

# Refinamento da Frente de Pareto com Emprego do Método MOPSO Aplicado à Estimativa de Parâmetros Empíricos para a Equação de Estado Patel-Teja.

Acir M. Soares Jr.<sup>1</sup>

UFSJ/DCOMP, São João del Rei, MG

Gessica Ramos da Silva<sup>2</sup>

UERJ/Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ

Luciana P. M. Pena<sup>3</sup>

UFF/IME/GMA, Niteroi, RJ

Breno T. Mota<sup>4</sup>

UNIFESSPA/IEA, Santana do Araguaia, PA

**Resumo.** Neste trabalho, uma técnica de refinamento de soluções ótimas para problemas multi-objetivo foi implementada por meio da imposição de restrições ao conjunto imagem das funções objetivo em adição à inicialização prévia da frente de Pareto. A técnica foi aplicada na estimativa de parâmetros empíricos para a Equação de Estado Patel-Teja com o método MOPSO-Light, o que permitiu uma análise mais detalhada dos resultados a partir da delimitação das chamadas regiões de interesse e do aumento da densidade de pontos no seu interior.

**Palavras-chave.** Refinamento, Otimização, Multiobjetivo, MOPSO, EOS.

## 1 Introdução

O cálculo de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases é de fundamental importância para a modelagem de sistemas simples e misturas na indústria, em especial a alcoolquímica e do petróleo. No caso dos hidrocarbonetos e suas misturas, o uso de equações cúbicas de estado ainda é muito popular devido a sua simplicidade e acurácia na modelagem de fluidos não polares. O volume molar de uma fase, por exemplo, pode ser calculado diretamente por meio da solução analítica de um polinômio cúbico [11]. A literatura especializada apresenta uma grande diversidade de modelos com equações cúbicas de estado e dentre elas, encontra-se a Equação de Patel-Teja [8], que contém dois parâmetros empíricos ajustáveis ( $\zeta$  e  $F$ ). Esta equação de estado (do inglês, *Equation of State*, EOS) se apresenta como uma alternativa muito utilizada em adição às duas mais populares: a Equação de Peng-Robinson e a Equação de Soave-Redlich-Kwong, que consideram  $Z_c$  como uma constante única para todos os componentes [14].

A determinação de parâmetros empíricos ótimos empregados nas EOS's é feita, em geral, a partir de funções objetivo agregadas, que minimizam os desvios do cálculo da pressão de saturação e do volume do líquido saturado em diferentes condições experimentais de temperatura. Todavia,

---

<sup>1</sup>acir@ufs.br

<sup>2</sup>grsilva@iprj.uerj.br

<sup>3</sup>lucianapena@id.uff.br

<sup>4</sup>breno.mota@unifesspa.edu.br

por se tratar de um problema clássico de otimização multiobjetivo, trabalhos recentes têm revisado a estimativa destes parâmetros ajustáveis sob a luz da teoria de Pareto, estabelecendo novas metodologias e critérios para a sua determinação [5, 6, 9, 15].

A escolha adequada de um conjunto ótimo de parâmetros exige um melhor entendimento das vantagens e desvantagens de cada *tradeoff*, o que torna necessária a obtenção de uma frente de Pareto com uma densidade razoável de pontos no interior da região mais promissora.

Por outro lado, uma das dificuldades ligadas à otimização multiobjetivo é justamente a determinação de uma boa aproximação da chamada frente de Pareto em zonas de interesse específicas. No caso das EOS's esta região pode variar de acordo com os parâmetros do modelo, a natureza do problema e com os compostos estudados. Este fato dificulta a definição prévia de um domínio restrito de busca.

Neste trabalho foram realizadas estimativas de parâmetros para uma EOS cúbica a partir de frentes de Pareto adensadas nas regiões de maior interesse. As frentes foram obtidas a partir da implementação de uma técnica de refinamento conjugada com o método MOPSO, uma adaptação do algoritmo PSO (do inglês, *Particle Swarm Optimization*) [3] para problemas multiobjetivo (do inglês, *(Multi-Objective, MO)*) que foi proposta inicialmente por COELLO e LECHUGA [2]. Esta metaheurística populacional apresenta como principal vantagem um reduzido número de parâmetros de ajuste. Além disso, a técnica de refinamento aplicada ao MOPSO promove tanto o aumento da densidade de pontos nas regiões de interesse quanto o deslocamento da Frente de Pareto aproximada em direção à verdadeira.

Na próxima seção é apresentada a Equação Patel-Teja em conjunto com as premissas para a estimativa dos seus dois parâmetros empíricos. A terceira seção traz as informações relativas ao método de otimização MOPSO, em particular o MOPSO-Light [12] e suas principais características. Na quarta seção é apresentado o passo a passo da técnica de refinamento com uma subseção contendo a apresentação e discussão dos resultados. Em seguida são enumeradas as conclusões e feitas as considerações finais.

## 2 Equação de Estado Patel-Teja

A Equação de Patel-Teja foi proposta para aplicação com componentes puros e misturas, incluindo hidrocarbonetos, não-hidrocarbonetos e componentes polares como água e álcoois. Recomendada especialmente para hidrocarbonetos pesados e componentes polares para as quais outras equações cúbicas (P-R, S-R-K) são inadequadas [8]. Na sua forma P-explicita é dada pela expressão:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v(v+b) + c(v-b)}, \quad (1)$$

onde  $P$  corresponde à pressão,  $R$  a constante universal dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura absoluta e  $v$  o volume molar. Os valores dos termos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são estimados a partir das restrições impostas pelas condições de criticalidade em conjunto com um valor arbitrário para o fator de compressibilidade ( $Z_c = \zeta$ ):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad ; \quad \frac{P_c V_c}{R T_c} = \zeta, \quad (2)$$

observa-se que o subscrito "c" representa o ponto crítico e  $\zeta$  é tratado como um parâmetro ajustável. A funcionalidade do termo  $a$  em relação à temperatura  $T$ , geralmente denominada por  $\alpha(T)$ , é dada pela expressão clássica de Soave [13], com a substituição do fator acêntrico por um segundo parâmetro empírico  $F$ , indicado na Equação 3:

$$\alpha = [1 + F(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (3)$$

## 2.1 Estimativa dos Parâmetros Empíricos

Os valores ótimos dos parâmetros  $\zeta$  e  $F$  são determinados considerando o mínimo desvio em relação à pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) e ao volume do líquido saturado ( $V_{Ls}$ ), respectivamente função objetivo FO(1) e FO(2). O RMSPE, do inglês *root mean square percentage error*, foi utilizado como estimador do desvio da equação em relação aos dados experimentais, conforme apresentado na Equação 4:

$$FO(i) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\hat{\Theta}_{sat(j)} - \Theta_{sat(j)}}{\hat{\Theta}_{sat(j)}} \right]^2}, \quad (4)$$

onde  $\hat{\Theta}$  representa o valor experimental da propriedade  $\Theta$  calculada a uma dada temperatura (T). O conjunto de dados experimentais para cada componente foi compilado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [7], considerando a faixa de temperatura entre os pontos triplo e crítico de cada componente com um intervalo constante conforme descrito na Tabela 1, de tal forma a conter de 11 à 12 pontos.

Tabela 1: Temperaturas experimentais

Composto	Temperatura inicial (K)	Intervalo de temperatura (K)
água	275	35
propano	90	25
hexano	180	30
octano	220	30
metanol	180	30
dióxido de carbono	220	8
amônia	200	18

## 3 MOPSO-Light

Dentre os diversos algoritmos de otimização multiobjetivo existentes, os algoritmos evolutivos apresentam algumas propriedades convenientes para esta finalidade, como a capacidade de lidar com um conjunto de diferentes soluções simultaneamente, além de apresentarem vantagens na resolução de problemas multimodais, onde métodos determinísticos podem ficar presos em um mínimo local [4].

Para encontrar a frente de Pareto e efetuar o refinamento das soluções na região de interesse, foi utilizado uma versão do MOPSO denominada MOPSO-Light, que leva a uma distribuição mais uniformemente espaçada das soluções, disponível para *download* em [10].

Além de um número reduzido de parâmetros de ajuste (Tabela 2), esta implementação apresenta algumas características favoráveis à sua aplicação na estimativa de parâmetros, como o critério de e-dominância, que elimina a dominância puramente numérica; a escolha aleatória da liderança global, que torna o processo mais ágil; a introdução do conceito de liderança global fixa para um número reduzido de rodadas, que melhora a capacidade de convergência; e um procedimento simples de armazenamento dinâmico de partículas.

Nota-se que os demais parâmetros de ajuste, herdados do método original (PSO), como o fator de inércia e os fatores multiplicativos para atualização do termo de velocidade, já foram otimizados em outros trabalhos [1, 3] e no MOPSO-Light são tratados como constantes.

Para cada otimização foram realizadas 5 rodadas completas do algoritmo e, no final, as frentes obtidas foram combinadas em uma única frente mantendo-se o número máximo de posições armazenadas definidas na Tabela 2. Os parâmetros da Tabela 2 foram calibrados para que as 5

rodadas apresentassem resultados semelhantes entre si, ou seja, que as frentes de Pareto finais fossem praticamente sobrepostas.

Tabela 2: Parâmetros do MOPSO-Light

Parâmetro	Valor
Número de posições de armazenagem da Frente de Pareto	50
Número de partículas no enxame	20
Número de iterações	90

## 4 Refinamento das Soluções na região de interesse

A técnica de refinamento consiste em limitar sucessivamente o valor de uma ou mais funções objetivo, visando restringir o espaço das soluções a uma determinada região de interesse que contenha pelo menos uma solução ótima.

Inicialmente o algoritmo utiliza a função objetivo sem nenhuma restrição. De acordo com os resultados e o formato da frente de Pareto obtida, as regiões de interesse são definidas de forma a eliminar os *tradeoffs* que degradam rapidamente o valor de uma das funções.

Observa-se que a imposição de condições muito rígidas pode restringir sobremaneira o espaço do domínio onde residem as soluções de interesse, criando barreiras para que o algoritmo de otimização encontre esses pontos. Esta dificuldade é contornada por meio da inicialização prévia da frente de Pareto com pelo menos uma solução ótima. Dessa forma, as soluções situadas no interior da região de interesse de uma rodada são inicializadas na frente de Pareto da rodada seguinte, garantindo que a liderança global seja exercida por soluções contidas dentro dos limites estabelecidos.

Os limites ( $L_{(i)}$ ) para cada função objetivo podem ser implementados por meio de uma Função Penalidade (Eq.5), que consiste em promover um acréscimo no valor de cada uma das Funções Objetivo  $FO_{(i)}$  quando alguma delas excede uma condição pré-estabelecida.

$$FO_{(i)} = \begin{cases} FO_{(i)}, & \text{se } FO_{(j)} \leq L_{(j)} \quad \forall \quad i, j = 1, 2, \dots, n \\ FO_{(i)} + |FO_{(i)}| \times 10^{10} & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (5)$$

Em geral a zona de interesse se situa na chamada região de joelho, fora da qual uma pequena melhoria em uma das funções objetivo gera uma rápida degradação na qualidade de pelo menos uma outra função objetivo. Todavia, estes sítios nem sempre podem ser pré-determinados ou mesmo facilmente identificados. Assim, o refinamento da frente de Pareto apresenta-se como uma ferramenta útil para o estudo do comportamento relativo das funções objetivo. Na prática, exerce o papel de uma ferramenta de *zoom*, auxiliando na escolha final de um conjunto de parâmetros dentre as diferentes possibilidades de *tradeoffs*.

## 5 Resultados e Discussão

Aqui são apresentadas as estimativas de parâmetros para os 7 compostos de interesse da indústria (Tabela 1) e que apresentam características bem distintas de comportamento.

Para exemplificar o passo a passo seguido, o processo de obtenção das frentes geradas para a água e para o metanol encontram-se detalhados a seguir.

Na Figura 1 observa-se a evolução da frente de Pareto (A, C e E) e dos parâmetros geradores dessas frentes (B, D e F), que foram produzidos ao longo do processo de definição de uma região ótima de interesse para a estimativa dos parâmetros empíricos da água. Na primeira tentativa (Fig. 1A e 1B), sem restrições para os valores das funções objetivo, o algoritmo encontrou um

grande número de soluções que melhoram lentamente o ajuste do volume do líquido saturado às custas de um rápido decremento da qualidade de ajuste da pressão de saturação. A partir deste primeiro resultado, foi estabelecido o limite de 1,0 para o valor do RMSPE da Pressão de Saturação, FO(1). Em seguida, efetuou-se uma segunda tentativa (Fig. 1C e 1D), obtendo-se um número maior de pontos ao longo da chamada região de joelho, circulado em vermelho na Fig. 1C. Esta segunda frente de Pareto permitiu delimitar com maior clareza a região de interesse:  $FO(1) < 0,35$  e  $FO(2) < 0,8$ , onde os *tradeoffs* representam alternativas razoáveis para os parâmetros do composto em estudo. Depois de delimitada a região de joelho, faltava aumentar a densidade de pontos no seu interior, o que foi conseguido com uma terceira rodada que utilizou os limitantes definidos na segunda etapa. Ao final, obteve-se uma frente com pontos bem distribuídos ao longo de toda a zona de interesse (Fig. 1E), interrompendo-se o processo de refinamento. A análise da terceira frente de Pareto mostrou que os dois parâmetros ( $\zeta$  e F) apresentaram uma forte correlação linear neste subintervalo ( $R^2 \approx 1$ ), permitindo que os pontos ótimos selecionados fossem descritos a partir de um único parâmetro e seu intervalo (Tabela 3).

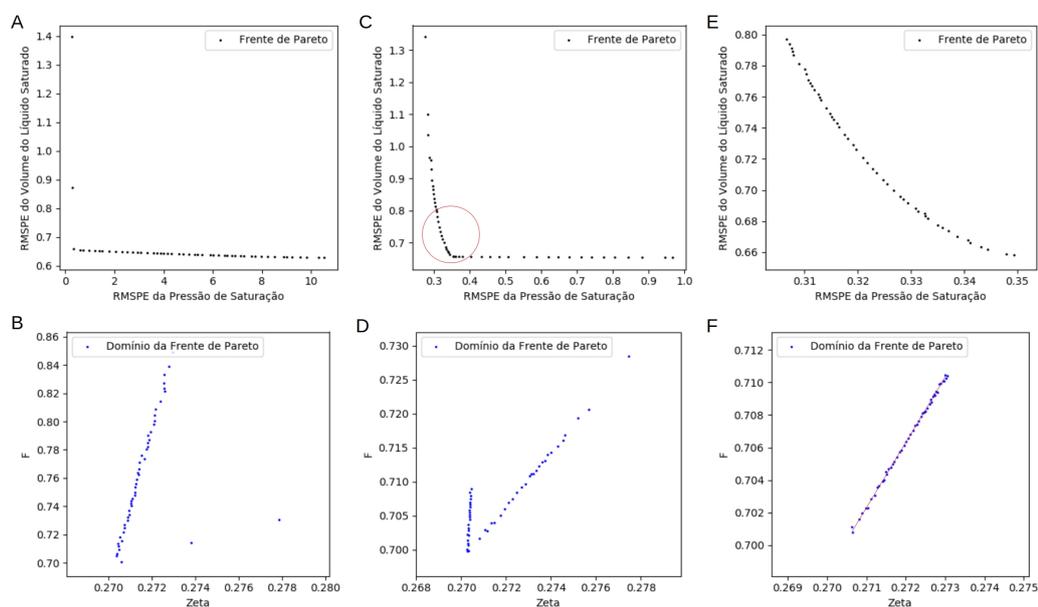


Figura 1: Estimativa dos parâmetros da água para a Equação de Estado Pate-Teja.

No caso do metanol (Fig. 2), observa-se uma evolução semelhante a da água para a frente de Pareto (A, C e E) e para os parâmetros geradores dessas frentes (B, D e F). Após a primeira rodada, foi estabelecido o limite de 3,5 para o valor da FO(1), onde se observou a formação de um joelho (Fig.2A). Com a segunda rodada verificou-se a formação de uma nova região de joelho, destacada em vermelho na Figura 2C. Em seguida, foi realizada uma última rodada para aumentar a densidade de pontos na região delimitada por um valor máximo de 1,5 para a FO(1). Observa-se que os dois parâmetros da equação de estado também apresentaram uma forte correlação linear na zona selecionada (Fig.2F).

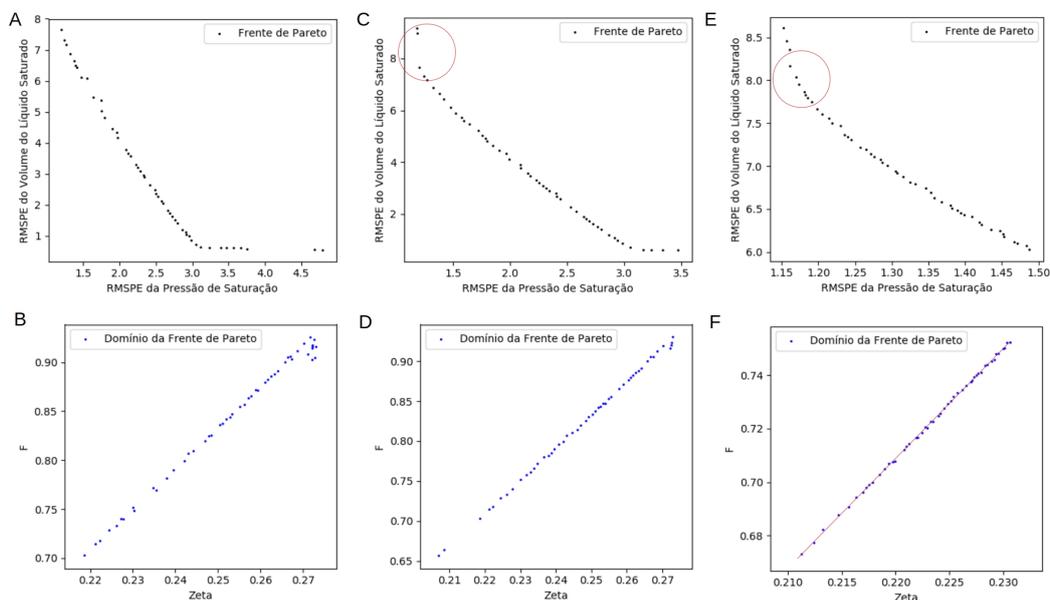


Figura 2: Estimativa dos parâmetros do metanol para a Equação de Estado Pate-Teja.

Os parâmetros ótimos para os demais compostos foram selecionados de forma similar, com apenas duas etapas de refinamento e compilados na Tabela 3, sugerindo a possibilidade de se implementar um procedimento automático para estimativa desses parâmetros.

Tabela 3: Parâmetros ótimos dos 7 compostos estudados para a Equação Patel-Teja

Composto	Intervalo de $\zeta$	F	$R^2$
Água	0,2706 a 0,2730	$3,96984\zeta - 0,37358$	0,9987
Propano	0,3205 a 0,3291	$3,10121\zeta - 0,32005$	0,9964
Octano	0,3015 a 0,3099	$4,10634\zeta - 0,29390$	0,9969
Metanol	0,2113 a 0,2307	$4,11439\zeta - 0,19648$	0,9995
Hexano	0,3108 a 0,3382	$3,89876\zeta - 0,36346$	0,9997
Dioxido de Carbono	0,3018 a 0,3104	$4,84300\zeta - 0,79030$	0,9997
Amônia	0,2854 a 0,2968	$4,07646\zeta - 0,50640$	0,9993

## 6 Considerações Finais

Neste trabalho aplicou-se uma técnica de refinamento da frente de Pareto para a estimativa de parâmetros empíricos da Equação de Estado Patel-Teja em conjunto com o algoritmo MOPSO-Light. A referida técnica permitiu a visualização da frente de Pareto com maior detalhamento, ou seja, com maior densidade de pontos na região de interesse. Após o refinamento observou-se uma forte correlação entre os parâmetros ótimos situados no interior da região selecionada, fato não evidenciado na frente de Pareto inicial. A aplicação da técnica mostrou-se relevante para a estimativa de parâmetros por meio da otimização multiobjetivo e com potencial para ser implementada em ferramentas de análise automáticas.

## Referências

- [1] A. Chatterjee e P. Siarry. “Nonlinear inertia weight variation for dynamic adaptation in particle swarm optimization”. Em: **Computers & operations research** 33 (2006), pp. 859–871. DOI: 10.1016/j.cor.2004.08.012.
- [2] C.C. Coello e Lechuga. M.S. “MOPSO: A proposal for multiple objective particle swarm optimization”. Em: **Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation**. 2002, pp. 1051–1056. DOI: 10.1109/CEC.2002.1004388.
- [3] R. Eberhart e J. Kennedy. “A new optimizer using particle swarm theory”. Em: **Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science**. 1995, pp. 39–43. DOI: 10.1109/MHS.1995.494215.
- [4] J. D. Knowles e Corne D. W. “Approximating the Nondominated Front Using the Pareto Archived Evolution Strategy”. Em: **Evolutionary Computation** 8 (2000), pp. 149–172. DOI: 10.1162/106365600568167.
- [5] A.S.T. Menegazzo et al. “Application of an equation of state incorporating association to alcohols up to decanol”. Em: **Fluid Phase Equilibria** 482 (2019), pp. 24–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.015>.
- [6] B. T. S. Mota. “Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos via otimização multi-objetivo”. Tese de doutorado. IPRJ/UERJ, 2019.
- [7] National Institute of Standards NIST e Technology. **NIST Chemistry WebBook, STD Number 69**. Online. Acessado em 20/12/2022, <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [8] N.C. Patel e A.S. Teja. “A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures”. Em: **Chemical Engineering Science** 37.3 (1982), pp. 463–473. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(82\)80099-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(82)80099-7).
- [9] G. R. Silva. “Estimação de parâmetros para uma equação cúbica de estado generalizada via otimização multiobjetivo”. Tese de doutorado. IPRJ/UERJ, 2022.
- [10] A.M. Soares Junior. **MOPSO-Light**. Online. Acessado em 06/02/2023, [https://github.com/acirsoares/MOPSO\\_Light](https://github.com/acirsoares/MOPSO_Light).
- [11] A.M. Soares Junior et al. “A Robust Algorithm for Roots Selection and Saturation Pressure Calculation for Cubic Equations of State”. Em: **J Solution Chem** 51 (2022), pp. 1353–1370. DOI: 10.1007/s10953-022-01194-8.
- [12] A.M. Soares Junior et al. “Adaptação do Algoritmo PSO para Problemas Multiobjetivo, Iterações com Liderança Global Fixa”. Em: **Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics**. 2020, pp. 010349–7. DOI: 10.5540/03.2020.007.01.0349.
- [13] G. Soave. “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”. Em: **Chemical Engineering Science** 27.6 (1972), pp. 1197–1203. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [14] J. O. Valderrama. “The State of the Cubic Equations of State”. Em: **Eng. Chem. Res.** 45 (2003), pp. 1603–1618. DOI: 10.1021/ie020447b.
- [15] A.P.C. Vinhal et al. “Improving water–hydrocarbon equilibrium calculations using multi objective optimization”. Em: **Fluid Phase Equilibria** 566 (2023), p. 113670. DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113670.