casos especiais, a distributiva é mantida. Alguns casos particularmente úteis são:

$$x(Y+Z)=xY+xZ, \text{ para } x \text{ real; } Y, Z \text{ intervalos,}$$

$$X(Y+Z)=XY+XZ, \text{ se } YZ > 0.$$

## 2.7. Extensão de intervalo para funções

Como enfatizado por Kearfott ([41],[53]), a característica padrão do método do intervalo está na habilidade em calcular a extensão de intervalo  $F(X)$  da função real  $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x)$ . A extensão de intervalo  $F(X)$  de  $f(x)$  têm a propriedade  $\{f(x) \mid x \in X\} \subseteq F(X)$ , e a propriedade que  $X \subset Y$  implica que  $F(X) \subset F(Y)$ . Extensões de intervalos de funções reais podem ser determinadas simplesmente substituindo  $x$  por  $X$ , ou seja, substituir a operação aritmética real pela correspondente operação de intervalo elementar. Nota-se que, se for calculada a extensão de intervalo  $F(X)$  de  $f(x)$  e observar-se que  $0 \notin F(X)$ , isto é uma prova de que não existe raiz de  $f(x)=0$  em  $X$ .

A extensão de intervalo  $F(X)$  inclui todos os valores de  $f(x)$  para  $x \in X$ . Em geral, a qualidade deste cerco depende da forma na qual  $F(X)$  é expressa e calculada. Por

exemplo, se  $f(\mathbf{x}) = x_1(x_2 - x_3) = x_1x_2 - x_1x_3$ , a extensão de intervalo pode ser substituído por  $F(X) = X_1 * (X_2 - X_3)$  e  $F(X) = (X_1 * X_2) - (X_1 * X_3)$ . Calculando o primeiro destes, para  $X_1 = X_2 = X_3 = [1,2]$  produz  $[1,2] * ([1,2] - [1,2]) = [1,2] * ([-1,1]) = [-2,2]$ , que é exatamente o limite de  $f(\mathbf{x})$  para  $X$ . Porém, calculando a segunda expressão resulta em  $([1,2] * [1,2]) - ([1,2] * [1,2]) = [1,4] - [1,4] = [-3,3]$ , que contém o limite de  $f(\mathbf{x})$  para  $X$ , mas superestimado. Em geral, tais superestimações podem ocorrer quando uma variável de intervalo aparece mais de uma vez em uma expressão. Esta circunstância é chamada de “problema de dependência”, e isto acontece porque a aritmética de intervalo trata independentemente todas as ocorrências de uma variável em lugar de reconhecer sua dependência.

Considere agora um sistema linear  $Ax = B$  em uma variável, com  $A = [2,3]$  e  $B = [3,4]$ . O conjunto solução  $S$  é  $X = B / A = [3,4] / [2,3] = [1,2]$ . Entretanto, se for substituído novamente na equação original, o resultado é  $B = [2,3] * [1,2] = [2,6]$ , que não é o  $B$  original, mas apenas o contém. Isto ocorre devido à dependência descrita acima.

## 2.8. O Método de Newton Intervalar

O método de Newton escalar é um algoritmo que serve para calcular a raiz de uma dada equação, através da construção de uma seqüência convergente de pontos da reta real. De maneira análoga, a versão intervalar do método de Newton permite construir uma seqüência convergente de intervalos, cujo limite será um intervalo que contém a raiz real da função dada.

O método de Newton intervalar corresponde a uma versão para intervalo do procedimento usual do método iterativo de Newton (escalar). O método de Newton intervalar associa o método clássico de Newton, o teorema do valor médio\*, e a análise do intervalo. O resultado é um método iterativo que pode ser usado para refinar o cerco na solução de sistemas de equações não-lineares, provar a existência e singularidade de raízes e pontos críticos, e produzir limites rigorosos nas soluções. O método do intervalo de Newton também pode provar a não existência de soluções dentro de regiões.

Dado um sistema de equações não-lineares  $f(\mathbf{x}) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  com um número finito de raízes reais em algum intervalo inicial  $X^{(0)}$ , esta técnica é capaz de achar

---

\* Teorema do valor médio: Seja  $f$  uma função real definida e contínua num intervalo fechado  $[a,b]$ , derivável em  $(a,b)$ . Então existe  $\xi \in (a,b)$  tal que  $f(b) - f(a) = f'(\xi)(b-a)$ .

todas as raízes do sistema dentro deste intervalo inicial. O algoritmo de solução é aplicado a uma seqüência de intervalos começando com o intervalo inicial  $X^{(0)}$  especificado pelo usuário. Este intervalo inicial pode ser escolhido para ser suficientemente grande para incluir todo comportamento fisicamente possível. A habilidade de dispor-se de um intervalo inicial suficientemente largo, ao invés de uma suposição de um ponto inicial, significa que o método é independente da inicialização.

Para um problema de otimização não-linear, verifica-se a existência de inúmeras soluções ótimas locais possíveis que representam pontos de extremo quaisquer. Entretanto, para a determinação do ótimo global, mínimo ou máximo, faz-se necessário encontrar todos os pontos estacionários possíveis, para que se possa identificar o ótimo global e garantir que esta seja uma solução confiável. Assim, através da técnica do intervalo de Newton é possível determinar todas as raízes do problema de otimização, garantindo assim que a solução escolhida seja ótima global.

Para um intervalo  $X^{(k)}$  na seqüência, o primeiro passo na solução do algoritmo é o teste do limite da função. Para tanto, a extensão de intervalo  $F(X^{(k)})$  da função  $f(x)$  é calculada. Esta extensão de intervalo provê limites superiores e inferiores de valores que uma função pode ter em um determinado intervalo, e pode ser calculado substituindo um dado intervalo dentro da função, e então, estimar o valor para a função usando intervalo aritmético (seção 2.7).

A extensão de intervalo determinado é freqüentemente mais extensa que o limite de valores reais da função, mas sempre inclui o limite real. Se existir qualquer componente da extensão de intervalo  $F(X^{(k)})$  que não contenha o zero, então pode-se descartar o intervalo atual  $X^{(k)}$ , desde que o limite da função não inclua o zero em qualquer lugar neste intervalo, e assim nenhuma solução de  $f(x)=0$  existe neste intervalo. Dessa forma, pode-se considerar o próximo intervalo da seqüência, desde que o intervalo atual não possa conter a raiz da função  $f(x)$ ; caso contrário, se  $0 \in F(X^{(k)})$ , então o teste de  $X^{(k)}$  continua.

O próximo passo é o teste do intervalo de Newton. A idéia básica dos passos de iteração do intervalo de Newton é, dado um intervalo  $X^{(k)}$ , calcular um novo intervalo (imagem  $N^{(k)}$ ), também chamado de “operador de Newton”, pelo sistema de equações de intervalo linear:

$$F'(X^{(k)})(N^{(k)} - x^{(k)}) = -f(x^{(k)}) \quad (2.5)$$

onde  $F'(X^{(k)})$  é uma extensão de intervalo do Jacobiano de  $f(x)$  do atual intervalo  $X^{(k)}$ , e  $x^{(k)}$  é um ponto no interior de  $X^{(k)}$ , normalmente o ponto médio. Pode-se mostrar (Moore, [67]) que qualquer raiz  $x^*$  do conjunto de equações que está dentro do intervalo atual,  $x^* \in X^{(k)}$ , também está contido no intervalo recentemente calculado  $N^{(k)}$ , implicando que se não existir a intersecção entre  $X^{(k)}$  e  $N^{(k)}$ , não existe raiz em  $X^{(k)}$ , isto sugere que o próximo intervalo da iteração seja obtido por:

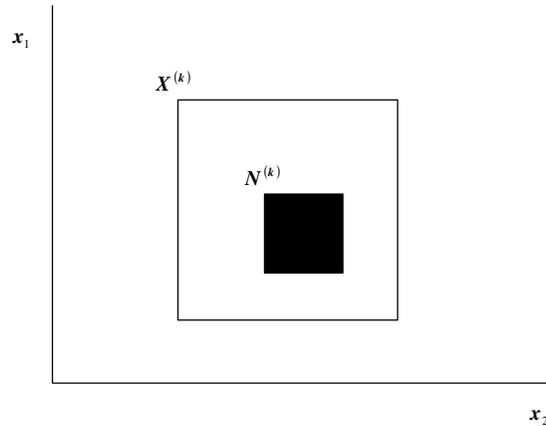
$$X^{(k+1)} = X^{(k)} \cap N^{(k)} \quad (2.6)$$

Neste caso, a intersecção na equação (2.6) pode ser aplicada depois que cada componente individual de  $N^{(k)}$  é determinado e o resultado usado para calcular o componente subsequente de  $N^{(k)}$ .

Além dos passos da iteração (2.6), que pode ser usada para delimitar uma solução, pode-se provar (Neumaier, [75]) que, se  $N^{(k)}$  está contido completamente dentro de  $X^{(k)}$ , então há somente uma raiz contida dentro do intervalo atual. Esta propriedade é bastante poderosa, pois fornece uma garantia matemática da existência e singularidade de uma raiz dentro de um intervalo quando a intersecção é satisfeita.

Contudo, existem três resultados possíveis para o teste do intervalo de Newton (teste de inclusão de raiz) como pode ser visto para problemas com duas variáveis nas figuras 2.2-2.4.

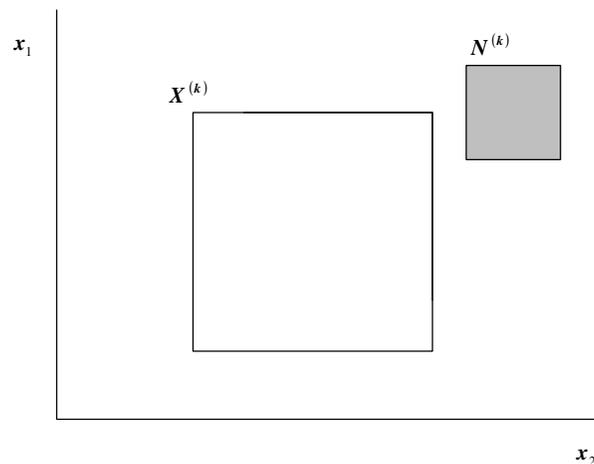
**1ª possibilidade:** O primeiro resultado possível (figura 2.2) é que  $N^{(k)} \subset X^{(k)}$ . Isto representa uma prova matemática que existe uma única solução para  $f(x)=0$  dentro do atual intervalo  $X^{(k)}$ , e que a solução também existe dentro da imagem  $N^{(k)}$ .



**Figura 2.2-** O cálculo da imagem  $N^{(k)}$  é um subconjunto do intervalo atual  $X^{(k)}$ . Isto é uma prova matemática que há uma única solução do sistema de equações no intervalo atual. Além disso, esta única solução também está dentro da imagem  $N^{(k)}$ .

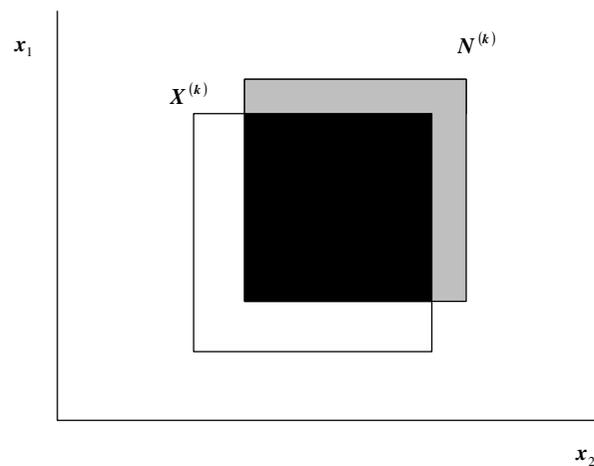
Esta solução pode ser delimitada rigorosamente com convergência quadrática aplicando os passos do intervalo de Newton à imagem e repetindo um pequeno número de vezes, até que o diâmetro do intervalo que contém esta solução é menor que uma tolerância especificada (geralmente na ordem de  $10^{-10}$ ). Alternativamente, a convergência para um ponto aproximado da solução pode ser garantida usando uma rotina do método de Newton começando por qualquer ponto dentro do intervalo atual. O próximo intervalo da seqüência pode ser testado começando com o teste do limite da função.

**2ª possibilidade:** A segunda resposta possível (figura 2.3) é que  $N^{(k)} \cap X^k = \emptyset$ . Isto representa um prova matemática que não existe nenhuma solução de  $f(x)=0$  dentro do intervalo atual  $X^{(k)}$ . Portanto, este intervalo pode ser excluído e testado um próximo intervalo.



**Figura 2.3-** A imagem  $N^{(k)}$  têm uma intersecção nula com o intervalo atual  $X^{(k)}$ . Isto é uma prova matemática de que não há solução do sistema de equações no intervalo atual.

**3ª possibilidade:** A última resposta possível (figura 2.4) é que a imagem  $N^{(k)}$  corta parcialmente o intervalo atual  $X^{(k)}$ . Neste caso, nenhuma conclusão pode ser feita com relação ao número de soluções do intervalo atual. Com isso, dois caminhos podem ser decididos para encontrar a solução: ou repete-se o teste de inclusão de raiz para a próxima iteração do intervalo de Newton  $X^{(k+1)}$ , assumindo que é suficientemente menor do que  $X^{(k)}$ , ou divide-se o intervalo  $X^{(k+1)}$  e repete-se o teste de inclusão de raiz para os dois novos subintervalos (Bissecção generalizada). Esta decisão é baseada na razão do volume ( $\rho$ ) de  $X^{(k+1)}$  e  $X^{(k)}$ : se  $\rho \leq 0,6$  repete-se o teste em  $X^{(k+1)}$ , caso contrário, aplica-se a bissecção.



**Figura 2.4-** A imagem  $N^{(k)}$  têm uma intersecção não-nula com o intervalo atual  $X^{(k)}$ . Qualquer solução do sistema de equações deve cair dentro da intersecção da imagem e do intervalo atual.

Os vários métodos do intervalo de Newton diferem em como determinar  $N^{(k)}$  a partir da equação (2.5).

### 2.8.1 Diferença entre o método de Newton intervalar e o escalar

O exemplo simples abaixo servirá para ilustrar a diferença existente entre o método de Newton usual (escalar) e o método de Newton intervalar.

Considere a função:  $f(x) = -2,001 + 3x - x^3$

➤ Pelo método de Newton intervalar:

Têm-se que:  $f'(x) = 3(1 - x^2)$

Portanto, a extensão de intervalo da função é:  $F'(X) = 3(1 - X^2)$

Se o intervalo inicial é  $X^{(0)} = [-3, 3]$ , então pode-se obter  $F'(X^{(0)}) = [-24, 3]$

Utilizando-se de extensões de intervalo aritmético, obtêm-se:

$$F'(X^{(0)})^{-1} = \left[-\infty, \frac{1}{24}\right] \cup \left[\frac{1}{3}, \infty\right]$$

Através da intersecção:  $X^{(k+1)} = X^{(k)} \cap N(X^{(k)})$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$

Obtém-se a seqüência de intervalos:

$$X^{(0)} = [-3; 3],$$

$$X^{(1)} = [-3; -0,083375],$$

$$X^{(2)} = [-3; -1,66526],$$

$$X^{(3)} = [-2,17875; -1,63830],$$

$$X^{(4)} = [-2,17875; -2,06189],$$

$$X^{(5)} = [-2,0162; -2,0003],$$

$$X^{(6)} = [-2,00024; -2,00006],$$

$$X^{(7)} = [-2,0001112; -2,0001110].$$

Durante o cálculo, verificou-se que  $N(X^{(4)}) \subseteq X^{(4)}$ , com  $0 \notin F'(X^{(4)})$ . Portanto, se  $0 \notin F'(X)$  e  $N(X) \subseteq X$ , com  $N(X) = m(X) - \frac{f(m(X))}{F'(X)}$ , então  $f(x)$  têm apenas um zero em  $X$ .

➤ Pelo método de Newton usual:

Em contraste ao comportamento da seqüência obtida acima, no método de Newton clássico:

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}$$

gera uma seqüência errada neste exemplo, a menos que  $x^{(0)}$  seja menor do que  $-1$ . Por exemplo, com  $x^{(0)} = 0$ , o método de Newton gera a seqüência:

$$x^{(1)} = 0,667$$

$$x^{(2)} = 0,84518716$$

$$x^{(3)} = 0,92592529$$

$$x^{(4)} = 0,965774$$

$$x^{(5)} = 0,98794069$$

$$x^{(6)} = 1,0078932$$

$$x^{(7)} = 0,98291958$$

$$x^{(8)} = 1,0013261$$

$$x^{(9)} = 0,87506664$$

$$x^{(10)} = 0,94034361$$

...

Esse é um fenômeno comumente observado no método de Newton, pois um valor pode oscilar perto de um ponto local. O método de Newton intervalar excluirá tal região

que não contêm o zero por produzir uma intersecção vazia na equação  $X^{(k+1)} = X^{(k)} \cap N(X^{(k)})$ .

## 2.9. Método da Bisseção Generalizada

Na bissecção simples, a “caixa” é subdividida em “caixas” de menor aresta, e cada “subcaixa” é testada para a existência de soluções por um teste que ou elimina de consideração ou marca para a subdivisão. A bissecção simples usa um teste para a exclusão de “subcaixas”; não há teste para inclusão, ou seja, não se garante a existência de uma única solução em uma “subcaixa”. A bissecção generalizada combina o teste de exclusão de raiz com o teste de inclusão de raiz (existência).

A bissecção generalizada consiste de uma busca exaustiva por raízes. Procede-se a busca pela subdivisão de regiões para um tamanho suficientemente pequeno, de tal modo que o método de Newton convergirá para uma única raiz começando com qualquer ponto dentro da sub-região.

Considera-se o seguinte problema geral. Encontrar aproximações para todas as soluções do sistema não-linear:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad 1 \leq i \leq n, \quad (2.7)$$

onde os limites  $a_i$  e  $b_i$  são conhecidos, tais que:

$$a_i \leq x_i \leq b_i, \quad \text{para } 1 \leq i \leq n \quad (2.8)$$

Denota-se por  $B$  a “caixa” dada pelas desigualdades em variáveis  $x_i$ , onde

$$B = \prod_{i=1}^n [a_i, b_i] \quad (2.9)$$

$$B = [a_1, b_1] \times [a_2, b_2] \times \dots \times [a_n, b_n] \quad (2.10)$$

A idéia básica da bissecção generalizada consiste de:

- (i) um processo de bissecção geométrica,
- (ii) um teste de inclusão de raiz, e
- (iii) um algoritmo de procura binária.

No processo de bissecção geométrica, para cada “caixa” (2.10), encontra-se  $k$  :

$$k = \max_{1 \leq j \leq n} (b_j - a_j), \quad \text{e} \quad (2.11)$$

$$m_k = \frac{(a_k + b_k)}{2}, \quad (2.12)$$

Portanto, formam-se duas “caixas”  $B_1$  e  $B_2$  tal que

$$\begin{aligned} B_1 &= [a_1, b_1] \times [a_2, b_2] \times \dots \times [m_k, b_k] \times \dots \times [a_n, b_n] \\ B_2 &= [a_1, b_1] \times [a_2, b_2] \times \dots \times [a_k, m_k] \times \dots \times [a_n, b_n]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Isto é, divide-se a “caixa”  $B$  em duas novas “caixas”  $B_1$  e  $B_2$ , cortando na direção da coordenada na qual  $B$  é mais longa. (Nota-se que o índice de coordenada  $k$  pode ser escolhido por estratégias de “pivô” diferentes de (2.11), porém, para problemas bem condicionados, a equação (2.11) trabalha razoavelmente bem e também têm a vantagem da simplicidade).

No teste de inclusão de raiz, uma função  $T_F$  associa a cada caixa  $B$  os valores “verdade”, “falso” ou “desconhecido”. Portanto, se:

- (i)  $T_F(B)$  = “verdade” implica que há uma única solução do sistema (2.7) dentro de  $B$ , e o método de Newton, ou um outro qualquer, convergirá para a solução começando com qualquer ponto dentro de  $B$ .
- (ii)  $T_F(B)$  = “falso” implica que não há solução do sistema (2.7) dentro de  $B$ .
- (iii)  $T_F(B)$  = “desconhecido” implica que o tamanho de  $B$  é suficientemente pequeno; se qualquer solução de (2.7) fica suficientemente longe, relativo ao

tamanho de  $\mathbf{B}$ , do limite de  $\mathbf{B}$ ; e se a matriz Jacobiana da função residual  $F$  como em (2.7) é não-singular para qualquer solução de (2.7), então  $T_F(\mathbf{B}) = \text{“verdade”}$  ou  $T_F(\mathbf{B}) = \text{“falso”}$ .

## 2.10. Método do Intervalo de Newton/Bisseccção Generalizada (IN/GB)

É preciso deixar claro que o método aplicado neste trabalho (Intervalo de Newton/Bisseccção generalizada IN/GB), baseia-se na junção do método do intervalo de Newton com o método da bisseccção generalizada, portanto, diferente do método clássico de Newton e do simples método da bisseccção. O método do intervalo de Newton corresponde a uma versão para intervalo do procedimento usual do método iterativo de Newton, e o método da bisseccção generalizada é uma generalização da simples bisseccção.

O método do intervalo de Newton em conjunção com a bisseccção generalizada (IN/GB), como implementado no programa INTBIS de Kearfott e Novoa [45], forma uma técnica poderosa capaz de garantir, com certeza matemática e computacional, o ótimo global de uma função não-linear ou achar todas as raízes do sistema de equações não-lineares, contando apenas com limites superiores e inferiores para todas as variáveis.

Neste trabalho propõe-se aplicar o método IN/GB como um primeiro passo utilizando-se da rotina modificada do pacote INTBIS [45] e INTLIB\* [46] para resolver alguns problemas da Engenharia Química, os quais envolvem equações não-lineares tipicamente encontradas em diferentes áreas de aplicação. Primeiramente, pretende-se aplicar o método para o cálculo da estabilidade de fase, demonstrando se pode ou não ser aplicado em conexão com qualquer equação de estado ou modelo de coeficiente de atividade, e se quando corretamente implementado se os resultados são completamente confiáveis.

---

\*INTLIB - Pacote prontamente disponível, portátil, escrita em standard Fortran 77, completa biblioteca composta de rotinas de aritmética de intervalo elementares, rotinas de funções para as operações de intervalo elementares, e rotinas de utilidade.

## Capítulo 3- Estabilidade de Fases

### 3.1. Introdução

Neste capítulo será mostrada a aplicação da matemática intervalar no cálculo da estabilidade termodinâmica utilizando a formulação da energia livre de Gibbs e da energia livre de Helmholtz. Para a determinação dos coeficientes de fugacidades de ambas as fases a altas pressões foram utilizadas a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura do tipo vdW1.

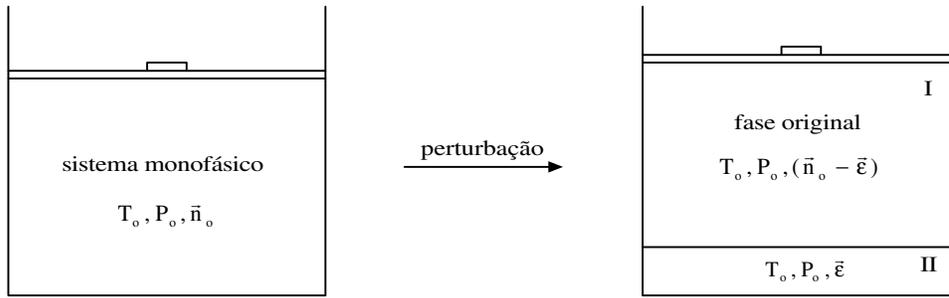
### 3.2. Estabilidade de uma fase em termos de G (energia livre de Gibbs)

Em termos da energia livre de Gibbs, o critério de equilíbrio estável pode ser enunciado da seguinte forma:

*“O estado de equilíbrio estável de um sistema fechado a  $T = T_0$  e  $P = P_0$  uniformes e com dadas restrições internas é caracterizado por um mínimo em  $G$  com respeito a todos os estados de equilíbrio compatíveis com os valores fixos  $T_0$  e  $P_0$  e com as dadas restrições internas.”*

O critério acima, quando aplicado a um sistema monofásico, não reativo, sem restrições internas (paredes internas rígidas, impermeáveis ou adiabáticas) e descrito por um modelo  $G = G(T, P, \bar{n})$ , onde  $\bar{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$  representa o número de moles de cada espécie química presente, exige para um estado estável no qual  $T = T_0$ ,  $P = P_0$  e  $\bar{n} = \bar{n}_0$ , que nenhuma configuração bifásica do sistema, compatível com esses valores, possua um valor de  $G$  menor que o valor original  $G_0 = G(T_0, P_0, \bar{n}_0)$ . Se para alguma dessas configurações bifásicas ocorrer  $G < G_0$ , então o estado original não é estável.

Suponha que o sistema sofra uma perturbação tão pequena quanto se queira, transformando o mesmo num sistema bifásico conforme indicado na figura abaixo:



**Figura 3.1** – Pequena perturbação do sistema monofásico descrito em termos de  $G$

Sob condições fixas de  $T = T_0$  e  $P = P_0$  será usada a seguinte representação simplificada da relação fundamental em termos da energia livre de Gibbs:  $G(T_0, P_0, \bar{n}) \equiv G(\bar{n})$ . Desse modo, a variação da energia livre de Gibbs para a mudança de estado representada na figura 3.1 será:

$$\Delta G = G^I(\bar{n}_0 - \bar{\epsilon}) + G^{II}(\bar{\epsilon}) - G_0 \quad (3.1)$$

Expandindo  $G^I(\bar{n}_0 - \bar{\epsilon})$  numa série de Taylor em torno de  $\bar{n}_0$  e usando a notação

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{\bar{n}=\bar{n}_0} = \mu_i^0, \quad \epsilon = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad \text{e} \quad \epsilon_i = y_i \epsilon, \quad \text{onde } y_i \text{ é a fração molar da espécie } i \text{ na nova fase,}$$

obtém-se:

$$G^I(\bar{n}_0 - \bar{\epsilon}) = G_0 - \epsilon \sum_{i=1}^N y_i \mu_i^0 + (\text{termos de ordem superior em } \epsilon) \quad (3.2)$$

Além disso:

$$G^{II}(\bar{\epsilon}) = \epsilon \sum_{i=1}^N y_i \mu_i \quad (3.3)$$

Assim, substituindo (3.2) e (3.3) em (3.1) obtém-se:

$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i - \mu_i^0) + (\text{termos de ordem superior em } \varepsilon) \quad (3.4)$$

Para  $\varepsilon$  suficientemente pequeno e levando em conta que  $\varepsilon > 0$ , tem-se que o sinal de  $\Delta G$  em (3.4) é dado pelo sinal de

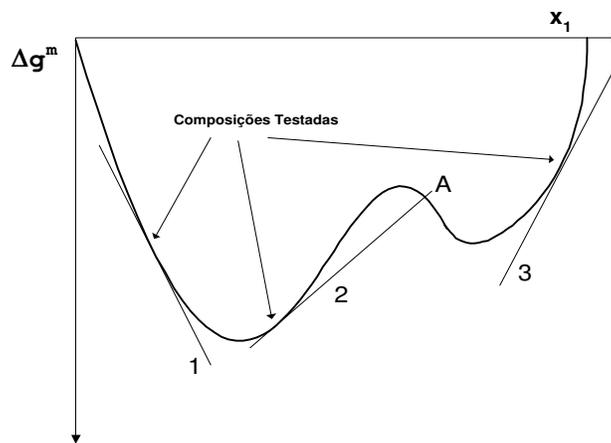
$$D_G(\bar{y}) = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (3.5)$$

Desse modo, conclui-se que:

*“Uma condição necessária e suficiente para que uma fase esteja em equilíbrio estável é que  $D_G(\bar{y}) \geq 0$  para qualquer composição  $\bar{y} = (y_1, \dots, y_{j-1}, y_{j+1}, \dots, y_N)$ ”.*

### 3.3. Distância ao Plano Tangente em termos de G

A determinação da estabilidade de fases é frequentemente resolvida utilizando a análise do plano tangente (Baker, [4]; Michelsen, [63]). Em uma fase especificada a uma temperatura  $T$ , e uma pressão  $P$ , a fração molar de alimentação  $z$  é instável (neste contexto, instável refere-se a casos metaestáveis e classicamente instáveis) se a energia de Gibbs de mistura versus a composição na superfície  $m(x, v) = \Delta g_{mix} = \Delta \hat{G}_{mix} / RT$  cair abaixo de um plano tangente à superfície  $z$ .



**Figura 3.2** – Curva de Energia Livre de Gibbs de uma mistura genérica.

- 1 – Fase estável, pois o plano tangente à curva  $\Delta g^m$  não corta esta em lugar algum;
- 2 – Fases instável, pois o plano tangente neste ponto corta a curva  $\Delta g^m$  em A;
- 3 – Neste ponto a fase é também estável.

Portanto, se a distância ao plano tangente:

$$D(x, v) = m(x, v) - m_0 - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial m}{\partial x_i} \right)_0 (x_i - z_i) \quad (3.6)$$

com restrições  $1 - \sum_{i=1}^n x_i = 0$ , e  $ECE(x, v) = 0$ , é negativa para qualquer composição  $x$ , a fase é instável. O subscrito zero indica  $x = z$ ,  $n$  é o número de componentes e  $v$  o volume molar da mistura. Portanto, trata-se de um problema de otimização, onde a equação 3.6 é a função objetivo. Uma abordagem comum para determinar se  $D$  é negativo, é minimizar  $D$  sujeito ao somatório da fração molar igual a um. Dada a função de Energia Livre de Gibbs de mistura,  $m = \frac{\Delta g^M}{RT}$ , e a equação da distância ao plano tangente de Gibbs (3.6), todos os pontos estacionários de (3.6) são encontrados resolvendo o sistema de equações não-lineares:

$$\left[ \left( \frac{\partial m}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{\partial m}{\partial x_i} \right)_0 \right] - \left[ \left( \frac{\partial m}{\partial x_{nc}} \right) - \left( \frac{\partial m}{\partial x_{nc}} \right)_0 \right] = 0 \quad i=1, 2, \dots, nc-1 \quad (3.7)$$

$$1 - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad (3.8)$$

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} = 0 \quad (3.9)$$

A equação (3.9) é a equação de estado cúbica (ECE) generalizada, dada por Reid *et al.* [86]. Com a escolha apropriada de  $u$  e  $w$ , modelos comuns tais como PR ( $u = 2$ ,  $w = -1$ ) e

SRK ( $u = 1, w = 0$ ) podem ser obtidos. Para todos os exemplos, regras de mistura como  $b = \sum x_i b_i$  e  $a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$  foram usados, com  $a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}}$ .

O sistema  $(n+1) \times (n+1)$  dado pelas equações (3.7), (3.8) e (3.9) acima, têm raízes triviais para  $x=z$  e  $v=v_0$  e frequentemente múltiplas raízes não triviais. Assim, técnicas que resolvem equações convencionais tais como o método de Newton podem falhar por convergir para uma solução trivial ou dar uma resposta incorreta para o problema da estabilidade de fase por convergir para pontos estacionários que não são o mínimo global de  $D$ . Para contornar esse problema, foi aplicado o método do Intervalo de Newton/Bisseção Generalizada que garante encontrar a solução correta, eliminando problemas computacionais que são frequentemente encontrados em técnicas atualmente disponíveis. Esse mesmo método foi também utilizado para a formulação da energia livre de Helmholtz, conforme descrito a seguir.

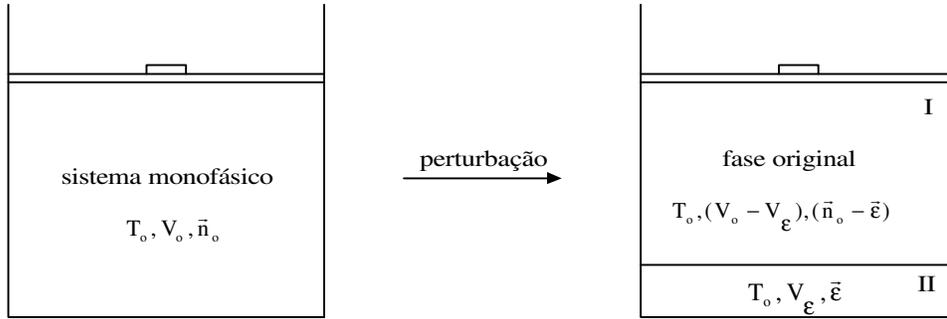
### 3.4. Estabilidade de uma fase em termos de A (energia livre de Helmholtz)

Em termos da energia livre de Helmholtz, o critério de equilíbrio estável pode ser enunciado da seguinte forma:

*“O estado de equilíbrio estável de um sistema fechado a  $T = T_0$  uniforme,  $V = V_0$  e com dadas restrições internas é caracterizado por um mínimo em A com respeito a todos os estados de equilíbrio compatíveis com os valores fixos  $T_0$  e  $V_0$  e com as dadas restrições internas.”*

De modo similar à análise anterior em termos de G, o critério acima, quando aplicado a um sistema monofásico, não reativo e sem restrições internas, exige para um estado estável, no qual  $T = T_0$ ,  $V = V_0$  e  $\bar{n} = \bar{n}_0$ , que nenhuma configuração bifásica do sistema, compatível com esses valores, possua um valor de A menor que o valor original  $A_0 = A(T_0, V_0, \bar{n}_0)$ . Se para alguma dessas configurações bifásicas ocorrer  $A < A_0$ , então o estado original não é estável.

Suponha que o sistema sofra uma perturbação tão pequena quanto se queira, transformando o mesmo num sistema bifásico conforme indicado na figura abaixo:



**Figura 3.3** – Pequena perturbação do sistema monofásico descrito em termos de  $A$

Sob a condição fixa de  $T = T_0$  será usada a seguinte representação simplificada para a relação fundamental em termos da energia livre de Helmholtz:  $A(T_0, V, \bar{n}) \equiv A(V, \bar{n})$ . Desse modo, a variação da energia livre de Helmholtz para a mudança de estado representada na figura (3.3) acima será:

$$\Delta A = A^I(V_0 - V_\epsilon, \bar{n}_0 - \bar{\epsilon}) + A^{II}(V_\epsilon, \bar{\epsilon}) - A_0 \quad (3.10)$$

Expandindo  $A^I(V_0 - V_\epsilon, \bar{n}_0 - \bar{\epsilon})$  numa série de Taylor em torno de  $(V_0, \bar{n}_0)$  e usando a notação

$$\left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{(\bar{n}, V) = (\bar{n}_0, V_0)} = \mu_i^0$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{(\bar{n}, V) = (\bar{n}_0, V_0)} = -P(T_0, V_0, \bar{n}_0) = -P(T_0, \underline{V}_0, \bar{y}_0) = -P_0$$

$$\underline{V}_\epsilon = \epsilon \underline{V} \quad ; \quad \epsilon = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad ; \quad \epsilon_i = y_i \epsilon$$

em que  $\underline{V}$  e  $y_i$  são, respectivamente, o volume molar e a fração molar da espécie  $i$  na nova fase, obtém-se:

$$A^I(V_o - V_{\underline{\epsilon}}, \bar{n}_o - \bar{\epsilon}) = A_o - \epsilon \left( \sum_{i=1}^N y_i \mu_i^o - P_o \underline{V} \right) + (\text{termos de ordem superior em } \epsilon) \quad (3.11)$$

Além disso,

$$A^{II}(V_{\underline{\epsilon}}, \bar{\epsilon}) = G^{II}(V_{\underline{\epsilon}}, \bar{\epsilon}) - PV_{\underline{\epsilon}} = \epsilon \left( \sum_{i=1}^N y_i \mu_i - P \underline{V} \right) \quad (3.12)$$

onde  $P = P(T_o, V_{\underline{\epsilon}}, \bar{\epsilon}) = P(T_o, \underline{V}, \bar{y})$ .

Assim, substituindo (3.11) e (3.12) em (3.10) e simplificando, obtém-se:

$$\Delta A = \epsilon \left( \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i - \mu_i^o) - \underline{V} (P - P_o) \right) + (\text{termos de ordem superior em } \epsilon) \quad (3.13)$$

Para  $\epsilon$  suficientemente pequeno e levando em conta que  $\epsilon > 0$ , tem-se que o sinal de  $\Delta A$  em (3.13) é dado pelo sinal de

$$D_A(\underline{V}, \bar{y}) = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i - \mu_i^o) - \underline{V} (P - P_o) \quad (3.14)$$

Desse modo, conclui-se que:

*“Uma condição necessária e suficiente para que uma fase esteja em equilíbrio estável é que  $D_A(\underline{V}, \bar{y}) \geq 0$  para qualquer volume molar  $\underline{V}$  e qualquer composição molar  $\bar{y} = (y_1, \dots, y_{j-1}, y_{j+1}, \dots, y_N)$ ”.*

Uma condição alternativa envolvendo a energia livre de Helmholtz por unidade de volume tem recebido atenção especial (Nagarajan & Cullick,[73]). Usando as densidades molares por espécie química

$$\bar{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) \quad ; \quad \rho_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.15)$$

observa-se que a energia livre de Helmholtz por unidade de volume, a uma dada temperatura, pode ser representada por uma função de  $\bar{\rho}$  :

$$\frac{A(V, \bar{n})}{V} = A\left(1, \frac{\bar{n}}{V}\right) = A(1, \bar{\rho}) \equiv \tilde{A}(\bar{\rho}) \quad (3.16)$$

A partir de (3.15) mostra-se que  $\mu_i$  e P podem ser expressas como funções de  $\bar{\rho}$  :

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial n_i} = \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \rho_i} \quad ; \quad -P = \frac{\partial A}{\partial V} = \tilde{A} - \sum_{i=1}^N \rho_i \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \rho_i} \quad (3.17)$$

A combinação das relações (3.14) e (3.17) permitem que a razão  $\frac{D_A(\underline{V}, \bar{y})}{V}$  também seja expressa como uma função de  $\bar{\rho}$  :

$$D_{\tilde{A}}(\bar{\rho}) \equiv \frac{D_A(\underline{V}, \bar{y})}{V} = \tilde{A} - \tilde{A}_o - \sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho_i^o) \left( \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \delta_i} \right)^o = \tilde{A} - \tilde{A}_o - (\bar{\rho} - \bar{\rho}_o) \cdot (\nabla \tilde{A})^o \quad (3.18)$$

Em vista da definição de  $D_{\tilde{A}}(\bar{\rho})$ , conclui-se que:

*“Uma condição necessária e suficiente para que uma fase esteja em equilíbrio estável é que  $D_{\tilde{A}}(\bar{\rho}) \geq 0$  para qualquer valor admissível de  $\bar{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N)$ ”.*

### 3.5. Distância ao Plano Tangente em termos de A

O critério do plano tangente de Gibbs, como discutido acima, é uma metodologia básica para testar a estabilidade de fases que pode ser representado como um problema de minimização global:

$$D(n_0 + \Delta n) = G(n_0 + \Delta n) - \{G(n_0) + \nabla G(n_0) \cdot \Delta n\} \quad (3.19)$$

sendo  $G(n)$  a energia livre de Gibbs para uma temperatura  $T$  e pressão  $P_0$  especificada para uma mistura com  $N$ -componentes, com uma alimentação definida pelo vetor do número de moles  $n_0$ ; e a denotação de  $D$  como a distância ao plano tangente.

Nagarajan [73], propôs que é equivalente analisar o critério do plano tangente usando uma formulação em termos da energia livre de Helmholtz por unidade de volume. Portanto, a variável desconhecida pode ser mudada da fração molar e do volume molar para densidade molar. O novo critério da distância ao plano tangente proposta por Nagarajan é

$$D(\rho) = A(\rho) - \{A(\rho_0) + \nabla A(\rho_0) \cdot \Delta\rho\}, \quad \text{com } \Delta\rho = \rho - \rho_0 \quad (3.20)$$

denotando  $A(\rho)$  como a energia de Helmholtz por unidade de volume, e  $\rho$  como a densidade molar. Para localizar o mínimo global de  $D(\rho)$  na equação (3.20), primeiro é necessário encontrar todos os pontos estacionários. Isto pode ser feito resolvendo o sistema de equações não-lineares:

$$\left[ \frac{\partial A(\rho)}{\partial \rho_i} \right] - \left[ \frac{\partial A(\rho)}{\partial \rho_i} \right]_0 = 0, \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.21)$$

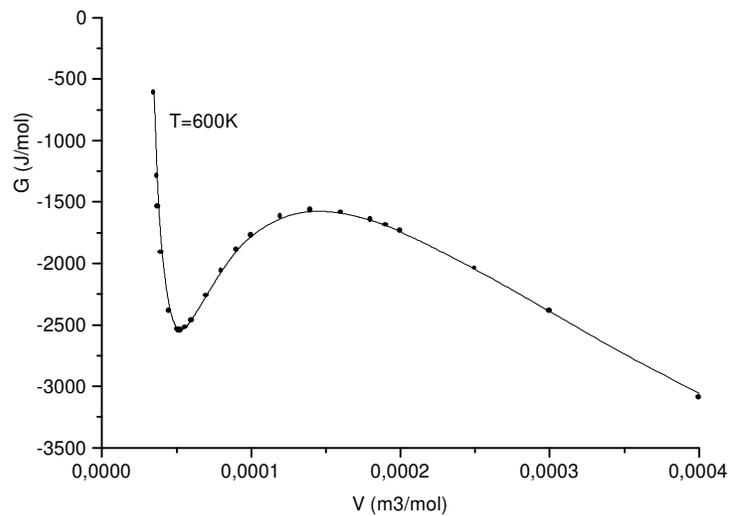
A equação (3.21) representa um sistema de equações com  $nc \times nc$  elementos, onde  $nc$  é o número de componentes da mistura. O subscrito  $_0$  refere-se ao vetor densidade da alimentação,  $\rho_0$ , e  $\rho_i$  pode ser calculado através de uma equação de estado. Para a determinação dos pontos estacionários de (3.21) utilizou-se o método da análise intervalar em conexão com modelos de equação de estado de PR e SRK.

### 3.6. Resultados e Discussões

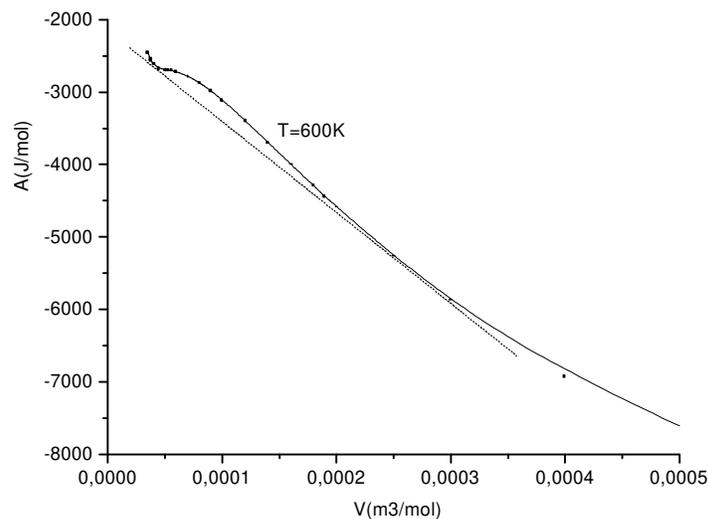
Para corroborar a metodologia desenvolvida foram selecionados, a partir dos trabalhos de Hua & Brennecke [35], sistemas multicomponentes de equilíbrio líquido-vapor para a determinação da estabilidade de fases não reativas usando as formulações de energia livre de Gibbs e de Helmholtz. Os mesmos exemplos para calcular a estabilidade de fases em termos da energia livre de Gibbs foram utilizados para resolver a estabilidade de fases em termos da energia livre de Helmholtz. Os pontos estacionários em termos da energia

livre de Gibbs usam como variáveis independentes a fração molar e o volume molar ( $x, v$ ), enquanto os pontos estacionários em termos da energia livre de Helmholtz usam apenas a densidade molar ( $\rho$ ) como variável independente.

O tempo computacional para obtenção das raízes do sistema não-linear utilizando a formulação da energia livre de Helmholtz por unidade de volume foi menor do que a formulação da energia livre de Gibbs. Esse comportamento pode ser explicado pela suavidade da expressão da energia livre de Helmholtz por unidade de volume, função apenas da *densidade*, em relação à expressão da energia livre de Gibbs, como pode ser melhor visualizado pelas figuras abaixo:



**Figura 3.4.** Gráfico da energia livre de Gibbs versus o volume molar para a H<sub>2</sub>O via equação de Soave a  $T=600$  K.



**Figura 3.5.** Gráfico da energia livre de Helmholtz versus o volume molar para a H<sub>2</sub>O via equação de Soave a  $T=600$  K.

Afim de ilustrar o desempenho de ambas as formulações desenvolvidas foram selecionados os mesmo caso de estudo (problemas) de Gang Xu [24].

Os resultados para cada sistema testado, para ambas as formulações, encontram-se nas tabelas abaixo. Foram determinadas as raízes (pontos estacionários), e os valores da distância ao plano tangente ( $D$ ) para cada ponto estacionário.

**Problema 01.** Sulfeto de hidrogênio (1) + Metano (2)

Esta é uma mistura de Sulfeto de hidrogênio (1) e Metano (2) a uma temperatura de 190 K e pressão de 40,35 bar. O modelo de SRK foi usado, os parâmetros do sulfeto de hidrogênio e do metano foram:  $T_{c1}=373,2$  K,  $P_{c1}=89,4$  bar,  $w_1=0,1$ ;  $T_{c2}=190,6$  K,  $P_{c2}=46,0$  bar,  $w_2=0,008$  e o parâmetro de interação binária  $k_{12}=0,08$ . Seis alimentações foram consideradas, como mostra a Tabela 3.1 utilizando a formulação de Gibbs e a Tabela 3.5 usando a formulação de Helmholtz.

**Problema 02.** Metano (1) + Propano (2)

Esta é uma mistura de Metano (1) e Propano (2) a 277,6 K e pressão de 50 bar. O modelo de SRK foi usado, os parâmetros do metano foram dados anteriormente. Os parâmetros do propano foram:  $T_{c2}=369,8$  K,  $P_{c2}=42,5$  bar,  $w_2=0,152$  e o parâmetro de interação binária  $k_{12}=0,029$ . Quatro alimentações foram consideradas, como mostra a Tabela 3.2 utilizando a formulação de Gibbs e a Tabela 3.6 usando a formulação de Helmholtz.

**Problema 03.** Nitrogênio (1) + Etano (2)

Esta é uma mistura de Nitrogênio (1) e Etano (2) a 270 K e 76 bar. O modelo de PR foi usado com parâmetros de  $T_{c1}=126,2$  K,  $P_{c1}=33,9$  bar,  $w_1=0,04$ ;  $T_{c2}=305,4$  K,  $P_{c2}=48,8$  bar,  $w_2=0,098$  e o parâmetro de interação binária  $k_{12}=0,08$ . Quatro alimentações foram consideradas, como mostra a Tabela 3.3 utilizando a formulação de Gibbs e a Tabela 3.7 usando a formulação de Helmholtz.

**Problema 04.** Dióxido de carbono (1) + Metano (2)

Esta é uma mistura de Dióxido de carbono (1) e Metano (2) a 220 K e 60,8 bar. O modelo de PR foi usado com parâmetros de  $T_{c1}=304,2$  K,  $P_{c1}=73,8$  bar,  $w_1=0,225$ ; os parâmetros do metano foram dados anteriormente e o parâmetro de interação binária  $k_{12}=0,095$ . Quatro alimentações foram consideradas, como mostra a Tabela 3.4 utilizando a formulação de Gibbs e a Tabela 3.8 usando a formulação de Helmholtz.

**Tabela 3.1-** Resultados do problema 01: Sulfeto de hidrogênio (1) e metano (2) para P=40,53 bar e T=190K, usando o modelo de SRK.

<b>Alimentação</b> ( $z_1, z_2$ )	<b>Raízes</b> ( $x_1, x_2, v$ )	<b>D/RT</b>	<b>Estável</b>
(0,0115;0,9885)	(0,0326;0,9674;78,02)	0,0130	Sim
	(0,0237;0,9763;97,82)	0,0137	
	(0,0115;0,9885;212,8)	0,0	
(0,0187;0,9813)	(0,0187;0,9813;207,3)	0,0	Não
	(0,8848;0,1152;36,58)	0,019	
	(0,0767;0,9233;64,06)	-0,004	
	(0,0313;0,9687;115,4)	0,0079	
	(0,4905;0,5095;41,50)	0,0729	
(0,07;0,93)	(0,07;0,93;65,35)	0,0	Sim
	(0,0304;0,9696;113,7)	0,0100	
	(0,0178;0,9822;208,0)	0,0015	
	(0,5228;0,4772;40,89)	0,0965	
	(0,8743;0,1257;36,65)	0,0512	
(0,50;0,50)	(0,50;0,50;41,32)	0,0	Não
	(0,8819;0,1181;36,60)	-0,057	
	(0,0184;0,9816;207,5)	-0,079	
	(0,0311;0,9689;114,9)	-0,071	
	(0,0746;0,9254;64,44)	-0,082	
(0,888;0,112)	(0,888;0,112;36,55)	0,0	Não
	(0,0190;0,9810;207,1)	0,0026	
	(0,0316;0,9684;116,0)	0,0103	
	(0,0792;0,9208;63,60)	-0,0020	
	(0,4795;0,5205;41,72)	0,0683	
(0,89;0,11)	(0,89;0,11;36,54)	0,0	Sim
	(0,0192;0,9808;206,9)	0,0113	
	(0,0319;0,9681;116,4)	0,0189	
	(0,0809;0,9191;63,31)	0,0058	
	(0,4725;0,5275;41,87)	0,0724	

**Tabela 3.2-** Resultados do problema 02: Metano (1) e propano (2) para P=50 bar e T=277,6K, usando o modelo de SRK.

<b>Alimentação (<math>z_1, z_2</math>)</b>	<b>Raízes (<math>x_1, x_2, v</math>)</b>	<b>D/RT</b>	<b>Estável</b>
(0,10;0,90)	(0,10;0,90;86,71)	0,0	Sim
(0,40;0,60)	(0,40;0,60;89,46)	0,0	Não
	(0,8654;0,1346;378,4)	-0,153	
	(0,5515;0,4485;115,3)	0,0106	
(0,60;0,40)	(0,60;0,40;216,5)	0,0	Não
	(0,7058;0,2942;313,0)	-0,007	
	(0,1928;0,8072;86,07)	-0,223	
(0,90;0,10)	(0,90;0,10;388,5)	0,0	Sim

$D \geq 0$  estável;  $D < 0$  instável

**Tabela 3.3-** Resultados do problema 03: Nitrogênio (1) e etano (2) para P=76 bar e T=270K, usando o modelo de PR.

<b>Alimentação (<math>z_1, z_2</math>)</b>	<b>Raízes (<math>x_1, x_2, v</math>)</b>	<b>D/RT</b>	<b>Estável</b>
(0,10;0,90)	(0,10;0,90;71,11)	0,0	Sim
(0,18;0,82)	(0,18;0,82;78,61)	0,0	Não
	(0,4943;0,5057;198,3)	-0,010	
	(0,2961;0,7039;110,4)	0,0058	
(0,30;0,70)	(0,30;0,70;112,3)	0,0	Não
	(0,4893;0,5107;198,3)	-0,0138	
	(0,1767;0,8233;78,18)	-0,0070	
(0,44;0,56)	(0,44;0,56;181,2)	0,0	Não
	(0,3353;0,6647;131,5)	0,0026	
	(0,1547;0,8453;75,64)	-0,016	
(0,60;0,40)	(0,60;0,40;227,8)	0,0	Sim

$D \geq 0$  estável;  $D < 0$  instável

**Tabela 3.4-** Resultados do problema 04: Dióxido de carbono (1) e metano (2) para P=60,8 bar e T=220K, usando o modelo de PR.

<b>Alimentação</b> ( $z_1, z_2$ )	<b>Raízes</b> ( $x_1, x_2, v$ )	<b>D/RT</b>	<b>Estável</b>
(0,10;0,90)	(0,10;0,90;168,5)	0,0	Sim
(0,20;0,80)	(0,20;0,80;141,6)	0,0	Não
	(0,2589;0,7411;88,51)	0,0022	
	(0,4972;0,5028;47,98)	-0,0070	
(0,30;0,70)	(0,30;0,70;69,79)	0,0	Não
	(0,1848;0,8152;141,6)	-0,007	
	(0,3579;0,6421;59,13)	$-1,9 \times 10^{-4}$	
(0,43;0,57)	(0,43;0,57;52,14)	0,0	Não
	(0,1911;0,8088;138,7)	-0,001	
	(0,2732;0,7268;79,62)	0,0032	
(0,60;0,40)	(0,60;0,40;43,69)	0,0	Sim

$D \geq 0$  estável;  $D < 0$  instável

**Tabela 3.5-** Resultados do problema 01: Sulfeto de hidrogênio (1) e metano (2) para  $P=40,53$  bar e  $T=190$ K, usando o modelo de SRK.

Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Raízes ( $\rho_1, \rho_2$ ) (mol/L)	D/RT	Estável
(0,0115;0,9885)	(0,5405 x 10 <sup>-4</sup> ;0,004645)	0,0	Sim
(0,0187;0,9813)	(0,012425;0,011713)	0,175990 x 10 <sup>-2</sup>	Não
	(0,001237;0,014545)	-0,621029 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,3148 x 10 <sup>-3</sup> ;0,008963)	0,712628 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,9019 x 10 <sup>-4</sup> ;0,004733)	0,0	
(0,07;0,93)	(0,013565;0,010938)	0,236244 x 10 <sup>-2</sup>	Sim
	(0,001071;0,014230)	0,0	
	(0,3237 x 10 <sup>-3</sup> ;0,009270)	0,917844 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,8451 x 10 <sup>-4</sup> ;0,004681)	0,704566 x 10 <sup>-5</sup>	
(0,5;0,5)	(0,012101;0,012101)	0,0	Não
	(0,001824;0,016023)	-0,138959 x 10 <sup>-2</sup>	
(0,888;0,112)	(0,000072;0,000540)	0,0	Não
	(0,012072;0,011940)	0,163676 x 10 <sup>-2</sup>	
	(0,001270;0,014554)	-0,387744 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,3285 x 10 <sup>-3</sup> ;0,009062)	0,915577 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,8951 x 10 <sup>-4</sup> ;0,004672)	0,116681 x 10 <sup>-4</sup>	
(0,89;0,11)	(0,000372;0,025250)	0,0	Sim
	(0,011905;0,012029)	0,172977 x 10 <sup>-2</sup>	
	(0,001214;0,014320)	0,879163 x 10 <sup>-4</sup>	
	(0,3824 x 10 <sup>-3</sup> ;0,009618)	0,174003 x 10 <sup>-3</sup>	
	(0,8379 x 10 <sup>-4</sup> ;0,004459)	0,520280 x 10 <sup>-4</sup>	

Quando  $D/RT = 0$  significa que a solução encontrada é a solução trivial.

**Tabela 3.6-**Resultados do problema 02: Metano (1) e propano (2) para P=50 bar e T=277,6K, usando o modelo de SRK.

Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Raízes ( $\rho_1, \rho_2$ ) (mol/L)	D/RT	Estável
(0,10;0,90)	(0,001153;0,010380)	0,0	Sim
	(0,001569;0,003751)	$0,213158 \times 10^{-2}$	
	$(0,8008 \times 10^{-3}; 0,3945 \times 10^{-3})$	$0,115065 \times 10^{-2}$	
(0,40;0,60)	(0,004471;0,006709)	0,0	Não
	(0,004766;0,004044)	$0,926279 \times 10^{-4}$	
	$(0,002903; 0,5440 \times 10^{-3})$	$-0,460877 \times 10^{-3}$	
(0,60;0,40)	(0,002397;0,009779)	$-0,265121 \times 10^{-2}$	Não
	(0,002772;0,001849)	0,0	
	$(0,002295; 0,9799 \times 10^{-3})$	$-0,213274 \times 10^{-4}$	
(0,90;0,10)	$(0,002318; 0,2570 \times 10^{-3})$	0,0	Sim

Quando D/RT = 0 significa que a solução encontrada é a solução trivial.

**Tabela 3.7-** Resultados do problema 03: Nitrogênio (1) e etano (2) para P=76 bar e T=270K, usando o modelo de PR.

<b>Alimentação (<math>z_1, z_2</math>)</b>	<b>Raízes (<math>\rho_1, \rho_2</math>) (mol/L)</b>	<b>D/RT</b>	<b>Estável</b>
(0,1;0,9)	(0,001406;0,012660)	0,0	Sim
	(0,001905;0,004485)	$0,556489 \times 10^{-3}$	
	(0,001813;0,003017)	$0,546979 \times 10^{-3}$	
(0,18;0,82)	(0,002290;0,010440)	0,0	Não
	(0,002658;0,006677)	$0,532488 \times 10^{-4}$	
	(0,002513;0,002663)	$-0,495879 \times 10^{-4}$	
(0,3;0,7)	(0,002243;0,010716)	$-0,88425 \times 10^{-4}$	Não
	(0,002670;0,006233)	0,0	
	(0,002525;0,002784)	$-0,713284 \times 10^{-4}$	
(0,44;0,56)	(0,002023;0,011471)	$-0,207527 \times 10^{-3}$	Não
	(0,002545;0,005194)	$0,202731 \times 10^{-4}$	
	(0,002427;0,003087)	0,0	
(0,6;0,4)	(0,002633;0,001755)	0,0	Sim

Quando D/RT = 0 significa que a solução encontrada é a solução trivial.

**Tabela 3.8-** Resultados do problema 04: Dióxido de carbono (1) e metano (2) para P=60,8 bar e T=220K, usando o modelo de PR.

Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Raízes ( $\rho_1, \rho_2$ ) (mol/L)	D/RT	Estável
(0,1;0,9)	(0,000593;0,005342)	0,0	Sim
(0,2;0,8)	(0,010854;0,010387)	$-0,156346 \times 10^{-3}$	Não
	(0,003096;0,008572)	$0,253332 \times 10^{-4}$	
	(0,001488;0,005955)	0,0	
(0,3;0,7)	(0,006096;0,010874)	$-0,317790 \times 10^{-5}$	Não
	(0,004299;0,010032)	0,0	
	(0,001434;0,006092)	$-0,510149 \times 10^{-4}$	
(0,43;0,57)	(0,008248;0,010934)	0,0	Não
	(0,003763;0,009436)	$0,407501 \times 10^{-4}$	
	(0,001403;0,005893)	$-0,950155 \times 10^{-5}$	
(0,6;0,4)	(0,013733;0,009155)	0,0	Sim
	(0,003915;0,008904)	$0,339640 \times 10^{-3}$	
	(0,001178;0,004904)	$0,211342 \times 10^{-3}$	

Quando D/RT = 0 significa que a solução encontrada é a solução trivial.

Como pode ser observado pelos resultados contidos nas tabelas 3.1 a 3.8, ambas as formulações foram capazes de encontrar todos os pontos estacionários para os exemplos obtidos na literatura.

# Capítulo 4- Medidas Experimentais do Equilíbrio de Fases

## 4.1 Introdução

A extração de fluidos supercríticos (EFS) de um substrato sólido (especialmente de aromáticos, compostos medicinais, e plantas de tempero) é uma tecnologia importante devido a sua classificação como uma tecnologia verde e sua capacidade de extrair substâncias valiosas a temperaturas intermediárias. Apesar da redução nos custos de investimento observada na última década, os custos industriais de extratos de EFS são considerados ainda proibitivos por muitas indústrias. Para alcançar uma redução nestes custos, é necessário obter toda informação relacionada a um sistema particular. Neste aspecto, o conhecimento de equilíbrios de fase pode beneficiar o projeto de sistema EFS, especificamente no passo de separação. Embora já tenham sido publicados dados importantes de equilíbrios de fase de vários sistemas binários e ternários de interesse na literatura, o uso de dados de equilíbrios de fase a partir de um sistema real, como a mistura que forma o óleo de cravo, é mais apropriado para projeto de processos.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) são os solventes empregados com maior frequência no meio supercrítico. Em se tratando de produtos naturais, o  $\text{CO}_2$  ganha evidência em virtude de suas propriedades críticas amenas ( $T_c = 31,06 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 73,83 \text{ bar}$ ), o que o torna atrativo sob o ponto de vista operacional, além de ser, uma substância ambientalmente benigna, não-inflamável, e relativamente de baixo custo.

O conhecimento do comportamento de fases de uma mistura é em geral fundamental em operações de processos com duas ou mais fases coexistentes. Considerando-se sistemas a altas pressões, a literatura indica diversas maneiras de obter informações sobre o comportamento de fases de misturas. Medidas diretas de dados de equilíbrio de fases representam uma importante fonte de informações, no entanto, na maioria dos casos a obtenção destas informações é não trivial e o processo é de alto custo (Dohrn e Brunner, [20]).

Neste capítulo, são apresentados os resultados do estudo experimental realizado neste trabalho. Foram obtidos dados experimentais do sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> em altas pressões, medidos nas temperaturas de 303,15 K, 308,15, 313,15, 318,15 e 328,15 K. No anexo A, encontra-se o trabalho de Souza et. al. com maiores detalhes experimentais para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub>.

## 4.2. Medidas experimentais

Foram realizadas medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético. Os dados experimentais foram obtidos nas isotermas de 303,15 K; 308,15; 313,15; 318,15 e 328,15 K. A faixa de pressão foi de 58,32 a 108,06 bar. O óleo de cravo foi obtido por extração supercrítica com dióxido de carbono a 150 bar e 298,15 K (a extração do óleo foi realizado no laboratório LASEFI-FEA-UNICAMP), consistindo de uma mistura quaternária de eugenol (75,5%),  $\alpha$ -carofileno (12,1%), acetato de eugenol (11%) e  $\alpha$ -humuleno (1,4%). O equilíbrio líquido-líquido-vapor (303,15 K) e o equilíbrio líquido-vapor (313,15 K e 328,15 K) foram observados. A temperatura foi medida com uma precisão de  $\pm 0,5$  K e a pressão com uma precisão de  $\pm 0,7$  bar.

## 4.3. Aparato experimental

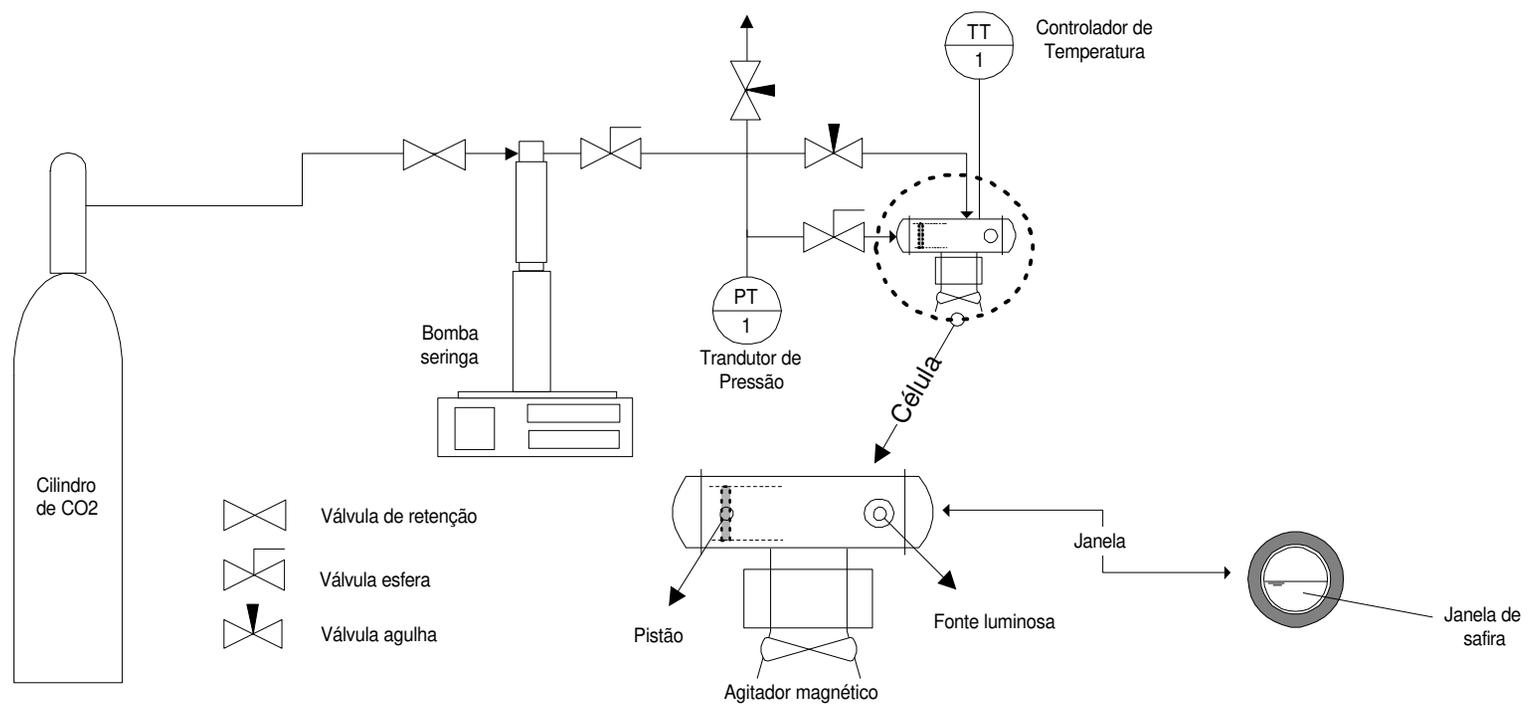
As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram executadas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético [20]. Na Figura 4.1, encontra-se uma representação esquemática do equipamento utilizado. O aparato consiste de uma célula com visualização com duas janelas de safira para observação visual. A célula de equilíbrio tem um volume interno máximo de 25cm<sup>3</sup> e contém um pistão móvel, a qual permite o controle da pressão dentro da célula. As transições de fases são registradas visualmente, como ponto de bolha ou ponto de orvalho, apenas variando a pressão atrás do pistão usando uma bomba de alta pressão tipo seringa, e o próprio solvente (CO<sub>2</sub>) como fluido pneumático.

A construção da célula de equilíbrio e a montagem do aparato experimental foram realizados no Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases do

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, tendo como referência o trabalho de Corazza [16].

#### **4.4. Procedimento experimental**

O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões, utilizando o aparato experimental, descrito anteriormente, inicia com o carregamento da bomba com CO<sub>2</sub> proveniente do cilindro de estocagem. Ajustam-se as condições de temperatura e pressão na bomba. Em seguida, carrega-se a célula com o soluto usando uma seringa com agulha colocada através do orifício. Estabilizada a bomba, a válvula é aberta para carregar a célula com CO<sub>2</sub>.



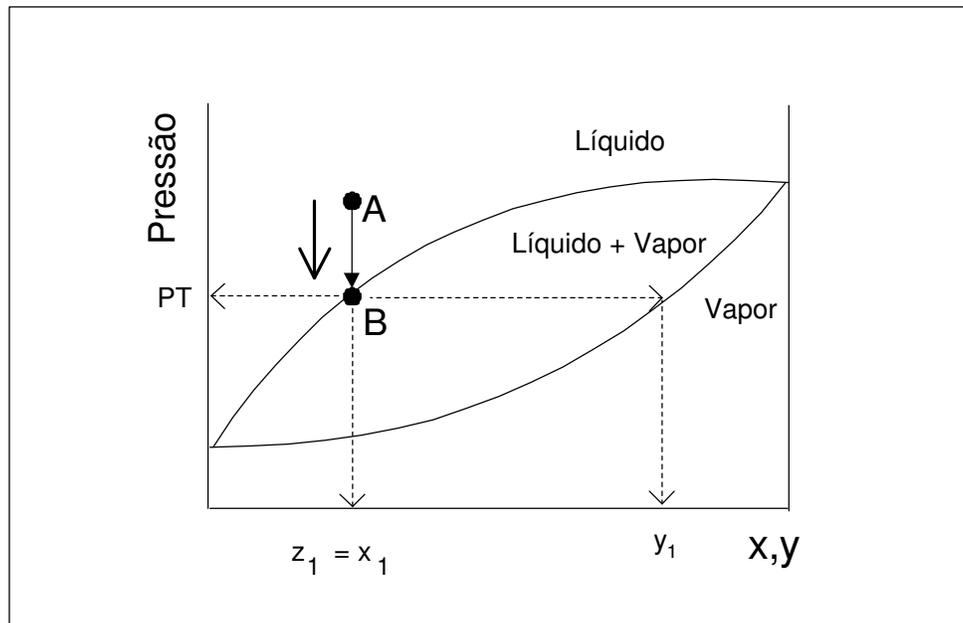
**Figura 4.1:** Aparato experimental: célula de volume variável com visualização de alta pressão

A quantidade de CO<sub>2</sub> adicionada é avaliada pela variação de volume registrada na bomba. Uma vez que a temperatura e pressão da bomba são conhecidas e mantidas constantes durante o carregamento do CO<sub>2</sub>, a massa adicionada é determinada através da equação 4.1. Desta forma, a célula é carregada com composição global conhecida.

$$m = V\bar{\rho} \quad (4.1)$$

em que,  $m$  = massa de CO<sub>2</sub> adicionada (g);  $V$  = volume de CO<sub>2</sub> adicionado (cm<sup>3</sup>);  $\rho$  = densidade do CO<sub>2</sub> a T e P especificados (g/cm<sup>3</sup>). Os valores de densidade do CO<sub>2</sub>, a uma dada temperatura e pressão, foram obtidos a partir de Angus *et al.*[02]. A incerteza para a fração molar foi de aproximadamente 0,001.

Uma vez carregada a célula, inicia-se a agitação da mistura por meio do agitador magnético. Em seguida, a válvula é aberta para pressurização do fundo da célula até a formação de uma única fase (ponto A na Figura 4.2), utilizando-se para isto o próprio solvente (CO<sub>2</sub>) como fluido pneumático. Por fim, o sistema é aquecido até a temperatura desejada na qual será realizada a medida experimental. Após a estabilização da temperatura, inicia-se a despressurização lenta do sistema através da diminuição gradativa da pressão pela bomba. A despressurização é mantida até surgir uma segunda fase (ponto B na Figura 4.2). Ao menor sinal da transição de fases interrompe-se a ação da bomba, e após estabilizar a oscilação da pressão neste ponto anota-se o valor desta. Em seguida, pressuriza-se novamente o sistema para repetir o procedimento para um novo valor. Este procedimento é executado no mínimo três vezes, para se obter um valor médio da pressão de transição a temperatura e composição global constante, conduzindo a uma reprodutibilidade média de 0,7 bar.



**Figura 4.2** – Esquema da transição líquido-vapor em um diagrama P-x. PT = pressão de transição;  $z_1$  = composição global do componente 1;  $x_1$  = composição do componente 1 na fase líquida.

Um ponto experimental é dito ponto de bolha (PB) quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula. Já no ponto de orvalho (PO) uma fina névoa e/ou gotículas de líquido surgem dentro da célula. Em ambos os casos, a composição da fase predominante (líquida se for PB ou vapor se for PO) é considerada igual a composição global mistura. A quantidade de massa presente na segunda fase é desprezada.

#### 4.5. Resultados e discussões

Seguindo o procedimento experimental descrito na seção 4.2, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema óleo de cravo +  $\text{CO}_2$ . Os resultados experimentais de pressão e o tipo de transição de fases verificado em cada ponto de temperatura e composição molar constantes, constam na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Dados experimentais medidos neste trabalho para o sistema CO<sub>2</sub> + Óleo de cravo.

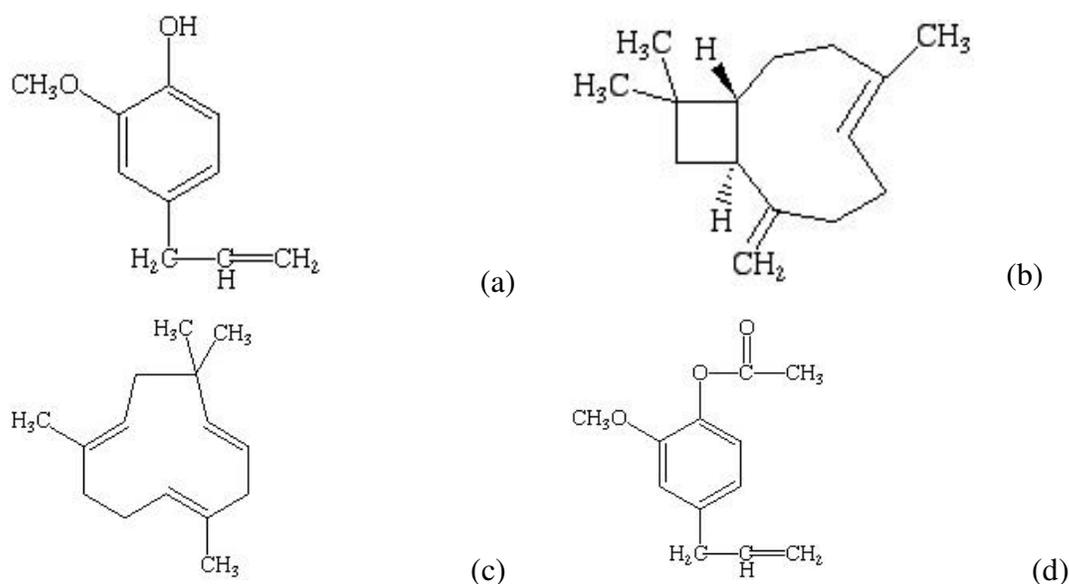
% molar CO <sub>2</sub>	Pressão (bar)				
	Temperatura (K)				
	303,15	308,15	313,15	318,15	328,15
51,97	58,32*	68,22*	67,14*	70,76*	80,680*
69,03	66,48*	73,60*	84,32*	94,17*	112,46*
69,16	65,74*	74,72*	84,28*	94,45*	110,90*
77,51	72,51 <sup>LL</sup>	79,94 <sup>LL</sup>	94,39*	108,97*	131,73*
	69,46 <sup>LLV</sup>	75,03 <sup>LLV</sup>			
84,14	93,18 <sup>LL</sup>	107,25 <sup>LL</sup>	118,71*	130,06*	154,93*
	71,84 <sup>LLV</sup>	75,96 <sup>LLV</sup>			
86,76	100,45 <sup>LL</sup>	109,13 <sup>LL</sup>	122,52*	134,28*	158,30*
	69,58 <sup>LLV</sup>	74,19 <sup>LLV</sup>			
90,49	111,89 <sup>LL</sup>	123,21 <sup>LL</sup>	135,86*	144,52*	167,70*
	70,70 <sup>LLV</sup>	75,06 <sup>LLV</sup>			
93,52	108,06 <sup>LL</sup>	122,50 <sup>LL</sup>	131,71	140,65	161,80
	69,82 <sup>LLV</sup>	76,01 <sup>LLV</sup>			
95,64	99,47 <sup>LL</sup>	109,13 <sup>LL</sup>	124,04	134,51	158,29
	69,42 <sup>LLV</sup>	75,90 <sup>LLV</sup>			
96,96	91,02 <sup>LL</sup>	98,63 <sup>LL</sup>	109,12	123,17	150,47
	71,76 <sup>LLV</sup>	75,77 <sup>LLV</sup>			
	80,69 <sup>LL</sup>	88,56 <sup>LL</sup>	102,01	114,22	137,00
98,16	70,93 <sup>LLV</sup>	74,94 <sup>LLV</sup>			
99,47	70,40	78,21	83,080	95,33	114,01
99,66	66,29	71,62	81,970	88,36	
99,72	72,04	76,12	80,640	87,97	100,10

Os pontos indicados por \* são os pontos de bolha, e os restantes são pontos de orvalho. Os sobrescritos LL e LLV simbolizam o equilíbrio líquido-líquido e o equilíbrio líquido-líquido-vapor, respectivamente.

A Tabela 4.2 mostra a composição do óleo de cravo e a Figura 4.3 as estruturas químicas dos compostos, identificados pelo LASEFI/FEA/UNICAMP.

**Tabela 4.2:** Composição do óleo de cravo.

Componente	Fração Mássica	Massa Molecular (kg/kmol)	Fração Molar
Eugenol	0.755	164.20	0.794
â-carofileno	0.121	204.36	0.102
á-humuleno	0.014	204.36	0.012
Acetato de eugenol	0.110	206.24	0.092



**Figura 4.3:** Componentes puros presentes no óleo de cravo: (a) eugenol, (b) â-carofileno, (c) á-humuleno, (d) Acetato de eugenol.

#### 4.5.1. Cálculo das propriedades críticas

Para a modelagem dos dados experimentais utilizando equações cúbicas de estado, pressupõe-se “a priori” o conhecimento das propriedades críticas e do fator acêntrico. Desta forma, neste trabalho, um programa computacional utilizando o compilador Delphi 6.0 foi desenvolvido para o cálculo das propriedades críticas das substâncias puras. Visando estudar alguns dos métodos de contribuição por grupos para estimação de propriedades críticas, escolheu-se três métodos que tem mais credibilidade e reconhecimento no meio científico: método de Joback, método de Constantiou & Gani e o método de Grupos Adjacentes. O programa desenvolvido possibilita ao usuário uma interface simples e amigável em ambiente Windows.

A Tabela 4.3 mostra os resultados das propriedades críticas para as substâncias encontradas no óleo de cravo estimadas pelo Método de Constantini e Gani de 2ª Ordem (Reid et. al. [86]).

**Tabela 4.3:** Propriedades dos componentes puros do óleo de cravo.

Componente	$T_{bolha}$ , K	$T_{crítica}$ , K	$P_{crítica}$ , bar	$V_{crítico} \times 10^3$ , m <sup>3</sup> /kmol	$\omega$
Eugenol	545,07	763,20	33,42	500,90	0,6545
Â-carofileno	519,23	714,73	18,98	701,30	0,4799
Á-humuleno	524,50	719,00	17,09	743,00	0,4502
Acetato de eugenol	556,92	767,01	22,97	668,10	0,5735

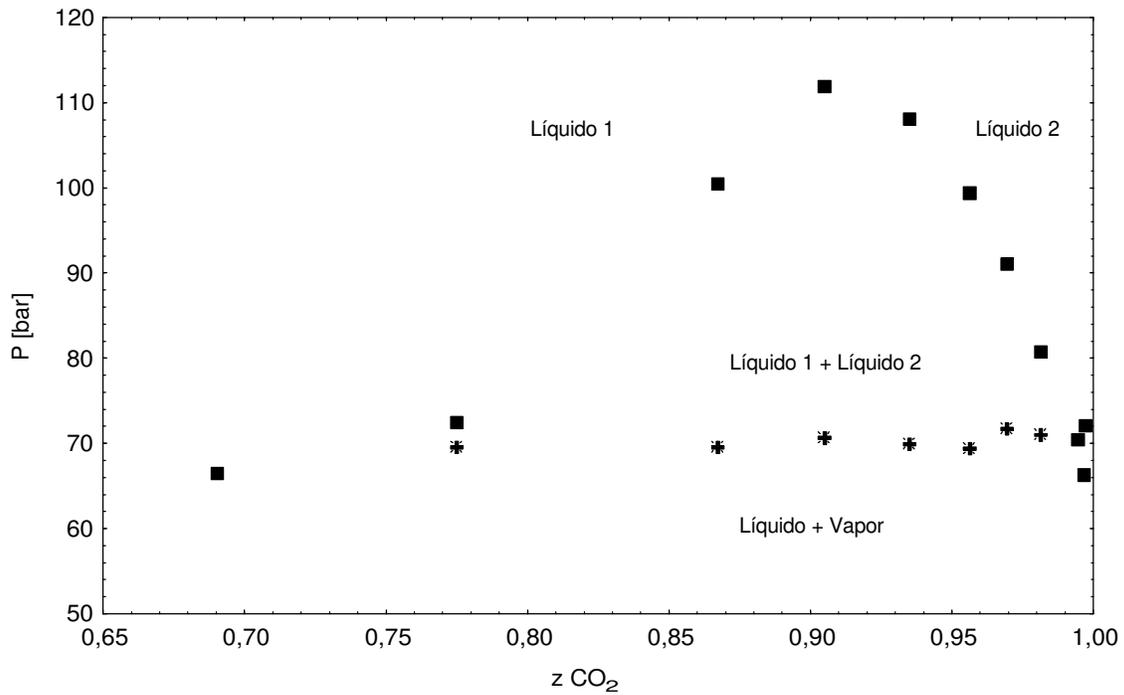
#### 4.5.2. Diagrama de fases

A mistura multicomponente de óleo de cravo, formada por eugenol, â-carofileno, á-humuleno e acetato de eugenol, foi reduzida a um único pseudocomponente. Usando a fração molar (Tabela 4.2) e as propriedades termofísicas (Tabela 4.3), as propriedades do óleo de cravo foram calculadas usando a regra de Kay [15]. As propriedades do sistema pseudobinário são mostradas na Tabela 4.4.

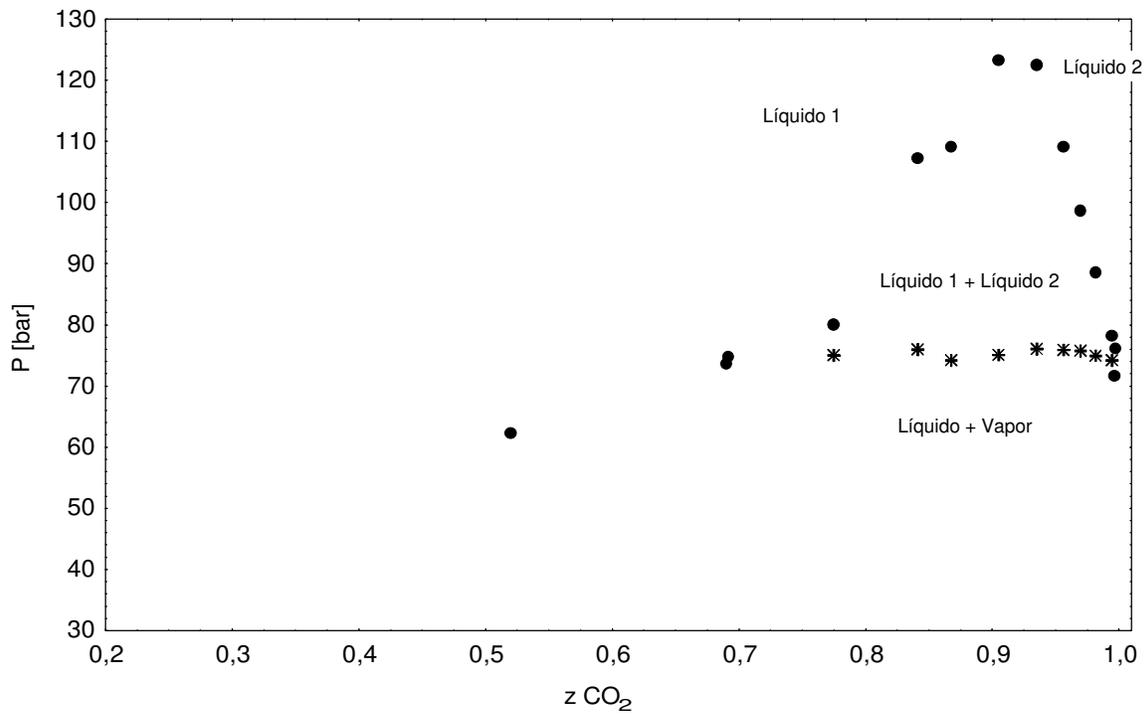
**Tabela 4.4:** Propriedades críticas do dióxido de carbono e do pseudocomponente.

Componentes	$T_{crítica}$ , K	$P_{crítica}$ , bar	$\omega$	MM, kg/kmol
CO <sub>2</sub>	304,21	73,83	0,2236	44,01
Óleo de Cravo	758,33	30,97	0,6286	172,02

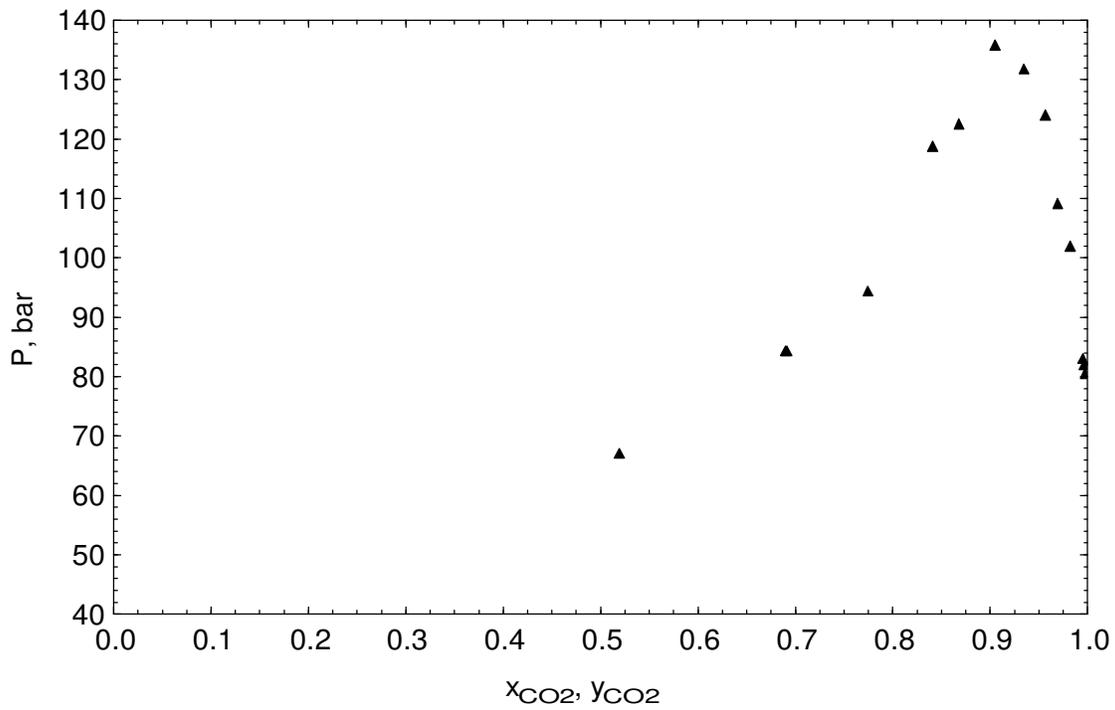
Os dados de equilíbrio para as temperaturas 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 e 328,15K são mostrados nas Figuras de 4.4 a 4.8. Nas temperaturas de 303,15 e 308,15K foi observada a transição líquido-líquido-vapor, enquanto para 313,15; 318,15 e 328,15K apenas a transição líquido-vapor foi observada.



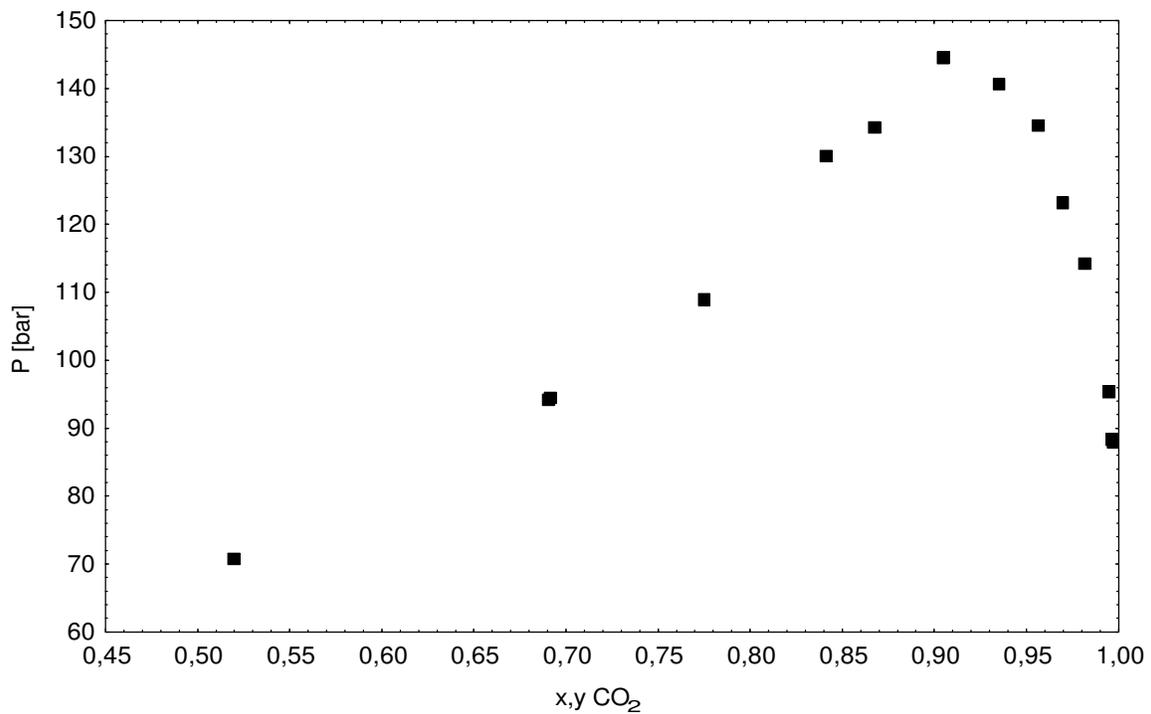
**Figure 4.4:** Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a 303,15 K.



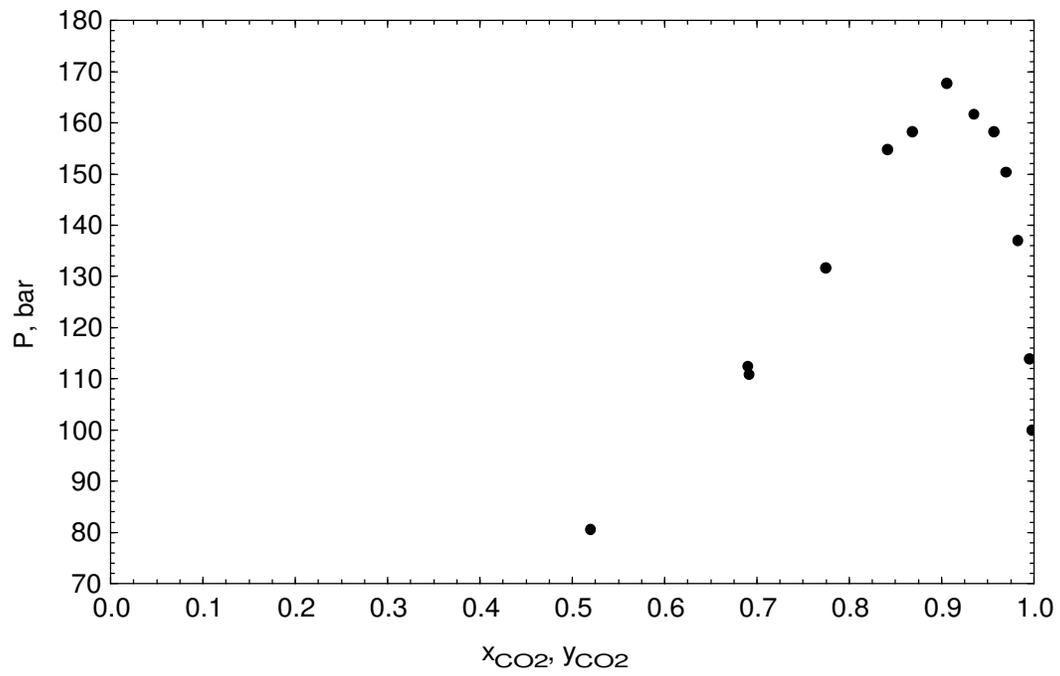
**Figure 4.5:** Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a 308,15 K.



**Figure 4.6:** Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a 313,15 K.



**Figure 4.7:** Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a 318,15 K.



**Figure 4.8:** Diagrama de fases experimental para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a 328,15 K.

# Capítulo 5- Modelagem Termodinâmica para Altas Pressões em Misturas Supercríticas

## 5.1 Introdução

A modelagem termodinâmica do comportamento de fases de misturas a altas pressões, em que pelo menos um dos compostos está em condições supercríticas, é um desafio com o qual constantemente os pesquisadores e engenheiros se deparam. Dentre as dificuldades na representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições supercríticas destacam-se a assimetria molecular entre componentes, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições operacionais e a sensibilidade das variáveis nas regiões próximas ao ponto crítico da mistura. Desta forma, a formulação e as considerações corretas sobre este tipo de problema são de fundamental importância, uma vez que as informações obtidas são importantes parâmetros para o sucesso do projeto e operação de qualquer processo que envolva fluidos supercríticos.

O teste de estabilidade empregando a metodologia de Naragajan em conjunto com matemática intervalar demonstrou ser uma técnica robusta para a determinação do número de fases do sistema (capítulo 3) e para gerar estimativas iniciais para o cálculo do equilíbrio de fases. Neste sentido, foi desenvolvido um programa computacional, utilizando a metodologia de Naragajan [73] em conjunto com matemática intervalar, que identifica o número de fases do sistema e calcula a composição dos componentes em equilíbrio na mistura.

## 5.2 Formulação do Problema de ELV a Altas Pressões

O equilíbrio termodinâmico, para um sistema fechado, é definido a partir do ponto de mínimo de energia livre de Gibbs e é expresso comumente pelas igualdades da temperatura, pressão e dos potenciais químicos dos seus componentes presentes nas fases em equilíbrio. Considerando o ELV, estas condições podem ser escritas da seguinte forma:

$$T^V = T^L \quad (5.1)$$

$$P^V = P^L \quad (5.2)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, n_c) \quad (5.3)$$

Este critério de equilíbrio pode também ser descrito através da igualdade entre as fugacidades de cada componente em todas as fases coexistentes, ou critério de isofugacidade:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (5.4)$$

Especificamente para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), a equação (5.4) é comumente expressa por três abordagens distintas. As abordagens diferem entre si em função de como é feita a descrição da fase líquida, uma vez que a fase vapor é normalmente descrita através do uso do coeficiente de fugacidade. Numa primeira abordagem, descreve-se a fase líquida através de coeficientes de fugacidade (empregando como referência o estado de gás ideal), enquanto que nas outras duas emprega-se uma solução líquida ideal como referência: uma com base no estado padrão de Lewis-Randall e outra no estado padrão de Henry. As três abordagens são descritas pelas equações 5.5, 5.6 e 5.7.

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (5.5)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i^L f_i \quad (5.6)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i^{*L} H_i \quad (5.7)$$

A principal deficiência da abordagem “gama-phi” ( $\gamma\text{-}\phi$ ) para descrever o comportamento de fases a altas pressões, é devida à alta compressibilidade das fases. Ainda, devido à descontinuidade matemática em função da utilização de modelos diferentes para a fase líquida e fase vapor, a descrição do equilíbrio de fases nas proximidades do

ponto crítico fica comprometida. Outro problema, em se tratando de aplicações a altas pressões, é que os modelos de coeficiente de atividade são baseados em misturas de líquidos puros, a temperatura e pressão especificadas (estado padrão), para formar uma mistura líquida a estas mesmas condições. Isto passa a ser um problema quando um (ou mais) componente da mistura não é um líquido nas mesmas condições de temperatura e pressão do estado padrão e, especialmente, quando a temperatura da mistura está acima da temperatura crítica de um ou mais componentes da mistura (Sandler, [89]).

Por outro lado, a abordagem “phi-phi” ( $\phi$ - $\phi$ ) é preferencialmente empregada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, uma vez que ambas as fases são modeladas através de uma equação de estado e caracterizadas por seus respectivos coeficientes de fugacidade, garantindo a continuidade matemática do modelo. A principal vantagem desta abordagem é a aplicação a toda faixa de temperatura e pressão, além do estado de referência para a fugacidade (gás ideal) ser o mesmo para as duas fases. Devido a estas características, em aplicações com fluidos supercríticos, esta abordagem é preferencialmente utilizada (Sandler, [89]; Reid *et al.*, [86]).

Recentemente, a incorporação de informações de líquido ( $\gamma$ ) dentro da equação de estado (usada para o cálculo de  $\phi$  em ambas as fases), na abordagem  $\phi$ - $\phi$ , vem sendo empregada para potencializar a capacidade desta abordagem de correlacionar e prever dados de ELV para sistemas a altas pressões (Sandler, [89]).

Para a obtenção do coeficiente de fugacidade, a forma mais comum, é a partir da integração da seguinte equação expressa em volume molar (Prausnitz *et al.*, [80]):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left( \left. \frac{\partial P}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln \left( \frac{PV}{RT} \right) \quad (5.8)$$

Apesar do advento das equações de estado oriundas da termodinâmica estatística, as quais possuem capacidade inerentemente preditiva utilizando-se apenas de parâmetros obtidos para os componentes puros, a maioria dos cálculos de equilíbrio de fases de misturas envolvendo fluidos supercríticos continuam sendo realizados utilizando-se as equações de estado cúbicas. Estas foram concebidas evolutivamente a partir da equação de estado de van der Waals e apresentam como principal vantagem a necessidade de poucas

informações iniciais, propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes. No presente trabalho, o coeficiente de fugacidade em ambas as fases foi calculado usando a equação de estado de Peng-Robinson (EDE-PR):

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2 + 2b\underline{V} - b^2} \quad (5.9)$$

onde  $P$  é a pressão absoluta do sistema,  $T$  a temperatura absoluta e  $\underline{V}$  o volume molar. Para o cálculo dos coeficientes “a” e “b” da equação (5.9), geralmente empregam-se regras de mistura quadráticas de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2):

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (5.10)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (5.11)$$

O parâmetro “ $a_{ij}$ ” é tido como o parâmetro atrativo presente na EDE em relação às moléculas dos componentes “i” e “j”. Já “ $b_{ij}$ ” é o parâmetro que representa a repulsão entre as moléculas dos componentes do sistema.

As seguintes regras de combinação são comumente utilizadas:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (5.12)$$

$$b_{ij} = b_{ji} = \left[ \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \right] (1 - l_{ij}) \quad (5.13)$$

em que  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. O parâmetro  $k_{ij}$  é associado à energia de atração entre as moléculas da mistura ( $a_{ij}$ ) e o parâmetro  $l_{ij}$  é associado à energia de repulsão entre tais moléculas ( $b_{ij}$ ).

Para a EDE-PR tem-se que:

$$b_{ii} = 0,07779R \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (5.14)$$

$$a_{ii} = a(T_C)\alpha(T) \quad (5.15)$$

onde

$$a(T_C) = \frac{0,45724R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (5.16)$$

e

$$\alpha(T) = \left[ 1 + f(\omega) \left( 1 - \sqrt{T/T_{c_i}} \right) \right]^2 \quad (5.17)$$

Através desta equação fica incorporada a dependência de “a” com a temperatura. E “f(ω)” é obtido pela seguinte equação:

$$f(\omega) = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (0 \leq \omega \leq 0,5) \quad (5.18)$$

a qual leva em conta a dependência de “a” em relação ao fator acêntrico (ω) dos componentes da mistura.

### 5.3. Estimação dos parâmetros

Os dados do equilíbrio de fases experimentais foram usados para a estimativa dos parâmetros ajustáveis ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ). A função objetivo ( $OF$ ) a ser minimizada foi baseada no método da Máxima Verossimilhança (Stragevitch e d’Ávila, [99]; Cardozo-Filho, 1999) [9].

$$FO = \sum_{k=1}^{NCD} \sum_{i=1}^{NPE} \left( \frac{P_{jk}^{CALC} - P_{jk}^{EXP}}{\sigma_{Pjk}} \right)^2 \quad (5.19)$$

em que NCD é o número de conjuntos de dados, NPE é o número de pontos experimentais considerados em cada conjunto. Foi utilizado um valor constante de  $\sigma=0,7$  para os pontos experimentais usados na estimativa de parâmetros. A tabela 5.1 mostra os valores dos parâmetros estimados para temperaturas diferentes.

**Tabela 5.1-** Valores dos parâmetros estimados.

T (K)	$k_{12}$	$l_{12}$	$\Delta P$ (bar)	NU*
303,15	0,03626	-0,03341	3,51	9
308,15	0,03379	-0,02060	5,39	9
313,15	0,03112	-0,03850	4,85	8
318,15	0,02945	-0,04411	1,69	9

\*NU- número de pontos usado no ajuste.

$$\Delta P = \frac{1}{NPE} \sum_{i=1}^{NPE} |P_i^{EXP} - P_i^{CALC}|$$

#### 5.4. Comparação da metodologia proposta com métodos padrões

Para validar os resultados obtidos pelo programa desenvolvido, foram realizados cálculos do comportamento de fases a altas pressões para o sistema  $CO_2 + trans\text{-}2\text{-Hexen-1-ol}$ , reconhecidamente difícil de calcular (Stradi *et. al.* [98]). A Tabela 5.2 mostra os resultados das frações molares ( $x_{CO_2}$  e  $y_{CO_2}$ ) dos diferentes programas no cálculo do flash, mostrando as dificuldades que surgem quando métodos padrões são utilizados para o cálculo do equilíbrio de fases, por exemplo, Aspen Plus (Aspen Technology, Inc.) e IVC-SEP (Hytoft and Gani, [38]). Essas dificuldades foram eliminadas quando o método da análise intervalar foi aplicado.

Para a modelagem de ambas as fases foram utilizadas a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals com um único parâmetro independente da temperatura ( $k_{ij}$ ). As ferramentas padrões usadas, do Aspen Plus, foram o programa FLASH3, que pode ser usado para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor, e o RGIBBS, que pode ser utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases ou o equilíbrio combinado de fases com reação química. Do IVC-SEP, foi usada a rotina LNGFLASH, onde foi empregada a estratégia de Michelsen.

O método M1 (método utilizado em nosso trabalho), combina o método local para o cálculo da divisão das fases com o método global para verificar a estabilidade de fases.

Pode ser utilizado para o cálculo do equilíbrio de um sistema multicomponente e multifásico, baseado na matemática intervalar.

No caso 1, as ferramentas convencionais P1, P2 e P3 geraram os mesmos resultados, porém incorretos. No caso 2, P1, P2 e P3 resultam incorretamente que não existem divisões de fases. Nestes dois casos a pressão está muito próxima da linha das três fases, portanto, de difícil convergência, motivo pelo qual os métodos convencionais falham. Essas dificuldades foram eliminadas pelo método **M1** (metodologia apresentado neste trabalho), fornecendo resultados consistentemente confiáveis.

Para os casos 3, 4 e 5 pode-se observar que as três ferramentas (P1, P2, P3) para o cálculo do flash falham uma vez. P3 falha na predição da divisão de fases no caso 4, P2 falha na predição da divisão de fases no caso 5. No caso 3, P1 prediz que a mistura dividirá, mas encontra erros de computação numérica e não converge. Novamente essa é uma dificuldade encontrada quando ferramentas convencionais são utilizadas para modelar o comportamento de fases. Novamente, apenas **M1** resolveu todos os casos corretamente.

É também importante observar que o método utilizado neste trabalho evita as dificuldades numéricas inerentes a outros métodos (falha na convergência, raízes falsas, mínimos locais em vez de global), mas a qualidade física final dos resultados vai depender do modelo termodinâmico utilizado e não do presente método de cálculo (M1).

**Tabela 5.2-** Exemplos mostrando as dificuldades computacionais<sup>1</sup>

Caso	Misturas binárias			*P1		*P2		*P3		M1	
	Alimentação $z_{CO_2}$	T (K)	P (bar)	$x_{CO_2}$	$y_{CO_2}$	$x_{CO_2}$	$y_{CO_2}$	$x_{CO_2}$	$y_{CO_2}$	$x_{CO_2}$	$y_{CO_2}$
1	0,800	303,15	71,00725	<b>0,7315</b>	<b>0,9986</b>	<b>0,7310</b>	<b>0,9987</b>	<b>0,7309</b>	<b>0,9987</b>	0,6850	0,9689
2	0,700	303,15	70,09	<b>NPS</b>		<b>NPS</b>		<b>NPS</b>		0,6833	0,9701
3	0,970	323,15	97,75	<b>NC</b>		0,6267	0,9948	0,6267	0,9949	0,6283	0,9945
4	0,742	323,15	130	0,7234	0,9554	0,7232	0,9560	<b>NPS</b>		0,7243	0,9560
5 <sup>2</sup>	0,742	323,15	135	0,7345	0,9490	<b>NPS</b>		0,7347	0,9515	0,7356	0,9488

<sup>1</sup>A fração molar  $x_{CO_2}$  e  $y_{CO_2}$  em cada fase é determinado. Os resultados em negrito indicam resultados incorretos. A notação NPS indica que nenhuma divisão de fases foi predita. NC indica que o programa prevê uma divisão de fases, mas o cálculo para a divisão de fases não convergiu; provavelmente um erro de computação numérica ocorreu, gerando o resultado NaN (not a number).

<sup>2</sup>RGIBBS gera uma resposta, mas com uma mensagem de erro.

\*Resultados apresentados em [98].

P1 - LNGFLASH

P2 - FLASH3

P3 - RGIBBS

M1 - Metodologia apresentada neste trabalho

## 5.5. Algoritmo para o cálculo do equilíbrio de fases e estabilidade de fases

O algoritmo utilizado neste trabalho segue os seguintes passos:

- Cálculo da densidade molar inicial ( $\rho_0$ ):

Inicialmente, dado uma temperatura (T), pressão (P), e uma composição global da alimentação (z), calcula o  $\rho_0$  através da equação de estado antes de otimizar a equação da distância ao plano tangente:  $D(n_0 + \Delta n) = G(n_0 + \Delta n) - \{G(n_0) + \nabla G(n_0) \cdot \Delta n\}$ . Portanto, tem-se:

$$\rho_0 = \frac{z_i}{v} \quad \text{onde} \quad v = \frac{Z \cdot R \cdot T}{P}$$

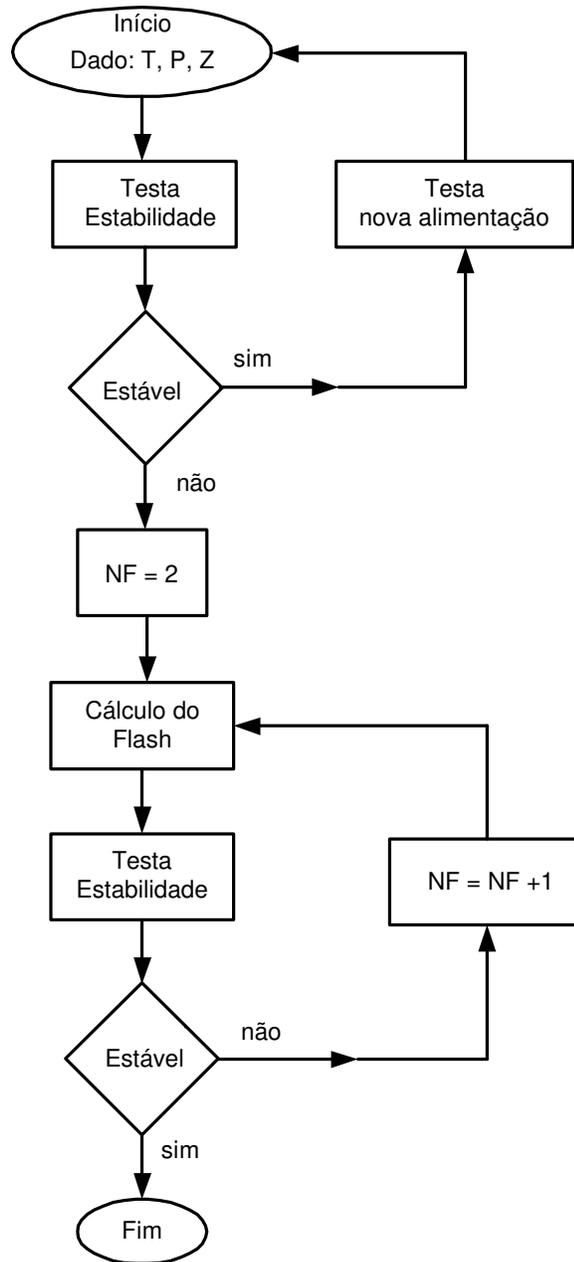
sendo v é o volume molar, Z o fator de compressibilidade.

Se tiver múltiplas raízes de volume, escolhe-se o volume que apresentar a menor energia livre de Gibbs.

- Depois de calculado  $\rho_0$  aplica-se o teste de estabilidade:
  - Se  $D > 0$  (estável) calcula-se o flash utilizando o resultado da estabilidade como estimativa inicial para as composições (NF=2) e finaliza.
  - Se  $D < 0$  (instável) um flash local (considerando inicialmente duas fases NF=2) é executado, utilizando as informações dadas pelo teste de estabilidade para construir as estimativas iniciais. Depois que o flash é resolvido, é então necessário fazer a análise da estabilidade no resultado para determinar se o número de fases requerido está correto; se o resultado for instável, acrescenta-se uma nova fase e calcula-se novamente um flash local. Repete-se esse ciclo acrescentando uma nova fase até que o resultado do teste de estabilidade seja estável.

Para calcular o flash, é necessário transformar as raízes do teste de estabilidade ( $\rho_i$ )

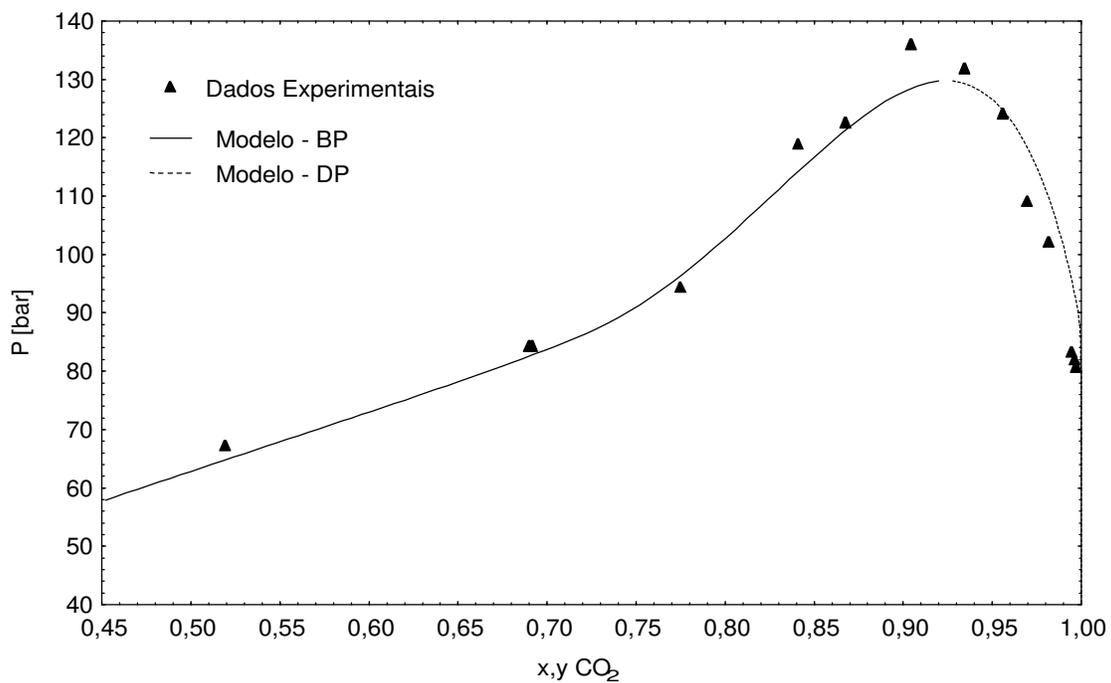
para frações molares através de:  $x_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ , onde  $\rho = \sum_i \rho_i$



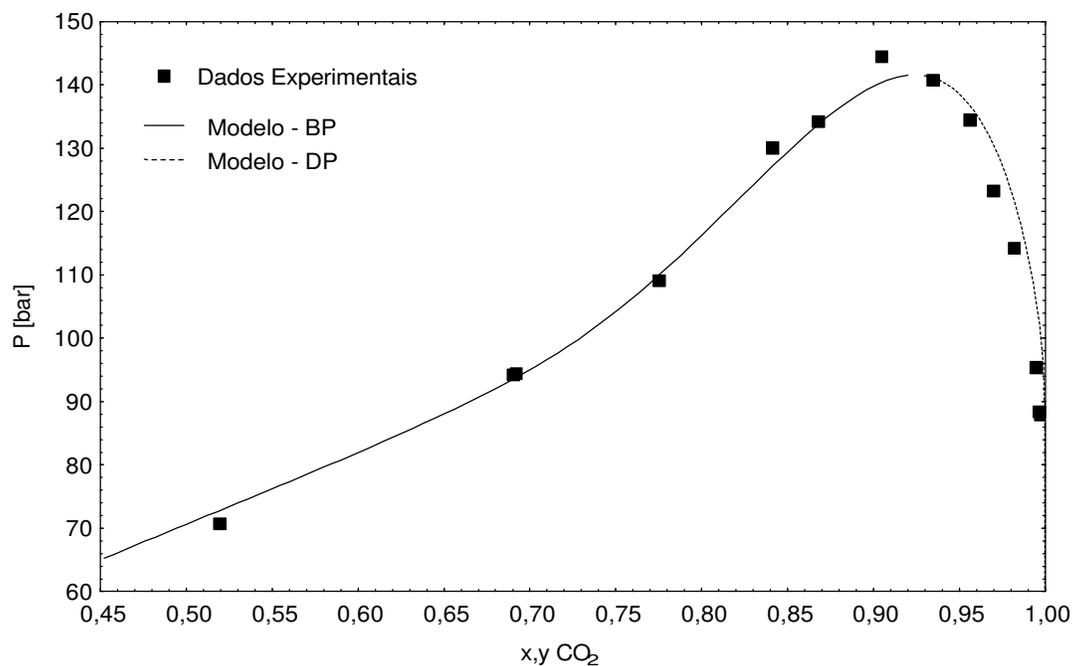
**Figura 5.1-** Algoritmo para o cálculo do equilíbrio de fases e estabilidade de fases

## 5.6. Modelagem para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub>

Os cálculos foram realizados nas temperaturas de 303,15 K; 308,15 K; 313,15 e 318,15; o VLE e LLE foram considerados. Nas temperaturas de 313,15 K e 318,15 K, não há formação das três fases, apenas a transição líquido-vapor foi visualizada, e os diagramas das Figuras 5.1 e 5.2 mostram o ajuste da curva a partir dos dados experimentais. Pôde-se observar visualmente que o modelo foi capaz de correlacionar suficientemente bem os dados experimentais do sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub>.

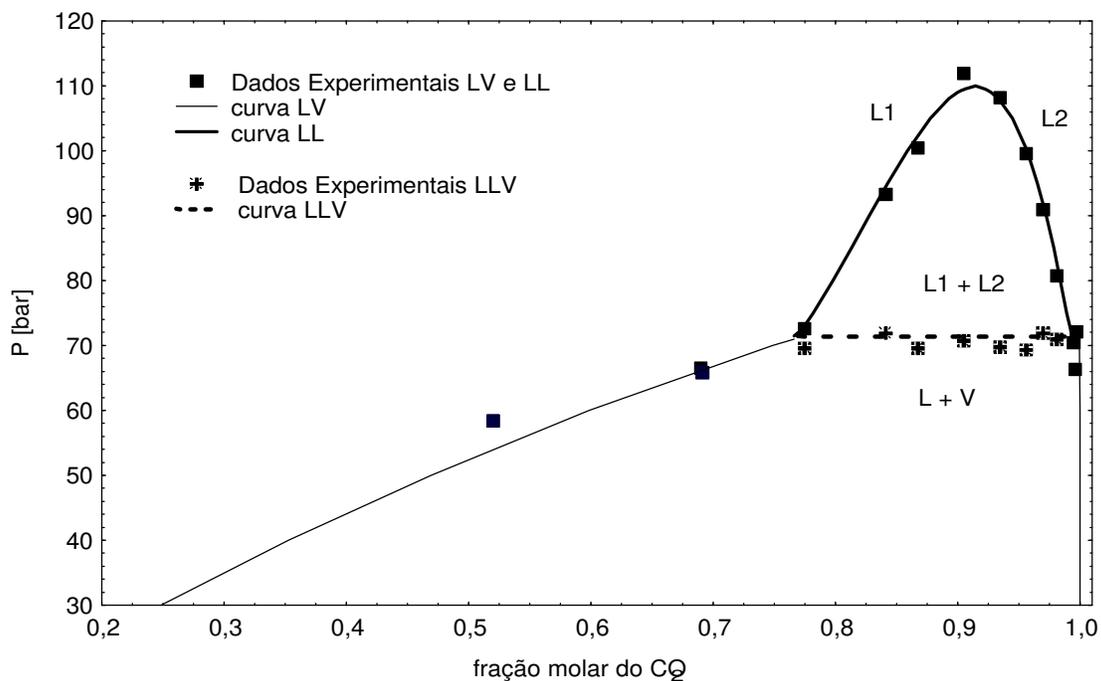


**Figura 5.2-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 313,15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho)

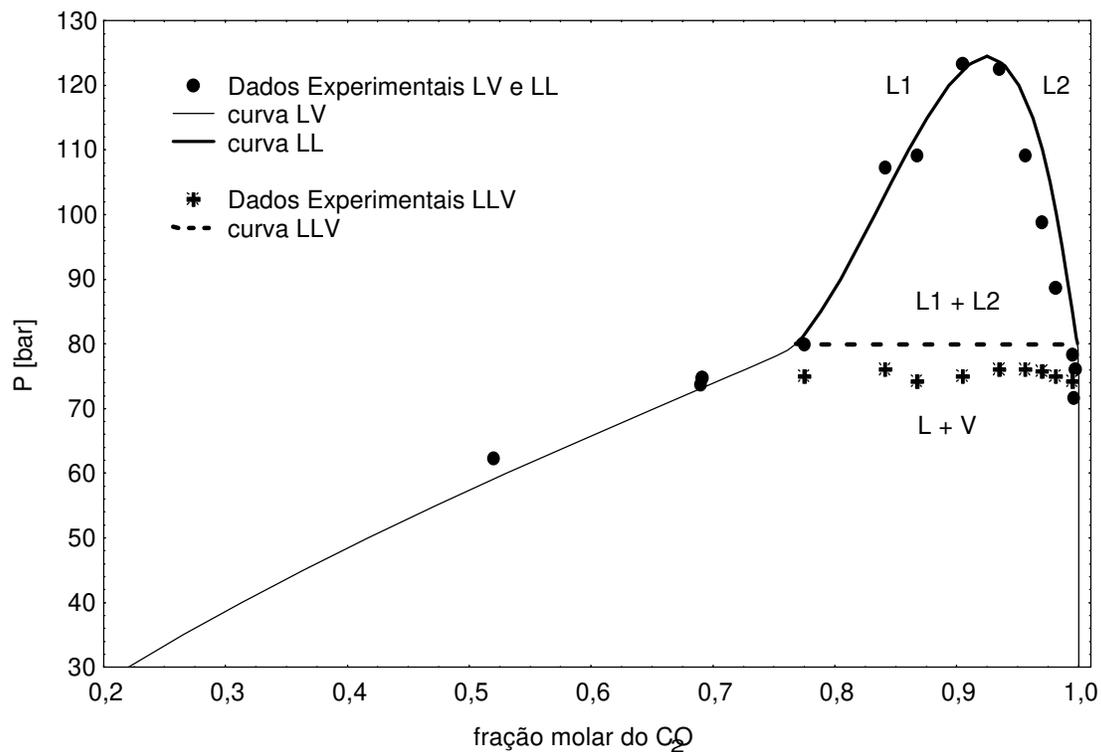


**Figura 5.3-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo + CO<sub>2</sub> a temperatura de 318,15 K (BP = Ponto de bolha; DP = Ponto de orvalho)

Para as temperaturas de 303,15 K e 308,15 K, o modelo prevê uma linha de três fases a uma pressão de 71,25 e 80,15 bar, respectivamente. Acima desta pressão existe uma região de equilíbrio líquido-líquido e abaixo há uma região de equilíbrio líquido-vapor. Isto pode ser mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4. Os parâmetros de interação binária foram ajustados usando os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido. Portanto, para os diagramas que seguem (Figuras 5.3 e 5.4), o envelope líquido-vapor foi calculado usando os valores dos parâmetros ajustados ( $k_{12}$ ,  $l_{12}$ ) do equilíbrio líquido-líquido. A metodologia proposta obteve sucesso em todos os casos analisados, apesar da comprovada dificuldade em calcular o equilíbrio de fases em altas pressões para sistemas envolvendo produtos naturais, que possuem uma grande variedade de grupos químicos.



**Figura 5.4-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo +  $\text{CO}_2$  a temperatura de 303,15 K.



**Figura 5.5-** Diagrama P-x-y para o sistema óleo de cravo +  $\text{CO}_2$  a temperatura de 308,15 K.

## Capítulo 6- Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1 Introdução

Neste capítulo, será apresentada a aplicação de alguns métodos de otimização para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases (EQF) através da minimização global da energia livre de Gibbs, sujeita a restrições de balanço de moles por espécie atômica e restrições de não-negatividade.

Como estudo de caso, o método foi aplicado a uma mistura de hidrocarbonetos, onde será assumido o comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida. Vários métodos de programação matemática foram estudados e o desempenho de cada um analisado.

### 6.2 Equilíbrio químico e de Fases

O equilíbrio de fases em sistemas reativos tem recebido muita atenção devido ao crescente interesse na destilação reativa (Barbosa e Doherty, [5]). A destilação reativa é uma alternativa muito eficiente para alguns sistemas de separação-reação, por exemplo, processos de esterificação, separação de isômeros, etc. Reações químicas podem induzir a formação de azeótropos que não estão presentes em sistemas não-reativos (ex., produção de éter metil-terc-butílico); em outros casos (ex., produção de acetato de metila), reações químicas eliminam azeótropos que estão presentes em sistemas não-reativos, fazendo com que a separação seja mais fácil de ser alcançada em uma coluna de destilação reativa. Uma outra aplicação é a utilização da “Teoria Química” para modelar o equilíbrio de fases (Prausnitz et. al., [80]).

Artigos que revisam o problema do equilíbrio químico e de fases combinados foram publicados por Gautam e Seider [25], Seider et. al.[90], Castier et. al. [11], Smith [91] e Mather [59]. Smith e Missen [92] propõem uma classificação dos algoritmos utilizados em grupos com características comuns, o que facilitaria compreender as relações entre eles.

Existem vários aspectos da formulação do problema que podem ser considerados nesta classificação, entre eles:

a) classificar os algoritmos entre aqueles que são baseados em métodos de minimização e aqueles baseados em métodos de solução de sistemas de equações não-lineares. Esta classificação pode ser considerada artificial, pois ambas as formulações são equivalentes; entretanto, os métodos numéricos empregados na solução do problema variam em função da formulação utilizada;

b) classificar os algoritmos com base na forma de utilização das restrições de conservação de massa. Os métodos que representam o número de moles de cada componente ( $n_i$ ) em função dos coeficientes estequiométricos ( $v_{ik}$ ) e dos graus de avanço das reações químicas ( $\xi_k$ ), tomando estes últimos como variáveis independentes, são considerados estequiométricos. Os algoritmos que empregam explicitamente as restrições de conservação de massa, tomando como variáveis independentes os próprios  $n_i$ 's, são denominados não-estequiométricos.

Entre os principais métodos de cálculo de EQF, estão os apresentados por Brinkley [7], Huff et. al. [37] (conhecido como método Nasa) e White et. al [104] (conhecido como método RAND). Estes algoritmos são não-estequiométricos e diferem somente na maneira numérica de considerar a composição do sistema. Um dos primeiros algoritmos estequiométricos foi proposto por Naphtali [74], que minimizava  $G(\xi)$  através de um método de primeira ordem. Boynton [6] e Oliver et. al. [78] estenderam o método RAND para cálculos com fases sólidas ou líquidas. Sanderson e Chien [88] desenvolveram um algoritmo estequiométrico onde o cálculo do EQF é realizado em dois ciclos iterativos; o EQ é resolvido em um ciclo externo e o EF em um ciclo interno.

### **6.3. Formulação Matemática**

#### **6.3.1. Equilíbrio – Condições Necessárias e Suficientes**

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes restrições (Sandler, [89]):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (6.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (6.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, \dots, NC \quad (6.3)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \cdot \mu_i^k = 0 \quad j = 1, \dots, NF \quad k = \alpha, \dots, \pi \quad (6.4)$$

onde  $\alpha, \beta, \dots, \pi$  são as fases do sistema e  $i$  representa as diferentes espécies químicas presentes. Usualmente trabalha-se com a situação de pressão e temperatura uniformes e constantes, de tal forma que as condições (6.1) e (6.2) já são automaticamente satisfeitas. Além disso, é necessário que o balanço de massa de cada espécie seja respeitado, de acordo com a estequiometria das reações envolvidas.

Essas condições, embora necessárias, não são suficientes. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia livre de Gibbs ( $G$ ), que deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura ( $T$ ) e na pressão ( $P$ ) do sistema:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (6.5)$$

Dessa forma, o cálculo do EQF isotérmico corresponde à obtenção do mínimo global da energia livre de Gibbs, que em um sistema multifásico e multicomponente é formulado como a minimização da função de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \mu_{ij} \quad (6.6)$$

em que  $n_{ij}$  é o número de moles do componente  $i$  presente na fase  $j$ ,  $\mu_{ij}$  é o potencial químico do componente  $i$  na fase  $j$ ,  $NC$  é o número de componentes e  $NF$  é o número de fases.

Na minimização de (6.6), as seguintes restrições devem ser respeitadas:

(a) não negatividade do número de moles:

$$n_{ij} \geq 0, \quad i = 1, \dots, NC; \quad j = 1, \dots, NF \quad (6.7)$$

(b) conservação de massa:

$$\sum_{j=1}^{NF} n_{ij} = n_i, \quad i = 1, \dots, NC \quad (6.8)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i = b_m, \quad m = 1, \dots, NE \quad (6.9)$$

onde  $n_i$  é o número total de moles do componente  $i$ ,  $a_{mi}$  é o número de átomos do elemento  $m$  por molécula do componente  $i$ ,  $b_m$  é o número total de moles do elemento  $m$  e  $NE$  é o número de elementos.

Estas equações podem ser rearranjadas e manipuladas de várias maneiras, dando origens a diferentes reformulações dos problemas (Smith, [91]). Se diretamente aplicada, a formulação acima implica na utilização do método de otimização com restrições (formulação não estequiométrica).

### 6.3.2. Estratégias de Resolução

A análise do equilíbrio químico e de fase combinados (EQF) pode ser formulada tanto como um problema de minimização global como um problema equivalente para resolver um sistema de equações não-lineares. Entretanto, como o número de fases presente no equilíbrio não se conhece *a priori*, o cálculo do equilíbrio de fases na forma do sistema de equações dado por (6.3) e (6.4) é frequentemente realizado em dois estágios (Michelsen, [63], [64]). O primeiro envolve o problema de estabilidade de fases, isto é, determinar se uma certa mistura separar-se-á ou não em múltiplas fases. O segundo envolve o problema de quantificação das fases, isto é, determinar a quantidade e a composição das fases assumidas estarem presentes. Uma vez que o problema de equilíbrio de fases é resolvido

(equações 6.3 e 6.4), é então necessário fazer a análise de estabilidade no resultado (equação 6.5) para determinar se o número de fases requerido está correto, e, se não estiver, repetir o problema de divisão de fases.

Entretanto, ambos os problemas, equilíbrio de fases e estabilidade de fases, podem ser resolvidos simultaneamente formulando-se o problema do EQF na forma de uma minimização global da energia livre de Gibbs, sujeita às restrições de balanço de massa e não-negatividade de quantidades, desde que se permita um número potencial de fases capaz de representar todas as possíveis situações (Castillo & Grossmann, [12]). A minimização global da energia livre de Gibbs naturalmente indica se uma dada fase existe ou não. Dessa forma, há uma vantagem em se colocar o problema na forma de uma otimização global.

Há diversos trabalhos na literatura que utilizam a abordagem de minimização direta da energia livre de Gibbs em vez de resolver o sistema de equações (6.3) e (6.4) (Castillo & Grossmann, [12]; Castier et al, [11]; Mather, [59]).

Neste capítulo, adotou-se a estratégia de minimização global, em vez da estratégia de encontrar raízes de sistemas não-lineares utilizada em capítulos anteriores deste trabalho usando o método do intervalo de Newton/Bisseção generalizada. O motivo foi evitar uma análise mais complexa em duas etapas para o EQF. Entretanto, sugere-se como proposta de trabalho futuro aplicar as duas técnicas e compará-las, a fim de se verificar as vantagens e desvantagens de cada uma.

## 6.4. Modelos para Misturas

### 6.4.1. Formulação Geral

A formulação geral do EQF na forma de um problema de otimização pode ser feita utilizando-se a abordagem proposta por Castillo & Grossmann [12]. Para o caso de uma mistura com duas fases, líquida e gasosa, tem-se:

$$G(T, P, n_i^g, n_i^l) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) \cdot n_i^g + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^l(T, P, x_i) \cdot n_i^l \quad (6.10)$$

onde:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P + R \cdot T \cdot \ln y_i + R \cdot T \cdot \ln \hat{\phi}_i \quad (6.11)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P_i^{\text{sat}} + R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (6.12)$$

e onde, potencialmente, se permite a possibilidade de formação das duas fases. Se as fases vão mesmo se formar ou não será determinado durante a otimização. Quando uma fase não ocorre, o número de moles dessa fase e de todos os seus componentes é igual a zero.

O potencial químico do componente  $i$  puro no estado de referência,  $\mu_i^0$ , em geral não é tabelado para qualquer  $T$  e  $P$ , mas usualmente a 1 atm e 25 °C. Dessa forma, aquele pode ser calculado, para as condições do sistema, usando-se relações termodinâmicas conhecidas (Sandler, [89]):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_i}{RT} \right)_P = - \frac{H_i}{RT^2} \quad (6.13)$$

$$\left( \frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = V_i \quad (6.14)$$

$$\left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P = C_{p_i} \quad (6.15)$$

$$\left( \frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_T = V_i - T \cdot \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_T \quad (6.16)$$

Os valores tabelados de potencial químico geralmente são os potenciais de formação a partir de compostos elementares (Reid, Prausnitz & Poling, [86]). Dessa forma, usa-se também a entalpia de formação nas equações (6.13) a (6.16).

Na minimização da equação (6.10), sujeita às restrições de não-negatividade de número de moles e de conservação de massa, as variáveis de decisão são as quantidades  $n_i^g$  e  $n_i^l$ , além das variáveis que dependem delas ( $\hat{\phi}_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $G$ ). Todas as outras quantidades são parâmetros durante a otimização ( $T$ ,  $P$ ,  $P_i^{\text{sat}}(T)$ ,  $\mu_i^0(T, P)$ ), de tal forma que podem ser previamente calculadas.

#### 6.4.2. Formulação para Misturas Ideais

Para o caso de gás ideal e misturas líquidas ideais, tem-se respectivamente que:

$$\hat{\phi}_i = 1 \quad (6.17)$$

$$\gamma_i = 1 \quad (6.18)$$

de tal forma que o problema de minimização de (6.10) fica consideravelmente simplificado. Assim, foi possível o uso de diversas técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens, como será apresentado a seguir.

#### 6.4.2.1. Programação Não-Linear

O caso mais direto consiste em tratar  $n_i^g$  e  $n_i^l$  como variáveis contínuas e resolver o problema de otimização como uma programação não-linear. Entretanto, essa formulação usualmente apresenta complicações numéricas, tanto pela ocorrência de ótimos locais ou problemas de convergência (o que obriga o uso de boas estimativas iniciais) como por problemas das funções envolvidas (logaritmo de zero ou de números negativos, que costumam causar erro).

Essa técnica é adequada para refinamento da solução, mas não é suficientemente adequada para gerar as estimativas iniciais.

#### 6.4.2.2. Programação Inteira Linear

Uma outra possibilidade consiste em tratar  $n_i^g$  e  $n_i^l$  como variáveis discretas. Para isso, considera-se que essas quantidades possam variar por incrementos de  $\delta$  (ex., 0,001), de tal forma a se ter uma seqüência de parâmetros  $dn_k$  ( $dn_0 = 0$ ,  $dn_1 = \delta$ ,  $dn_2 = 2 \cdot \delta$ , ...,  $dn_k = k \cdot \delta$ ) e associar a essa seqüência de parâmetros uma seqüência de variáveis binárias  $w_{i,k}^g$  e  $w_{i,k}^l$ . Dessa forma, tem-se que:

$$n_i^g = \sum_{k=0}^M dn_k \cdot w_{i,k}^g \quad (i = 1, \dots, NC) \quad (6.19)$$

$$n_i^l = \sum_{k=0}^M dn_k \cdot w_{i,k}^l \quad (i = 1, \dots, NC) \quad (6.20)$$

$$\sum_{k=0}^M w_{i,k}^g = 1 \quad (i = 1, \dots, NC) \quad (6.21)$$

$$\sum_{k=0}^M w_{i,k}^l = 1 \quad (i = 1, \dots, NC) \quad (6.22)$$

$$w_{i,k}^g, w_{i,k}^l \in \{0,1\} \quad (i = 1, \dots, NC) \quad (k = 1, \dots, M)$$

onde  $M$  é um número que limita o número máximo de moles de  $i$  em cada fase (esse valor deve ser grande o suficiente para não eliminar nenhuma possibilidade, mas pequeno o suficiente para não levar a um problema com um número excessivo de variáveis binárias).

O problema de otimização pode ser colocado na forma de uma programação inteira linear, sem nenhuma variável contínua, se for observado que:

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln y_i = \left[ \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \ln n_i^g \right] - n_T^g \cdot \ln n_T^g \quad (6.23)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \ln y_i = \left[ \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \ln n_i^l \right] - n_T^l \cdot \ln n_T^l \quad (6.24)$$

onde  $n_T^g$  e  $n_T^l$  são os números de moles totais das fases gasosa e líquida, respectivamente.

Define-se então um vetor de parâmetros,  $fn_k$ , para as funções:

$$fn_k = \begin{cases} dn_k \cdot \ln dn_k & dn_k \neq 0 \\ 0 & dn_k = 0 \end{cases} \quad (6.25)$$

Definindo-se ainda uma seqüência de variáveis binárias  $w_{T,k}^g$  e  $w_{T,k}^l$ , as equações que relacionam o número de moles dos componentes em cada fase com o número de moles totais de cada fase podem ser colocadas na forma:

$$\sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{NC} dn_k \cdot w_{i,k}^g = \sum_{k=1}^{MT} dn_k \cdot w_{T,k}^g \quad (6.26)$$

$$\sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{NC} dn_k \cdot w_{i,k}^l = \sum_{k=1}^{MT} dn_k \cdot w_{T,k}^l \quad (6.27)$$

$$\sum_{k=1}^{MT} w_{T,k}^g = 1 \quad (6.28)$$

$$\sum_{k=1}^{MT} w_{T,k}^l = 1 \quad (6.29)$$

$$w_{T,k}^g, w_{T,k}^l \in \{0,1\} \quad (k = 1, \dots, M)$$

onde  $MT$  é um número que limita o número máximo de moles totais de cada fase.

Finalmente, o problema de otimização pode ser colocado na forma de uma programação inteira linear, sem nenhuma variável contínua:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^M [A_k^g \cdot w_{i,k}^g + A_k^l \cdot w_{i,k}^l] - \sum_{k=1}^{MT} R \cdot T \cdot fn_k \cdot (w_{T,k}^g + w_{T,k}^l) \quad (6.30)$$

onde os parâmetros  $A_k^g$  e  $A_k^l$  são dados por:

$$A_{i,k}^g = [\mu_i(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P] \cdot dn_k + fn_k \quad (6.31)$$

$$A_{i,k}^l = [\mu_i(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P_i^{\text{sat}}] \cdot dn_k + fn_k \quad (6.32)$$

A minimização da função (6.30) deve estar sujeita às restrições de conservação de massa (balanço de átomos) e às equações (6.19) a (6.22) e (6.26) a (6.29), que automaticamente garantem a restrição de não-negatividade.

A principal vantagem dessa formulação é que o problema pode ser resolvido até se encontrar o ótimo global utilizando-se um algoritmo do tipo *branch-and-bound* com *gap* zero (*lower bound = upper bound*). Nesse caso, pode-se provar que a solução encontrada é

de fato a ótica global, dentro da margem de erro introduzida pela discretização das variáveis contínuas ( $\delta$ ).

A principal desvantagem dessa formulação é o tempo de cálculo, especialmente devido às equações (6.26) e (6.27), que pode ser muito elevado para um intervalo  $\delta$  mais fino (o que leva a número elevado de variáveis binárias).

### 6.4.2.3. Programação Inteira Linear com Iterações

A formulação anterior pode ser consideravelmente melhorada se as equações (6.26) e (6.27) forem eliminadas, juntamente com as variáveis binárias  $w_{T,k}^g$  e  $w_{T,k}^l$ , pois com isso o modelo apresenta melhores relaxações no algoritmo *branch-and-bound*. Dessa forma o tempo de cálculo se reduz drasticamente, o que foi observado nas simulações numéricas.

Isso pode ser conseguido reescrevendo-se a equação (6.30) como:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^M \left[ B_k^g \cdot w_{i,k}^g + B_k^l \cdot w_{i,k}^l \right] \quad (6.33)$$

onde os parâmetros  $B_k^g$  e  $B_k^l$  são dados por:

$$B_{i,k}^g = \left[ \mu_i(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P - R \cdot T \cdot \ln n_T^{g,0} \right] \cdot dn_k + fn_k \quad (6.34)$$

$$B_{i,k}^l = \left[ \mu_i(T, P) + R \cdot T \cdot \ln P_i^{\text{sat}} - R \cdot T \cdot \ln n_T^{l,0} \right] \cdot dn_k + fn_k \quad (6.35)$$

onde  $n_T^{g,0}$  e  $n_T^{l,0}$  são estimativas para os números de moles totais das fases gasosa e líquida, que são considerados como parâmetros nesse tipo de modelo.

A minimização da função dada pela equação (6.33) deve estar sujeita às restrições de conservação de massa (balanço de átomos) e às equações (6.19) a (6.22). Os resultados obtidos para os valores do número de moles de cada componente  $i$  em cada fase permitem recalcular o número total de moles de cada fase e verificar se as estimativas iniciais estavam corretas. Caso contrário, repete-se o procedimento. Para o caso de uma das fases se

mostrar inexistente (número de moles zero), o uso de um valor bem pequeno (ex.,  $10^{-9}$ ) nas equações (6.34) e (6.35) mostrou-se adequado.

Observou-se nos trabalhos numéricos que esse procedimento iterativo converge bem rápido para a resposta correta. Mesmo no caso de um número elevado de variáveis binárias (valor de  $\delta$  pequeno e muitos componentes em potencial), cada iteração é muito rápida. Entretanto, observou-se também que, dependendo das estimativas iniciais de  $n_T^{g,0}$  e  $n_T^{l,0}$ , este método pode convergir para um mínimo local. Isso foi facilmente resolvido mapeando-se essas estimativas iniciais, de tal forma a se encontrar o mínimo global.

#### 6.4.2.4. Programação Mista Inteira e Não-Linear

Uma outra maneira de melhorar a formulação proposta no item 6.4.2.2 é transformar o problema em uma programação mista inteira e não-linear, considerando-se o número total de moles de cada fase como variáveis contínuas.

Isso pode ser conseguido reescrevendo-se a equação (6.30) como:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^M [A_k^g \cdot w_{i,k}^g + A_k^l \cdot w_{i,k}^l] - R \cdot T \cdot (\ln n_T^g + \ln n_T^l) \quad (6.36)$$

onde os parâmetros  $A_k^g$  e  $A_k^l$  são dados pelas equações (6.31) e (6.32). Além disso, tem-se que as variáveis  $n_T^g$  e  $n_T^l$  devem estar relacionadas com o número de moles dos componentes em cada fase por:

$$n_T^g = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{NC} dn_k \cdot w_{i,k}^g \quad (6.37)$$

$$n_T^l = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{NC} dn_k \cdot w_{i,k}^l \quad (6.38)$$

A minimização da função dada pela equação (6.36) deve estar sujeita às restrições de conservação de massa (balanço de átomos) e às equações (6.19) a (6.22), (6.37) e (6.38). Apesar de ser uma programação mista inteira e não-linear, essa formulação mostrou-se

muito boa do ponto de vista de tempo computacional, pois o número de variáveis contínuas é bem pequeno.

## 6.5. Estudo de Caso – Mistura de Hidrocarbonetos

Os modelos apresentados no item 6.4 foram testados para uma mistura complexa de hidrocarbonetos onde potencialmente poder-se-iam formar 140 compostos diferentes (desde C1 até C10), além de hidrogênio ( $H_2$ ) e coque (C), em 3 fases diferentes (sólida, líquida e gasosa). As propriedades desses compostos foram obtidas a partir da literatura (Reid, Prausnitz & Poling, [86]).

Para a fase sólida, considerou-se que ela só é formada por coque e que este por sua vez só aparecia nessa fase (não aparece C nas fases líquida e gasosa). Por falta de maiores informações na literatura, utilizou-se os dados disponíveis para o grafite amorfo para simular as propriedades do coque (energia livre de Gibbs de formação, entalpia de formação, capacidade calorífica).

Para a fase líquida foi feita a aproximação de mistura ideal, devido ao fato de ser uma mistura de hidrocarbonetos com propriedades muito semelhantes. Desprezou-se ainda a variação da energia livre de Gibbs com a pressão, mas considerou-se a sua variação com a temperatura, por meio da entalpia e da capacidade calorífica à pressão constante.

Para a fase gasosa foi feita a aproximação de gás ideal, mesmo nos casos onde a modelagem considerou pressões elevadas. Para esses casos de pressões elevadas, os resultados devem ser encarados apenas como qualitativos. Já para os casos de pressões menores, os resultados podem ser considerados precisos.

O problema foi implementado em GAMS (“General Algebraic Modeling System”) utilizando-se os *solvers* *DICOPT* (MINLP, programação mista, inteira e não linear) e *CPLEX* (MIP, programação mista e inteira).

### 6.5.1. Resultados Obtidos

As tabelas 6.3-6.6 mostram resultados dos números de moles dos compostos formados em cada fase para várias composições iniciais de etano, tolueno e octano escolhidas arbitrariamente. Para cada estudo de caso foi calculado o equilíbrio sem reação e com reação (com fase sólida e sem fase sólida).

Os resultados apresentados são resultados de equilíbrio, ou seja, não se está discutindo cinética ou taxas de reação. Não se sabe o tempo que levaria para se atingir tais composições de equilíbrio. Foi por isso que foram testados os casos (i) sem reação, (ii) com reação e sem fase sólida, (iii) com reação e com fase sólida, pois as taxas de transferência de massa entre as fases podem ser mais rápidas que as taxas das reações e estas mais rápidas que a formação de coque (fase sólida), dependendo da temperatura. Para os casos em hachurado, foi utilizado o *solver CPLEX*, e nos demais o *solver DICOPT*.

No primeiro caso, os resultados do equilíbrio de fases sem reação são para comparar com os demais, já que em certas temperaturas a taxa de reação pode ser desprezível, e o que se observa experimentalmente é esse resultado de composição.

No segundo caso, são resultados do equilíbrio de fases com reação química e com fase sólida. Neste caso, houve a formação apenas de metano e hidrogênio na fase gasosa, e na fase sólida a formação de coque, produto indesejável, pois pode prejudicar o rendimento da reação. As tabelas 6.7 e 6.8 mostram os resultados com excesso de hidrogênio, nos quais não há formação de coque, com exceção de temperaturas mais elevadas (500°C).

Por fim, para o cálculo do equilíbrio de fases com reação e sem a presença da fase sólida (C), houve a formação de vários compostos diferentes dos formados nos outros casos, e com excesso de hidrogênio apenas a formação de metano e hidrogênio (6.7 e 6.8). Esse caso foi obtido para comparar com o caso anterior, já que a taxa de reação para formar coque pode ser desprezível em certas temperaturas, e o que se observa na prática é esse resultado de composição.

### **6.5.2. Comparação entre os métodos**

A seguir são mostrados os resultados obtidos de cada método utilizado através da estação de trabalho *SunEnterprise250*, empregando-se o *GAMS 2.5*.

**Tabela 6.1** – Comparação entre os métodos - T= 373,15 K, P=10 bar

Formulação	Composto	Moles da fase gasosa	Moles da fase líquida	Moles de cada fase	Tempo CPU (s)	Variáveis	Iterações
6.4.2.1	hidrogênio metano etano	0,00051 2,14974 $1,4508 \times 10^{-6}$	-	ng=2,15025 ns=1,35025	4	568	114
6.4.2.2	metano	2,15	-	ng=2,15 ns=1,35	56,243	477,484	6,621
6.4.2.3	metano	2,15	-	ng=2,15 ns=1,35	299	475,482	81
6.4.2.4	metano	2,15	-	ng=2,15 ns=1,35	98	47,802	76

Estudo de caso II - Composição inicial: etano: 1 mol, tolueno: 0,1 mol, octano: 0,1 mol

A programação não-linear (6.4.2.1), com variáveis contínuas, usualmente apresenta complicações numéricas, tanto pela ocorrência de ótimos locais ou problemas de convergência (o que obriga o uso de boas estimativas iniciais). Para este caso, foram utilizados os resultados finais da programação inteira linear (6.4.2.4) como estimativa inicial. Essa técnica é adequada para refinamento da solução, mas não é muito boa para gerar as estimativas iniciais. O problema de otimização colocado na forma de uma programação inteira linear (6.4.2.2), sem nenhuma variável contínua, garante encontrar o ótimo global. A principal desvantagem é o tempo computacional (como pode ser visto na tabela 6.1), que pode ser muito elevado para um intervalo mais fino.

Para programação inteira linear com iterações (6.4.2.3) observou-se que esse procedimento iterativo converge bem rápido para a resposta correta (tabela 6.1). Entretanto, observou-se também que, dependendo das estimativas iniciais, este método pode convergir para um mínimo local. Isso foi facilmente resolvido mapeando-se essas estimativas iniciais, de tal forma a se encontrar o mínimo global. Já a programação mista inteira não-linear, mostrou-se suficientemente adequada no ponto de vista computacional, pois o número de variáveis contínuas é bem pequeno. A tabela a seguir (6.2) mostra as principais vantagens e desvantagens dos métodos utilizados:

**Tabela 6.2** – Vantagens e desvantagens

<b>Formulação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
6.4.2.1	Variáveis contínuas	Não garante o ótimo global Problemas de convergência Obriga o uso de boas estimativas iniciais
6.4.2.2	Garante encontrar o ótimo global Não depende de estimativas iniciais	Variáveis discretas Tempo computacional alto
6.4.2.3	Tempo computacional baixo Encontra o ótimo global	Variáveis discretas Para encontrar o ótimo global requer mapeamento das estimativas iniciais de $n_T^g$ e $n_T^l$
6.4.2.4	Tempo computacional baixo Encontra o ótimo global	Variáveis discretas Para encontrar o ótimo global requer mapeamento das estimativas iniciais de $n_T^g$ e $n_T^l$

**Tabela 6.3-** Resultados dos números de moles formados em cada fase para o estudo de caso I  
Composição inicial: etano: 0.1 mol, tolueno: 0.1 mol, octano: 0.1 mol

P (atm)	T (°C)	sem reação				com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida			
		composto	moles na fase gasosa	moles na fase líquida	moles de cada fase	composto	moles na fase gasosa	moles na fase líquida	moles de cada fase	composto	moles na fase gasosa	moles na fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	etano tolueno octano	0.10 0.09 0.09	- 0.01 0.01	ng=0.28 nl=0.02	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	25	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	100	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	hidrogênio metano	0.02 0.79	-	ng=0.81 ns=0.91	metano propilciclohexano naftaleno	0.53 0.03 0.09	-	ng=0.65
	300	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	hidrogênio metano	0.58 0.51	-	ng=1.09 ns=1.19	metano benzeno naftaleno	0.56 0.04 0.09	-	ng=0.69
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	hidrogênio metano	1.52 0.04	-	ng=1.56 ns=1.66	hidrogênio metano benzeno naftaleno	0.07 0.52 0.03 0.10	-	ng=0.72
10.00	0	etano tolueno octano	0.01 0.09 0.10	0.09 0.10 0.10	ng=0.01 nl=0.29	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	25	etano tolueno octano	0.04 0.06 0.10	0.06 0.10 0.10	ng=0.04 nl=0.26	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	100	etano tolueno octano	0.08 0.02 0.10	0.02 0.10 0.10	ng=0.08 nl=0.22	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	300	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	hidrogênio metano	0.02 0.79	-	ng=0.81 ns=0.91	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.10	-	ng=0.30	hidrogênio metano	0.12 0.74	-	ng=0.86 ns=0.96	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68

100.00	0	etano tolueno octano	-	0.10 0.10 0.10	nl=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	25	etano tolueno octano	-	0.10 0.10 0.10	nl=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	100	etano tolueno octano	0.01	0.09 0.10 0.10	ng=0.01 nl=0.29	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	300	etano tolueno octano	0.07 0.01 0.01	0.03 0.09 0.09	ng=0.09 nl=0.21	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68
	500	etano tolueno octano	0.10 0.09 0.09	0.01 0.01	ng=0.28 nl=0.02	hidrogênio metano	0.04 0.78	-	ng=0.82 ns=0.92	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68
200.00	0	etano tolueno octano	-	0.10 0.10 0.10	nl=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	25	etano tolueno octano	-	0.10 0.10 0.10	nl=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	100	etano tolueno octano	-	0.10 0.10 0.10	nl=0.30	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano propilciclohexano	0.35 0.15	-	ng=0.50
	300	etano tolueno octano	0.02	0.08 0.10 0.10	ng=0.02 nl=0.28	metano	0.8	-	ng=0.80 ns=0.90	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68
	500	etano tolueno octano	0.09 0.07 0.07	0.01 0.03 0.03	ng=0.23 nl=0.07	hidrogênio metano	0.02 0.91	-	ng=0.81 ns=0.91	metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.55 0.01 0.01 0.01 0.10	-	ng=0.68

**Tabela 6.4-** Resultados dos números de moles formados em cada fase para o estudo de caso II  
Composição inicial: etano: 1 mol, tolueno: 0.1 mol, octano: 0.1 mol

P (atm)	T (°C)	sem reação				com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida			
		composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano propilciclohexano naftaleno	1.47 0.02 0.21 0.01	-	ng=1.71
	25	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano propilciclohexano naftaleno	1.47 0.02 0.21 0.01	-	ng=1.71
	100	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	hidrogênio metano	0.02 2.14	-	ng=2.16 ns=1.36	metano benzeno propilciclohexano naftaleno	1.79 0.02 0.01 0.15	-	ng=1.97
	300	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	hidrogênio metano	1.56 1.37	-	ng=2.93 ns=2.13	hidrogênio metano naftaleno	0.02 1.80 0.17	-	ng=1.99
	500	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	hidrogênio metano	4.10 0.10	-	ng=4.20 ns=3.40	hidrogênio metano naftaleno	0.22 0.04 0.16	-	ng=2.08
10.00	0	etano tolueno octano	0.85 - -	0.15 0.10 0.10	ng=0.85 nl=0.35	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano ciclohexano propilciclohexano	1.46 0.01 0.22	-	ng=1.69
	25	etano tolueno octano	0.93 - -	0.07 0.10 0.10	ng=0.93 nl=0.27	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano ciclohexano propilciclohexano	1.46 0.01 0.22	-	ng=1.69
	100	etano tolueno octano	0.93 0.03 0.02	0.01 0.07 0.08	ng=1.04 nl=0.16	Hidrogênio metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano propilciclohexano naftaleno	1.47 0.02 0.21 0.01	-	ng=1.71
	300	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	Hidrogênio metano	0.04 2.13	-	ng=2.17 ns=1.37	metano etano benzeno tolueno naftaleno	1.78 0.01 0.01 0.02 0.15	-	ng=1.97
	500	etano tolueno octano	1.0 0.1 0.1	-	ng=1.20	Hidrogênio metano	0.30 2.00	-	ng=2.30 ns=1.50	metano etano benzeno tolueno naftaleno	1.78 0.01 0.01 0.02 0.15	-	ng=1.97

100.00	0	etano tolueno octano	- - -	1.00 0.10 0.10	nl=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano ciclohexano propilciclohexano	1.46 0.01 0.22	-	ng=1.69
	25	etano tolueno octano	- - -	1.00 0.10 0.10	nl=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano ciclohexano propilciclohexano	1.46 0.01 0.22	-	ng=1.69
	100	etano tolueno octano	0.16 - -	0.84 0.10 0.10	ng=0.16 nl=1.04	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano propilciclohexano naftaleno	1.47 0.02 0.21 0.01	-	ng=1.71
	300	etano tolueno octano	0.99 0.09 0.09	0.01 0.01 0.01	ng=0.17 nl=0.03	hidrogênio metano	0.02 2.14	-	ng=2.16 ns=1.36	metano etano benzeno tolueno naftaleno	1.77 0.02 0.02 0.02 0.15	-	ng=1.97
	500	etano tolueno octano	- - -	1.00 0.10 0.10	nl=1.20	hidrogênio metano	0.10 2.10	-	ng=2.20 ns=1.40	metano etano Benzeno Tolueno naftaleno	1.77 0.02 0.02 0.02 0.15	-	ng=1.97
200.00	0	etano tolueno octano	- - -	1.00 0.10 0.10	nl=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano 2-2-dimetil-butano propilciclohexano	1.44 0.01 0.01 0.22	-	ng=1.68
	25	etano tolueno octano	- - -	1.00 0.10 0.10	nl=1.20	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano 2-2-dimetil-butano propilciclohexano	1.44 0.01 0.01 0.22	-	ng=1.68
	100	etano tolueno octano	0.01 - -	0.99 0.10 0.10	ng=0.01 nl=1.19	metano	2.15	-	ng=2.15 ns=1.35	metano etano propilciclohexano naftaleno	1.47 0.02 0.21 0.01	-	ng=1.71
	300	etano tolueno octano	0.94 0.05 0.04	0.06 0.05 0.06	ng=1.03 nl=0.17	hidrogênio metano	0.02 2.14	-	ng=2.16 ns=1.36	metano etano benzeno tolueno o-xileno m-xileno p-xileno 1-2-4-trimetil-benzeno 1-3-5-trimetil-benzeno naftaleno	1.776 0.011 0.005 0.010 0.002 0.004 0.002 0.001 0.001 0.152	-	ng=1.96
	500	etano tolueno octano	1.00 0.10 0.10	- - -	ng=1.20	hidrogênio metano	0.06 2.12	-	ng=2.18 ns=1.38	Metano Etano Benzeno Tolueno naftaleno	1.77 0.02 0.02 0.02 0.15	-	ng=1.97

Os resultados em hachurado indicam resultados utilizando o *solver CPLEX*, enquanto os demais o *solver DICOPT*.

**Tabela 6.5-** Resultados dos números de moles formados em cada fase para o estudo de caso III  
Composição inicial: etano: 0.1 mol, tolueno: 0.5 mol, octano: 0.5 mol

P (atm)	T (°C)	sem reação				com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida			
		composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	etano tolueno octano	0.10 0.48 0.46	- 0.02 0.04	ng=1.04 nl=0.06	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	hidrogênio metano benzeno propilciclohexano	0.01 1.25 0.01 0.71	-	ng=1.98
	25	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano naftaleno	1.29 0.69 0.02	-	ng=2.00
	100	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	hidrogênio metano	0.04 3.38	-	ng=3.42 ns=4.32	metano propilciclohexano naftaleno	2.31 0.01 0.53	-	ng=2.85
	300	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	hidrogênio metano	2.46 2.17	-	ng=4.63 ns=5.53	hidrogênio metano benzeno naftaleno	0.01 2.30 0.05 0.51	-	ng=2.87
	500	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	hidrogênio metano	6.50 0.15	-	ng=6.65 ns=7.55	hidrogênio metano benzeno naftaleno	0.28 2.12 0.08 0.51	-	ng=2.99
10.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano cis-1-3-dimetil-ciclohexano tolueno	1.23 0.71 0.01 0.01	-	ng=1.95
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	hidrogênio metano benzeno propilciclohexano	0.01 1.25 0.01 0.71	-	ng=1.98
	100	etano tolueno octano	0.03 - -	0.07 0.50 0.50	ng=0.03 nl=1.07	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano naftaleno	1.29 0.69 0.02	-	ng=2.00
	300	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	hidrogênio metano	0.06 3.37	-	ng=3.43 ns=4.33	metano benzeno tolueno naftaleno	2.31 0.02 0.01 0.52	-	ng=2.86
	500	etano tolueno octano	0.10 0.50 0.50	- - -	ng=1.10	hidrogênio metano	0.48 3.16	-	ng=3.64 ns=4.54	hidrogênio metano benzeno tolueno naftaleno	0.02 2.29 0.04 0.01 0.51	-	ng=2.86

100.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano cis-1-3-dimetil-ciclohexano	1.23 0.71 0.01	-	ng=1.95
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano cis-1-3-dimetil-ciclohexano	1.23 0.71 0.01	-	ng=1.95
	100	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano naftaleno	1.29 0.69 0.02	-	ng=2.00
	300	etano tolueno octano	0.01 - -	0.09 0.50 0.50	ng=0.01 nl=1.09	hidrogênio metano	0.02 3.39	-	ng=3.41 ns=4.31	metano benzeno tolueno naftaleno	2.31 0.02 0.01 0.52	-	ng=2.86
	500	etano tolueno octano	0.20 0.49 0.49	- 0.01 0.01	ng=1.08 nl=0.02	hidrogênio metano	0.16 3.32	-	ng=3.48 ns=4.38	metano etano 2-2-dimetil-butano tolueno	2.77 0.01 0.02 0.03	-	ng=2.85
200.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano cis-1-3-dimetil-ciclohexano	1.23 0.71 0.01	-	ng=1.95
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano cis-1-3-dimetil-ciclohexano	1.23 0.71 0.01	-	ng=1.95
	100	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	metano	3.40	-	ng=3.40 ns=4.30	metano propilciclohexano naftaleno	1.29 0.69 0.02	-	ng=2.00
	300	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.50 0.50	nl=1.10	hidrogênio metano	0.02 3.39	-	ng=3.41 ns=4.31	metano etano 2-2-dimetil-butano tolueno	2.27 0.01 0.02 0.03	-	ng=2.84
	500	etano tolueno octano	0.01 0.01 0.01	0.09 0.49 0.49	ng=0.03 nl=1.07	hidrogênio metano	0.10 3.35	-	ng=3.45 ns=4.35	metano hidrogênio etano propano benzeno tolueno etil-benzeno o-xileno m-xileno p-xileno 1-2-4-trimetil-benzeno 1-3-5-trimetil-benzeno 1-metil-3-etil-benzeno naftaleno	2.228 0.002 0.022 0.001 0.040 0.038 0.001 0.003 0.007 0.003 0.001 0.001 0.001 0.478	-	ng=2.826

Os resultados em hachurado indicam resultados utilizando o *solver* CPLEX, enquanto os demais o *solver* DICOPT.

**Tabela 6.6-** Resultados dos números de moles formados em cada fase para o estudo de caso IV  
Composição inicial: etano: 0.1 mol, tolueno: 0.1 mol, octano: 1.0 mol

P (atm)	T (°C)	sem reação			com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida				
		composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano etano propilciclohexano naftaleno	2.82 0.02 0.66 0.01	-	ng=3.51
	25	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano etano propilciclohexano naftaleno	2.82 0.02 0.66 0.01	-	ng=3.51
	100	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	0.06 4.82	-	ng=4.88 ns=4.08	metano 2-2-dimetil-butano propilciclohexano naftaleno	3.80 0.02 0.02 0.48	-	ng=4.32
	300	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	3.50 3.20	-	ng=6.60 ns=5.80	metano hidrogênio benzeno naftaleno	3.82 0.01 0.03 0.49	-	ng=4.35
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	9.26 0.22	-	ng=9.48 ns=8.68	metano hidrogênio benzeno naftaleno	3.50 0.48 0.10 0.48	-	ng=4.56
10.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano ciclohexano propilciclohexano	2.81 0.01 0.67	-	ng=3.49
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano ciclohexano propilciclohexano	2.81 0.01 0.67	-	ng=3.49
	100	etano tolueno octano	0.02 - -	0.08 0.10 1.00	ng=0.02 nl=1.18	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano etano propilciclohexano naftaleno	2.82 0.02 0.66 0.01	-	ng=3.51
	300	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	0.08 4.81	-	ng=4.89 ns=4.09	metano etano benzeno naftaleno	3.82 0.01 0.01 0.50	-	ng=4.34
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	0.70 4.50	-	ng=5.20 ns=4.40	metano hidrogênio etano 2-2-dimetil-butano tolueno naftaleno	3.77 0.02 0.01 0.09 0.01 0.45	-	ng=4.35

100.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	100	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	300	etano tolueno octano	0.01 - 0.01	0.09 0.10 0.99	ng=0.02 nl=1.18	hidrogênio metano	0.02 4.84	-	ng=4.86 ns=4.06	metano etano benzeno tolueno m-xileno naftaleno	3.78 0.02 0.01 0.02 0.01 0.48	-	ng=4.32
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 1.00	-	ng=1.20	hidrogênio metano	0.22 4.74	-	ng=4.96 ns=4.16	hidrogênio metano etano benzeno tolueno naftaleno	0.01 3.78 0.01 0.06 0.02 0.46	-	ng=4.34
200.00	0	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	25	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	100	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	metano	4.85	-	ng=4.85 ns=4.05	metano propilciclohexano	2.82 0.68	-	ng=3.50
	300	etano tolueno octano	- - -	0.10 0.10 1.00	nl=1.20	hidrogênio metano	0.02 4.84	-	ng=4.86 ns=4.06	metano etano benzeno tolueno m-xileno naftaleno	3.78 0.02 0.01 0.02 0.01 0.48	-	ng=4.32
	500	etano tolueno octano	0.10 0.10 0.98	- - 0.02	ng=1.18 nl=0.02	hidrogênio metano	0.16 4.77	-	ng=4.93 ns=4.13	hidrogênio metano etano benzeno tolueno m-xileno naftaleno	0.01 3.74 0.02 0.06 0.04 0.01 0.44	-	ng=4.44

Os resultados em hachurado indicam resultados utilizando o *solver CPLEX*, enquanto os demais o *solver DICOPT*.

**Tabela 6.7-** Resultados dos números de moles formados em cada fase para o estudo de caso V (excesso de hidrogênio)  
Composição inicial: etano: 0.1 mol, tolueno: 0.1 mol, octano: 0.1 mol, hidrogênio: 8 moles

P (atm)	T (°C)	sem reação				com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida			
		composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	25	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	100	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	300	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	500	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	9.18 0.21	-	ng=9.39 ns=1.49	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
10.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 - -	- - 0.10 0.10	ng=8.10 nl=0.20	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	25	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.02 0.01	- - 0.08 0.09	ng=8.13 nl=0.17	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	100	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	300	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	500	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90

100.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	25	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	100	hidrogênio etano tolueno octano	7.97 0.10 0.02 0.02	0.03 - 0.08 0.08	ng=8.11 nl=0.19	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	300	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	500	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
200.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	7.88 0.07 - -	0.12 0.03 0.10 0.10	ng=7.95 nl=0.35	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	25	hidrogênio etano tolueno octano	7.90 0.08 - -	0.10 0.02 0.10 0.10	ng=7.98 nl=0.32	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	100	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	300	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90
	500	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90

**Tabela 6.8-** Resultados do número de moles dos compostos formados em cada fase para o estudo de caso VI (excesso de hidrogênio)  
 Composição inicial: etano: 0.1 mol, tolueno: 0.1 mol, octano: 0.1 mol, hidrogênio: 8 moles, carbono: 0.10 mol

P (atm)	T (°C)	sem reação				com reação e com fase sólida				com reação e sem fase sólida			
		composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase	composto	moles da fase gasosa	moles da fase líquida	moles de cada fase
0.005	0	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	25	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	100	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	300	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	500	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	9.18 0.21	-	ng=9.39 ns=1.59	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
10.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 - -	- - 0.10 0.10	ng=8.30 nl=0.20 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	25	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.02 0.01	- - 0.08 0.09	ng=8.13 nl=0.17 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	100	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	300	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	500	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	-	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10

100.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	25	hidrogênio etano tolueno octano	7.96 0.09 - -	0.04 0.01 0.10 0.10	ng=8.05 nl=0.25 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	100	hidrogênio etano tolueno octano	7.97 0.10 0.02 0.02	0.03 - 0.08 0.08	ng=8.11 nl=0.19 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	300	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	500	hidrogênio etano tolueno octano	8.00 0.10 0.10 0.10	- - - -	ng=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
200.00	0	hidrogênio etano tolueno octano	7.88 0.07 - -	0.12 0.03 0.10 0.10	ng=7.95 nl=0.35 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	25	hidrogênio etano tolueno octano	7.90 0.08 - -	0.10 0.02 0.10 0.10	ng=7.98 nl=0.32 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	100	hidrogênio etano tolueno octano	7.90 0.08 - -	0.10 0.02 0.10 0.10	ng=7.98 nl=0.32 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	300	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10
	500	hidrogênio etano tolueno octano	- - - -	8.00 0.10 0.10 0.10	nl=8.30 ns=0.10	hidrogênio metano	6.00 1.80	-	ng=7.80	hidrogênio metano	6.20 1.70	-	ng=7.90 ns=0.10

# Capítulo 7- Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

## 7.1 Conclusão

Várias dificuldades são encontradas quando ferramentas padrões são utilizadas para modelar o comportamento do equilíbrio fases. O maior problema ocorre perto do limite das regiões de três fases, na proximidade de pontos críticos, e na presença de reações químicas. Métodos convencionais para modelar o comportamento de fases podem se tornar incertos, por exemplo, por falhas na convergência, calcular um número errado de fases, e calcular incorretamente as composições de cada fase. Por usar uma técnica baseada na matemática intervalar, na qual elimina a necessidade de estimativas iniciais, estas dificuldades foram eliminadas e resultados corretos foram obtidos, tornando o cálculo das fases completamente confiável.

A matemática intervalar é uma técnica de bastante interesse, que elimina a necessidade de estimativas iniciais para a resolução de sistemas de equações não-lineares. Desta forma, estas dificuldades foram eliminadas e resultados corretos foram obtidos, tornando o cálculo das fases completamente confiável.

Os resultados demonstraram que o método da análise intervalar é confiável e robusto para resolver problemas de estabilidade de fases não reativas envolvendo a energia livre de Gibbs ou de Helmholtz. Os resultados do teste de estabilidade em termos da energia livre de Helmholtz por unidade de volume foram os mesmos de Gibbs, porém, as velocidades de convergência são maiores usando a energia livre de Helmholtz.

Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram previstos satisfatoriamente pela a equação de estado de Peng-Robinson usando as regras de mistura vdW2. O uso da análise intervalar foi uma ferramenta muito útil para o cálculo do equilíbrio de fases, principalmente para misturas com alta não-idealidade e complexidade, tal como o óleo de cravo + CO<sub>2</sub>.

Existem várias formulações de problemas e procedimentos de formulação numérica para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases, a pressão e temperatura constantes, que podem ser resolvidos ou por minimização direta da energia livre de Gibbs

ou como um problema equivalente para encontrar raízes em um sistema de equações não-lineares. Há uma vantagem em se colocar o problema na forma de uma minimização global, em vez da estratégia de encontrar raízes, pois evita uma análise em duas etapas para o cálculo do EQF.

Vários métodos de programação matemática foram estudados para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases (EQF) através da minimização global da energia livre de Gibbs. Cada técnica utilizada apresenta suas vantagens e desvantagens. A programação não-linear apresenta complicações numéricas, tanto pela ocorrência de ótimos locais ou problemas de convergência (o que obriga o uso de boas estimativas iniciais). Na programação inteira e linear, o problema pode ser resolvido até se encontrar o ótimo global utilizando-se um algoritmo do tipo *branch-and-bound* com *gap* zero (*lower bound = upper bound*). Nesse caso, pode-se provar que a solução encontrada é de fato a ótima global, dentro da margem de erro introduzida pela discretização das variáveis contínuas. A principal desvantagem dessa formulação é o tempo de cálculo que pode ser muito elevado para um intervalo mais fino (o que leva a número elevado de variáveis binárias).

Na programação inteira e linear com iterações, o modelo apresenta melhores relaxações no algoritmo *branch-and-bound*, dessa forma o tempo de cálculo se reduz drasticamente, o que foi observado nas simulações numéricas. Finalmente, a programação mista inteira e não-linear mostrou-se muito boa do ponto de vista de tempo computacional, pois o número de variáveis contínuas é bem pequeno. Ambas as programações também podem encontrar o ótimo global.

## 7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Apresenta-se a seguir uma lista de sugestões para continuidade desta linha de pesquisa:

- Implementação de novos modelos termodinâmicos que ampliem a aplicação dos algoritmos.
- Modelar os dados experimentais com outras EDEs, buscando aprimorar a previsão do comportamento de fases (por exemplo SAFT).
- Aplicação da análise intervalar para o cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases.

- Extensão de técnicas de programação matemática para sistemas fortemente não-ideais.

Com o desenvolvimento de novas técnicas matemáticas e métodos numéricos mais robustos e eficientes, todas essas sugestões poderão ser implementadas, o que sem dúvida será uma enorme contribuição para o cálculo de equilíbrio no estudo da termodinâmica e sua aplicação em problemas da Engenharia Química.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Alefeld G, Herzberger G. Introduction to Interval Computations. Academic Press, New York, 1983.
- [2] Angus, S.; Armstrong, B.; Reuk, K.M. “Eds. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Carbon Dioxide”. Pergamon Press, New York 1976.
- [3] Asselineau, L.; Bogdanic, G. & Vidal, J. A Versatile Algorithm for Calculating Vapour-Liquid Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 3, 273-290, 1979.
- [4] Baker, L. E., Pierce, A. C., & Lucks, K. D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Society of petroleum engineers journal*, 22, 731-742, 1982.
- [5] Barbosa, D. and Doherty, M. F. The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagrams, *Chemical Engineering Science*, 43, 529-540, 1988.
- [6] Boynton, F. P., 1960, Chemical Equilibrium in Multicomponent Polyphase Systems, *J. Chem. Phys.*, 32, 1880-1881.
- [7] Brinkley, S. R., Jr. Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents, *J. Chem. Phys.*, 15, 107, 1947.
- [8] Bullard L. G., Biegler L. T. Iterative linear programming strategies for constrained simulation. *Comput. Chem. Eng.*, 15, 239-254, 1991.
- [9] Cardozo-Filho, L. “Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais”. Tese de Doutorado, FEA/Unicamp, Campinas, SP, 1999.

- [10] Castier, M. Flowsheet Simulation and Chemical and Phase Equilibria, Tese de Ph.D., The Technical University of Denmark, Dinamarca, 1988.
- [11] Castier, M. & Pessoa, F. L. P. Pontos de saturação de Misturas Reativas, Anais do 2<sup>o</sup> Simpósio Latino Americano de Propriedades de Fluidos e Equilíbrio de Fases em Projetos de Processos Químicos, 9-13 de Outubro, Salvador, Brasil, 1989.
- [12] Castilho, J. & Grossmann, I. E. Computation of Phase and Chemical Equilibria, *Comp. Chem. Eng.*, 5, 99-108, 1981.
- [13] Chen H. S., M. A. Stadtherr. A modification of Powell's dogleg method for solving systems of nonlinear equations. *Comput. Chem. Eng.*, 5, 143-150, 1981.
- [14] Cheng, K.W., Kuo, S.J., Tang, M., Chen, Y.P., *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 18, p. 87, 2000.
- [15] Collins, C.H., Braga, G.L, Bonato, P. Introdução a Métodos Cromatográficos, 7<sup>a</sup> Edição, Editora da Unicamp, Brasil, 279p, 1997.
- [16] Corazza, M.L. "Estudo do Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para Oxidação do Limoneno em CO<sub>2</sub>-SC", Dissertação de Mestrado, DEQ/UEM, Maringá, PR, Brasil, 2002.
- [17] Corazza, M.L.; Souza, A. T.; Cardozo-Filho, L.; Martinez, J.; Rosa, P. T. V.; Meireles, M. A. A. Phase Equilibrium Measurement for the Clove Oil + CO<sub>2</sub> System. In: *6th International Symposium on Supercritical Fluids 6TH ISSF*, Versailles. Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids. Nanci, França: International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, p. 879-884, 2003.
- [18] Corliss G. F. Proposal for a basic interval arithmetic subroutines library (BIAS). Preprint, Det. Of Mathematics, Marquette Univ., Milwaukee, Wisc., 1991.

- [19] Corliss G. F. Comparing software package for interval arithmetic. Preprint, Det. Of Mathematics, Marquette Univ., Milwaukee, Wisc., 1993.
- [20] Dohrn, R.; Brunner, G. "High-pressure Fluid-phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993)". *Fluid Phase Equilibria*, vol. 120, pág. 213-282, 1995.
- [21] Eubank, A .C., A. E. Elhassan, M. A. Barrufet, and W. B. Whiting. Area Method for Prediction of Fluid-Phase Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 942-949, 1992.
- [22] Galántai A. The theory of Newton's method. Institute of Mathematics, The University of Miskolc, Hungary, June 1999.
- [23] Gang Xu, Brennecke, J.F.; Stadtherr, M.A. Reliable Computation of Phase Stability and Equilibrium from the Saft Equation of State. Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, IN 46556, 2001.
- [24] Gang Xu, B. S. Reliable Phase Stability and Equilibrium Calculation Using Interval Analysis for Equation of State Models. PhD thesis, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, 2001.
- [25] Gautam, R. & Wareck, J. S. Computation of Physical and Chemical Equilibria – Alternate Specifications, *Comp. Chem. Eng.*, 10, 143-151, 1985.
- [26] Gibbs J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Conn. Acad.*, 3, 108(1876); 343, 1878.
- [27] Green, K. A.; Zhou, S.; Luks, K. D. The Fractal Response of Robust Solution Techniques to the Stationary Point Problem. . *Fluid Phase Equilibria*, 84, 49, 1993.
- [28] Hansen E. R. A globally convergent interval method for computation and rounding real roots. *BIT* 18. 415-424, 1978.

- [29] Hansen E. R, Greenberg R. I. An interval Newton method. *Appl. Math. Comput.* 12 89-98, 1983.
- [30] Hansen E. R, Sengupta S. Bounding solutions of systems of equations using interval analysis. *BIT* 203-211, 1981.
- [31] Hansen E. R. Global optimization using interval analysis. M. Dekkar, New York, 1992.
- [32] Himmelblau D. M. Optimization of chemical process. Department of Chemical Engineering, University of Texas, 1989.
- [33] Hu C., R. B. Kearfott. On bounding the range of some elementary functions in FORTRAN 77. *Interval Comput.* 3, 29-39, 1993.
- [34] Hua, J.Z., Brennecke, J.F. & Stadtherr, M.A. Reliable Prediction of Phase Stability Using an Interval-Newton Method. *Fluid Phase Equilibria*, 116, 52-59, 1996a.
- [35] Hua, J.Z., Brennecke, J.F. & Stadtherr, M.A. Reliable Phase Stability Analysis for Cubic Equation of State Models. *Computers & Chemical Engineering*, 20, S395-S400, 1996b.
- [36] Hua, J.Z., Brennecke, J.F. & Stadtherr, M.A. Combined Local and Global Approach to Reliable Computation of Phase Equilibria. Presented at *AIChE Annual Meeting*, Los Angeles, CA, 16-21, 1997.
- [37] Huff, V. N., Gordon, S. & Morrel, V. E. *Natl. Advis. Comm. Aeronaut., Report 1037*, Washington, 1951.
- [38] Hytoft, G. and R. Gani. IVC-SEP Program Package, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Denmark, 1996.

- [39] Kahan W. M. A more complete interval arithmetic. In Lecture Notes for a Summer Course at the University of Michigan, 1968.
- [40] Kaucher E. Computer Arithmetic-Scientific Computation and Programming Languages, Stuttgart, 1987.
- [41] Kearfott, R.B.; Novoa, M. ACM Trans. Math. Software, Vol. 16, p. 152, 1990.
- [42] Kearfott, R.B.; Dewande, M.; DU, K.-S.; HU, C.-Y. ACM Trans. Math. Software, Vol. 20, p. 447, 1994.
- [43] Kearfott R. B. Rigorous global search: Continuous problems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [44] Kearfott R. B. Interval Newton methods. Department of Mathematics, Univ. of Southwestern Louisiana, 1998.
- [45] Kearfott R. B., M. Novoa III. Algorithm 681: INTBIS, a portable interval Newton/Bisection package. ACM Trans. Math. Software, 16(2):152-157, June 1990.
- [46] Kearfott R. B., M. Dawande, K.-S. Du, e C.-Y. Hu. Algorithm 737: INTLIB: A portable FORTRAN 77 interval standard function library. ACM Trans. Math. Software, 20(4):447-459, December 1994.
- [47] Kearfott R. B., M. Dawande, K.-S. Du, e C.-Y. Hu. INTLIB: A portable FORTRAN 77 elementary function library. Interval Computation, 3(5):96-105, 1992.
- [48] Kearfott R. B. Abstract generalized bisection and a cost bound. Math. Comput. To appear July 1987. ACM Trans. Math. Software, 13,3 September, 1987.
- [49] Kearfott R. B. Some test of generalized bisection. ACM Trans. Math. Software, 13,3 September, 1987.

- [50] Kearfott R. B. On handling singular system with interval Newton methods. In Proceedings of the Twelfth IMACS World Congress on Scientific Computation, 1988.
- [51] Kearfott R. B. Interval arithmetic methods for nonlinear systems and nonlinear optimization: An introductory review. In Impacts of Recent Computer Advances on Operations Research. Elsevier, New York, 1989.
- [52] Kearfott R. B., Z. Xing. An interval step control for continuation methods. *SIAM J. Numer. Anal.*, 31(3):892-914, June 1994.
- [53] Kearfott R. B, C. Hu, e M. Novoa. A review of preconditioners for the interval Gauss-Seidel method. *Interval Computations*, 1(1):59-85,1991.
- [54] Keiper J. B. Interval arithmetic in mathematical. *Interval Computations*, 1993(3):76-87, 1993.
- [55] Kuno M., J. D. Seader. Computing all real solutions to systems of nonlinear equations with a global fixed-point homotopy. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1320-1329, 1988.
- [56] Lucia, A.; Padmanabhan, L.; Venkataraman, S. Multiphase Equilibrium Flash Calculations. *Comput. Chem. Eng.*, 24, 2557, 2000.
- [57] Markov S. On an interval arithmetic and its applications. In Proceedings of the 5<sup>th</sup> Symposium on Computer Arithmetic. Univ. Michigan, 1981.
- [58] Markov S. Some applications of extended interval arithmetic to interval iterations. *Computing*, 2:69-84, 1980.
- [59] Mather, A. E. Phase Equilibria and Chemical Reaction, *Fluid Phase Equilibria*, 30, 83-100, 1986.

- [60] Mchugh, M.A.; Krukonis, V. J. "Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice". Butterworth-Heinemann, 2<sup>nd</sup> Ed., 1993.
- [61] McDonald, C. M.; Floudas, C.A. GLOPEQ: A New Computation Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem. *Comput. Chem. Eng.* 21,1, 1997.
- [62] McKinnon, K. I. M., Millar, C. G., Mongeau, M. Global Optimization for the Chemical and Phase Equilibrium Problem Using Interval Analysis. In State of the Art in Global Optimization: *Computation Methods and applications*; Floudas, C. A., Pardalos, P. M. (Eds.); Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 365-382.1996.
- [63] Michelsen, M.L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase*, 9,1-19, 1982a.
- [64] Michelsen, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part II: Phase-split Calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 9, 21-40, 1982b.
- [65] Michelsen, M. State Function Based Flash Specifications. *Fluid Phase Equilibria*, 160, 617, 1999.
- [66] Michelsen, M. Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena with Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 17, 77-95 1984.
- [67] Moore R. E. Interval analysis. Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, NJ, 1966.
- [68] Moore R. E. Methods and application of interval analysis. SIAM, Philadelphia, 1979.
- [69] Moore R. E., S. T. Jones. Safe starting regions for iterative methods. *SIAM J. Numer. Anal.* 14,6 1051-1065, 1977.
- [70] Morgan A., V. Shapiro. Box-bisection for solving second-degree systems and the problem of clustering. *ACM Trans. Math. Software*, June 1987.

[71] Morgan A. P. Solving polynomial systems using continuation for engineering and scientific problems. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1987.

[72] Myers, A. K. & Myers, A. L. Numerical Solution of Chemical Equilibria with Simultaneous Reactions, *J. Chem. Phys.*, 84, 5787-5795, 1986.

[73] Nagarajan, N. R.; Cullick, A. S.; Griewank, A. New Strategy for Phase Equilibrium and Critical Point Calculations by Thermodynamic Energy Analysis. Part I. Stability Analysis and Flash. *Fluid Phase Equilibria*. 62, 191, 1991.

[74] Naphtali, L. M. Computing Complex Chemical Equilibria by Minimizing Free Energy, *J. Chem. Phys.*, 31, 263-264, 1959.

[75] Neumaier A. Interval methods for systems of equations. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1990.

[76] Nghiem, L. X., and Heidemann, R. A. General acceleration Procedure for Multiphase Flash Calculation with Application to Oil-gas-water System. Symp. On Enhanced Oil Recovery, 303-316, 1982.

[77] Novoa M. III. Theory of preconditioners for the interval Gauss-Seidel method and existence / uniqueness theory with interval Newton methods. Preprint, Department of Mathematics, University of Southwestern Louisiana, U.S.L., Lafayette, 1993.

[78] Oliver, R. C., Stephanou, S. E. & Baier, R. W. Calculating Free-Energy Minimization, *Chem. Eng.*, 69, 121-128, 1962.

[79] Powell M. J. D. A hybrid method for nonlinear equations. In numerical methods for nonlinear algebraic equations, ed. P. Rabinowitz, Gordon e Breach, London, 1970.

[80] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. And Azevedo, E. G. de, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2<sup>nd</sup> Edn. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J, 1986.

[81] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. “Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”. Third Edition, Prentice Hall PTR, 1999.

[82] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran 90*, 1997.

[83] Raeissi, S.; Asensi, S.; Peters, C. J. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 24, p. 111, 2002.

[84] Ratschek H., J. G. Rokne. *Computer methods for the range of functions*. Horwood, Chichester, England, 1984.

[85] Ratz D. On extended interval arithmetic and inclusion isotonicity. Preprint, Institut f. Angew. Mathematik, Universitat Karlsruhe, Germany, 1996.

[86] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B. E. “The Properties of Gases & Liquids”. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1988.

[87] Rodrigues, V.M.; Sousa, E.M.B.D.; Monteiro, A.R.; Chiavone-Filho, O.; Marques, M.O.M.; Meireles, M. A. A. *J. Supercritical Fluids*, Vol. 22, p. 21. 2002.

[88] Sanderson, R. V. & Chien, H. H. Y. Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 12, 81-85, 1973.

[89] Sandler, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Ed. 3 th, Wiley, 1999.

- [90] Seider, W. D., Gautam, R. and White III, C. W. Computation of Phase and Chemical Equilibrium: a review. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 124, 115-134, 1980.
- [91] Smith, W. R. The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems, *Ind. Engineering Chemical Fundam.*, 19, 1-10, 1980.
- [92] Smith, W. R. & Missen, R. W. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Wiley, New York, 1982.
- [93] Smith, W. R. & Nan Ness, H. C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [94] Souza, A. T., Cardozo-Filho, L., Wolff, F.; Guirardello, R. Application of Interval Analysis for Gibbs and Helmholtz Free Energy Global Minimization in Phase Stability analysis. *EQUIFASE: CD-ROM*, 2002.
- [95] Souza, A. T., Corazza, M.L., Cardozo-Filho, L., Meireles, M. A. A., Guirardello, R. "Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO<sub>2</sub>". *Journal Chemical Engineering Data*; 2004; ASAP Article.
- [96] Souza, E.M.B.D.; Toussaint, V.A.; Chiavone-Filho, O.; Meireles, M.A.A.; Peters, C.J., Fluid phase behavior of system of carbon dioxide with eucalyptus and alecrim oil. *EQUIFASE: CD-ROM*, 2002.
- [97] Stadtherr, M.A., Schnepfer, C. A. & Brennecke, J.F. Robust Phase Stability Analysis Using Interval Method. *AIChE Symposium Series*, 91(304), 356-359, 1995.
- [98] Stradi, B. A., Gang Xu, Brennecke, J. F.; Stadtherr, M.A. Modeling and Design of an Environmentally Benign Reaction Process. Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, IN 46556.

- [99] Stragevitch, L. & D'Ávila, S. G. "Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. vol. 14, pag. 41-52, 1997.
- [100] Sun, A. S. & Seider, W. D. Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of Gibbs Free Energy. *Fluid Phase Equilibria* 103:213-249, 1995.
- [101] Tessier, S. R.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Reliable Phase Stability Analysis for Excess Gibbs Energy Models. *Chem. Eng. Sci.* 55, 1785, 2000.
- [102] Trebble, M. A. A Preliminary Evaluation of Two and Three Phase Flash Initiation Procedures. *Fluid Phase Equilibria*, 53, 113-122, 1989.
- [103] Wasykiewicz, S.K., Sridhar, L.N., Doherty, M.F. & Malone, M. F. Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35,1395-1408, 1996.
- [104] White, W. B., Johnson, S. M. & Dantzig, G. B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures, *J. Chem. Phys.*, 28, 751-755, 1958.

# **ANEXO A**

# Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO<sub>2</sub>

Alexandre T. Souza,<sup>†</sup> Marcos L. Corazza,<sup>‡</sup> Lúcio Cardozo-Filho,<sup>‡</sup> Reginaldo Guirardello,<sup>†</sup> and M. Angela A. Meireles<sup>\*,§</sup>

DPQ-FEQ (College of Chemical Engineering)/UNICAMP (State University of Campinas), Cx. Postal 6066, 13081/970 Campinas, São Paulo, Brazil; Universidade Estadual de Maringá (UEM), Department of Chemical Engineering, Av. Colombo, 5790 Bloco D-90, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil; and LASEFI-DEA/FEA (College of Food Engineering)/UNICAMP, Cx. Postal 6121, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

---

Phase equilibria data for the system formed by clove oil + CO<sub>2</sub> were measured at pressures from 58.3 to 108.1 bar and temperatures of 303.2, 313.2, and 328.2 K. The phase equilibrium experiments (cloud points) were performed using a high-pressure variable-volume view cell. The phase transitions were visually recorded as bubble or dew points. The clove oil used in the present work was extracted with carbon dioxide at 150 bar and 298.2 K, and it consisted of a mixture of the following mass fractions: eugenol (75.5%), beta-caryophyllene (12.1%), eugenol acetate (11.0%), and alfa-humulene (1.40%). Liquid-liquid-vapor equilibria were observed at 303.2 and 308.2 K, and liquid-vapor equilibria were observed at 313.2, 318.2, and 328.2 K. The phase equilibria data were modeled assuming the system to be a pseudobinary system. The Peng-Robinson equation of state with the quadratic mixing rule was used. The experimental data were fitted using the simulated annealing minimization method. Two different procedures were employed: (i) the phase stability was calculated using the Helmholtz free energy and the interval analysis, and (ii) the phase equilibrium was calculated using the Gibbs free energy, which was solved with the simulated annealing method. The model described quantitatively the experimental data.

---

## 1. Introduction

Supercritical fluid extraction (SFE) from a solid substratum, especially from aromatic, medicinal, and spice plants, is an important technology due to its classification as a green technology and its capability of extracting valuable substances at intermediate temperatures. Despite the reduction observed in the investment costs in the past decade, the manufacturing costs of SFE extracts are still considered prohibitive by many in industry. To achieve a reduction in these costs, it is mandatory to gather all the information related to a particular system. In that respect, the knowledge of phase equilibria can benefit the design of SFE systems, specifically in the separation step. Although relevant data on phase equilibria of several binary and ternary systems of interest have been published in the literature, the use of phase equilibria data for real systems, such as the true mixture that forms clove oil, is more appropriate for process design. Over the years, much attention has been focused on the thermodynamic description of mineral oils and petroleum fluids, both at normal and high pressures. Because of the generally limited number of molecular structures and moderate intermolecular interactions, methods have been developed to characterize the heavy tail of the hydrocarbon fluids in terms of either well-chosen pseudocomponents or the application of continuous thermodynamics. Although size differences between the various molecules are large, certain equations of state were able to account for that characterization, that is, equations originating from perturbed-hard-chain theory.

All in all, it turned out that it was feasible to obtain the description and the prediction of the thermodynamic properties and the phase behavior of these fluids by means of the individually detectable components and of some pseudocomponents, at least qualitatively. The volatile oils (or essential oils) are a multicomponent mixture of terpenoids (mono-, sesqui-, and diterpenes, various alcohols, ketones, and aldehydes of terpenoids<sup>1</sup>). Considering the similarities and differences between both types of fluids (mineral oils and volatile oils), it is not surprising that the thermodynamic description and/or prediction of the phase behavior and other related thermodynamic properties of systems with volatile oils is much more problematic. The large differences between the chemical nature of the constituents in these fluids may cause complex phase behavior. This complexity may increase even more when we are dealing with mixtures of interest for supercritical fluid technology, that is, mixtures where carbon dioxide is used as the near-critical solvent.<sup>2,3</sup>

In recent decades, several papers focusing on the prediction and calculation of multiphase flash equilibria have been published. The convergence of these algorithms depends on the initial estimates of the distribution of the components in the different phases. A very important issue in phase equilibrium calculations is how to check if the solution of these algorithms is correct. This issue may rely on the stability analysis of the phase equilibrium results.

Since the number of phases present at equilibrium may not be known a priori, the computation of phase equilibrium is often considered in two stages, as outlined by Michelsen.<sup>4,5</sup> The first involves the *phase stability* problem, which aims at determining whether a given mixture will split into multiple phases.

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: meireles@fea.unicamp.br. Phone: +55 19 3788.4033. Fax: +55 19 3788.4027.† DPQ-FEQ (College of Chemical Engineering)/UNICAMP (State University of Campinas).

‡ Universidade Estadual de Maringá (UEM). § LASEFI-DEA/FEA (College of Food Engineering)/UNICAMP.

**Table 1: Composition of the Clove Oil and the Thermophysical Properties of the Pure Components and Pseudocomponents**

Component <sup>a</sup>	mass fraction	molar mass/kg·kmol <sup>-1</sup>	molar fraction	T <sub>boiling</sub> /K	T <sub>crit</sub> /K	P <sub>crit</sub> /bar	10 <sup>3</sup> V <sub>crit</sub> /m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	w
Eugenol	0.755	164.20	0.794	545.07	763.20	33.42	500.90	0.6545
CN: methoxy-4-(2-propenyl)phenyl; CAS no.: 97-53-0								
<i>beta</i> -caryophyllene	0.121	204.36	0.102	519.23	714.73	18.98	701.30	0.4799
CN: trimethyl-8-methylenebicyclo(7.2.0)undec-4-ene; CAS no.: 87-44-5								
alfa-humulene	0.014	204.36	0.012	524.50	719.00	17.09	743.00	0.4502
CN: tetramethyl-1,4,8-cycloundecatriene; CAS no.: 6753-98-6								
eugenol acetate	0.110	206.24	0.092	556.92	767.01	22.97	668.10	0.5735
CN: phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate; CAS no.: 93-28-7								
CO <sub>2</sub>		44.01		304.21	73.83			0.2236
clove oil		172.02		758.33	30.97			0.6286

<sup>a</sup>CN: systematic name and CAS no. as given by Adams.<sup>1</sup>

which aims at determining whether a given mixture will split into multiple phases. The second involves the *phase split* problem, in which the amounts and composition of the phases assumed to be present are determined. After a phase split problem is solved, it is necessary to make a phase stability analysis on the results in order to determine whether the number of postulated phases was correct. In the case when it was not, the phase split problem must be reworked. Both the phase stability and the phase split problems can be formulated as minimization problems or as equivalent nonlinear equation solving problems.

Conventional minimization or equation solving techniques for solving the phase stability problem are initialization dependent and may fail by converging to trivial or nonphysical solutions or to a point that is a local but not a global minimum. Therefore, there is no guarantee that the phase stability problem has been correctly solved. Because of the difficulties that may arise in solving such problems using standard methods,<sup>4,5</sup> there has been significant interest in the development of more reliable methods. Two alternative approaches for solving the phase stability problem are the use of the interval analysis and the use of simulated annealing methods, which are not strongly dependent on initialization. Both methods converged on the same numbers and values of roots. However, the convergence time using the method of interval analysis was greater than that of the simulated annealing method.

The purposes of the present work were to measure the phase equilibria for the system formed by clove oil + CO<sub>2</sub> and to model the experimental data using an equation of state coupled to the phase stability analysis.

## 2. Materials and Methods

**2.1. Preparation and Characterization of the Clove Oil.** Clove oil was obtained by supercritical extraction using commercial clove buds (*Eugenia caryophyllus*) and CO<sub>2</sub> in a SFE unit (Applied Separations, Allentown, PA). The oil was obtained at 25 °C and 150 bar. The clove oil formed a quaternary mixture of eugenol (75.5%, mass), *beta*-caryophyllene (12.1%, mass), eugenol acetate (11.0%, mass), and alfa-humulene (1.4%, mass). **2.2. Phase Equilibrium Apparatus and Procedure.** Phase equilibrium experiments (cloud points) were performed through a static method without sampling,<sup>6</sup> in a high-pressure variable-volume view cell. The apparatus is very similar to the one used to measure the phase equilibria of orange peel oil + CO<sub>2</sub>,<sup>7</sup> and it is also the equipment used to measure the phase equilibria of binary mixtures of CO<sub>2</sub> + acetonitrile, dichloromethane, carvone, and 1,2-limoneneoxide.<sup>8</sup> Phase transitions were visually recorded as bubble or dew points. Carbon dioxide, 99.99% (AGA, Brazil), was used. The temperature was measured with a precision of + or -0.5 K.

The amount of solvent charged was monitored by the change in the total volume of the transfer vessel of the pump. The uncertainty was around 0.001 for the molar fraction. The cell content was continuously agitated with the aid of a magnetic stirrer and a Tefloncoated stirring bar. After the desired temperature was reached, the cell pressure was increased to the point of the observation of a single phase. At this point, the system was allowed to stabilize for at least 30 min and the cell pressure was slowly decreased until the incipient formation of a new phase; after repetition of the experimental procedure at least three times, the equilibrium pressure was then recorded, leading to an average reproducibility of 0.7 bar. After completing the test at a given temperature, the cell temperature was stabilized at a new value, and the experimental procedure was repeated. Experimental data were measured at 303.2, 308.2, 313.2, 318.2, and 328.2 K.

**2.3. Modeling of Experimental Data.** The thermophysical properties of the pure components were estimated using the method of Constantinou and Gani,<sup>9</sup> the acentric factor was calculated with the Lee and Kesler method.<sup>9</sup>

The Peng-Robinson equation of state, together with the van der Waals quadratic mixing rule (two adjustable parameters: *k<sub>ij</sub>* and *l<sub>ij</sub>*), was used to model the experimental data. However, at the temperatures where liquid-liquid-vapor was observed, only the experimental data of liquid-liquid equilibrium were used to estimate the model parameters.

The phase stability analysis was performed using a procedure that is a modification of the one described by Xu<sup>10</sup> and Xu et al.<sup>11</sup> The analysis used two different methodologies: (i) minimization of the tangent plane distance of the Helmholtz free energy<sup>12,13</sup> was done using the interval Newton/generalized bisection technique (INBIS<sup>14</sup>/INTLIB<sup>15</sup>); (ii) minimization of the tangent plane distance of the Gibbs free energy<sup>16</sup> was done using the simulated annealing routine.<sup>17</sup> The modified procedure was validated using the examples of Hua et al.<sup>18</sup> and Stradi et al.<sup>19</sup> The results for the phase stability problem were used as the initialization for the flash calculation. In both cases, the model for multiphase equilibrium of the system CO<sub>2</sub> + clove oil used the Peng-Robinson equation of state with the van der Waals mixing rule.

## 3. Results and Discussion

Table 1 shows the mass fractions, molar fractions, and thermophysical properties of carbon dioxide and the substances that form clove oil. The systematic names and the CAS nos. of the substances were also indicated to avoid the usual mistakes that happen when the common name is used to indicate terpenoids. Despite the structural differences among these substances, thermophysical estimated properties are quite similar.

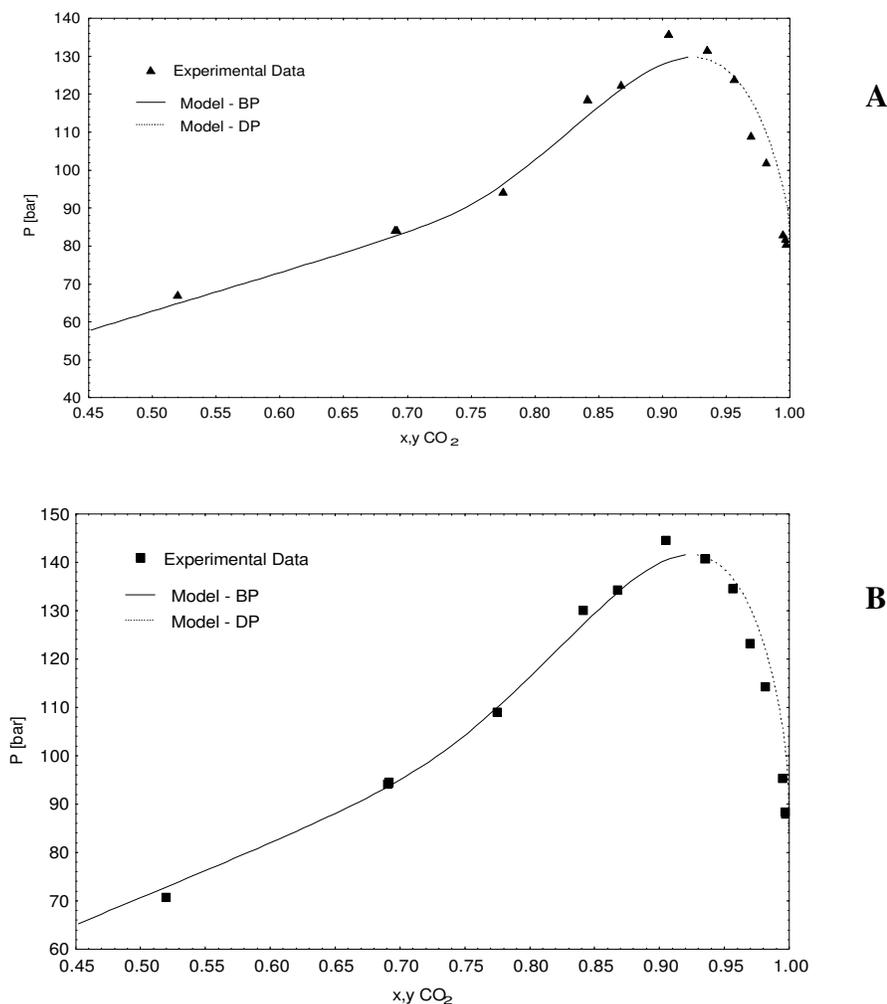


Figure 1.  $P$ - $x$ - $y$  plot for CO<sub>2</sub>-clove oil at 313.2 K (A) and 318.2 K (B) (BP = bubble point; DP = dew point)

Table 2: Bubble Point and Dew Pressures of the System CO<sub>2</sub> + Clove Oil at Specified Temperatures<sup>a</sup>

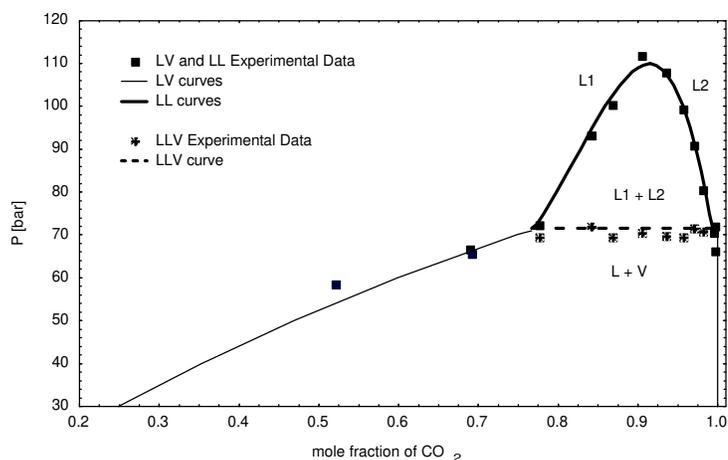
% molar CO <sub>2</sub>	Pressão (bar)					% molar CO <sub>2</sub>	Pressão (bar)				
	Temperatura (K)						Temperatura (K)				
	303,15	308,15	313,15	318,15	328,15		303,15	308,15	313,15	318,15	328,15
51,97	58,32*	68,22*	67,14*	70,76*	80,680*	93,52	108,06 <sup>LL</sup>	122,50 <sup>LL</sup>	131,71	140,65	161,80
69,03	66,48*	73,60*	84,32*	94,17*	112,46*		69,82 <sup>LLV</sup>	76,01 <sup>LLV</sup>			
69,16	65,74*	74,72*	84,28*	94,45*	110,90*	95,64	99,47 <sup>LL</sup>	109,13 <sup>LL</sup>	124,04	134,51	158,29
77,51	72,51 <sup>LL</sup>	79,94 <sup>LL</sup>	94,39*	108,97*	131,73*		69,42 <sup>LLV</sup>	75,90 <sup>LLV</sup>			
	69,46 <sup>LLV</sup>	75,03 <sup>LLV</sup>				96,96	91,02 <sup>LL</sup>	98,63 <sup>LL</sup>	109,12	123,17	150,47
84,14	93,18 <sup>LL</sup>	107,25 <sup>LL</sup>	118,71*	130,06*	154,93*		71,76 <sup>LLV</sup>	75,77 <sup>LLV</sup>			
	71,84 <sup>LLV</sup>	75,96 <sup>LLV</sup>				98,16	80,69 <sup>LL</sup>	88,56 <sup>LL</sup>	102,01	114,22	137,00
86,76	100,45 <sup>LL</sup>	109,13 <sup>LL</sup>	122,52*	134,28*	158,30*		70,93 <sup>LLV</sup>	74,94 <sup>LLV</sup>			
	69,58 <sup>LLV</sup>	74,19 <sup>LLV</sup>				99,47	70,40	78,21	83,080	95,33	114,01
90,49	111,89 <sup>LL</sup>	123,21 <sup>LL</sup>	135,86*	144,52*	167,70*		99,66	66,29	71,62	81,970	88,36
	70,70 <sup>LLV</sup>	75,06 <sup>LLV</sup>				99,72	72,04	76,12	80,640	87,97	100,10

<sup>a</sup> An \* indicates a bubble point; all others points are dew points.

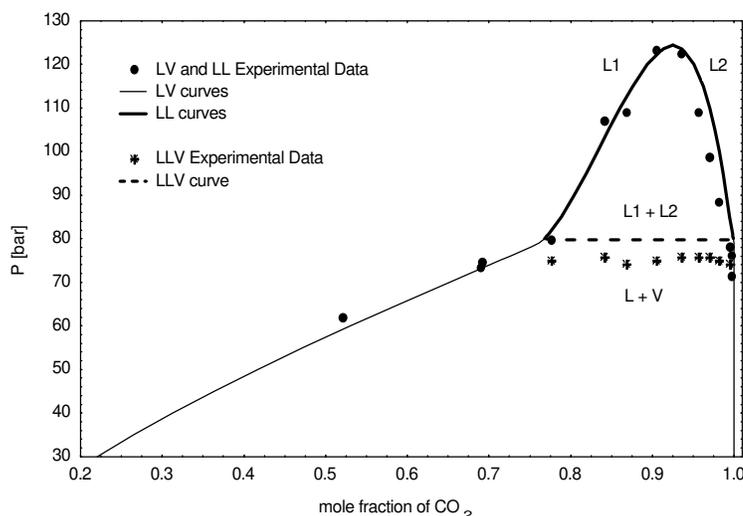
The thermophysical properties of the pseudopure component denoted by "clove oil" were calculated using the Kay's rule.<sup>9</sup>

Table 2 shows the bubble and dew points measured for the system CO<sub>2</sub> + clove oil. The system exhibited two liquid phases in equilibrium with a vapor phase at 303.2 and 308.2 K, while at 313.2, 318.2, and 328.2 K only the liquid-vapor transition was visualized. Table 3 shows the parameters fitted to the Peng-

Robinson equations of state. The comparisons between experimental and fitted equilibria are shown in Figures 1 and 2. Several difficulties were encountered when standard tools were used to model the phase behavior of the system. The major problems occurred near the three-phase boundary and in the region with retrograde behavior. By using a technique based on interval mathematics, which eliminates the need for initial



A



B

Figure 2.  $P$ - $x$ - $y$  plot for CO<sub>2</sub>-clove oil at 303.2 K (A) and 308.2 K (B).

Table 3: Values of the Fitted Parameters<sup>a</sup>

T (K)	$k_{12}$	$l_{12}$	$\Delta P$ (bar)	NU
303.15	0.03626	-0.03341	3.51	9
308.15	0.03379	-0.02060	5.39	9
313.15	0.03112	-0.03850	4.85	8
318.15	0.02945	-0.04411	1.69	9

<sup>a</sup> At 303.2 and 308.2 K, only experimental data of the LLE were used. <sup>b</sup> NU = number of experimental points used in the parameters' fitting.

guesses, these difficulties were eliminated and correct results were obtained, producing a completely reliable method. At the temperatures 313.2 K and 318.2 K, only the vapor-liquid transition was visualized, and the phase equilibrium calculations were then done with these model parameters, to compare the model predictions with experimental measurements (Figure 1). At 303.2 K and 308.2 K, the model predicted a three-phase line at 71.3 and 80.3 bar, respectively. There is a region of liquid-liquid above this pressure and a region of vapor-liquid below it (Figure 2). The diagrams for the vapor-liquid envelopes were calculated using the values of the parameters ( $k_{12}$ ,  $l_{12}$ ) fitted to the liquid-liquid equilibria.

Cheng et al.<sup>20</sup> reported equilibrium data for the system eugenol + CO<sub>2</sub> at the temperatures 308.2, 318.2, and 328.2 K. The values of pressure obtained at 328.2 K and CO<sub>2</sub> mole fraction ( $x_{CO_2}$ ) in the range 0.13-0.71 varied from 16 to 125 bar. These values are slightly higher than the values measured for the system CO<sub>2</sub> + clove oil as shown in Table 2. Rodrigues et al.<sup>21</sup> reported solubility values measured for the system clove buds + CO<sub>2</sub>. Therefore, these authors have measured the solubility of clove oil in CO<sub>2</sub> in the presence of the cellulosic structure, thus, resulting in a very simplified view of a ternary system formed by the cellulosic structure + clove oil + CO<sub>2</sub>. The value measured at 308.2 K is indicated in Figure 2 as the open symbol. Considering the differences between the system studied here (binary system) and that of Rodrigues et al.<sup>21</sup> (a ternary system in which CO<sub>2</sub> interacts with clove oil but not with the cellulosic structure), the two values are very close.

#### 4. Conclusions

The system CO<sub>2</sub> + clove oil exhibited transitions of the type liquid-vapor at 313.2, 318.5, and 328.2 K, liquid-liquid at 303.2 and 308.2 K, and liquid-liquid-vapor at 303.2 and 308.2 K. The experimental data were very well modeled with the Peng-Robinson equation of state and the van der Waals quadratic mixing rule for each type of phase transition. The interval

analysis and the simulated annealing proved to be useful tools for the calculation of the phase equilibrium, particularly for mixtures with high nonideality, such as clove oil + CO<sub>2</sub>.

## ACKNOWLEDGMENT

This work is part of a cooperation network denoted SuperNat.

## LITERATURE CITED

- (1) Adams R. P. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy*; Allured Publishing Corporation: Carol Stream, IL 2001.
- (2) Raecissi, S.; Asensi, S.; Peters, C. J. Phase Behavior of the Binary System Ethane + Linalool. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, *24*, 111-121.
- (3) Sousa, E. M. B. D.; Toussaint, V. A.; Chiavone-Filho, O.; Meireles, M. A. A.; Peters, C. J. Fluid Phase Behavior of Systems of Carbon Dioxide with Eucalyptus and Alecrim Oil. EQUIFASE (VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria for Process Design), Foz de Iguazu' (Brazil), October 12th to 16th, 2002.
- (4) Michelsen, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, *9*, 1-19.
- (5) Michelsen, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part II: Phasesplit calculation. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, *9*, 21-40.
- (6) McHugh, M. A.; Krukons, V. J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: London, 1994.
- (7) Stuart, G. R.; Dariva, C.; Oliveira, J. V. High-pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for CO<sub>2</sub> - Orange Peel Oil. *Braz. J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 181-189.
- (8) Corazza, M. L.; Cardozo-Filho, L.; Antunes, O. A. C.; Dariva, C. High-Pressure Phase Equilibria of Related Substances in the Limonene Oxidation in Supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 354-358.
- (9) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGraw-Hill: New York, 2000.
- (10) Xu, G. Reliable Phase Stability And Equilibrium Calculation Using Interval Analysis For Equation of State Models. Ph.D. Thesis, University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 2001.
- (11) Xu, G.; Scurto, A. M.; Castier, M.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Reliable Computation of High-Pressure Solid-Fluid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1624-1636.
- (12) Nagarajan, N. R.; Cullick, A. S. New Strategy for Phase Equilibrium and Critical Point Calculation by Thermodynamic Energy Analysis. Part I. Stability Analysis and Flash. *Fluid Phase Equilib.* **1991**, *62*, 191-210.
- (13) Souza, A. T.; Cardozo-Filho, L.; Wolff, F.; Guirardello, R. Application of Interval Analysis for Gibbs and Helmholtz Free Energy Global Minimization in Phase Stability Analysis. EQUIFASE (VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria for Process Design), Foz de Iguazu' (Brazil), October 12th to 16th, 2002.
- (14) Kearfott, R. B.; Novoa, M. Algorithm 681: INTBIS, a Portable Interval Newton/Bisection Package. *ACM Trans. Math. Software* **1990**, *16*, 152-157.
- (15) Kearfott, R. B.; Dewande, M.; Du, K.-S.; Hu, C.-Y. Algorithm 737: INTLIB, A Portable FORTRAN 77 Interval Standard Function Library. *ACM Trans. Math. Software* **1994**, *20*, 447-459.
- (16) Baker, L. E.; Pierce, A. C.; Lucks, K. D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Soc. Pet. Eng. J.* **1982**, *22*, 731-742.
- (17) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran 90*; Press Syndicate of the University of Cambridge: New York, 1997.
- (18) Hua, J. Z.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Reliable Computation of Phase Stability Using Interval Analysis: cubic equations of state models. *Comput. Chem. Eng.* **1998**, *22*, 1207-1214.
- (19) Stradi, B. A.; Xu, G.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. *Modeling and Design of an Environmentally Benign Reaction Process*; Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame: Notre Dame, IN 46556.
- (20) Cheng, K.-W.; Kuo, S.-J.; Tang, M.; Chen, Y.-P. Vapor-liquid Equilibria at Elevated Pressures of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Methyl Salicylate, Eugenol, and Diethyl Phthalate. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *18*, 87-99.
- (21) Rodrigues, V. M.; Sousa, E. M. B. D.; Monteiro, A. R.; Chiavone-Filho, O.; Marques, M. O. M.; Meireles, M. A. A. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable Material in Pressurized CO<sub>2</sub>: A Pseudo-Ternary System Mixture Formed by Cellulosic Structure + Solute + Solvent. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, *22*, 21-36.

Received for review September 30, 2003. Accepted December 1, 2003. Financial help was provided by CAPES/PROCAD (0081/01-9) and FAPESP (1999/01962-1). M.L.C. and A.T.S. thank CAPES and FAPESP (00/02566-1) for the Ph.D. assistantships, respectively.

JE034190F