

Estratégias de escolha para o parâmetro binário K_{ij} da frente de Pareto

Sérgio Silva de Sousa ¹

Universidade Federal do Oeste do Pará - UFOPA

Breno Tiago de Souza Mota²

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA

Janaína I. da Costa ³

IPRJ, Nova Friburgo, RJ

Marroni de Sá Rêgo ⁴

IFPA, Óbidos, PA

Luiz N. H. G. de Oliveira ⁵

IPRJ, Nova Friburgo, RJ

Resumo. As equações cúbicas de estado, apesar de sua simplicidade matemática, têm se mostrado muito versáteis na simulação de modelos termodinâmicos. As regras de mistura são usadas em combinação com as equações de estado para uma representação de misturas de fluidos. Essas regras exigem parâmetros de interação binária K_{ij} , que são determinados através do processo de estimação de parâmetros. O objetivo desse trabalho é comparar 5 estratégias de escolha para o parâmetros K_{ij} , baseando-se na frente de Pareto, resultado da aplicação da otimização multiobjetivo no problema de estimação de parâmetros binários K_{ij} , da mistura Metano-Etano, utilizando a regra clássica de mistura de van der Waals, aplicada a equação de estado de Peng-Robinson, com dados experimentais de pressão e composição.

Palavras-chave. Equações de Estado, Otimização, Misturas, Parâmetros.

1 Introdução

Para [1], a otimização multiobjetivo é uma área de tomada de decisão multi-critérios, relacionada a problemas de otimização matemática envolvendo mais de uma função objetivo a ser otimizada simultaneamente. A otimização multiobjetivo foi aplicada a muitos campos da ciência e da engenharia, onde as melhores decisões precisam ser tomadas na presença de *trade-offs*[2].

Nesse trabalho, tem-se como objetivo comparar 5 estratégias de escolha de pontos ótimos na frente de Pareto, resultado da aplicação da otimização multiobjetivo no problema de estimação de parâmetros binários K_{ij} definido na regra clássica de mistura de van der Waals [3], usando a equação de estado de Peng-Robinson [4], para a mistura Metano (CH_4)-Etano (C_2H_6).

¹pfsergiosousa@yahoo.com.br

²brenotsm1@gmail.com

³janainaimbiriba@gmail.com

⁴marronidesa2@gmail.com

⁵neliohenderson@gmail.com

2 Fundamentação teórica

2.1 Otimização multiobjetivo

Segundo [5], matematicamente, um problema de otimização multiobjetivo (*MOP*, do inglês *Multiobjective Optimization Problem*) é definido como segue:

De forma resumida, pode-se escrever o *MOP* como:

$$\text{Otimizar (minimizar|maximizar)} \Omega = \{f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)\} \quad (1)$$

sujeito as restrições:

$$\begin{cases} G_i(x) \leq 0, & i = 1, 2, \dots, D \\ H_i(x) = 0, & i = 1, 2, \dots, I \\ x_i^{inf} < x_i < x_i^{sup} \end{cases} \quad (2)$$

sendo M o número de funções objetivos a serem otimizadas simultaneamente ($M \geq 2$ multiobjetivo, $M = 1$ mono-objetivo); D número de restrições de desigualdades; I número de restrições de igualdades; x o vetor de n variáveis de decisão (contínuas ou descontínuas); x_i^{inf} limite inferior e x_i^{sup} limite superior.

De acordo com [6], se todas as M funções objetivos são para minimização, matematicamente, uma solução viável y domina outra solução viável z ($y \preceq z$), se e somente se forem satisfeitas as seguintes condições:

1. $f_i(y) \leq f_i(z)$, para $i = 1, 2, \dots, M$;
2. E, $f_j(y) < f_j(z)$ para pelo menos uma função objetivo j .

Aplicando-se o critério de dominância de Pareto [7], tem-se um conjunto solução (ótimo de Pareto):

$$P = \{x \in \Omega, \Omega \subset \mathbb{R}^n \mid \nexists x' \in \Omega, f(x') \preceq f(x)\}. \quad (3)$$

Através das soluções, surge o conjunto imagem das soluções denominado de frente de Pareto (*FP*), definido por:

$$FP = \{[f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)] \in \mathbb{R}^m \mid x \in P\}. \quad (4)$$

2.2 Equação de estado de Peng-Robinson

A equação de estado de Peng-Robinson em sua versão para mistura tem o seguinte formato [4]:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (5)$$

onde os parâmetros a_m e b_m são obtidos através da regra clássica de mistura de van der Waals, dados por [3]:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (6a)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i. \quad (6b)$$

Em sua forma cúbica, tem-se [8]:

$$Z^3 - (1 - B_m)Z^2 + (A_m - 3B_m^2 - 2B_m)Z - (A_mB_m - B_m^2 - B_m^3) = 0 \quad (7)$$

sendo $A_m = \frac{a_m P}{(RT)^2}$ e $B_m = \frac{b_m P}{RT}$.

Onde K_{ij} é um coeficiente de interação binária, determinado por ajuste de dados do *ELV*, característicos da mistura formada pelos componentes i e j que possui as seguintes propriedades:

- i) $K_{ij} = K_{ji}$;
- ii) $K_{ii} = K_{jj} = 0$.

Segundo [9], este parâmetro reflete as interações entre os componentes, e deve ser tratado como um parâmetro ajustável, cujo objetivo é melhorar a precisão do cálculo e é ajustado a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

3 Metodologia

Neste trabalho, o interesse está em determinar o parâmetro K_{ij} que melhor ajuste a equação de Peng-Robson (Equação 5) para a mistura Metano (CH_4)-Etano (C_2H_6), com a regra clássica de mistura de van der Waals (Equações 6a e 6b) aos dados experimentais, pois, para cada mistura trabalhada, um conjunto de parâmetros binário K_{ij} é exigido.

Como se analisará duas propriedades termodinâmicas: pressão (f_1) e composição (f_2) deve-se

$$\text{Minimizar } F = [f_1, f_2] \quad (8)$$

em que a primeira e a segunda função, para otimização da pressão e composição, respectivamente, podem ser encontradas em [10] e são dadas por:

$$f_1 = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P^{exp} - P^{cal}}{P^{exp}} \right| \quad (9)$$

e

$$f_2 = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y^{exp} - Y^{cal}}{Y^{exp}} \right|. \quad (10)$$

sendo: P_i^{exp} pressão experimental; P_i^{calc} pressão calculada; Y_i^{exp} composição experimental; Y_i^{calc} composição calculada e N número de pontos.

Em síntese, as Equações 9 e 10 serão utilizadas de forma a avaliar a influência do parâmetro binário K_{ij} , no cálculo das propriedades termodinâmicas analisadas, onde f_1 e f_2 calculam o erro percentual médio para a pressão e composição da fase vapor. E para cada parâmetro K_{ij} estimado variando no intervalo fechado $[a, b]$, produzirá uma solução (EP (%); EY (%)) dado pelos pontos A, B, C e D. Sendo que as melhores soluções ou as soluções não dominadas formam a frente de Pareto (pontos em vermelho), conforme mostra a Figura 1.

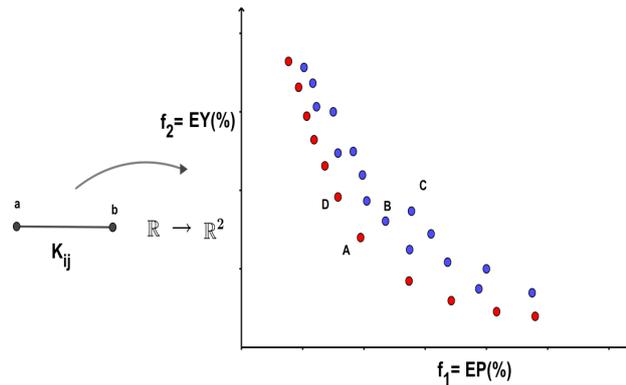


Figura 1: Relação entre o domínio K_{ij} e as imagens $f_1 = EY(\%)$ e $f_2 = EP(\%)$. Fonte: Autores, 2023.

4 Resultados

4.1 Critérios de escolha

Os resultados obtidos nesse trabalho foram gerados através do método de otimização multi-objetivo denominado MOPSO light [11]. Segundo [7], após encontrada a frente de Pareto, é papel do tomador de decisão escolher a solução que melhor se ajusta ao seu problema e dessa forma decidir em que nível a função objetivo deve ser priorizada. Neste trabalho, adotou-se 5 estratégias para escolha dos parâmetros K_{ij} tendo como referência os pontos da frente de Pareto (exemplo Figura 2), da seguinte maneira:

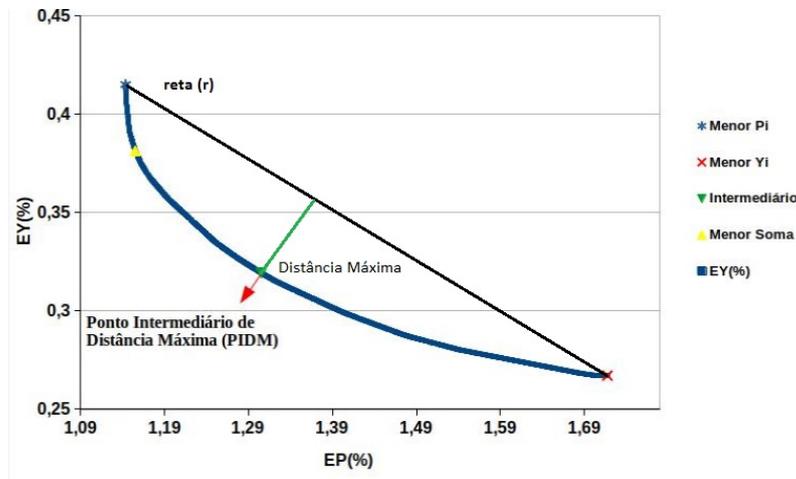


Figura 2: Ponto Intermediário de Distância Máxima (PIDM). Fonte: Autores, 2023.

1. Um ponto que apresenta a menor soma ($F_1 + F_2$) do erro da pressão com a composição das funções objetivos, Equações 9 e 10, denominado de **PR-SOMA**. Sendo esta a metodologia padrão (mono-objetivo);
2. Um ponto que apresenta o menor erro na pressão, otimização apenas da função F_1 (mono-objetivo), Equação 9, chamado de **PR- F_1** ;

3. Um ponto que apresenta o menor erro na composição da fase vapor otimização apenas da função F_2 (mono-objetivo), Equação 10, designado de **PR-F2**;
4. Um ponto intermediário que tivesse a maior distância intitulado **PR-PIDM** entre os pontos da frente de Pareto e a reta \mathbf{r} , formada pelos pontos extremos da frente de Pareto $A(EP_0; EY_0)$ e $B(EP_F; EY_F)$, conforme mostra o Gráfico da Figura 2. Essa reta foi obtida usando o conceito de pontos colineares da seguinte forma:

$$r : \begin{vmatrix} EP_i & EY_i & 1 \\ EP_0 & EY_0 & 1 \\ EP_F & EY_F & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

desenvolvendo o determinante, obtém-se a seguinte equação

$$r : AEP_i + BEY_i + C = 0. \quad (12)$$

Esse critério tenta encontrar o ponto mais extremo do joelho (*Knee*) [12].

5. Analisando-se, visualmente, a frente de Pareto escolheu-se um Ponto de Corte Visual denominado de **PCV**, que se apresenta o ganho máximo em relação as demais equações: PT, 4PGDN1, HKM1 e 5PGDN.

4.2 Análise dos resultados

No trabalho de [10], os autores comparam a sua equação 5PGDN (Equação de estado de cinco parâmetros) com as equações de Patel e Teja [13], equação 4PGDN1 (Equação de quatro parâmetros de sua própria autoria [14]) e com a equação de HKM1 (Equação de Hagtalab-Kamatli-Mazlouni-Mahmoodi equação de três parâmetros [15]), para o cálculo da pressão de saturação e composição da fase vapor, cujos dados experimentais são obtidos de [16].

No Gráfico da Figura 3, tem-se a frente de Pareto (azul) e a variação do parâmetro K_{ij} (laranja) correspondentes (Eixo vertical a direita) que formam o conjunto ótimo de Pareto da mistura Metano (CH_4)-Etano (C_2H_6).

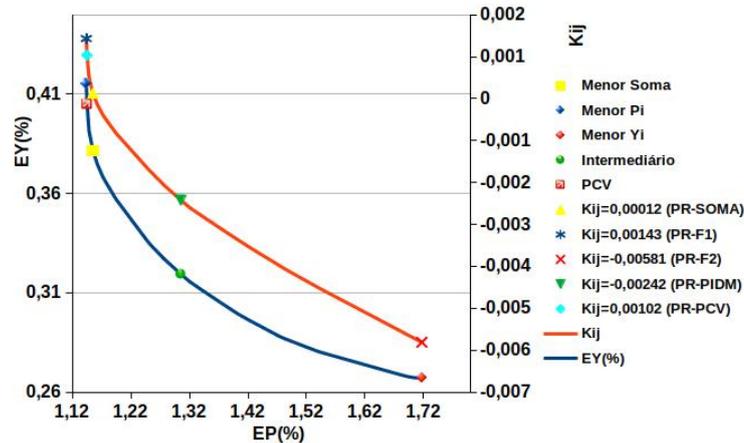


Figura 3: Frente de Pareto e variação do Parâmetro K_{ij} de $CH_4 - C_2H_6$. Fonte: Autores, 2023.

Destacam-se na Figura 3, os 5 pontos da frente de Pareto e seus respectivos parâmetros K_{ij} : menor soma (PR-SOMA), menor pressão (PR- F_1), menor composição (PR- F_2), um ponto intermediário (PR-PIDM) e um ponto de corte visual (PR-PCV).

As Tabelas 1 e 2 apresentam os parâmetros K_{ij} escolhidos através das metodologias de escolhas apresentadas na secção 4.1 e seus respectivos erros, além de comparar com os resultados encontrados em [10].

Tabela 1: Erro da Pressão.

	ΔP					
	K_{ij}	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	autores
PR-SOMA	0.00012	1.48	1.18	1.49	1.47	1.15
PR-F1	0.00143	1.48	1.18	1.49	1.47	1.14
PR-F2	-0.00582	1.48	1.18	1.49	1.47	1.71
PR-PIDM	-0.00242	1.48	1.18	1.49	1.47	1.3
PR-PCV	0.00102	1.48	1.18	1.49	1.47	1.14

Tabela 2: Erro da Composição.

	ΔY					
	K_{ij}	PT	HKM1	4PGDN1	5PGDN	autores
PR-SOMA	0.00012	0.57	0.61	0.68	0.81	0.38
PR-F1	0.00143	0.57	0.61	0.68	0.81	0.41
PR-F2	-0.00582	0.57	0.61	0.68	0.81	0.26
PR-PIDM	-0.00242	0.57	0.61	0.68	0.81	0.31
PR-PCV	0.00102	0.57	0.61	0.68	0.81	0.40

Através dos resultados numéricos mostrados nas tabelas acima (Tab. 1 e 2) constatou-se que houve um excelente ajuste na minimização dos erros das propriedades calculadas (pressão e composição) em relação aos dados experimentais. Em relação ao erro da pressão (Tab. 1), os resultados obtidos foram melhor em 3 casos (resultado em negrito), e para o erro da composição (Tab. 2) todos os 5 resultados são melhores que os mostrados por [10].

5 Conclusão e trabalhos futuros

Neste trabalho, apresentou-se 5 critérios de escolha de pontos na frente de Pareto tendo como aplicação a otimização com dois objetivos para o cálculo da pressão de saturação e composição da fase vapor.

Diferentemente das demais pesquisas na área de estimação de parâmetros que utilizam a otimização mono-objetivo, tendo como resultado apenas uma solução ótima, a otimização multiobjetivo fornece um conjunto de soluções ótimas, dessa forma ampliasse a análise dos resultados.

Foi apresentado o gráfico da frente de Pareto para a mistura Metano-Etano e utilizando as metodologias de escolha observou-se que para os parâmetros escolhidos houve um excelente ajuste das propriedades calculadas em relação aos pontos experimentais.

Como perspectivas futuras, deseja-se aplicar essas estratégias de escolhas em outras aplicações multiobjetivo em misturas multicomponentes, utilizadas na indústria de petróleo, indústria química, além de testar em outras equações de estado, podendo-se adicionar novas propriedades termodinâmicas para serem estimadas.

Referências

- [1] K.-H. Chang, “Multiobjective optimization and advanced topics”, **Design Theory and Methods Using CAD/CAE**, pp. 325–406, 2015.
- [2] Y. Cui, Z. Geng, Q. Zhu, and Y. Han, “Multi-objective optimization methods and application in energy saving”, **Energy**, vol. 125, pp. 681–704, 2017, DOI: 10.1016/j.energy.2017.02.174.
- [3] A. Anderko, “4 cubic and generalized van der waals equations”, in: **Experimental Thermodynamics**, vol. 5, pp. 75–126, Elsevier, 2000.
- [4] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, “A new two-constant equation of state”, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, 1976.
- [5] A. Konak, D. W. Coit, and A. E. Smith, “Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial”, **Reliability engineering & system safety**, vol. 91, no. 9, pp. 992–1007, 2006.
- [6] S. Bechikh, M. Kessentini, L. B. Said, and K. Ghédira, “Preference incorporation in evolutionary multiobjective optimization: A survey of the state-of-the-art”, in: **Advances in Computers**, vol. 98, pp. 141–207, Elsevier, 2015.
- [7] P. Ngatchou, A. Zarei, and A. El-Sharkawi, “Pareto multi objective optimization”, in: **Proceedings of the 13th international conference on, intelligent systems application to power systems**, pp. 84–91, IEEE, 2005.
- [8] H. Orbey and S. I. Sandler, **Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules**. Cambridge University Press, 1998.
- [9] T. Matsoukas, **Fundamentals of chemical engineering thermodynamics**. Pearson Education, 2013.
- [10] P. N. Ghoderao, V. H. Dalvi, and M. Narayan, “A five-parameter cubic equation of state for pure fluids and mixtures”, **Chemical Engineering Science: X**, vol. 3, p. 100026, 2019.
- [11] A. M. S. Junior, B. T. Mota, L. P. Pena, and A. P. Pires, “Adaptação do algoritmo pso para problemas multiobjetivo, iterações com liderança global fixa”, in: **Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics**, vol. 7, no. 1, 2020.
- [12] G. P. Rangaiah and A. Bonilla-Petriciolet, **Multi-objective optimization in chemical engineering: developments and applications**. John Wiley & Sons, 2013.
- [13] N. C. Patel and A. S. Teja, “A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures”, **Chemical Engineering Science**, vol. 37, no. 3, pp. 463–473, 1982.
- [14] P. N. Ghoderao, V. H. Dalvi, and M. Narayan, “A four parameter cubic equation of state with temperature dependent covolume parameter”, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 27, no. 5, pp. 1132–1148, 2019.
- [15] A. Haghtalab, M. Kamali, S. H. Mazloumi, and P. Mahmoodi, “A new three-parameter cubic equation of state for calculation physical properties and vapor-liquid equilibria”, **Fluid Phase Equilibria**, vol. 293, no. 2, pp. 209–218, 2010.
- [16] I. Wichterle and R. Kobayashi, “Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures”, **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol. 17, no. 1, pp. 9–12, 1972.