

## APLICAÇÃO DE REDES DE MODELOS TERMODINÂMICOS LOCAIS PARA O CÁLCULO EFICIENTE DA TEMPERATURA DO PONTO DE BOLHA

**Pedro R. Fernandes** – pedro@enq.ufrgs.br

**Jorge O. Trierweiler** – jorge@enq.ufrgs.br

**Keiko Wada** – keiko@enq.ufrgs.br

**Argimiro R. Secchi** – arge@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química  
CEP 90040-040 – Porto Alegre, RS, Brasil

***Resumo.** Neste trabalho é discutido um dos benefícios do uso das Redes de Modelos Termodinâmicos Locais (RMTL) para simulação dinâmica de processos: a possibilidade de se desenvolver métodos eficientes para o cálculo da temperatura do ponto de bolha de misturas multicomponentes. As RMTL são uma evolução dos Modelos Termodinâmicos Locais (MTL) já empregados com sucesso em simuladores comerciais para o cálculo de propriedades tais como os ‘volatilization equilibrium ratios’ (ou ‘K-values’) e entalpias. Além da redução da carga computacional no cálculo de propriedades termofísicas, o uso das RMTL permite considerar-se modelos distintos para descrever regiões com diferentes comportamentos do sistema no espaço termodinâmico. Neste artigo, em especial, são discutidos diferentes métodos de aproximação para a temperatura de bolha, tais como aproximações polinomiais de diversas ordens e aproximações racionais. Estes métodos são testados com alguns sistemas ternários.*

***Palavras-chave:** Rede de Modelos Termodinâmicos Locais, Temperatura de Ponto de Bolha*

### 1. INTRODUÇÃO

Os modelos termodinâmicos que descrevem as propriedades termofísicas (PT) de interesse para o cálculo de equilíbrio de fases são, em sua maioria, relações de funcionalidade complexa das variáveis termodinâmicas intensivas pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e composição ( $x$  e  $y$  para fases líquida e vapor, respectivamente). Constantemente são publicadas na literatura novas correlações, equações de estado e modelos de atividade com capacidade cada vez maior de predição do comportamento de misturas, mesmo aquelas distantes da idealidade. Contudo, a complexidade destas relações faz com que o cálculo das PT nos programas de simulação computacional de processos demande um tempo que pode corresponder a 80% do tempo total da simulação, conforme Chimowitz *et al.* (1983, 1984).

Os modelos termodinâmicos locais surgiram em trabalhos como os de Barret & Walsh (1979). Basicamente eles são aproximações paramétricas das propriedades de interesse numa região determinada do espaço termodinâmico. Seus parâmetros são calculados a partir de uma pequena quantidade de dados fornecidos pelas rotinas rigorosas, o que permite uma

substancial redução do tempo computacional. A fim de representar adequadamente as PT no espaço termodinâmico, uma atualização dos parâmetros se faz necessária (Macchletto *et al.*, 1986). Normalmente estes modelos são lineares nos parâmetros para facilitar a sua determinação, e embora quaisquer formas sejam possíveis (polinomiais, exponenciais), os modelos locais em geral são simplificações das relações rigorosas de equilíbrio de fases. Uma boa discussão sobre os modelos locais e sua obtenção se encontra em Feistauer (1991). Em geral, os modelos são empregados para o cálculo do ‘*VER*’ ou ‘*K-value*’:

$$K_i = y_i / x_i \quad (1)$$

## 2. REDES DE MODELOS TERMODINÂMICOS LOCAIS (RMTL)

A metodologia RMTL surgiu para eliminar a questão de atualização dos parâmetros que nunca foi plenamente resolvida na técnica de modelos locais. Basicamente, a RMTL constitui-se no ajuste prévio de uma série de modelos locais formando uma rede. Uma vez determinados o número e localização de centros no espaço, a rede não é mais alterada, resultando numa grande economia de tempo. A predição dos diversos modelos é interpolada no espaço, de modo a garantir a continuidade e a transição suave nas fronteiras.

Neste trabalho será empregado o seguinte modelo, proposto por Hillestad *et al.* (1989):

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

onde  $\theta_{j,i}$  é o parâmetro ajustável ‘*j*’ do componente ‘*i*’.

Um grande benefício que decorre do uso da modelagem simplificada que é obtida através dos modelos termodinâmicos locais é a possibilidade de obter-se expressões analíticas que aproximam a temperatura de ponto de bolha de misturas com número arbitrário de constituintes. A qualidade desta aproximação é dependente apenas da qualidade do ajuste dos modelos locais. Isto significa que a qualidade da reprodução da temperatura de bolha pode ser controlada pelo número e localização de centros (modelos locais) distribuídos no espaço termodinâmico. Além disso, a metodologia RMTL garante que as propriedades sejam suavemente interpoladas, evitando-se assim os problemas decorrentes da variação brusca dos parâmetros.

Substituindo-se o modelo local dado pela Eq.(2) no somatório das frações molares (que constitui a “equação do ponto de bolha”), teremos (onde *R* é o número de componentes):

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

A equação acima, para pressão e composição dadas, se resolvida para *T* resulta na temperatura de ponto de bolha. Obviamente se poderia obter uma forma analítica explícita para esta temperatura se os parâmetros  $\theta_{2,i}$  tivessem o mesmo valor para todos os componentes da mistura. No entanto, ainda é possível se tentar uma aproximação, por exemplo, fazendo-se:

$$T_{(ref)} \approx \left[ \ln\left( P / \sum_{i=1}^R \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i} (1 - x_i)^2) x_i \right) \right]^{-1} \theta_{2,ref} \quad (4)$$

O subscrito “*ref*” indica que esta temperatura é calculada com base num composto de referência. Este deve ser escolhido considerando-se que em cada parcela do somatório acima (exceto pelo termo correspondente ao próprio componente “*ref*”) desprezou-se um termo da forma:

$$\frac{\exp(\theta_{2,i}/T)}{\exp(\theta_{2,ref}/T)} = \exp\left(\frac{\theta_{2,i} - \theta_{2,ref}}{T}\right) \quad (5)$$

O erro associado a esta aproximação é minimizado pela escolha do componente de referência com o maior  $\theta_{2,ref}$ . Contudo, exceto no caso em que um dos componentes apresenta este parâmetro muito maior (pelo menos 100 vezes) que os demais componentes, a aproximação não é boa. Novas formas de aproximação se fazem, portanto, necessárias.

### 3. DESENVOLVIMENTO DAS APROXIMAÇÕES

Uma vez que o objetivo é o cálculo da temperatura de ponto de bolha a partir dos modelos locais, conforme a Eq.(3), deve-se encontrar aproximações de boa qualidade para o termo exponencial que envolve a temperatura. Estas aproximações devem ainda garantir a possibilidade de se explicitar  $T$  na Eq.(3), o que reduz o universo de escolha basicamente a expressões polinomiais e racionais. Serão consideradas quatro estratégias para tanto:

- i) expansão polinomial por série de Taylor;
- ii) ajuste polinomial contínuo através de mínimos quadrados;
- iii) ajuste polinomial discreto através de mínimos quadrados;
- iv) aproximação racional por Padé.

#### 3.1 Aproximações Polinomiais

Nos casos relativos aos itens i), ii) e iii) acima, busca-se encontrar coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  para cada componente de tal modo que (onde  $A_i$  é um valor qualquer):

$$\exp\left(\frac{A_i}{T}\right)_{T=a}^{T=b} \approx \alpha_i T + \beta_i \quad (6)$$

Uma vez obtidos os coeficientes, substituindo-se a Eq.(6) na Eq.(3), e resolvendo, tem-se:

$$T \approx \frac{P - \sum_{i=1}^R \beta_i \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2)x_i}{\sum_{i=1}^R \alpha_i \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2)x_i} \quad (7)$$

Esta é uma aproximação polinomial de primeira ordem (função linear). Em princípio pode-se fazer a aproximação tão boa quanto se desejar, bastando para isso aumentar a ordem da aproximação; deve-se considerar, apenas, que o aumento da ordem exigirá um maior número de dados para o ajuste no caso discreto. Na Equação (6) acima, a expansão é feita dentro de um intervalo de temperatura que corresponde àquele observado no equilíbrio

líquido-vapor, com a finalidade de otimizar o ajuste. A Figura 1 a seguir ilustra o fato de que o valor do parâmetro  $A_i$  influencia na linearidade da função exponencial na região de interesse. Para fins de comparação, o valor da função para cada parâmetro é normalizado pelo seu valor máximo.

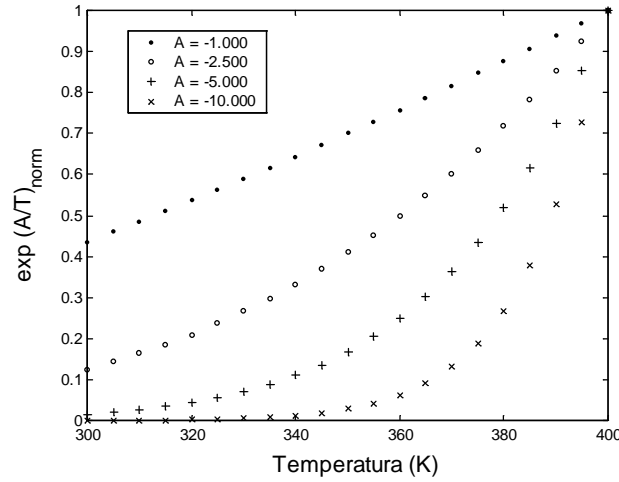


Figura 1. Comparação da função exponencial  $\exp(A/T)$  normalizada pelo seu valor máximo para diversos valores do parâmetro  $A$ .

A aproximação polinomial de maior ordem que ainda permite uma solução analítica simples é a de segundo grau:

$$\exp\left(\frac{A_i}{T}\right)_{T=a}^{T=b} \approx \gamma_i T^2 + \alpha_i T + \beta_i \quad (8)$$

Neste caso, substituindo-se a Eq. (8) na Eq. (3) deve-se resolver a seguinte equação quadrática:

$$\left\{ \sum_{i=1}^R \gamma_i \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2) x_i \right\} T^2 + \left\{ \sum_{i=1}^R \alpha_i \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2) x_i \right\} T + \left\{ \sum_{i=1}^R \beta_i \exp(\theta_{1,i} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2) x_i \right\} = P \quad (9)$$

A questão seguinte é a obtenção dos parâmetros  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , ..., para esta representação. Neste trabalho são apresentadas três técnicas para a obtenção dos mesmos: expansão por série de Taylor, ajuste polinomial contínuo por mínimos quadrados e ajuste polinomial discreto por mínimos quadrados. Os dois primeiros métodos, devido à forma da função a ser ajustada, são implementados analiticamente. Convém salientar que  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , ..., acima não são parâmetros adicionais da metodologia RMTL, mas são determinados internamente em função dos parâmetros dos modelos.

**Expansão por série de Taylor.** Uma função  $f(x)$  pode ser expandida através de uma série de Taylor em torno do ponto  $x_0$  através da seguinte fórmula:

$$f(x) \approx f(x_0) + \frac{1}{1!} f'(x_0) \cdot (x - x_0) + \frac{1}{2!} f''(x_0) \cdot (x - x_0)^2 + \dots \quad (10)$$

Para o termo exponencial  $\exp(A/T)$ , em torno de uma temperatura  $T_0$  convenientemente escolhida, tem-se que:

$$\exp\left(\frac{A}{T}\right) \approx \exp\left(\frac{A}{T_0}\right) + \frac{1}{j!} \sum_{j=1}^n b_j (T - T_0)^j \quad (11)$$

onde  $n$  é a ordem da aproximação. No caso específico desta função, pode ser mostrado que os coeficientes  $b_j$  têm a forma:

$$b_j = \exp\left(\frac{A}{T_0}\right) \cdot \sum_{i=1}^n (-1)^i \left[ \frac{n!(n-1)!}{i!(i-1)!(n-i)!} \right] \frac{A^i}{T_0^{i+n}} \quad (12)$$

**Ajuste polinomial contínuo por mínimos quadrados.** Esta técnica é o equivalente contínuo para o ajuste por mínimos quadrados usualmente empregado quando se dispõe de dados experimentais (Engeln-Müllges & Uhlig, 1996). Para uma aproximação polinomial da forma:

$$f(x) \approx \sum_{k=0}^n c_k x^k \quad (13)$$

Os coeficientes  $c_k$  podem ser obtidos pela resolução das *equações Gaussianas normais*:

$$\sum_{k=0}^n c_k \int_a^b w(x) x^{j+k} dx = \int_a^b w(x) f(x) x^j dx, \quad j = 0, 1, \dots, n \quad (14)$$

A função peso  $w(x)$ , para uma aproximação polinomial fora do intervalo específico  $[0,1]$  pode ser tomada como identicamente unitária. Deste modo, pode-se escrever o sistema de equações acima sob a seguinte forma matricial:

$$\mathbf{G}c = d \quad (15)$$

onde

$$c = [c_0 \quad c_1 \quad \dots \quad c_n]^T \quad (16)$$

A matriz simétrica  $\mathbf{G}$  da Eq. (14) acima tem seus elementos dados por:

$$G_{i,j} = \left[ \int_a^b x^{i+j-2} dx \right] = \left[ \frac{1}{i+j-1} x^{i+j-1} \right]_{x=a}^{x=b}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n+1. \quad (17)$$

Para o caso específico da função  $\exp(A/T)$  sob análise, é possível também obter-se uma forma fechada para o vetor  $d$  expresso por:

$$d_i = \left[ \int_a^b x^{i-1} f(x) dx \right], i=1, \dots, n+1 \quad (18)$$

Pode-se mostrar que:

$$\int x^n e^{\frac{a}{x}} dx = \frac{a^{n+1}}{(n+1)!} \left( \exp\left(\frac{a}{x}\right) \cdot \sum_{i=1}^{n+1} \frac{(i-1)! x^i}{a^i} + Ei\left(-\frac{a}{x}\right) \right) \quad (19)$$

O termo  $Ei(x)$  acima é a integral exponencial de primeira classe, disponível em pacotes numéricos padrão tais como MatLab<sup>®</sup>, MathCad<sup>®</sup> e Maple<sup>®</sup>. A formulação recursiva a seguir é mais eficiente do ponto de vista computacional para o cálculo do vetor  $d$ :

$$\int x^n e^{\frac{a}{x}} dx = \frac{1}{(n+1)} \left( \exp\left(\frac{a}{x}\right) x^{n+1} + a \int x^{n-1} e^{\frac{a}{x}} dx \right) \quad (20)$$

**Ajuste polinomial discreto por mínimos quadrados.** Esta técnica é bastante conhecida e envolve a obtenção dos coeficientes  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , através de um ajuste polinomial por mínimos quadrados a partir de valores discretos da função  $\exp(A/T)$ .

### 3.2 Aproximação racional (Aproximação de Padé)

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

$$\exp(ax) = \frac{\exp(ax/2)}{\exp(-ax/2)} \approx \frac{2+ax}{2-ax} \quad (21)$$

Aqui se efetuou uma expansão em série de Taylor truncada no primeiro termo (o que dá a ordem 1/1) do numerador e do denominador. Este quociente é que garante uma boa precisão para este tipo de aproximação. Aplicando ao termo exponencial  $\exp(A/T)$  da Eq.(3), virá:

$$\exp(\theta_{2,i}/T) \approx \exp(\theta_{2,i}/T_0) \frac{(\delta_i - (T - T_0))}{(\delta_i + (T - T_0))}, \quad \delta_i = \frac{2T_0^2}{\theta_{2,i}} \quad (22)$$

Aqui  $T_0$  é uma temperatura conveniente em torno da qual se faz a expansão. No caso da aproximação de Padé, tem-se uma solução analítica apenas para o caso de misturas binárias. Para o caso geral virá que:

$$\prod_{i=1}^R S_i(\delta_i - \Delta T) \prod_{j=1, j \neq i}^R (\delta_j + \Delta T) = P \prod_{i=1}^R (\delta_i + \Delta T), \quad \Delta T = T - T_0 \quad (23)$$

onde

$$S_i = \exp\left(\theta_{1,i} + \frac{\theta_{2,i}}{T_0} + \theta_{3,i}(1-x_i)^2\right) \cdot x_i \quad (24)$$

Pode-se também aproximar a função exponencial na variável transformada  $y = 1/T$ , o que acarreta pequenas alterações na formulação apresentada acima.

#### 4. RESULTADOS

Os dados necessários ao ajuste do modelo (Eq. (2)) foram obtidos a partir de cálculos de equilíbrio líquido-vapor, empregando-se modelos rigorosos, efetuados no programa Hysys<sup>®</sup> e importados para o MatLab<sup>®</sup>. Todas as manipulações e resultados foram obtidos com rotinas escritas para este programa. As misturas ternárias estudadas foram:

- a) Mistura 1: n-pentano, n-hexano e n-pentano (mistura quase ideal);
- b) Mistura 2: acetona, benzeno e etanol (mistura medianamente não-ideal);
- c) Mistura 3: etanol, metil-etil-cetona (MEK) e água (mistura bastante não-ideal).

Os modelos para  $K_i$  obtidos através de ajuste podem ser usados num algoritmo numérico para o cálculo da temperatura de bolha, conforme a Eq.(3), fornecendo a temperatura de ponto de bolha predita,  $T_p$ . Esta pode ser comparada com a temperatura de ponto de bolha obtida no programa Hysys<sup>®</sup>,  $T_b$ , que para efeitos desta análise, pode ser considerada a temperatura real de ebulição da mistura. As formulações apresentadas na seção anterior são aproximações analíticas para  $T_p$ , com a vantagem de empregarem um tempo computacional em média 100 vezes menor do que o empregado na obtenção de  $T_p$  a partir da solução rigorosa do ponto de bolha. O grau de concordância destas aproximações analíticas, representada por  $T_R$ , com a temperatura real de bolha,  $T_b$ , sob a restrição de que a aproximação tenha sido bem escolhida, é função apenas do número de centros utilizados para a modelagem da mistura, podendo, em princípio, esta precisão ser levada a qualquer valor arbitrário pela escolha correta do número e localização destes centros.

Foram testadas aproximações analíticas de diversos tipos e ordens, e estas são representadas na forma '*tipo\_#*', onde '*tipo*' é o tipo de aproximação e '*#*' a ordem da mesma; assim, tem-se aproximação por mínimos quadrados discreto, '*mqd\_#*', mínimos quadrados contínuo, '*mqc\_#*', série de Taylor truncada, '*tay\_#*', e aproximação por Padé, '*pad\_#*'. Neste caso, '*#*' se refere não à ordem mas à variável independente:  $T$ , corresponde a *pad\_1* e  $y = 1/T$ , a *pad\_2*. Os critérios empregados para análise foram:

erro máximo absoluto:  $E.M.A = \max|T_R(\text{tipo}_\#) - T_p|$  (em K);

soma dos desvios:  $S.D. = \sum_{i=1}^N |T_R(\text{tipo}_\#) - T_p|$  (em K)

porcentagem de observações com desvio menor que ' $\lambda$ ' em K,  $\%D_\lambda$  (em %).

As tabelas a seguir resumem os resultados obtidos. Por conveniência, os valores referentes à primeira ordem de cada aproximação foram omitidos.

Tabela 1. Comparação dos resultados das diversas formas de aproximação para as três misturas estudadas a 101.325 Pa

	MQD		Taylor		MQC		Padé	
	#2	#3	#2	#3	#2	#3	#1	#2
<b>Mistura 1</b>								
<i>E.M.A.</i> (K)	1,28	0,0271	3,98	0,2218	1,48	0,0404	4,75	2,67
<i>S.D.</i> (K)	70,83	2,96	97,59	3,81	64,53	2,54	115,82	71,73
%D <sub>0,05</sub> (%)	7,4	100,0	40,3	89,2	8,7	100,0	19,9	40,7
<b>Mistura 2</b>								
<i>E.M.A.</i> (K)	0,495	0,0570	4,41	0,2521	0,7736	0,0465	0,2754	0,5350
<i>S.D.</i> (K)	51,78	6,010	119,2	7,543	46,76	4,867	9,0	22,1
%D <sub>0,05</sub> (%)	15,6	90,9	52,4	79,2	17,3	100,0	77,9	59,7
<b>Mistura 3</b>								
<i>E.M.A.</i> (K)	4,215	1,826	6,316	2,056	4,247	1,844	155,9	252,8
<i>S.D.</i> (K)	338,8	16,079	1020	91,799	401,3	15,622	30767	46185
%D <sub>0,05</sub> (%)	3,896	41,56	3,896	9,957	0,8658	43,29	0,00	0,00

Embora não seja o objetivo direto desta técnica a reprodução direta da temperatura de ponto de bolha, foi incluída a tabela a seguir, com fins de comparação, contendo o valor calculado através do problema de ponto de bolha ( $T_b$ ) utilizando os modelos ajustados. Os critérios empregados são os mesmos, exceto que os desvios são calculados com relação à  $T_b$  e o valor de ' $\lambda$ ' para o cálculo do percentual de desvio ( $\%D_\lambda$ ) foi aumentado para 0,2 K. Foram selecionados apenas os métodos de aproximação com melhor resultado.

Tabela 2. Comparação das formas de aproximação selecionadas e de  $T_p$  com a temperatura real de ponto de bolha para as três misturas estudadas a 101.325 Pa

Tipo	Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3		
	<i>E.M.A.</i>	<i>S.D.</i>	%D <sub>0.2</sub>	<i>E.M.A.</i>	<i>S.D.</i>	%D <sub>0.2</sub>	<i>E.M.A.</i>	<i>S.D.</i>	%D <sub>0.02</sub>
mqd_3	0,836	33,776	76,6	8,135	119,75	37,23	27,754	343,65	13,0
tay_3	0,640	29,806	81,0	8,140	122,20	38,96	27,984	344,71	11,3
mqc_3	0,822	33,365	77,1	8,137	119,73	37,23	27,772	341,45	13,4
$T_p$ (Pt. Bolha)	0,862	32,411	78,4	8,141	118,44	40,7	25,928	339,82	14,3

\* *E.M.A.* em K, *S.D.* em K, %D<sub>0,2</sub> em %.

A seguir é apresentado um gráfico comparativo entre as temperaturas de bolha real, calculada a partir de um algoritmo numérico e calculada analiticamente a partir da aproximação tipo mínimos quadrados contínuo de terceira ordem. Para a primeira mistura (Fig. 2 (a)) é mostrado o efeito da variação da fração molar do segundo componente (hexano) para um valor fixado da composição do primeiro componente (pentano). Para a terceira mistura, é mostrado o efeito da variação da fração molar de MEK para um valor fixado da fração molar de etanol.



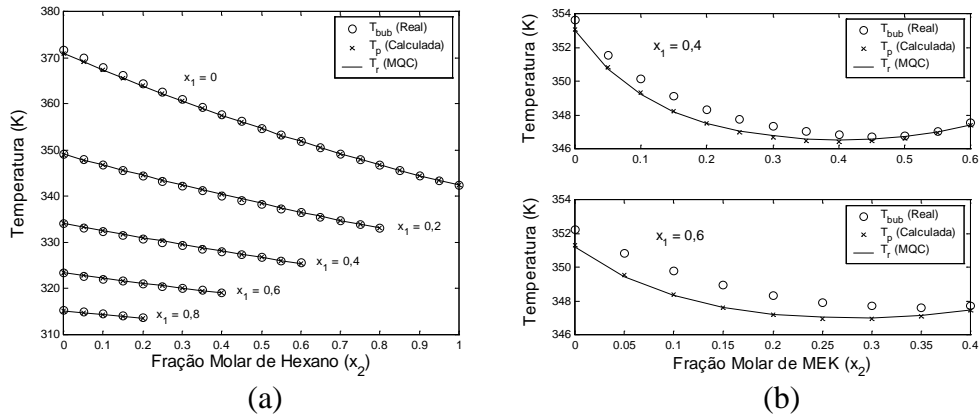


Figura 2 (a) e (b). Temperaturas de ponto de bolha ‘real’, calculada e aproximada para as misturas 1 (a) e 3 (b) a 101.325 Pa, para níveis fixos do primeiro componente.

As Figuras 3 e 4 ilustram os resultados obtidos com o método de aproximação mínimos quadrados contínuo de terceira ordem para a mistura mais não-ideal (mistura 3). Para fins de visualização do histograma, um ponto ‘outlyer’ foi removido (desvio de 1,844 K).

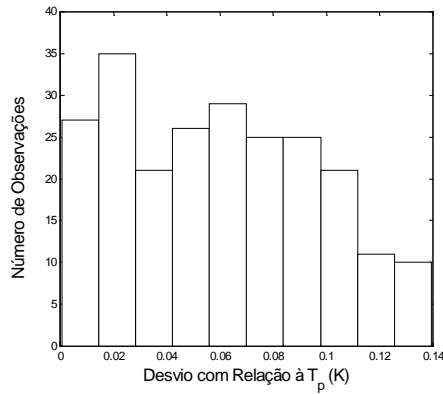


Fig (3).

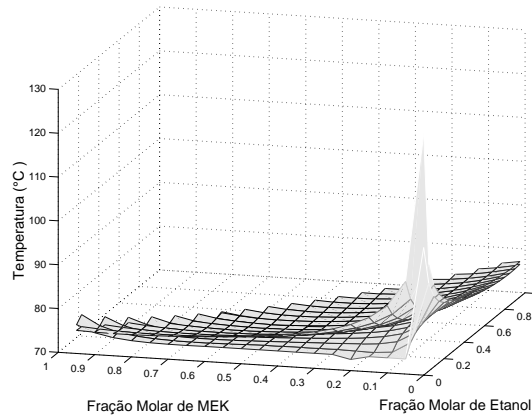


Fig. (4)

Figuras 3 e 4. Histograma do erro absoluto entre a temperatura calculada pelo algoritmo de ponto de bolha ( $T_p$ ) e a calculada analiticamente; diagrama tridimensional das temperaturas de ponto de bolha e  $T_p$  (curva com o pico mais pronunciado).

## 5. DISCUSSÃO

Como é de se esperar, aproximações polinomiais de ordem mais elevada produzem melhor resultado do que aquelas de ordem mais baixa. Embora seja possível, ajustes de ordem maior do que três não foram tentados, em parte por que bons resultados foram alcançados pelos métodos *mqd\_3*, *tay\_3* e *mqc\_3*. Para estes modelos, pode-se afirmar que quase 100% dos pontos preditos estarão em torno de uma faixa de  $\pm 0,2$  K em torno de  $T_p$ . Uma questão em aberto ao se calcular analiticamente a temperatura do ponto de bolha é a escolha das raízes apropriadas; no presente trabalho, isto foi feito por inspeção. As aproximações racionais (Padé) conseguem reproduzir a temperatura calculada de ponto de bolha apenas numa faixa intermediária de composições.

Dentre os três métodos de melhor resultado, *mqd\_3*, *tay\_3* e *mqc\_3*, aqueles correspondentes à técnica de mínimos quadrados apresentam os melhores valores segundo os critérios empregados na análise (Tabela 1). Isto é de se esperar, porque os coeficientes obtidos por estes métodos são os melhores coeficientes possíveis para uma dada ordem polinomial, no

sentido do erro quadrático mínimo. Os resultados obtidos com a série de Taylor são bastante mais modestos do que aqueles referidos acima, exceto que, conforme a Tabela 2, esta aproximação apresenta inesperados efeitos preditivos com relação à temperatura real de ponto de bolha para o sistema mais ideal.

As técnicas mínimos quadrados discreta e contínua mostram resultados muito semelhantes, com pequena vantagem para esta última. Mesmo na questão do tempo computacional as abordagens são semelhantes. Pequenas características computacionais, no entanto, podem ser fatores de escolha entre uma e outra. Por exemplo, a matriz  $G$  da Eq.(15), que deve ser invertida para o cálculo do vetor de coeficientes  $c$ , apresenta problemas de mal-condicionamento já para ordens baixas como dois ou três. Estes problemas podem ser contornados com o uso de técnicas numéricas disponíveis em programas tais como o MatLab<sup>®</sup>, por exemplo, mas é possível que tais algoritmos (como a fatorização de Householder) possam não ser capazes de gerar resultados confiáveis para ordens maiores do que três. A técnica discreta, apesar de também envolver a inversão de uma matriz, está implementada de uma forma muito mais robusta no *software* onde os cálculos foram feitos. Por fim, convém salientar que, apesar de ser possível a obtenção de soluções puramente analíticas para polinômios de terceira ordem, neste trabalho foi empregado um algoritmo numérico eficiente disponível no MatLab<sup>®</sup> para a obtenção das soluções da equação em  $T$ . Isto significa que, ao invés da solução de uma equação não-linear para a predição da temperatura de ponto de bolha, devemos resolver um polinômio de terceiro grau.

Finalmente, cabe ressaltar que uma boa reprodução da temperatura real de ponto de bolha poderá ser obtida pelo uso de múltiplos centros. A questão da metodologia da escolha do número de centros, de sua localização e interpolação no espaço será discutida em futuro artigo. A potencialidade da técnica RMTL na predição dos '*K-values*' e das temperaturas de ponto de bolha, no entanto, são óbvias, haja vista que mesmo com um único centro (localizado na metade do intervalo de temperaturas) bons resultados foram obtidos. Os maiores desvios são observados nas extremidades do intervalo, onde podem ser incluídos mais modelos localmente ajustados.

## REFERÊNCIAS

- Barret, A, Walsh, J. J., 1979, Improved chemical process simulation using local thermodynamic approximations, Computers & Chemical Engineering, vol. 3, pp. 397-402.
- Chimowitz, E. H., Anderson, T. F., Macchletto, S., Stutzman, L.F., 1983, Local models for representing phase equilibria in multicomponent nonideal vapor-liquid and liquid-liquid systems. 1. Thermodynamic approximation functions, Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development, vol. 22, pp. 217-225.
- Chimowitz, E. H., Anderson, T. F., Macchletto, S., Stutzman, L.F., 1984, Local models for representing phase equilibria in multicomponent nonideal vapor-liquid and liquid-liquid systems. 2. Application to process design, Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development, vol. 23, pp. 609-618.
- Engeln-Müllges, G., Uhlig, F., 1996, Numerical Algorithms with C, Springer, Berlim.
- Feistauer, J. L. O., 1991, Modelos locais de propriedades termodinâmicas em simulação de processos, Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- Hillestad, M., Sorlie, C., Anderson, T. F., Olsen, L., Hertzberg, T., 1989, On estimating the error of local thermodynamic models- a general approach, Computers & Chemical Engineering, vol. 13, pp. 789-796.
- Macchletto, S., Chimowitz, E. H., Anderson, T. F., Stutzman, L.F., 1986, Local models for representing phase equilibria in multicomponent nonideal vapor-liquid and liquid-liquid systems. 3. Parameter estimation and update, Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development, vol. 25, pp. 674-682.

## **APPLICATION OF LOCAL THERMODYNAMIC MODELS NETWORK FOR THE EFFICIENT CALCULATION OF BUBBLE POINT TEMPERATURE**

**Abstract.** *In this work one of the main benefits of the use of Local Thermodynamic Models Network (LTMN) for process dynamic simulation is discussed: the possibility of the development of efficient methods for the calculation of bubble point temperature of multicomponent mixtures. The LTMN are an evolution of the Local Thermodynamic Models already in use by commercial process simulators for the calculation of properties like 'volatilization equilibrium ratios' (or  $K$ -values) and enthalpies. Besides the reduction of the computational time spent in the evaluation of the thermophysical properties (TP), the use of the LTMN allows one to consider different models for accounting different behaviors of the system in the thermodynamic space. In this paper different methods for the approximation of bubble point temperature, such polynomials of several orders and rational approaches, are discussed. These methods are tested with some ternary systems.*

*Keywords: Local Thermodynamic Models Network, Bubble Point Temperature.*