

Cálculo de pontos de orvalho em misturas binárias com vaporização retrógrada dupla via otimização global

Calculation of dew points in binary mixtures with double retrograde vaporization by global optimization

Raimundo Augusto Rego Rodrigues Júnior

Universidade Federal do Oeste do Pará - UFOPA, Santarém, PA
ray.augustoo@gmail.com

Nélio Henderson

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo, RJ
neliohenderson@gmail.com

Resumo: Vaporização retrógrada dupla é um fenômeno termodinâmico que comumente surge na vizinhança de um ponto crítico de transição de fase de sistemas do tipo multi-componente. Em tais casos, o envelope de fases apresenta uma curva de ponto de orvalho com um formato atípico, assemelhando-se a um “S”. A predição desse fenômeno é importante na simulação de diferentes processos da engenharia, incluindo a recuperação terciária de petróleo. O presente trabalho mostra que o algoritmo PSO, equipado com uma técnica de polarização para problemas multimodais, é capaz de determinar de maneira robusta a ocorrência de vaporização retrógrada dupla em onze misturas binárias previamente estudadas na literatura.

Palavras-chave: vaporização retrógrada dupla; curva de ponto de orvalho; misturas binárias.

Abstract: Double retrograde vaporization is a thermodynamic phenomenon that commonly arises in the vicinity of a critical point of phase transition of multicomponent type systems. In such cases, the phase envelope has a dew point curve with an atypical shape, resembling an “S”. The prediction of this phenomenon is important in the simulation of different engineering processes, including tertiary oil recovery. The present work shows that the PSO algorithm, equipped with a polarization technique for multimodal problems, is capable of robustly determining the occurrence of double retrograde vaporization in eleven binary mixtures previously studied in the literature.

Key words: double retrograde vaporization; curve point dew; binary mixtures.

1 Introdução

O fenômeno conhecido como Vaporização Retrógrada Dupla (VRD) foi inicialmente identificado nos sistemas binários formados por metano + n-butano [1] e metano + n-pentano [2] sob temperaturas próximas da temperatura crítica do metano (puro). A VRD é um fenômeno termodinâmico onde, ao invés de uma usual curva de ponto de orvalho, o lugar geométrico dos pontos de orvalho apresenta um domo duplo, em temperaturas ligeiramente

acima da temperatura crítica do componente mais volátil, e tem uma forma de “S”, em temperaturas ligeiramente abaixo da referida temperatura crítica, ambos casos ocorrem dentro de um intervalo de composição muito limitado. Estes fatos implicam na existência de mais de uma solução do sistema de equações não lineares que descreve o problema de VRD. Neste trabalho, será utilizada uma função objetivo, a qual é uma função de mérito associada ao sistema não linear que define o problema do cálculo da VRD.

Para minimizar a função objetivo, será empregado o algoritmo PSO com fator de restrição proposto por Clerc e Kennedy [3], equipado com uma técnica de polarização para problemas multimodais [5]. A população inicial para este algoritmo estocástico será gerada pela chamada sequência de Sobol [4], a qual é uma sequência de baixa discrepância.

Utilizaremos a equação cúbica de estado de Peng-Robinson [6, 7] para simular a relação *Pressão-Volume-Temperatura* juntamente com a regra clássica de misturas de van der Waals.

Aqui, são estudadas onze (11) misturas binárias de hidrocarbonetos que apresentam o fenômeno de VRD. Tais misturas binárias aparecem em processos de produção, transporte e armazenagem de gás e processos de desasfaltação usando solvente supercrítico. Os resultados são apresentados através de tabelas e gráficos gerados com os pontos de orvalho encontrados pelo PSO com fator de restrição e os mesmos são comparados com estudos encontrados na literatura.

2 Desenvolvimento

2.1 Formulação do Problema

O problema de cálculo de pontos de orvalho pode ser descrito pela condição de isofugacidade:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V, \quad i = 1, \dots, n_c,$$

onde \hat{f}_i^L representa a fugacidade do componentes i da mistura, n_c é o número de componentes e os índices L e V indicam as fases líquida e vapor, respectivamente. As fugacidades da mistura podem ser escritas como, $\hat{f}_i^L = \Phi_i^L P x_i$ e $\hat{f}_i^V = \Phi_i^V P y_i$ (veja [8]), onde $\Phi_i^L = \Phi_i(T, P, x_i)$ e $\Phi_i^V = \Phi_i(T, P, y_i)$ são os coeficientes de fugacidade do componente i , T é a temperatura, P é a pressão, x_i e y_i são as frações molares de cada componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente.

Para misturas binárias, o problema de cálculo de pontos de orvalho pode ser formulado como o seguinte sistema não linear [5]:

$$\begin{cases} \Phi_1^L x_1 = \Phi_1^V y_1 \\ \Phi_1^L (1 - x_1) = \Phi_2^V y_2 \end{cases} \quad (1)$$

Outro sistema não linear equivalente pode ser obtido. De fato, aplicando o logaritmo natural em ambas as relações descritas na Eq.(1) e igualando o resultado a zero, obtemos

$$\begin{cases} \ln(\Phi_1^L) + \ln(x_1) - \ln(\Phi_1^V) - \ln(y_1) = 0 \\ \ln(\Phi_2^L) + \ln(1 - x_1) - \ln(\Phi_2^V) - \ln(y_2) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Por fim, podemos construir uma função de mérito associada com o sistema não linear indicado na Eq.(2). Seguindo Henderson et. al. [5], a função de mérito a ser minimizada neste trabalho é mostrada na Eq.(3), a qual está sujeita a duas restrições de desigualdades.

$$f(P, x_1) = (\ln(\Phi_1^L) + \ln(x_1) - \ln(\Phi_1^V) - \ln(y_1))^2 + (\ln(\Phi_2^L) + \ln(1-x_1) - \ln(\Phi_2^V) - \ln(y_2))^2 \quad (3)$$

Sujeito à: $\begin{cases} 0 \leq x_1 \leq 1 \\ P_{min} \leq P \leq P_{max} \end{cases}$

Observe que encontrar um minimizador global da função descrita na Eq.(3) é equivalente a obter uma solução do sistema não linear mostrado na Eq.(2), o que justifica a abordagem de otimização adotada aqui.

A modelagem dos coeficientes de fugacidade será feita na próxima seção.

2.2 Modelagem Termodinâmica

Para modelar o logaritmo do coeficiente de fugacidade $\ln \Phi_i^\beta$ do componente i na fase $\beta = L, V$, optamos pela utilização da equação de Peng-Robinson, que na forma P -explícita pode ser expressa como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (4)$$

onde v é o volume molar, R é a constante universal dos gases e a e b são os fatores intermoleculares de atração e repulsão, respectivamente. Esses termos são definidos, para cada componente puro [6, 7], como:

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r)$$

e

$$b = 0,077880 \frac{RT_c}{P_c},$$

onde T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica, do componente puro. O termo α é uma função da temperatura reduzida, definida como $T_r = \frac{T}{T_c}$, e do fator acêntrico do componente, dado por:

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right),$$

onde

$$m = 0,37646 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

e ω é o fator acêntrico referido acima.

Reescrevendo a Eq.(4) como uma função cúbica do fator de compressibilidade, $Z = \frac{Pv}{RT}$, obtemos

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (5)$$

onde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

e

$$B = \frac{bP}{RT}.$$

Para misturas, os termos a e b são descritos por regras de misturas apropriadas. Neste trabalho foram utilizadas as regras de misturas clássicas [6, 7], dadas por:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{i,j}) a_i^{\frac{1}{2}} a_j^{\frac{1}{2}}$$

e

$$b = \sum_i x_i b_i,$$

onde $K_{i,j}$ é o coeficiente de interação binária, determinado por ajuste de dados característicos da mistura formada pelos componentes i e j .

O logaritmo do coeficiente de fugacidade, na sua forma integral, pode ser escrito na forma [6, 7]:

$$\ln \phi_i = \int_v^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \frac{1}{v} \right] dv - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right).$$

Aplicando a equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura definida anteriormente, o logaritmo do coeficiente de fugacidade, pode ser calculado como:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{j,i}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right).$$

Na próxima seção, descreveremos a abordagem numérica selecionada para minimização da função descrita na Eq.(3).

2.3 Método Numérico e Técnica de Polarização

2.3.1 Particle Swarm Optimization com Fator de Construção - PSOFC

O Particle Swarm Optimization (PSO) [10, 11] é baseado no paradigma da colaboração e na metáfora do aprendizado social, aplicado a problemas de otimização global. Inicialmente inspirado na dinâmica de cardumes de peixes e bandos de aves, o PSO equilibra o aprendizado e a experiência de uma partícula e sua habilidade em aproveitar as experiências do enxame em um contexto social, onde cada indivíduo aprende a partir de sua própria experiência, e da experiência do grupo, realizando exploração e exploração. Esta metaheurística é um algoritmo populacional, onde a população é chamada de enxame e cada indivíduo é chamado de partícula.

Aqui, o algoritmo PSO é dirigido para problemas de otimização global, com a seguinte forma, resumindo o problema apresentado na Eq.(3):

$$\begin{cases} \min & f = f(x_1, \dots, x_n) \\ \text{sujeito a} & \min_i < x_i < \max_i, \text{ onde } i = 1, \dots, n. \end{cases} \quad (6)$$

onde \min_i e \max_i são as fronteiras de cada variável x_i .

O PSOFC utiliza um enxame de n_p partículas, onde p é chamado de tamanho da população. Em um dado instante de tempo t , cada partícula é associada a uma posição no \mathbb{R}^n , denotado por $x^i(t)$ para todo $i = 1, \dots, n_p$. No contexto numérico, o PSOFC é um método iterativo, onde t é a iteração atual. Assim, a nova posição da i -ésima ($i = 1, \dots, n_p$) partícula na iteração $t + 1$ é dado por

$$x_j^i(t+1) = x_j^i(t) + v_j^i(t+1); j = 1, \dots, n,$$

onde $v^i(t+1)$ é um vetor do \mathbb{R}^n que representa a velocidade da partícula x^i no tempo $t+1$.

O PSOFC, foi proposto por Clerc e Kennedy [3] para controlar possíveis divergências (“explosão”) do enxame e não utiliza o chamado peso de inércia considerado na sua formulação original. Por isso, Clerc e Kennedy [3] introduziram o fator de constrição (\mathbb{X}), de modo que a velocidade do PSOFC é atualizado pela seguinte equação:

$$v_j^i(t+1) = \mathbb{X} [v_j^i(t) + \phi_1 r_{1,j} (y_j^i(t) - x_j^i(t)) + \phi_2 r_{2,j} (x_{best_j}(t) - x_j^i(t))]; j = 1, \dots, n.$$

para todo $i = 1, \dots, n_p$ e $j = 1, \dots, n$, onde \mathbb{X} é dado por

$$\mathbb{X} = \frac{2}{\left| 2 - \phi - \sqrt{\phi^2 - 4\phi} \right|},$$

com

$$\phi \equiv \phi_1 + \phi_2 > 4.0$$

e onde $r_{1,j}$, $r_{2,j}$ são números randômicos, uniformemente distribuídos no intervalo $[0, 1]$. O parâmetro $y_j^i(t)$ é o j -ésimo componente do vetor $y^i(t)$, a melhor posição encontrada anteriormente pela i -ésima partícula na região factível e $x_{best_j}(t)$ é o j -ésimo componente do vetor $x_{best}(t)$, a melhor posição anterior entre todas as partículas do enxame.

Normalmente, ϕ é definido como 4.1 e o fator de constrição \mathbb{X} é considerado como 0.729. Aqui, considerou-se $\phi_1 = \phi_2 = 2.05$.

O PSOFC é um método estocástico para otimização global sem restrições. A fim de adaptar este método para o problema com restrição mostrado na Eq.(3), neste trabalho, modificou-se o PSOFC, fazendo-se, de uma forma adequada, com que a sequência gerada pelo método PSOFC permaneça dentro do conjunto viável, veja [12].

Os passos do PSOFC com a modificação acima mencionada (aqui chamado PSOFC/M) são mostrados abaixo no Algoritmo 1. A população inicial considerada no Passo 1 é gerada pela sequência de Sobol [4].

Algoritmo 1: PSOFC/M

Entrada: Gere n_p partículas $x^i(0) = (x_1^i(0), \dots, x_4^i(0))$ uniformemente distribuídas nos intervalos, tal que $x_j^i(0) = a_j + \zeta_{ij}(b_j - a_j)$, para todo $j = 1, 2, 3$, e $x_4^i(0) = a_4 + \zeta_{i4}(\beta^i - a_4)$, onde todos os parâmetros ζ_{ij} são números uniformemente distribuídos no intervalo $(0, 1)$, e $\beta^i = b_4 - x_3^i$.

Gere n_p velocidades $v^i(0) = (v_1^i(0), \dots, v_4^i(0))$, onde $v_j^i(0) = \vartheta_{i,j}(b_j - a_j)$, no intervalo $[-1, 1]$.

Faça $t = 0$ e $y^i(t) = x^i(0)$, para todo $i = 1, \dots, n_p$.

Faça $xbest(t) = \operatorname{argmin}_{y \in Y} f(y)$, onde $Y = \{y^1(t), \dots, y^{n_p}(t)\}$.

início

 Faça $xbest(t+1) = xbest(t)$.

para todo $i = 1, \dots, n_p$ **faça**

se $f(x^i(t)) < f(y^i(t))$ **então**

 | faça $y^i(t+1) = x^i(t)$,

fim

se $y^i(t+1) < f(xbest(t+1))$ **então**

 | faça $xbest(t+1) = y^i(t+1)$,

senão

 | faça $y^i(t+1) = y^i(t)$,

fim

fim

se $t \leq t_{max}$ **então**

 | faça $x_{opt} = xbest(t+1)$ e pare.

fim

para todo $j = 1, \dots, n$ **faça**

 computação dos números aleatórios $r_{1,j}$ e $r_{2,j}$ distribuídos uniformemente no intervalo $[0, 1]$ e, para todo $i = 1, \dots, n_p$, calcule $v^i(t+1)$ usando a equação

$$v_j^i(t+1) = 0.729 [v_j^i(t) + 2.05r_{i,j}(y_j^i(t+1) - x_j^i(t))] + 0.729 [2.05r_{2,j}(xbest_j(t+1) - x_j^i(t))].$$

fim

para todo $i = 1, \dots, n_p$ e $j = 1, \dots, n$ **faça**

$$x_j^i(t+1) = x_j^i(t) + v_j^i(t+1),$$

se $x_j^i(t+1) \geq b_j$ **então**

 | compute os números aleatórios λ_{ij} e faça $v_j^i(t+1) = b_j - x_j^i(t)$ e

 | $x_j^i(t+1) = x_j^i(t) + \lambda_{ij}v_j^i(t+1)$,

fim

se $x_j^i(t+1) \leq a_j$ **então**

 | compute os números aleatórios λ_{ij} e faça $v_j^i(t+1) = a_j - x_j^i(t)$ e

 | $x_j^i(t+1) = x_j^i(t) + \lambda_{ij}v_j^i(t+1)$.

fim

fim

 Faça $t = t + 1$

fim

2.3.2 Técnica de Polarização

Com a finalidade de encontrar todos os mínimos da função objetivo apresentada na Eq.(3) utilizamos uma Técnica de Polarização [5].

A abordagem considerada parte do seguinte princípio. Suponha que o primeiro minimizador global da Eq.(3), denotado $y^{(1)}$, já foi determinado pelo PSOFC/M. Neste caso tem-se $f(y^{(1)}) = 0$.

Em seguida, para determinar um segundo minimizador global $y^{(2)}$, emprega-se novamente o PSOFC/M na resolução do subproblema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar } f_1(y) = \frac{f(y) + \alpha}{\arctan \|y - y^{(1)}\|} \\ y \in \mathbb{R}^r \end{array} \right. \quad (7)$$

onde $\alpha = 10^{-10}$ como sugerido por [5].

De maneira análoga, tendo-se obtida $y^{(2)}$, se o problema mostrado na Eq.(3) apresenta um outro minimizador global $y^{(3)}$, então se procura $y^{(3)}$ através da resolução do seguinte problema de otimização global:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar } f_2(y) = \frac{f_1(y)}{\arctan \|y - y^{(2)}\|} \\ y \in \mathbb{R}^r \end{array} \right. \quad (8)$$

Mais geralmente, tendo-se resolvido o problema indicado na Eq.(7) e supondo-se que $n > 1$ soluções já foram determinadas, procura-se a $(n + 1)$ -ésima solução resolvendo o problema de minimização global:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar } f_n(y) = \frac{f_{n-1}(y)}{\arctan \|y - y^{(n)}\|} \\ y \in \mathbb{R}^r \end{array} \right. \quad (9)$$

A função obtida na n -ésima etapa deste processo (denominado de polarização) é a função multipolarizada, cujos os polos são as soluções anteriores $y^{(1)}, \dots, y^{(n)}$.

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

$$f_n(y) = \frac{f(y) + \alpha}{\arctan \|y - y^{(1)}\| \times \dots \times \arctan \|y - y^{(n)}\|}.$$

3 Resultados e discussão

Nesta seção os resultados obtidos através da metodologia apresentada na subseção 2.3 são exibidos através de gráficos e tabelas, sendo que para efeito de comparação e validação também são exibidos através de gráficos os resultados obtidos para as misturas de 1 a 10 apresentados em [14] e para as misturas 1 e 2 os pontos experimentais de [1, 2].

Neste trabalho todas as propriedades críticas foram obtidos a partir de [13] e os coeficientes de interação binária utilizados nas simulações são nulos.

3.1 Mistura 1 (metano + *n*-butano)

Esta mistura foi estudada inicialmente por [1] e posteriormente por [5, 14]. A temperatura utilizada foi $T = 189.06$ K e as temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos de cada componente são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. *Propriedade físicas da mistura 1.*

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
metano	190.56	4600	0.0109
<i>n</i> -butano	425.36	3800	0.1994

A curva dos pontos de orvalho calculada neste trabalho é apresentada na Figura 1, utilizando como eixos de um plano cartesiano a Pressão e a fração molar do metano.

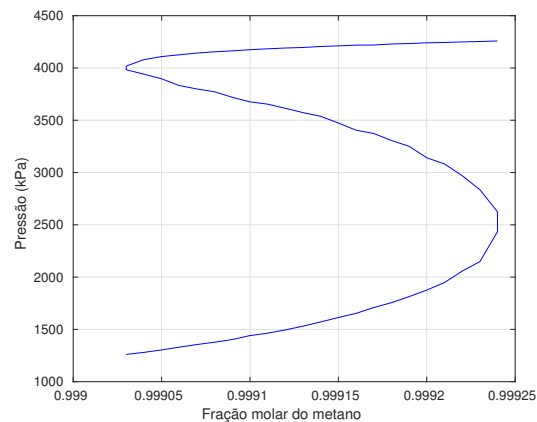


Figura 1. Curva dos pontos de orvalho da mistura 1 obtida neste trabalho

A Figura 2 foi extraída de [14] e apresenta os pontos experimentais (•) de [1] e a curva dos pontos de orvalho da mistura 1 calculada em [14].

Fazendo comparação entre as curvas apresentadas nas Figuras 1 e 2, a aparente diferença entre as curvas pode ser justificada por conta do uso de diferentes escalas no eixo das frações molares do metano que na Figura 1 utiliza o intervalo $[0.9990, 0.9992]$ e na Figura 2 o intervalo $[0.997, 1.000]$. Mas analisando que o fenômeno de vaporização retrógrada dupla ocorre justamente nas proximidades do intervalo das frações molares do metano utilizado na Figura 1, pode-se perceber que as geometrias das curvas neste intervalo apresentam características comuns entre os resultados obtidos neste trabalho com os resultados em [14].

Alguns dos pontos de orvalho encontrados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 1 são apresentados na Tabela 2.

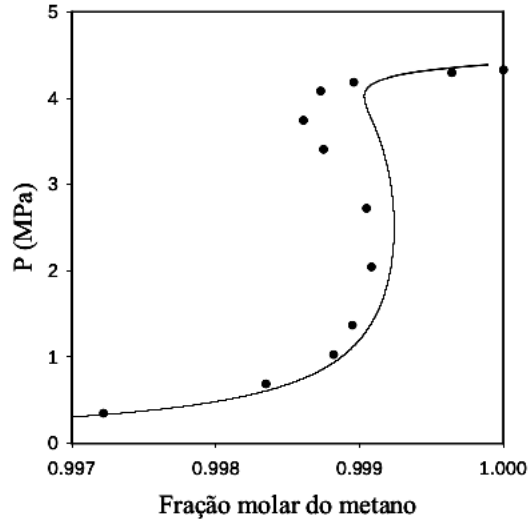


Figura 2. Curva dos pontos de orvalho e pontos experimentais da mistura 1 obtidos em outros trabalhos

Tabela 2. Pontos de orvalho do problema de VRD

metano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99903	(0.28204, 1260.8)	(0.91665, 3983.0)	(0.92961, 4017.9)
0.99904	(0.28699, 1280.2)	(0.90314, 3940.6)	(0.95001, 4079.9)
0.99905	(0.29204, 1303.6)	(0.88815, 3896.2)	(0.95826, 4109.1)
0.99906	(0.29811, 1330.1)	(0.86416, 3832.1)	(0.96276, 4125.6)
0.99907	(0.30345, 1355.2)	(0.85417, 3799.0)	(0.96678, 4142.6)
0.99908	(0.30725, 1377.3)	(0.84711, 3772.2)	(0.96961, 4154.7)
0.99909	(0.31395, 1403.1)	(0.82927, 3719.2)	(0.97172, 4163.4)
0.99910	(0.32109, 1440.9)	(0.81576, 3675.7)	(0.97397, 4174.8)
0.99911	(0.32614, 1463.7)	(0.81181, 3654.0)	(0.97565, 4183.0)
0.99912	(0.33309, 1495.0)	(0.80141, 3614.5)	(0.97717, 4190.8)
0.99913	(0.34080, 1531.0)	(0.78993, 3572.9)	(0.97830, 4195.8)
0.99914	(0.34905, 1571.6)	(0.78219, 3537.6)	(0.97979, 4205.5)
0.99915	(0.35797, 1613.5)	(0.76282, 3473.5)	(0.98085, 4211.3)
0.99916	(0.36688, 1653.3)	(0.74398, 3405.1)	(0.98193, 4218.4)
0.99917	(0.37791, 1708.6)	(0.73904, 3373.1)	(0.98249, 4219.3)
0.99918	(0.38721, 1755.5)	(0.72167, 3306.6)	(0.98367, 4229.2)
0.99919	(0.39945, 1813.4)	(0.71010, 3250.8)	(0.98439, 4233.5)
0.99920	(0.41262, 1875.9)	(0.68173, 3141.4)	(0.98525, 4240.6)
0.99921	(0.42824, 1947.7)	(0.67014, 3082.0)	(0.98584, 4243.9)
0.99922	(0.45032, 2057.6)	(0.64434, 2970.1)	(0.98648, 4248.7)
0.99923	(0.46942, 2147.9)	(0.61446, 2836.1)	(0.98708, 4253.1)
0.99924	(0.52822, 2434.2)	(0.56983, 2624.6)	(0.98768, 4258.3)

3.2 Mistura 2 (metano + *n*-pentano)

Esta mistura foi estudada inicialmente por [2] e posteriormente por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 191.08$ K e os demais dados físicos utilizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. *Propriedade físicas da mistura 2.*

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
metano	190.56	4600	0.0109
<i>n</i> -pentano	469.7	3770	0.252

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 3.

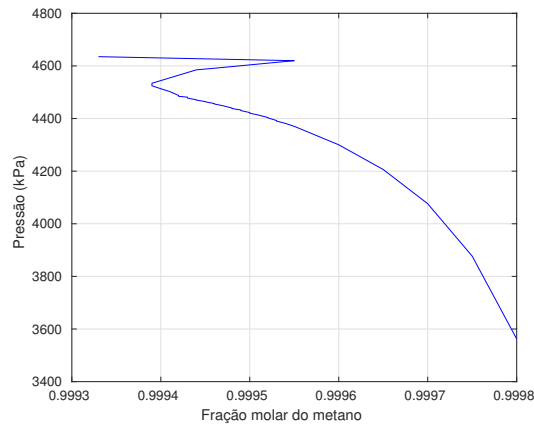


Figura 3. Curva dos pontos de orvalho da mistura 2 obtida neste trabalho

A Figura 4 foi extraída de [14] e apresenta os pontos experimentais (●) de [2] e a curva dos pontos de orvalho da mistura 2 calculada em [14].

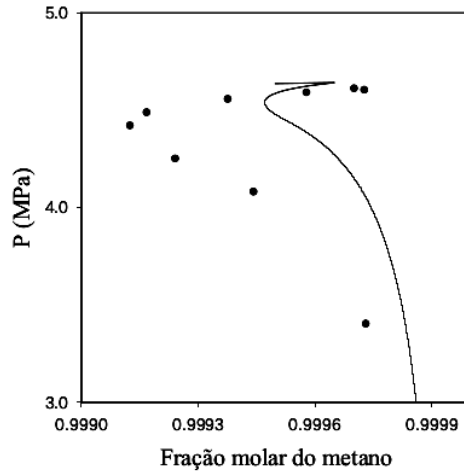


Figura 4. Curva dos pontos de orvalho e pontos experimentais da mistura 2 obtidos em outros trabalhos

Na comparação entre as Figuras 3 e 4, nota-se grande semelhança entre as curvas apresentadas em cada caso e que ambas curvas estão próximas dos pontos experimentais apresentados na Figura 4.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 3 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

metano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99939	(0.9833, 4524.48)	(0.9855, 4531.48)	(0.9862, 4534.05)
0.99943	(0.9133, 4477.71)	(0.9559, 4478.76)	(0.9653, 4481.31)
0.99944	(0.8880, 4469.99)	(0.8971, 4471.15)	(0.9952, 4585.15)
0.99946	(0.8743, 4455.47)	(0.8817, 4457, 06)	(0.9960, 4591.06)
0.99950	(0.8454, 4420.27)	(0.8536, 4422.77)	(0.9972, 4603.97)

3.3 Mistura 3 (etano + *n*-octano)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 309.0$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedade físicas da mistura 3.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
etano	305.32	4872	0.217
<i>n</i> -octano	568.7	2490	0.399

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista

na Figura 5.

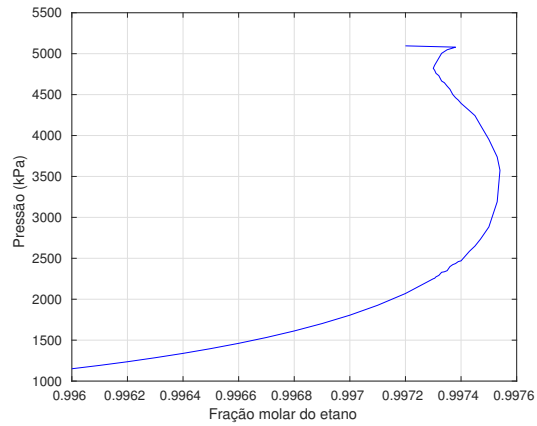


Figura 5. Curva dos pontos de orvalho da mistura 3 obtida neste trabalho

A Figura 6 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 3 calculada no referido trabalho.

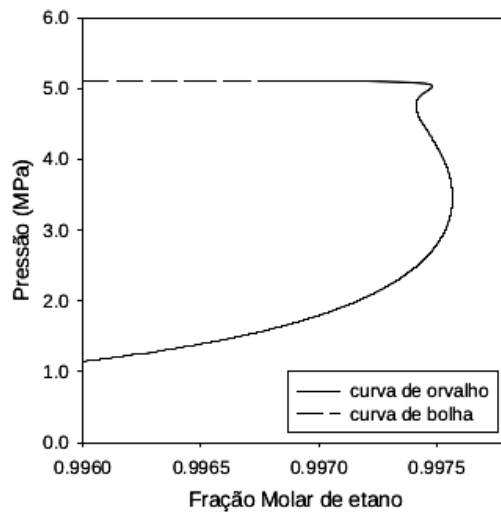


Figura 6. Curva dos pontos de orvalho da mistura 3 obtida em [14]

As Figuras 5 e 6 apresentam curvas dos pontos de orvalho semelhantes.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 5 são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

etano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.997305	(0.5334, 2256.07)	(0.9605, 4797.23)	(0.9687, 4859.10)
0.99731	(0.5365, 2274.07)	(0.9553, 4759.26)	(0.9710, 4877.01)
0.99733	(0.5471, 2329.14)	(0.9422, 4666.23)	(0.9854, 5003.91)
0.99734	(0.5493, 2335.43)	(0.9394, 4645.18)	(0.9890, 5041.27)
0.99735	(0.5516, 2348.96)	(0.9333, 4603.28)	(0.9897, 5047.95)
0.99737	(0.5643, 2422.42)	(0.9180, 4502.28)	(0.9917, 5068.29)
0.99738	(0.5656, 2419.53)	(0.9168, 4491.78)	(0.9928, 5079.70)
0.99740	(0.5756, 2468.96)	(0.9016, 4393.53)	(0.9109, 4449.31)

3.4 Mistura 4 (propano + dodecano)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 373.0$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedade físicas da mistura 4.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
propano	369.83	4248	0.152
dodecano	658.0	1820	0.576

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 7.

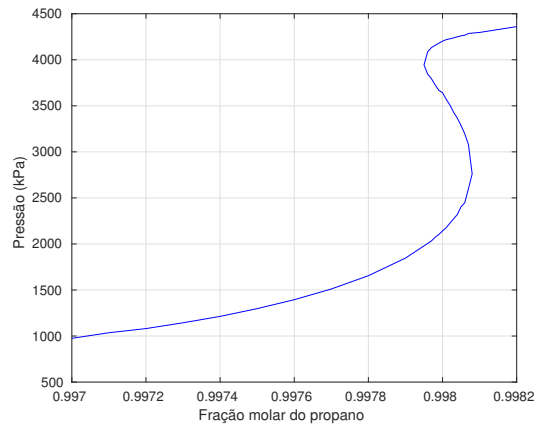


Figura 7. Curva dos pontos de orvalho da mistura 4 obtida neste trabalho

A Figura 8 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 4 calculada no referido trabalho.

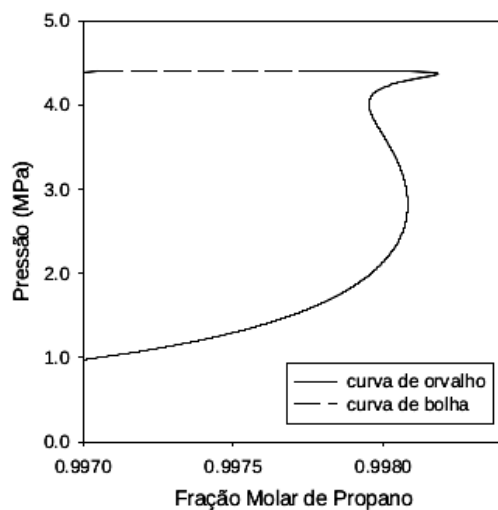


Figura 8. Curva dos pontos de orvalho da mistura 4 obtida em [14]

As Figuras 7 e 8 apresentam curvas dos pontos de orvalho semelhantes.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 7 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

propano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99796	(0.5662, 2005.14)	(0.9241, 3844.12)	(0.9623, 4087.22)
0.99797	(0.5728, 2032.41)	(0.9163, 3794.97)	(0.9686, 4132.07)
0.99798	(0.5814, 2072.09)	(0.9051, 3728.08)	(0.9720, 4156.61)
0.99799	(0.5882, 2102.69)	(0.8950, 3668.44)	(0.9750, 4179.52)
0.99800	(0.5969, 2141.05)	(0.8911, 3642.75)	(0.9778, 4202.08)
0.99801	(0.6053, 2177.18)	(0.8786, 3570.94)	(0.9799, 4218.54)
0.99802	(0.6158, 2225.91)	(0.8678, 3508.79)	(0.9810, 4227.83)
0.99803	(0.6263, 2273.38)	(0.8536, 3429.71)	(0.9823, 4238.02)
0.99804	(0.6367, 2319.74)	(0.8423, 3365.43)	(0.9836, 4249.31)
0.99805	(0.6543, 2404.01)	(0.8280, 3286.37)	(0.9848, 4259.93)
0.99806	(0.6642, 2448.00)	(0.8115, 3196.27)	(0.9856, 4266.89)
0.99807	(0.6956, 2601.58)	(0.7894, 3077.37)	(0.9874, 4285.13)

3.5 Mistura 5 (*n*-butano + hexadecano)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 428.6$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedade físicas da mistura 5.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
<i>n</i> -butano	425.12	3796	0.200
hexadecano	723.00	1400	0.718

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 9.

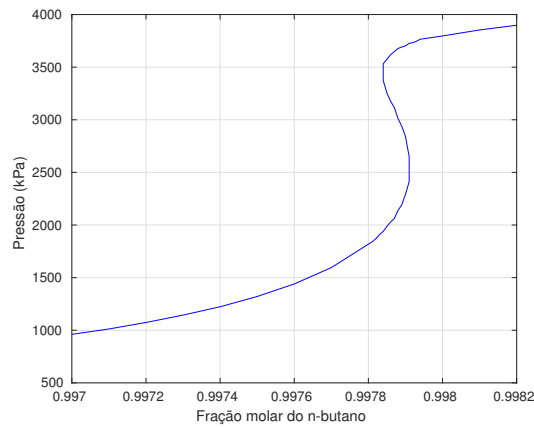


Figura 9. Curva dos pontos de orvalho da mistura 5 obtida neste trabalho

A Figura 10 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 5 calculada no referido trabalho.

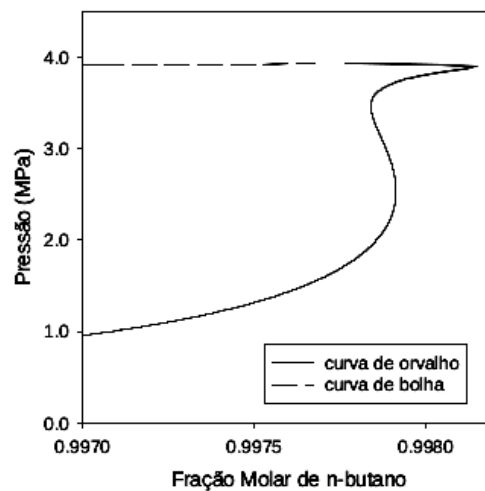


Figura 10. Curva dos pontos de orvalho da mistura 5 obtida em [14]

As Figuras 9 e 10 apresentam curvas dos pontos de orvalho praticamente idênticas.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 9 são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. *Alguns pontos de orvalho do problema de VRD*

<i>n</i> -butano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99784	(0.6191, 1938.84)	(0.9206, 3372.64)	(0.9469, 3531.54)
0.99785	(0.6309, 1986.95)	(0.8999, 3254.46)	(0.9539, 3575.22)
0.99786	(0.6415, 2029.29)	(0.8858, 3175.99)	(0.9605, 3618.10)
0.99787	(0.6496, 2061.57)	(0.8748, 3115.30)	(0.9650, 3648.48)
0.99788	(0.6679, 2138.93)	(0.8551, 3011.48)	(0.9691, 3677.73)
0.99789	(0.6807, 2191.72)	(0.8412, 2938.74)	(0.9711, 3691.10)
0.99790	(0.7036, 2290.61)	(0.8222, 2841.75)	(0.9727, 3702.29)
0.99791	(0.7314, 2412.54)	(0.7825, 2649.12)	(0.9758, 3726.17)

3.6 Mistura 6 (*n*-pentano + icosano)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 473.6$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. *Propriedade físicas da mistura 6.*

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
<i>n</i> -pentano	469.7	3370	0.252
icosano	768.0	1070	0.865

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 11.

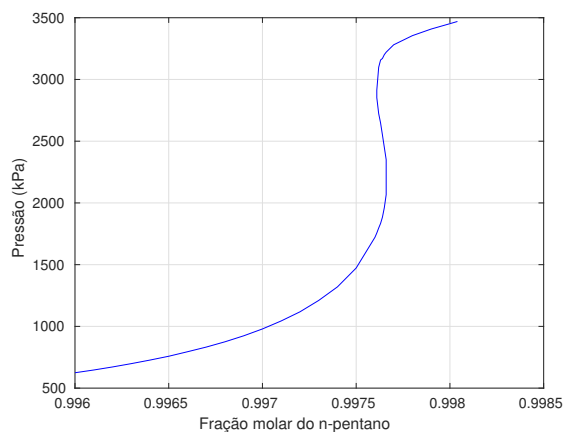


Figura 11. Curva dos pontos de orvalho da mistura 6 obtida neste trabalho

A Figura 12 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 6 calculada no referido trabalho.

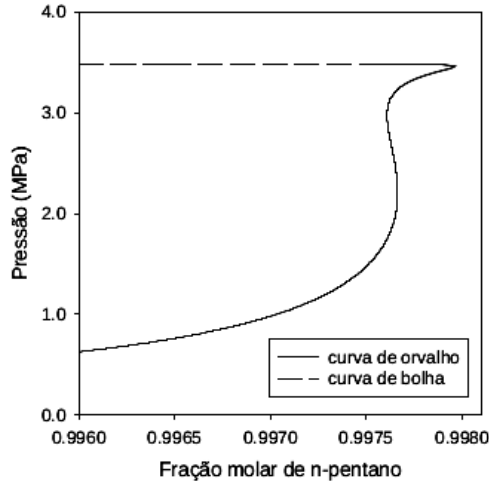


Figura 12. Curva dos pontos de orvalho da mistura 6 obtida em [14]

As Figuras 11 e 12 apresentam curvas dos pontos de orvalho praticamente idênticas.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 11 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

<i>n</i> -pentano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99761	(0.6411, 1756.38)	(0.8995, 2852.26)	(0.9113, 2913.52)
0.99762	(0.6525, 1796.82)	(0.8740, 2723.50)	(0.9442, 3098.47)
0.99763	(0.6628, 1833.45)	(0.8586, 2648.23)	(0.9538, 3157.31)
0.99764	(0.6767, 1884.53)	(0.8378, 2550.41)	(0.9560, 3170.06)
0.99765	(0.6971, 1961.38)	(0.8158, 2450.21)	(0.9608, 3200.95)
0.99766	(0.7244, 2066.74)	(0.7933, 2350.41)	(0.9639, 3220.95)

3.7 Mistura 7 (propano + naftaleno)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 373.5$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedade físicas da mistura 7.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
propano	369.83	4248	0.152
naftaleno	748.40	4050	0.304

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 13.

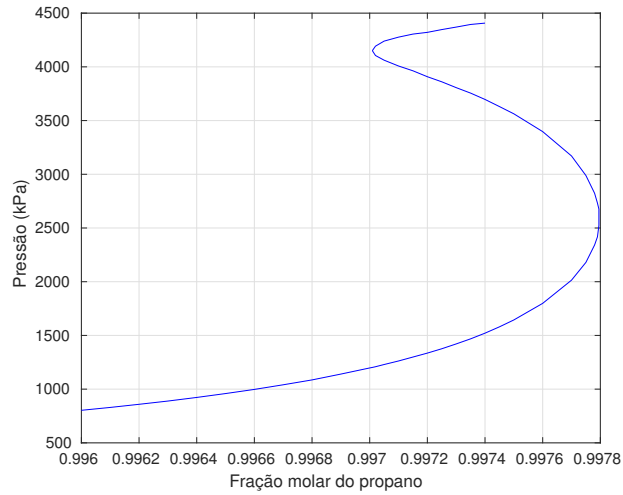


Figura 13. Curva dos pontos de orvalho da mistura 7 obtida neste trabalho

A Figura 14 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 7 calculada no referido trabalho.

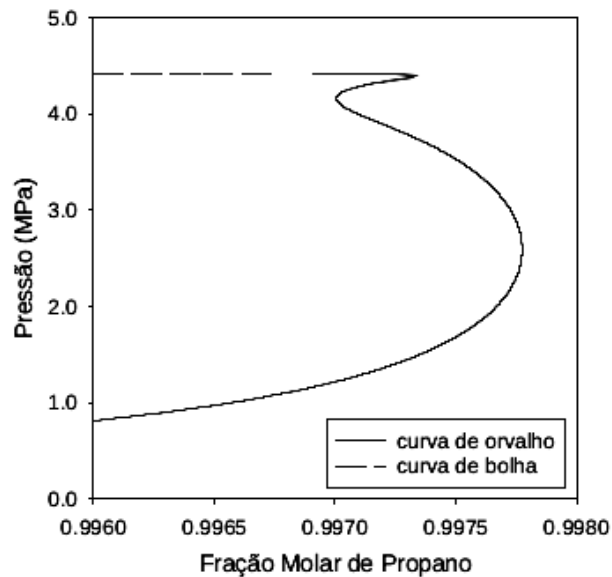


Figura 14. Curva dos pontos de orvalho da mistura 7 obtida em [14]

As Figuras 13 e 14 apresentam curvas dos pontos de orvalho praticamente idênticas.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 13 são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. *Alguns pontos de orvalho do problema de VRD*

propano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99701	(0.2302, 1202.59)	(0.9506, 4147.37)	(0.9525, 4153.89)
0.99702	(0.2312, 1208.53)	(0.9374, 4105.70)	(0.9627, 4192.43)
0.99705	(0.2353, 1229.19)	(0.9221, 4062.07)	(0.9729, 4239.58)
0.99710	(0.2414, 1262.13)	(0.9016, 4007.90)	(0.9795, 4276.60)
0.99715	(0.2484, 1298.81)	(0.8845, 3963.19)	(0.9838, 4305.02)
0.99720	(0.2553, 1335.48)	(0.8608, 3908.15)	(0.9861, 4321.13)
0.99725	(0.2634, 1375.95)	(0.8424, 3860.76)	(0.9891, 4346.92)
0.99730	(0.2719, 1420.88)	(0.8206, 3806.47)	(0.9916, 4370.18)
0.99735	(0.2810, 1468.11)	(0.8028, 3755.62)	(0.9940, 4394.56)
0.99740	(0.2909, 1521.10)	(0.7818, 3696.60)	(0.9955, 4407.06)

3.8 Mistura 8 (propano + 1-metil-naftaleno)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 373.0$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. *Propriedade físicas da mistura 8.*

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
propano	369.83	4248	0.152
1-metil-naftaleno	772.0	3600	0.348

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 15.

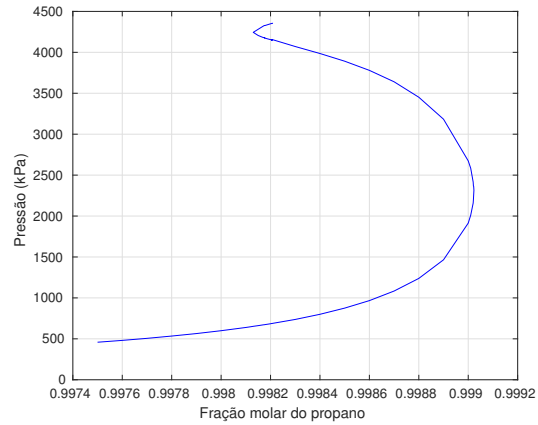


Figura 15. Curva dos pontos de orvalho da mistura 8 obtida neste trabalho

A Figura 16 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 8 calculada no referido trabalho.

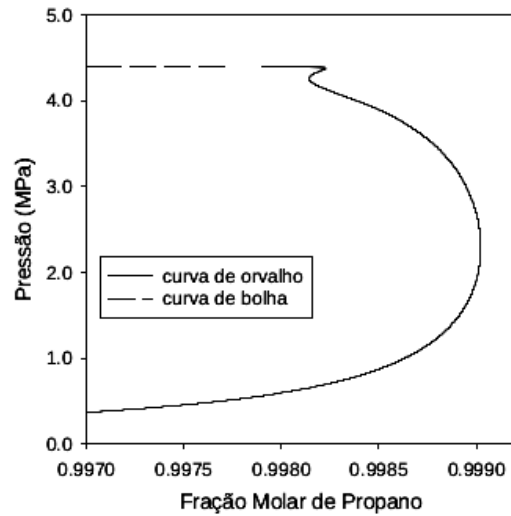


Figura 16. Curva dos pontos de orvalho da mistura 8 obtidos em [14]

As Figuras 15 e 16 apresentam curvas dos pontos de orvalho praticamente idênticas.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 15 são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

propano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99817	(0.1378, 670.61)	(0.9570, 4181.39)	(0.9887, 4319.39)
0.998175	(0.1380, 672.30)	(0.9548, 4175.25)	(0.9898, 4328.11)
0.998177	(0.1383, 673.39)	(0.9567, 4179.11)	(0.9897, 4327.11)
0.998204	(0.1410, 686.81)	(0.9445, 4147.87)	(0.9927, 4352.58)
0.998208	(0.1412, 688.45)	(0.9479, 4153.97)	(0.9929, 4354.87)
0.99821	(0.1415, 689.79)	(0.9486, 4153.40)	(0.9929, 4354.05)

3.9 Mistura 9 (propano + bifenilo)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 372.8$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Propriedade físicas da mistura 9.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
propano	369.83	4248	0.152
bifenilo	773.0	3380	0.404

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 17.

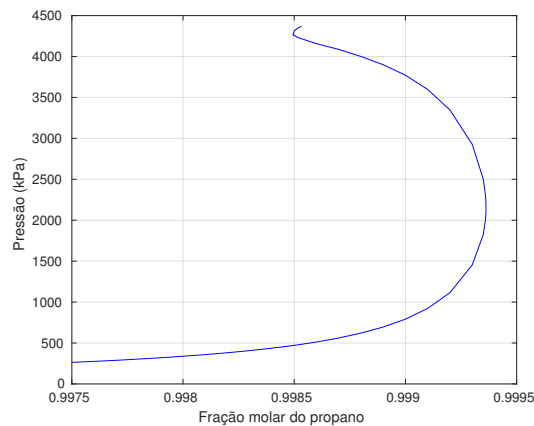


Figura 17. Curva dos pontos de orvalho da mistura 9 obtida neste trabalho

A Figura 18 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 9 calculada no referido trabalho.

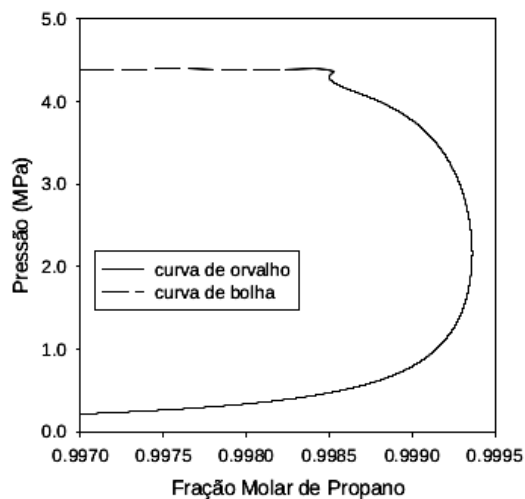


Figura 18. Curva dos pontos de orvalho da mistura 9 obtida em [14]

As Figuras 17 e 18 apresentam curvas dos pontos de orvalho praticamente idênticas.

Alguns dos pontos de orvalho encontrados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 17 são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

propano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.998495	(0.0990, 469.60)	(0.9783, 4259.52)	(0.9805, 4268.04)
0.998500	(0.0995, 471.67)	(0.9778, 4256.52)	(0.9885, 4311.13)
0.998502	(0.0997, 472.48)	(0.9777, 4255.55)	(0.9896, 4318.42)
0.998515	(0.1006, 476.90)	(0.9715, 4233.09)	(0.9959, 4344.60)
0.998533	(0.1020, 484.00)	(0.9684, 4220.83)	(0.9950, 4370.43)

3.10 Mistura 10 (propano + difenil-metano)

Esta mistura foi estudada por [14]. A temperatura utilizada foi $T = 372.2$ K e os demais dados físicos são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Propriedade físicas da mistura 10.

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
propano	369.83	4248	0.152
difenil-metano	760.0	2710	0.481

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 19.

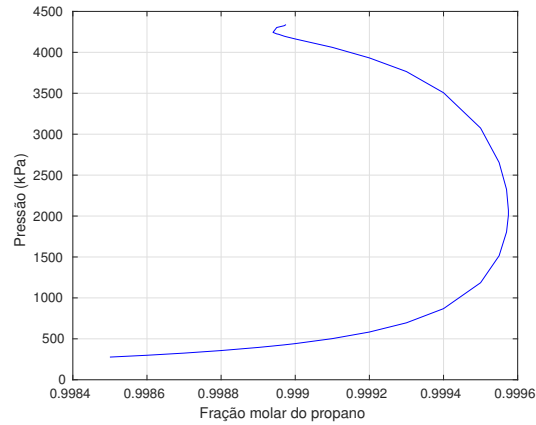


Figura 19. Curva dos pontos de orvalho da mistura 10 obtida neste trabalho

A Figura 20 foi extraída de [14] e apresenta a curva dos pontos de orvalho da mistura 10 calculada no referido trabalho.

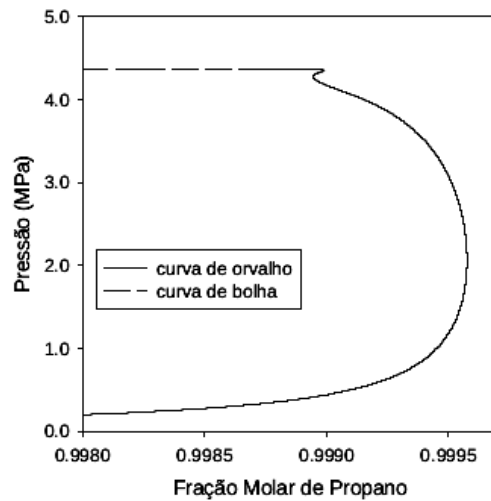


Figura 20. Curva dos pontos de orvalho da mistura 10 obtida em [14]

As Figuras 11 e 12 apresentam curvas dos pontos de orvalho semelhantes.

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 19 são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. *Alguns pontos de orvalho do problema de VRD*

propano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.99895	(0.1058, 417.18)	(0.9783, 4225.39)	(0.9924, 4303.31)
0.998955	(0.1063, 419.45)	(0.9774, 4220.93)	(0.9931, 4308.95)
0.99897	(0.1080, 426.13)	(0.9711, 4197.75)	(0.9949, 4325.14)
0.998975	(0.1087, 428.86)	(0.9693, 4191.48)	(0.9960, 4338.61)

3.11 Mistura 11 (etano + limoneno)

Esta mistura foi estudada por [15]. A temperatura utilizada foi $T = 307.4$ K e os outros dados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. *Propriedade físicas da mistura 11.*

Componentes	T_c (K)	P_c (kPa)	ω
etano	305.3	4872	0.100
limoneno	660.0	2750	0.313

A curva dos pontos de orvalho determinada pela metodologia usada aqui pode ser vista na Figura 21.

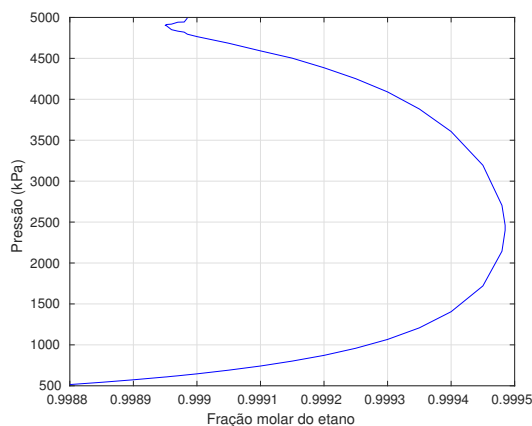


Figura 21. Curva dos pontos de orvalho da mistura 11 obtida neste trabalho

Alguns dos pontos de orvalho calculados neste trabalho e que pertencem a curva apresentada na Figura 21 são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Alguns pontos de orvalho do problema de VRD

etano (%)	Soluções (x_1, P (kPa))		
	1	2	3
0.998952	(0.1540, 608.36)	(0.9880, 4899.24)	(0.9897, 4913.67)
0.99896	(0.1556, 614.90)	(0.9812, 4850.70)	(0.9904, 4918.42)
0.99897	(0.1572, 621.94)	(0.9785, 4832.59)	(0.9929, 4942.10)
0.99898	(0.1594, 630.08)	(0.9768, 4820.48)	(0.9932, 4944.27)
0.998985	(0.1603, 634.10)	(0.9720, 4795.38)	(0.9970, 4993.06)

4 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas onze (11) misturas binárias que apresetaram o fenômeno de VRD, as quais foram modeladas termodinamicamente pela equação cúbica de estado de Peng-Robinson junto com a regra clássica de misturas de van der Waals. A formulação para o cálculo dos pontos de orvalho foi feita via otimização global e o algoritmo de minimização utilizado foi o PSOFC, equipado com uma técnica de polarização, que mostrou robustez necessária para encontrar os pontos de orvalho presentes no fenômeno de VRD, ou seja, foi capaz de encontrar múltiplas soluções do problema do cálculo de pontos de orvalho. Os resultados gerados neste trabalho quando comparados com estudos anteriores mostram que a metodologia proposta obteve sucesso em modelar as curvas de pontos de orvalhos de misturas binárias inclusive onde o fenômeno de VRD acontece.

Referências

- [1] CHEN, R. J. J.; CHAPPELEAR, P. S.; KOBAYASHI, R.; Dew-point loci for methane-butane binary system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 19, n. 1, p. 53–58, 1974.
- [2] CHEN, R. J. J.; CHAPPELEAR, P. S.; KOBAYASHI, R.; Dew-point loci for methane-*n*-pentane binary system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 19, n. 1, p. 58–61, 1974.
- [3] CLERC, M.; KENNEDY, J.; The Particle Swarm-Explosion, Stability and Convergence in a Multidimensional Complex Space. *Evol. Comput*, v. 6, p. 58-73, 2002.
- [4] SOBOL, I. M.; The Distribuyion of Points in a Cube and the Approximate Evaluation of Integrals. *USSR Comput. Math. Phys.*, v. 7, p. 86-112, 1967.
- [5] HENDERSON, N.; SACCO, W. F.; PLATT, G. M.; Finding more than one root of nonlinear equations via a polarization technique: An application to double retrograde vaporization. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 551–561, 2010.
- [6] PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.; A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- [7] PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.; A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State, *AIChE J.*, v. 23, p. 137, 1977.

- [8] SMITH, J. M.; VAN NESS, H.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. (McGraw-Hill, New York), 1987.
- [9] MICHELSEN, M. L.; The Isothermal Flash Problem. I. Stability Analysis. Fluid Phase Equil., v. 9, p. 1-19, 1982.
- [10] EBERHART, R.C.; KENNEDY, J.; A new optimizer using particle swarm theory. In: proceedings of the sixth international symposium on micro machine and human science. Piscataway, NJ, Nagoya, Japan; IEEE service center, p. 39-34, 1995.
- [11] KENNEDY, J; EBERHART, R. C.; SHI, Y. Swarm Intelligence. Morgan Kaufmann Publisher. San Francisco, 2001.
- [12] RODRIGUES JÚNIOR, R. A. R.; HENDERSON, N.; RÊGO, M. S.; Cálculo de pontos críticos e tricríticos de misturas termodinâmicas. Novas Edições Acadêmicas. 2017.
- [13] O'CONNELL, J. M.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 5 ed., 2001.
- [14] ALFRADIQUE, M. F.; CASTIER, M.; Predição do fenômeno de vaporização retrógrada dupla em misturas de hidrocarbonetos. Terceiro Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, Brasil.; 2005.
- [15] PLATT, G.M.; BASTOS, I.N.; DOMINGOS, R.P. Calculation of double retrograde vaporization: Newton's methods and hyperheuristic approach. Journal of Nonlinear Systems and Applications, v. 107, p. 120, 2012.