



COPPE/UFRJ

SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO  
QUADRATURA ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha  
Lage  
Flávio Barboza Campos

Rio de Janeiro  
Março de 2010

SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO  
QUADRATURA ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

---

Dr. Flávio Barboza Campos, D.Sc.

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

---

Dr. Waldir Pedro Martignoni, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2010

Jatobá, Livia Flavia Carletti

Simulação do escoamento de misturas contínuas usando quadratura adaptativa/Livia Flavia Carletti Jatobá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIV, 75 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage  
Flávio Barboza Campos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 61 – 65.

1. mistura contínua.
  2. quadratura adaptativa.
  3. DQMOM.
  4. CFD.
- I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*À minha mãe e ao meu irmão  
Lucas.*

# Agradecimentos

Agradeço a minha família por estar sempre ao meu lado. Agradeço a minha avó Meyre e a minha mãe por serem minhas mentoras, conselheiras e amigas. Agradeço as minhas primas, e amigas-primas, pelo carinho, solidariedade e companhia nas horas de lazer, que são tão importantes para acalmar a mente e contribuir para as horas de trabalho intenso. Meninas, vocês contribuíram muito para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada!

Agradeço ao companheiros do LTFD, que participaram e me ajudaram nos momentos de dúvidas e angústias no laboratório, em especial aos amigos Luiz Fernando, Jovani e João Mitre. Agradeço ao Burguesão, aos colegas de laboratório e ao Paulo, pelos lanches da tarde, muitas das vezes as horas mais produtivas do meu dia!

Agradeço ao meu orientador Flávio, cuja orientação iniciou muito antes do meu ingresso no mestrado e que carrega boa parte da responsabilidade por eu ter concluído esta etapa. Agradeço ao meu orientador Paulo, pela confiança, dedicação e paciência.

Agradeço aos amigos do mestrado pelo parceria e apoio durante toda esta caminhada.

Agradeço a Silvia Vieira e Fernando Castellões que contribuíram muito no início desta minha jornada.

Agradeço a Capes e à ESSH pelo suporte financeiro.

Agradeço a Deus.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO QUADRATURA ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

Março/2010

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Flávio Barboza Campos

Programa: Engenharia Química

A indústria química necessita de soluções para a simulação de processos de separação e mistura envolvendo misturas contínuas, que tem muitos componentes cujas propriedades podem ser parametrizadas em função de uma ou mais variáveis de distribuição, como a massa molar. A mistura é então substituída por um componente contínuo, caracterizado por uma distribuição. A abordagem clássica consiste na aproximação da mistura por pseudo-componentes. Sem uma escolha adequada, o número de pseudo-componentes para uma solução acurada é muito grande, gerando um alto custo computacional. A proposta do presente trabalho é desenvolver uma metodologia de redução de ordem usando caracterização adaptativa através da regra de quadratura Gauss-Gordon e o método DQMOM para solução das equações de transporte envolvendo misturas contínuas. Nesse sentido, um caso teste é adotado para a avaliação da metodologia na vaporização/condensação de uma mistura contínua em escoamento monofásico, em um canal 2-D e sob a ação de um campo de velocidade. A comparação da acurácia e do custo computacional é observada através da simulação de um caso com redução de ordem através da quadratura adaptativa de Gauss-Gordon e um caso multicomponente discreto completo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## FLOW SIMULATION OF CONTINUOUS MIXTURE USING ADAPTIVE QUADRATURE

Livia Flavia Carletti Jatobá

March/2010

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Flávio Barboza Campos

Department: Chemical Engineering

The chemical industry needs solutions for separation and mixture processes simulation with continuous mixtures, which have so many components that its properties can be described in function of one or more distribution variables, such as molar mass. The mixture is replaced by a single continuous component, characterized by a distribution. The classical approach involves its approximation for pseudo components. Without a proper choice, the number of pseudo components for an accurate solution is very large, increasing the computational cost. This work proposed a methodology for lowering the number of pseudo components by applying an adaptive quadrature rule to characterize the continuous mixtures and the DQMOM method to solve the transport equations. A test case was used to evaluate the methodology in a vaporising/condensing problem in the flow of a continuous mixture in a 2-D channel and the results are compared with the classical multicomponent approach.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivo . . . . .	2
1.3 Escopo . . . . .	3
1.4 Organização do texto . . . . .	4
<b>2 Misturas Contínuas</b>	<b>5</b>
2.1 Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Contínuas . . . . .	8
2.2 Métodos Matemáticos para Caracterização de Misturas Contínuas . . . . .	9
2.2.1 Métodos de Recaracterização Fixa . . . . .	10
2.2.2 Métodos de Recaracterização Adaptativa . . . . .	13
<b>3 Revisão Bibliográfica</b>	<b>17</b>
3.1 Problemas de Equilíbrio Termodinâmico . . . . .	17
3.2 Problemas de Campo . . . . .	19
<b>4 Metodologia</b>	<b>21</b>
4.1 Problema Físico . . . . .	21
4.2 Equilíbrio Termodinâmico . . . . .	22
4.3 Equações de Conservação . . . . .	24
4.3.1 DQMOM . . . . .	27
<b>5 Procedimento Numérico</b>	<b>30</b>
5.1 Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico . . . . .	30
5.2 Solução das Equações de Conservação . . . . .	32
5.2.1 OpenFOAM . . . . .	32
5.2.2 Etapas da Solução . . . . .	33



5.2.3	Conservação de Quantidade de Movimento . . . . .	34
5.2.4	Conservação de Massa - Modelo Discreto Clássico . . . . .	35
5.2.5	Conservação de Massa - DQMOM . . . . .	36
<b>6</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
6.1	Vaporização . . . . .	49
6.2	Vaporização/Condensação . . . . .	56
<b>7</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>58</b>
7.1	Conclusões . . . . .	58
7.2	Sugestões . . . . .	59
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>Quadratura de Gauss-Gordon e Algoritmo Produto Diferença</b>	<b>66</b>
<b>B</b>	<b>Dedução das Equações de Conservação</b>	<b>68</b>
B.1	Equações de Conservação de Massa para uma Modelagem Discreta . .	68
<b>C</b>	<b>Dedução das Equações de Conservação do DQMOM</b>	<b>70</b>
<b>D</b>	<b>Cálculo das Propriedades da Mistura Contínua</b>	<b>74</b>
D.1	Pressão de Saturação . . . . .	74
D.2	Difusividade . . . . .	74
D.3	Viscosidade . . . . .	75

# Lista de Figuras

6.1	Geometria. . . . .	44
6.2	Gráfico de contorno para a magnitude da velocidade usando a malha D. . . . .	46
6.3	Gráfico de convergência da componente axial da velocidade ( $U_x$ ) no centro do canal. . . . .	47
6.4	Gráfico de convergência da componente axial da velocidade ( $U_x$ ) no final do canal. . . . .	48
6.5	Distribuição discreta de fração molar, em função da massa molar dos componentes. (a) fase líquida e (b) fase vapor . . . . .	50
6.6	Camada limite mássica para o componente mais leve ( $N = 1$ ) na malha C. . . . .	51
6.7	Camada limite mássica para o componente mais pesado ( $N = 57$ ) na malha C. . . . .	51
6.8	Gráfico de contorno da massa específica da mistura no canal usando a malha C e <i>solver multiScalarFoam</i> . . . . .	52
6.9	Gráfico de convergência em malha para a massa específica ( $kg/m^3$ ) do componente mais leve no centro do canal. . . . .	52
6.10	Gráfico de convergência em malha para a massa específica ( $kg/m^3$ ) do componente mais leve no final da canal. . . . .	53
6.11	Pressão no ponto de bolha a 422,95K na malha C. . . . .	55
6.12	Gráfico de contorno do fluxo de condensação do componente mais pesado. . . . .	57
6.13	Gráfico de contorno da concentração do componente mais pesado. . . . .	57
6.14	Gráfico de contorno do fluxo de vaporização do componente mais leve. . . . .	57
6.15	Gráfico de contorno da concentração do componente mais leve. . . . .	57

# Lista de Tabelas

5.1	Base de unidades do OpenFOAM. . . . .	33
6.1	Condições de Contorno para a velocidade em $m/s$ . . . . .	44
6.2	Características das malhas selecionadas para avaliar a convergência de malha. . . . .	45
6.3	Tempo computacional da solução do perfil de velocidade utilizando o <i>solver icoFoam</i> para 2 segundos de simulação. . . . .	46
6.4	Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o <i>solver multiScalarFoam</i> . . . . .	51
6.5	Tempo computacional do <i>solver multiScalarFoam</i> para 3 segundos de simulação. . . . .	53
6.6	Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o <i>solver DqmomFoam</i> . . . . .	54
6.7	Propriedades dos pseudo-componentes para $N_p = 2$ . . . . .	54
6.8	Propriedades dos pseudo-componentes para $N_p = 4$ . . . . .	54
6.9	Propriedades dos pseudo-componentes para $N_p = 6$ . . . . .	55
6.10	Tempo computacional do <i>solver DqmomFoam</i> na malha C para 3 segundos de simulação. . . . .	55
6.11	Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o <i>solver DqmomFoam</i> . . . . .	56
6.12	Composição de entrada e composição de equilíbrio da fase vapor. . . . .	56
D.1	Volume de difusão atômica. . . . .	75

# Nomenclatura

<b>D</b>	tensor deformação
<b>j</b>	fluxo difusivo
<i>D</i>	difusividade
<i>e</i>	energia interna
<b>f</b>	força de campo
<i>f</i>	coeficiente de Fourier da expansão de $F(I)$ em $\{\Phi_i\}_0^m$ funções bases
$F(I)$	função distribuição de fração molar em função da variável $I$
<i>G</i>	energia livre de Gibbs
<i>g</i>	coeficiente de Fourier da expansão de $\mu(I)$ em $\{\Phi_i\}_0^m$ funções bases
<b>I</b>	tensor identidade
<i>I</i>	variável de distribuição e respectiva abscissa
<i>k</i>	viscosidade dilatacional
<i>M</i>	massa molar
<i>N</i>	número total de componentes
$n(I)$	função distribuição de número de mols em função da variável $I$
$n_c$	número de mols do componente contínuo
$N_p$	número de pseudo-componente ou pontos da quadratura
<i>P</i>	pressão
<b>q</b>	fluxo difusivo de calor

$Q$	outras formas de energia
$R$	constante de gás ideal
$\mathbf{S}$	tensor tensão viscosa
$T$	temperatura
$t$	tempo
$\mathbf{v}$	vetor velocidade
$\mathbf{x}$	vetor espacial
$v$	módulo da velocidade
$w$	peso da quadratura
$W(I)$	função peso da quadratura
$x$	fração molar da fase líquida
$Y$	fração mássica da fase vapor
$y$	fração molar da fase vapor

### **Letras Gregas**

$\Phi$	função de base polinomial ortonormal
$\mu$	potencial químico
$\eta$	coeficiente de Fourier da expansão de $n(I)$ em $\{\Phi_i\}_0^m$ funções bases
$\Psi$	componente de transformação definido pela Equação 2.15
$\rho$	massa específica da mistura contínua

### **Subscritos**

$c$	propriedade do componente contínuo
$d$	propriedade do componente discreto
$max$	limite superior
$min$	limite inferior
$p$	propriedade do pseudo-componente

## Sobrescritos

*L* fase líquida

*sat* saturação

*V* fase vapor

## Siglas

CFD *Computational Fluid Dynamics*

DQMOM *Direct Quadrature Method of Moments*

GPC *Gel Permeation Chromatography*

PDA *Product Difference Algorithm*

PEV Ponto de Ebulição Verdadeiro

QMOM *Quadrature Method of Moments*

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Os processos de separação e mistura são operações importantes na engenharia química e, portanto, a compreensão dos diferentes fenômenos envolvidos nestes processos é parte necessária para o seu desenvolvimento tecnológico. A simulação computacional destes processos tem se mostrado uma importante ferramenta neste contexto, permitindo a avaliação dos fenômenos físicos envolvidos e, a medida que o grau de conhecimento é elevado, passa a ser uma ferramenta de engenharia para projeto e otimização de diferentes equipamentos, tais como colunas de destilação, colunas de extração, *sprays*, etc.

Dois aspectos gerais antecedem a etapa de simulação de um determinado processo: a construção de um modelo matemático que represente os fenômenos físico-químicos e sua respectiva solução. Os princípios básicos de conservação de massa e energia, as relações constitutivas e as condições de contorno de um determinado problema geram um sistema de equações que representam matematicamente o processo. De modo geral, o sistema de equações encontrado possui solução analítica apenas para casos simplificados e, para determinar a solução de sistemas mais complexos, são utilizados diferentes métodos numéricos. Assim, o desenvolvimento da simulação de processos está associado à compreensão dos fenômenos físicos envolvidos, à capacidade do modelo matemático em descrevê-los, à acurácia da solução numérica e ao seu respectivo custo computacional.

A fluidodinâmica computacional, ou CFD (*Computational Fluid Dynamics*), é um método de simulação de problemas de campo envolvendo escoamento e processos de transferência de calor e massa. Na fluidodinâmica computacional, as equações de conservação da mecânica do contínuo são resolvidas numericamente para diferentes geometrias e o principal método numérico utilizado é o método dos volumes finitos (MALISKA, 2004; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

Problemas típicos de engenharia química são os processos de separação e a simulação fluidodinâmica tem sido utilizada em diferentes aplicações envolvendo estes processos, tais como simulação de colunas de esgotamento e evaporadores por contato direto (BARROS, 2009; RODRIGUES, 2005). No entanto, a complexidade do problema aumenta a medida que são acrescentados fatores como misturas multicomponentes, reação, escoamento multifásico, escoamento compressível e turbulência.

Misturas multicomponentes são o foco de muitos processos da indústria química. Um tipo particular de mistura multicomponente é conhecido como mistura contínua, que são misturas de difícil caracterização por não possuírem uma análise química completa. Os principais exemplos de misturas contínuas são soluções poliméricas e frações de petróleo. A necessidade de estudar problemas envolvendo o cálculo de equilíbrio de fases de misturas contínuas estimulou o desenvolvimento da termodinâmica de misturas contínuas, que consiste na generalização dos conceitos clássicos da termodinâmica para as misturas contínuas (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; PRAUSNITZ, 1983; RATZSCH e KEHLEN, 1983). A solução dos problemas de equilíbrio de fases para estas misturas depende do método de caracterização da mistura contínua. Estas misturas podem ser caracterizadas por uma função distribuição contínua ou através da definição de pseudo-componentes. Neste último caso, a mistura é, em geral, caracterizada por um elevado número de pseudo-componentes, o que leva a um alto custo computacional da simulação de processos envolvendo este tipo de mistura.

Desta forma, um ponto que merece destaque na solução de problemas de campo envolvendo misturas contínuas é o método adotado para a definição dos pseudo-componentes que caracterizam a mistura. Diferentes métodos foram publicados na literatura e os principais são baseado nos métodos matemático de caracterização através de uma dada regra de quadratura (LABADIE e LUKS, 2000; LAGE, 2007; LIU e WONG, 1997; ROCHOCZ *et al.*, 1997).

## 1.2 Objetivo

O objetivo foi aplicar o método de recharacterização adaptativa pela quadratura Gauss-Gordon e o DQMOM para simular um processo de vaporização/condensação no escoamento de uma mistura contínua. Fez parte do objetivo do trabalho comparar o resultado do método adaptativo com o resultado de uma caracterização completa da mistura multicomponente. Neste sentido, foram desenvolvidos códigos de simulação fluidodinâmica para solução das equações de transporte da mistura multicomponente caracterizada por estes dois métodos.



### 1.3 Escopo

O presente trabalho compreende a avaliação do método matemático de caracterização, também considerado um de método de recharacterização ou de redução de ordem, adaptativo com base na quadratura de Gauss-Gordon (LAGE, 2007) em problemas envolvendo a vaporização/condensação de misturas contínuas em um dado escoamento. O método de recharacterização adaptativa foi aplicado a um problema de equilíbrio líquido-vapor, onde a fase líquida está estagnada mas em contato com o escoamento da fase vapor. A fase líquida é definida como uma mistura contínua em equilíbrio termodinâmico com uma fase vapor composta pelos componentes vaporizados da fase líquida e por gases não condensáveis. O cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi realizado a partir dos dados da caracterização inicial da fase líquida e a recharacterização através da regra de quadratura Gauss-Gordon foi utilizada para calcular os pseudo-componentes que melhor caracterizam a fase vapor. Como a quadratura de Gauss-Gordon utiliza os valores dos momentos da distribuição de fração molar para caracterizar a mistura contínua, este método é também conhecido como QMOM (*Quadrature Method of Moments*) (MCGRAW, 1997).

A equação de transporte de massa segundo uma abordagem multicomponente clássica consiste em uma equação diferencial parcial para a massa específica de cada componente na mistura. Adotando a caracterização da mistura multicomponente através de uma função distribuição, a equação de transporte de massa passa a descrever a conservação da função distribuição de massa específica da mistura contínua. O método dos momentos têm sido utilizado para encontrar a solução deste tipo de problema (LAURENT *et al.*, 2009; TAMIM e HALLETT, 1995). A solução da equação de conservação de massa da mistura contínua proposta no presente trabalho também foi derivada a partir do método dos momentos, porém as equações de conservação foram modificadas para descrever a conservação de pesos e abscissas ponderadas obtidas a partir do método de recharacterização adaptativa. Este método de solução é conhecido como DQMOM (*Direct Quadrature Method of Moments*) (FAN *et al.*, 2004). O DQMOM é adotado em outros problemas da engenharia química como método de solução de uma equação diferencial parcial de uma função distribuição, que são derivadas da modelagem de escoamentos multifásicos através de balanço populacional. No entanto, esta metodologia ainda não havia sido aplicada em problemas de campo envolvendo misturas contínuas.

## 1.4 Organização do texto

No Capítulo 2 são introduzidos os conceitos de misturas contínuas e seus respectivos métodos de caracterização.

O Capítulo 3 consiste na revisão da literatura a respeito de problemas de equilíbrio envolvendo misturas contínuas, tais como cálculo de *flash* e de colunas de destilação, os métodos de caracterização utilizados e as principais equações de estado aplicadas para alguns exemplos de misturas contínuas. Além disso, uma revisão da literatura a respeito de solução das equações de transporte para problemas envolvendo misturas contínuas também é apresentada.

No Capítulo 4, a generalização da modelagem necessária para simular o transporte de misturas contínuas é demonstrada.

No Capítulo 5 é descrita a estratégia de implementação dos métodos de caracterização, da condição de equilíbrio e das equações de transporte.

No Capítulo 6 são descritos os casos estudados para avaliar a metodologia implementada e seus respectivos resultados.

O Capítulo 7 consiste nas conclusões e nas propostas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Misturas Contínuas

A formulação clássica de problemas envolvendo misturas multicomponentes assume que as substâncias que a compõem e suas composições são conhecidas. No entanto, a identificação de todos os componentes presentes em algumas misturas nem sempre é uma tarefa simples. Algumas misturas possuem centenas de compostos com propriedades semelhantes, dificultando sua análise quantitativa completa. PRAUSNITZ (1983) definiu este tipo de mistura como uma mistura complexa cujos componentes não são quimicamente identificáveis. Exemplos deste tipo de misturas são frações de petróleo, óleo de xisto, líquidos derivados do carvão, resinas, soluções poliméricas, misturas de ácidos graxos e ésteres em óleos vegetais (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985).

A descrição das propriedades destas misturas depende de uma análise química aproximada para determinar alguma informação parcial a respeito da natureza e das concentrações dos compostos presentes. Assim, estas misturas podem ser fracionadas através de diferentes técnicas experimentais e, estas frações, podem ser caracterizadas através de alguma propriedade, como por exemplo massa molar, número de átomos de carbono, aromaticidade ou ponto de ebulição. Existem algumas técnicas analíticas utilizadas para obter essa informação mínima necessária sobre as propriedades da mistura, tais como curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), no caso de frações de petróleo, e cromatografia de permeação em gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*), que é muito utilizada na determinação da distribuição de massa molar de polímeros. Os dados obtidos por diferentes técnicas experimentais caracterizam a mistura através da distribuição de uma propriedade, em função de uma ou mais variáveis de caracterização, que podem ser tanto discretas quanto contínuas. A curva PEV representa a distribuição de ponto de ebulição em função da temperatura, enquanto que a curva do GPC representa a distribuição de fração molar em função da massa molar.

Os processos de separação na indústria química são baseados em equilíbrio de fases e, portanto, os processos de separação envolvendo misturas complexas, tais

como destilação, extração e cristalização, dependem do cálculo do equilíbrio de fases destas misturas. No entanto, a composição destas misturas é caracterizada através de uma distribuição de fração molar, ao invés da fração molar de cada componente. Desta forma, existe uma inconsistência em relação às equações de equilíbrio de fases da termodinâmica clássica baseadas na fração molar dos componentes e três possibilidades podem ser utilizadas para superar esta inconsistência: o método do pseudo-componente, o método do componente chave e o método do componente contínuo (KEHLEN *et al.*, 1985; LAGE, 2007).

O método do pseudo-componente é adotado quando a variável de caracterização é discreta. Assim, cada fração da mistura corresponde a um pseudo-componente. Já no método do componente chave, a composição de algumas espécies químicas presentes na mistura são determinadas de tal modo que a mistura formada pelos componentes chave possui propriedades semelhantes às da mistura complexa (KEHLEN *et al.*, 1985). Como a caracterização da mistura é discreta para ambos os métodos, o cálculo do equilíbrio de fases é consistente com o método adotado pela termodinâmica clássica, sendo necessário apenas a definição de uma equação de estado apropriada (PRAUSNITZ, 1983).

O método do componente contínuo é adotado quando a variável de caracterização é contínua. A estratégia de modelagem contínua assume que existem infinitos componentes não identificáveis presentes na mistura complexa com suas respectivas frações molares sendo representadas por intervalos infinitesimais. Todos estes componentes não identificáveis são caracterizados através de um único componente contínuo, representado por uma função distribuição contínua e, por este motivo, estas misturas também são conhecidas como misturas contínuas. Desta forma, as propriedades da mistura que dependem da sua composição adotam a dependência funcional da distribuição de fração molar, ou seja, dependem da forma matemática da função distribuição e não explicitamente do valor da variável distribuída. Quando apenas alguns componentes da mistura complexa podem ser identificados, a mistura pode ainda ser representada pelos componentes discretos conhecidos e por um componente contínuo simultaneamente, sendo chamada de misturas semi-contínuas (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985).

A termodinâmica contínua consiste, portanto, na generalização dos conceitos da termodinâmica clássica para misturas contínuas. A formulação da termodinâmica contínua é através de uma função distribuição, isto é, uma propriedade (como a fração molar) é distribuída continuamente no domínio de uma ou mais variáveis (como massa molar), enquanto que na termodinâmica clássica o conceito de fração molar de cada componente é adotado. Desta forma, os somatórios presentes na modelagem da termodinâmica clássica são substituídos pela integração da função distribuição na termodinâmica contínua.

A função que descreve a distribuição de fração molar da mistura contínua corresponde a uma aproximação da composição real da mistura e, portanto, a escolha desta função deve ser feita de forma adequada para que se aproxime do comportamento experimental da mistura. Assim, as variáveis de caracterização, ou variáveis de distribuição, devem ser escolhidas tendo como base este objetivo. Algumas misturas complexas podem ser bem representadas por uma função distribuição com apenas uma variável de distribuição, como é o caso de misturas de hidrocarbonetos de uma série homóloga, que são bem caracterizadas apenas pela massa molar (LAGE, 2007). Conforme aumenta a complexidade dos compostos presentes na mistura contínua, a caracterização da função distribuição por apenas uma variável de distribuição passa a não ser suficiente para descrever as propriedades da mistura, sendo necessário um número maior de variáveis de caracterização (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985).

Dependendo das características da função distribuição escolhida para descrever a mistura contínua, o cálculo do equilíbrio termodinâmico pode ser feito analiticamente através dos conceitos da termodinâmica contínua. Assim, dados experimentais de uma mistura complexa são utilizados para ajustar os parâmetros de uma função distribuição do tipo Gama ou Gaussiana (PRAUSNITZ, 1983; RATZSCH e KEHLEN, 1983). Em alguns casos, soluções analíticas podem ser diretamente obtidas, enquanto que em outros casos, o método dos momentos pode ser utilizado no cálculo de *flash* envolvendo este tipo de mistura (COTTERMAN *et al.*, 1985). No entanto, casos mais complexos dependem da solução da integração através de métodos numéricos. A utilização de métodos numéricos para aproximar a integração da função distribuição consiste em um novo tipo de discretização que gera, novamente, o conceito de pseudo-componentes, permitindo o uso dos modelos para os cálculos das propriedades de misturas multicomponentes já consagrados na literatura, tais como as equações de estado já existentes, uma vez que o pseudo-componente passa a ser considerado um componente chave.

Desta forma, pode ser definido também o método do pseudo-componente discretizado, que consiste na aproximação da função distribuição contínua (ou mesmo discreta) por um conjunto de pseudo-componentes discretizados. O número de pseudo-componentes discretizados e o método de definição destes pseudo-componentes determina o nível de aproximação das propriedades da mistura. Portanto, se a re-caracterização através dos pseudo-componentes discretizados é feita de forma apropriada, o equilíbrio de fases da mistura é calculado conforme a termodinâmica clássica, baseado em uma equação de estado apropriada, e os resultados encontrados se aproximam da solução real.

De modo geral, dois pontos merecem destaque no desenvolvimento científico de problemas envolvendo misturas complexas: os métodos para caracterização da

mistura e os procedimentos para o cálculo das propriedades destas misturas. Os métodos de caracterização da mistura podem ser divididos em métodos experimentais e métodos matemáticos. Os métodos experimentais para caracterização de misturas complexas consistem na informação mínima necessária para caracterizar inicialmente a mistura, tais como a curva de PEV e o GPC. Os métodos matemáticos consistem em diferentes abordagens para a definição da mistura contínua e podem ser baseados no método do pseudo-componente, no método do componente chave, no método do componente contínuo e ainda no método de recharacterização do pseudo-componente discretizado. De qualquer forma, todos os procedimentos devem ser comparados com dados experimentais.

## 2.1 Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Contínuas

O cálculo do equilíbrio de fases de uma mistura contínua parte da definição de uma função distribuição de fração molar  $F(I)$  e de uma função distribuição de número de moles  $n(I)$ , tal que  $n(I) = n_c F(I)$ , onde  $I$  é a variável de distribuição contida no intervalo  $[I_{min}, I_{max}]$  e  $n_c$  é o número total de moles (ou vazão molar) do componente contínuo. No presente trabalho foram abordadas misturas contínuas que são adequadamente caracterizadas por apenas uma variável. Assim, a variável de distribuição pode ser a massa molar, o número de carbonos ou o ponto de ebulição, dependendo do que for mais adequado para caracterizar a mistura. No que segue, os limites de integração são omitidos, mas a integral é avaliada em todo domínio da variável  $I$ . A Equação 2.1 equivale a conservação das frações molares de mistura contínua e a Equação 2.2 ao número de moles da mistura.

$$\int F(I)dI = 1 \quad (2.1)$$

$$\int n(I)dI = n_c \quad (2.2)$$

Uma propriedade termodinâmica extensiva de uma mistura contínua, tal como o volume  $V$ , a entropia  $S$  ou a energia livre de Gibbs  $G$ , é descrita como uma função da temperatura  $T$ , da pressão  $P$  e é um funcional em relação à distribuição de moles da mistura  $n(I)$ . Da mesma forma, uma propriedade intensiva, como o potencial químico da mistura contínua é uma função da variável de caracterização  $I$ , da temperatura  $T$ , da pressão  $P$  e é um funcional da função distribuição de fração

molar  $F(I)$ :

$$\mu(T, P, I; F) = \mu_0^*(T, P, I) + RT \ln [F(I)] + RT \ln [\gamma(T, P, I; F)] \quad (2.3)$$

onde  $R$  é a constante de gás ideal,  $\mu_0^*(T, P, I)$  é o potencial químico padrão independente da concentração dos componentes da mistura e  $\gamma(T, P, I; F)$  é o coeficiente de atividade que inclui a contribuição dos efeitos de desvio da idealidade.

Assim, a energia livre de Gibbs da mistura contínua pode ser definida conforme a Equação 2.4.

$$G(T, P; F) = \int \mu(T, P, I; F) n(I) dI = \int \mu(T, P, I; F) n_c F(I) dI \quad (2.4)$$

E a condição para o equilíbrio químico entre as fases líquida e vapor é descrita pela Equação 2.5 (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; KEHLEN *et al.*, 1985).

$$\mu^V(T, P, I; F^V) = \mu^L(T, P, I; F^L) \quad (2.5)$$

## 2.2 Métodos Matemáticos para Caracterização de Misturas Contínuas

A seguir, serão abordados os principais métodos matemáticos para definição da função distribuição  $F(I)$ . Os métodos do pseudo-componente e do componente chave são baseados em conceitos arbitrários. Com o desenvolvimento da termodinâmica de misturas contínuas, métodos mais eficientes foram desenvolvidos, como o método do componente contínuo e o método de recharacterização através do pseudo-componente discretizado.

No método do componente contínuo, os dados experimentais da caracterização inicial da mistura são utilizados para aproximar os parâmetros de uma função contínua. Já o método de recharacterização através do pseudo-componente discretizado consiste em um método de redução de ordem através da discretização da função distribuição de fração molar  $F(I)$ . Diferentes métodos de discretização da função distribuição podem ser adotados. No entanto, antes de detalhar os métodos de discretização é importante ressaltar alguns pontos importantes a respeito da caracterização de misturas contínuas.

A caracterização de misturas contínuas é uma etapa importante na simulação de processos de separação pois o método de recharacterização escolhido deve prever com certa acurácia as condições de equilíbrio entre as fases. Propriedades como o ponto bolha e o ponto orvalho da mistura dependem de uma correta previsão de como os componentes da mistura se distribuem entre as fases. No entanto, todos os cálculos

das propriedades da misturas são realizados com base nos pseudo-componentes discretizados, uma vez que não é possível determinar todos os componentes presentes na mistura contínua. Desta forma, o número de pseudo-componentes discretizados, suas respectivas frações molares e variáveis de caracterização devem ser determinadas de tal forma que as propriedades da mistura contínua calculadas a partir destes pseudo-componentes se aproximem das propriedades experimentais da mistura.

Nesse sentido, dois tipos principais de recharacterização de misturas contínuas podem ser destacados: a recharacterização fixa e a recharacterização adaptativa. Os métodos de recharacterização fixa consistem em métodos de discretização onde os pseudo-componentes permanecem os mesmos em todas as fases e durante todo o processo de separação. A grande desvantagem deste método é que a recharacterização não acompanha as mudanças na composição da mistura em cada nova condição de equilíbrio. Por este motivo, é necessário um número maior de pseudo-componentes discretizados para caracterizar a mistura com boa acurácia. Com o objetivo de superar esta desvantagem, os métodos adaptativos foram desenvolvidos. No método adaptativo, a composição da mistura se adapta a cada nova condição de equilíbrio, sendo mais indicado para representar grandes variações da composição da mistura.

### 2.2.1 Métodos de Recaracterização Fixa

Os principais procedimentos de discretização para recharacterização de misturas contínuas por pontos fixos são: discretização uniforme, discretização através de uma função arbitrária e discretização através de uma regra de quadratura generalizada de Gauss (HUANG e RADOSZ, 1991; LIU e WONG, 1997). A discretização uniforme e a discretização através de uma função tratam-se de métodos arbitrários que resultam em uma recharacterização com um maior número de pseudo-componentes discretizados (HUANG e RADOSZ, 1991). HUANG e RADOSZ (1991) justificam o uso destes métodos com o objetivo de simplificar os cálculos de obtenção dos pseudo-componentes. No entanto, o número de pseudo-componentes necessário para caracterizar a mistura é maior do que nos métodos de discretização por uma regra de quadratura Gaussiana, o que é uma desvantagem quando o objetivo final da recharacterização é a simulação computacional de processos.

De modo geral, os métodos mais utilizados são baseados em uma regra de quadratura generalizada de Gauss. O formalismo da discretização pela quadratura Gaussiana foi rigorosamente demonstrada por LIU e WONG (1997), que expandiram as funções de interesse em polinômios de bases ortonormais. A primeira etapa deste método consiste em aproximar a função distribuição contínua de fração molar  $F(I)$  por bases de funções polinomiais ortonormais. Em seguida, a integração por uma regra de quadratura de Gauss é realizada, gerando os pseudo-componentes



discretizados de acordo com a base polinomial escolhida.

### Aproximação da Função Distribuição por Polinômios Ortonormais

Considerando uma seqüência de funções polinomiais ortonormais  $\Phi_i$ , ortogonais no produto interno e bases do espaço Euclidiano, no qual a função distribuição de fração molar também pertence, e ainda, uma função peso  $W(I)$  e duas funções quaisquer  $R(I)$  e  $S(I)$ . O produto interno de  $R(I)$  e  $S(I)$  pode ser definido conforme a Equação 2.6 e a expansão da função  $R(I)$  pode ser definida através de um somatório destas bases de modo a representar uma combinação linear única de seus elementos, conforme a Equação 2.7.

$$\langle R, S \rangle = \int W(I)R(I)S(I)dI \quad (2.6)$$

$$R(I) = \sum_i r_i \Phi_i(I) \quad (2.7)$$

onde,

$$r_i \equiv \langle R, \Phi_i \rangle \quad (2.8)$$

Desta forma, a função distribuição de fração molar  $F(I)$ , bem como a função distribuição de número de moles  $n(I)$  e o potencial químico  $\mu(I; F)$ , podem ser aproximadas por bases de funções polinomiais ortonormais, onde  $m$  é o número de polinômios ortonormais, conforme as Equações 2.9, 2.10 e 2.11, respectivamente. As dependências em relação a temperatura e pressão são omitidas apenas por uma questão de simplificação na notação.

$$F(I) \approx \sum_{i=1}^m f_i \Phi_i(I) \quad (2.9)$$

$$n(I) \approx \sum_{i=1}^m \eta_i \Phi_i(I) \approx n_c \sum_{i=1}^m f_i \Phi_i(I) \Rightarrow \eta_i = n_c f_i \quad (2.10)$$

$$\mu(I; F) = \sum_{i=1}^m g_i \Phi_i(I) \quad (2.11)$$

As aproximações das funções podem ser substituídas na condição de equilíbrio líquido-vapor na Equação 2.5 para gerar as equações de equilíbrio termodinâmico para este caso.

$$g_i^L = g_i^V \quad (2.12)$$

## Quadratura de Gauss

Depois de aproximada a função distribuição  $F(I)$ , a integral da função distribuição é aproximada usando uma regra de quadratura Gaussiana e, assim, são calculados os respectivos pseudo-componentes discretizados da mistura:

$$1 = \int F(I)dI = \int W(I) \left[ \frac{F(I)}{W(I)} \right] dI \cong \sum_{j=1}^{N_p} w_j \left[ \sum_{i=1}^m \frac{f_i \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} \right] \quad (2.13)$$

onde  $w_j$  são os pesos e  $I_j$  são as abscissas da quadratura ( $I_j$  também são as raízes do polinômio  $\Phi_{N_p}$ ),  $N_p$  é o número de pontos da quadratura e, portanto, o número de pseudo-componentes discretizados.

A aproximação do método consiste no truncamento da expansão em  $m = N_p$  e o cálculo da composição do pseudo-componente discretizado depende de  $f_i$ , conforme a Equação 2.14.

$$x_{p_j} \equiv \sum_{i=1}^m \left( \frac{w_j \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} \right) f_i \quad (2.14)$$

Pode ser definido um componente de transformação  $\Psi_{ji}$  conforme a Equação 2.15 e fração do pseudo-componente pode ser escrita conforme a Equação 2.16.

$$\Psi_{ji} \equiv \frac{w_j \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} \quad (2.15)$$

$$x_{p_j} = \sum_{i=1}^m \Psi_{ji} f_i, \text{ onde } j = 1, \dots, N_p \quad (2.16)$$

O potencial químico também pode ser definido em função dos coeficientes de Fourier  $f_i$ , conforme a Equação 2.17.

$$\mu^L(I) = \mu(I, F^L) = \mu \left( I; \sum_i^m f_i^L \Phi_i(I) \right) \quad (2.17)$$

Sabendo que  $g_i$  é o coeficiente de Fourier generalizado para a aproximação do potencial químico, a condição de equilíbrio líquido-vapor pode ser definida para cada ponto da quadratura  $I_j$ .

$$\begin{aligned} 0 &= g_i^L - g_i^V \equiv \langle \mu^L - \mu^V, \Phi_i \rangle \\ &= \int W(I) [\mu^L(I) - \mu^V(I)] \Phi_i(I) dI \\ &\cong \sum_j^m [\mu^L(I_j) - \mu^V(I_j)] \Phi_i(I_j), \forall i \end{aligned} \quad (2.18)$$

Assim, como a base  $\Phi_i(I_j)$ , para cada  $i$  fixo, é linearmente independente, a condição de equilíbrio para a caracterização através de uma regra de quadratura

Gaussiana é dada para cada abscissa da quadratura  $I_j$ .

$$\mu^L(I_j) = \mu^V(I_j) \quad (2.19)$$

A caracterização da mistura através deste método, depende da definição de um intervalo  $[I_{min}, I_{max}]$  de integração para a variável de distribuição, da escolha de uma base polinomial e do número de pontos da quadratura. A base de funções polinomiais ortonormais escolhida para calcular os pseudo-componentes discretizados dependerá do comportamento matemático da função distribuição  $F(I)$ . No entanto, LIU e WONG (1997) não apontam um método para definição destas bases.

A seguir, serão citados os casos da literatura que usaram uma base de polinômios de Laguerre.

### Quadratura de Gauss-Laguerre

As bases polinomiais de Laguerre são aplicadas quando do uso de funções distribuição de Schultz-Flory, que são frequentemente utilizadas na descrição de soluções poliméricas:

$$F(I) = \frac{C p^{m+1} I^m e^{-pI}}{\Gamma(m+1)} \quad (2.20)$$

onde  $C$  é a constante de normalização que deve ser utilizada devido a alteração nos limites de integração para um intervalo truncado em  $[I_{min}, I_{max}]$ ,  $\Gamma(x)$  é a função Gama e  $p$  e  $m$  são dois parâmetros da distribuição (SHIBATA *et al.*, 1987).

Estas bases polinomiais também podem ser utilizadas quando se assume que a função distribuição tem comportamento exponencial. No caso de fluidos de reservatórios, existem evidências de que a distribuição de concentração do resíduo diminui exponencialmente com o índice  $I$ , quando  $I$  é o número de carbonos,

$$F(I) = C e^{-DI}, \quad (2.21)$$

onde  $D$  é um parâmetro da distribuição (SHIBATA *et al.*, 1987).

### 2.2.2 Métodos de Recaracterização Adaptativa

Os métodos de recaracterização adaptativa de misturas contínuas são métodos mais recentes e procuram superar as desvantagens dos métodos de recaracterização fixa. A grande desvantagem dos métodos de recaracterização fixa para simulação de processos é a ocorrência de alguns pseudo-componentes discretizados apenas durante um pequeno espaço de tempo ou em pontos específicos da simulação. Estes casos são típicos em colunas de destilação, por exemplo, onde os pratos superiores estão mais concentrados nos pseudo-componentes mais leves enquanto que os pratos

inferiores permanecem mais concentrados nos pseudo-componentes mais pesados. Para superar esta limitação, um número elevado de pseudo-componentes deve ser adotado, implicando em um custo computacional maior. Além disso, a presença de pseudo-componentes com fração molar quase nula dificultam a solução do problema e aumentam os erros numéricos da mesma. Assim, os métodos adaptativos propõem soluções para ajustar a composição da mistura complexa a cada nova condição de equilíbrio e aumentar a eficiência da simulação computacional deste tipo de mistura.

### Discretização pelo Método de wavelet-Galerkin e Algoritmo *multigrid*

O método inicialmente proposto por VONWATZDORF e MARQUARDT (1997) consiste na discretização do problema de misturas contínuas através do uso de esquemas de discretização de wavelet-Galerkin. Este método é adaptativo, de modo que o nível de representação pode variar de acordo com a seleção do conjunto de bases *wavelet*, que atuam reduzindo a ordem da caracterização da mistura contínua com base no erro de aproximação e não no número de pseudo-componentes discretizados. BRIESEN e MARQUARDT (2003) sugerem que uma das vantagens do método é a sua flexibilidade em relação ao tipo de função distribuição, que pode ser contínua ou discreta e possuir um comportamento tanto suave quanto irregular. Após a etapa de discretização, um algoritmo de solução *multigrid* é adotado e a solução é encontrada através de um processo iterativo de correção de um valor inicial aproximado. A principal desvantagem deste método é que o uso de diferentes algoritmos matemáticos para a caracterização da mistura torna sua aplicação mais complexa em relação aos métodos baseados em discretização através de uma regra de quadratura.

### Discretização pela Quadratura de Gauss-Gordon ou Gauss-Christoffel

O método de recharacterização adaptativa baseada na regra de quadratura Gauss-Gordon (ou Gauss-Christoffel) consiste em adotar a função distribuição de fração molar  $F(I)$  como a função peso na regra de quadratura ( $F(I) = W(I)$ ), conforme a Equação 2.22.

$$1 = \int F(I)dI = \int W(I) \left[ \frac{F(I)}{W(I)} \right] dI \cong \sum_{j=1}^{N_p} w_j \quad (2.22)$$

Desta forma, os pesos  $w_j$  da quadratura correspondem às fração molares  $x_{p_j}$  dos pseudo-componentes discretizados caracterizados pela abscissas  $I_j$ , conforme demonstrado na Equação 2.23.

$$x_{p_j} \equiv \sum_i f_i \Psi_{ji} = w_j \sum_i \frac{f_i \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} = w_j \frac{F(I_j)}{W(I_j)} = w_j \quad (2.23)$$

Neste método, a função distribuição não precisa ser uma função contínua e, portanto, não depende da definição de uma função de base ortonormal para o cálculo da quadratura, não havendo a necessidade de que  $m = N_p$ . Esta flexibilidade em relação a natureza da função distribuição vem do fato de que o cálculo da quadratura é realizado a partir dos momentos da distribuição, seja ela contínua ou discreta. LAGE (2007) propôs o cálculo dos pesos  $w_j$  e da abscissas  $I_j$  através do algoritmo descrito por GORDON (1968).

A solução proposta por GORDON (1968) consiste em uma regra de quadratura onde a função peso é uma função distribuição mono-variada qualquer. GORDON (1968) propôs um algoritmo, chamando de algoritmo produto-diferença (PDA - *Product Difference Algorithm*), para o cálculo dos pesos  $w_j$  e da abscissas  $I_j$  de uma quadratura de  $N_p$  pontos baseado nos primeiros  $2N_p$  momentos  $\lambda_k$  da função distribuição, onde  $k = 0, \dots, 2N_p - 1$ . Os detalhes do procedimento do algoritmo PDA é descrito no Apêndice A.

O momento  $k$  para uma função contínua é definido conforme a Equação 2.24. Já para uma função distribuição discreta,  $F(I)$  que pode ser descrita por um somatório em termos da função delta de Dirac e dos pesos  $w_j$ , conforme a Equação 2.25, o momento  $k$  é definido conforme a Equação 2.26.

$$\lambda_k = \int I^k F(I) dI \quad (2.24)$$

$$F(I) \approx \sum_{j=1}^{N_p} w_j \delta_D(I - I_j) \quad (2.25)$$

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^{N_p} I_j^k w_j \quad (2.26)$$

A adaptabilidade do método consiste na possibilidade de calcular novos pesos e abscissas sempre que a distribuição de fração molar da mistura for alterada. A cada nova condição de equilíbrio, por exemplo, a distribuição dos componentes entre as fases é alterada conforme o modelo de equilíbrio de fases adotado e os momentos desta nova função distribuição podem ser utilizados no cálculo dos pesos e abscissas da quadratura que melhor caracteriza esta função, ou seja, os pseudo-componentes de cada corrente são adaptados a sua composição. Por ser um método que utiliza os valores dos momentos da distribuição no cálculo dos pseudo-componentes, também pode ser chamado de método QMOM para recharacterização de misturas contínuas. Além disso, como a função peso da quadratura é a função distribuição de fração molar, esta quadratura é extremamente acurada para representar as propriedades da mistura contínua.

A recharacterização de misturas contínuas através do método adaptativo da qua-

dratura de Gauss-Gordon (ou Gauss-Christoffel) representa, portanto, um método ótimo para a definição de pseudo-componentes, que antes eram definidos com base na experiência ou em métodos matemáticos que não levam em conta a própria mistura além do domínio de definição da variável de distribuição.

# Capítulo 3

## Revisão Bibliográfica

### 3.1 Problemas de Equilíbrio Termodinâmico

Os conceitos da termodinâmica de misturas contínuas já foram abordados por diversos autores (BRIANO e GLANDT, 1983; COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; RADOSZ *et al.*, 1987; RATZSCH e KEHLEN, 1983), mas KEHLEN *et al.* (1985) e COTTERMAN e PRAUSNITZ (1985) apresentaram uma formulação detalhada destes conceitos e os aplicaram em exemplos práticos. A solução de problemas envolvendo o equilíbrio de fases através da termodinâmica contínua foi descrita para diferentes casos e por diferentes autores: o cálculo de um *flash* isotérmico envolvendo misturas contínuas foi explorado por RATZSCH e KEHLEN (1983), COTTERMAN *et al.* (1985), DU e MANSOORI (1986), RATZSCH *et al.* (1988) e LIU e WONG (1997); a solução de problemas de equilíbrio líquido-líquido foi abordada por COTTERMAN e PRAUSNITZ (1985), RATZSCH e KEHLEN (1983) e RATZSCH *et al.* (1989); a solução de problemas de colunas de destilação foi descrita por KEHLEN e RATZSCH (1983), KEHLEN *et al.* (1987), RATZSCH *et al.* (1988) e RATZSCH (1989); e, LABADIE e LUKS (2000) estudaram o problema da convergência do equilíbrio sólido-líquido de n-parafinas. Diferentes modelos para predição de propriedades já foram utilizados no cálculo de equilíbrio de fases de misturas contínuas: Peng-Robinson (DU e MANSOORI, 1986), Soave-Redlich-Kwong (COTTERMAN *et al.*, 1985), UNIFAC (WANG e WHITING, 1987) além de modelos estatísticos (BRIANO e GLANDT, 1983).

Diferentes métodos de representação da função distribuição que caracteriza a mistura contínua foram reportados na literatura, tais como a aproximação por uma função distribuição Gaussiana (KEHLEN *et al.*, 1985; RATZSCH e KEHLEN, 1983), uma função distribuição Gama (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; COTTERMAN *et al.*, 1985; LIU e WONG, 1997; PRAUSNITZ, 1983), uma função distribuição log-normal bivariada (WILLMAN e TEJA, 1986), uma função exponencial

(SHIBATA *et al.*, 1987) ou ainda pelo ajuste dos dados experimentais a uma função cúbica (YING *et al.*, 1989).

Diversos métodos matemáticos para a solução dos problemas de equilíbrio termodinâmico envolvendo misturas contínuas foram reportados na literatura. O método dos momentos foi utilizado para a solução do cálculo de um *flash* isotérmico de uma mistura de hidrocarbonetos de série homóloga representados por uma função distribuição Gama. No entanto, este método possui a desvantagem de não garantir a conservação de massa (COTTERMAN *et al.*, 1985). Os métodos de solução através da integração numérica por uma regra de quadratura são os mais amplamente utilizados e foi inicialmente proposto por COTTERMAN *et al.* (1985), introduzindo o conceito de pseudo-componentes discretizados. LIU e WONG (1997) demonstraram o formalismo do uso de polinômios ortonormais para a aproximação da função distribuição e integração através de uma regra de quadratura Gaussiana generalizada. WILLMAN e TEJA (1986) adotaram esta metodologia com base na quadratura de Gauss-Legendre no cálculo de propriedades termodinâmicas de uma mistura caracterizada por uma função distribuição bivariada. SHIBATA *et al.* (1987) utilizaram este método de caracterização através da quadratura de Gauss-Laguerre, porém para uma integração em intervalos finitos. RADOSZ *et al.* (1987) testaram a metodologia para diferentes tipos de misturas de hidrocarbonetos através da quadratura de Gauss-Chebyshev. RATZSCH *et al.* (1988) propuseram um método para o cálculo de colunas de destilação de misturas contínuas através de um processo iterativo, onde a mistura é caracterizada por pseudo-componentes discretizados através da regra de quadratura Gauss-Legendre, e compararam os resultados com uma discretização uniforme. HAYNES e MATTHEWS (1991) propuseram o ajuste de dados experimentais de uma curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro através do método de caracterização pela quadratura de Gauss-Legendre. KOKAL *et al.* (1993) aplicaram a metodologia a vários exemplos de sistemas tais como: n-parafinas, misturas de condensados de gás, óleo leve e óleo pesado. Neste caso, os pseudo-componentes discretizados foram gerados pelo método da quadratura Gauss-Laguerre a partir de dados da caracterização aproximados por uma distribuição analítica e a quadratura de Gauss-Legendre foi adotada nos casos onde os dados experimentais não se ajustavam a uma distribuição analítica.

Outros métodos diferentes dos métodos de quadraturas foram propostos. YING *et al.* (1989) utilizaram uma aproximação cúbica para a função distribuição e compararam os resultados com o método da quadratura. HUANG e RADOSZ (1991) propuseram a discretização da função distribuição a partir de uma função de discretização do tipo logarítmica e uma função da potência da propriedade distribuída, comparando os resultados com uma discretização uniforme.

O estudo da simulação de processos utilizando a termodinâmica de misturas con-



tínuas levou ao desenvolvimento dos métodos de caracterização adaptativos. LUKS *et al.* (1993) compararam os resultados da caracterização de misturas contínuas através de um método adaptativo que atualiza o valor das propriedades dos pseudo-componentes em um processo de múltiplos estágios de equilíbrio, proposto originalmente por MATTHEWS *et al.* (1991) *apud* LUKS *et al.* (1993), com os resultados obtidos pelo método da quadratura de ponto fixo de Gauss-Legendre. No entanto, os autores demonstraram que o método adaptativo proposto por MATTHEWS *et al.* (1991) *apud* LUKS *et al.* (1993) é inconsistente. Um novo método adaptativo foi proposto por VONWATZDORF e MARQUARDT (1997) onde a função distribuição é discretizada através de bases de wavelet-Galerkin. BRIESEN e MARQUARDT (2003) aplicaram esta caracterização adaptativa a problemas envolvendo a caracterização de frações de petróleo.

Outro método adaptativo consiste na abordagem proposta por LAGE (2007), onde a caracterização da misturas contínua é determinada a partir de uma regra de quadratura ótima, onde a função peso da quadratura é a própria função distribuição que caracteriza a mistura contínua. O cálculos dos pseudo-componentes discretizados são realizados com base nos momentos da distribuição que caracteriza a mistura e, portanto, esta metodologia consiste na aplicação do método QMOM (*Quadrature Method of Moments*) (MCGRAW, 1997) para misturas contínuas.

## 3.2 Problemas de Campo

A solução de problemas de campo de misturas contínuas tem sido tratada na literatura através do estudo de casos aplicados a problemas de engenharia. A principal aplicação reportada é a vaporização de gotas de misturas multicomponentes, tipicamente combustíveis tratados segundo a modelagem de misturas contínuas. Tais aplicações são frequentemente voltadas para áreas da engenharia química e mecânica, tal como a modelagem de colunas de *spray* e de motores de combustão interna. Boa parte da modelagem destes sistemas considerava a mistura complexa como um único componente mas, com o avanço da capacidade computacional, a implementação de códigos com uma modelagem multicomponente discreta passou a ser adotada por representar melhor os dados simulados. A termodinâmica de misturas contínuas passa, portanto, a ser uma outra alternativa adotada como estratégia de modelagem nos processos envolvendo a vaporização de gotas multicomponentes.

TAMIM e HALLETT (1995) adotaram o método da termodinâmica de misturas contínuas no modelo da vaporização de gotas multicomponentes, caracterizando a fase líquida por uma função distribuição Gama e adotando uma estratégia de modelagem semi-contínua para a fase vapor. O problema físico estudado consistiu no aquecimento e vaporização de uma única gota, o transporte difusivo foi modelado

através do modelo de Fick e foi desconsiderado o gradiente de concentração e temperatura da fase líquida. Os autores utilizaram o método dos momentos e derivaram as equações de conservação para o caso estudado, que foram resolvidas numericamente através do método das diferenças finitas. HALLETT (2000) fez uma extensão do trabalho de TAMIM e HALLETT (1995) considerando o efeito do transporte convectivo através da teoria do filme estagnante.

ABDEL-QADER e HALLETT (2005) investigaram a influência do gradiente de concentração no interior de uma gota durante o processo de vaporização através da caracterização da mistura por uma função distribuição Gama e das equações de conservação de momentos para a fase líquida. Os autores demonstraram em quais casos a aproximação de concentração constante na fase líquida pode ser adotada e qual a influência do gradiente de concentração interna no comportamento da gota.

RA e REITZ (2009) implementaram um código CFD para um modelo de vaporização de gota utilizando a abordagem multicomponente discreta e compararam com os resultados para a modelagem da gota por um único componente, demonstrando que o modelo multicomponente prevê melhor a distribuição dos componentes na fase vapor.

LAURENT *et al.* (2009, 2010) aplicaram o método QMOM na caracterização de misturas contínuas nos processos de vaporização de um gota de querosene e compararam os resultados com uma caracterização da mistura através da função Gama e com um caso multicomponente completo. Os autores derivaram as equações de conservação dos momentos para o caso estudado e demonstram que é possível obter resultados semelhantes ao modelo multicomponente completo com o método QMOM, porém com uma redução no custo computacional. A aplicação do método de caracterização adaptativo a problemas de campo envolvendo misturas contínuas por LAURENT *et al.* (2010) representa um desenvolvimento da metodologia independente do desenvolvimento proposto no presente trabalho.

# Capítulo 4

## Metodologia

Neste capítulo serão abordados dois aspectos do presente trabalho: o problema físico que será estudado e sua respectiva modelagem matemática. O problema físico estudado consiste no processo de vaporização/condensação de uma mistura multicomponente em um dado escoamento. A modelagem matemática do problema físico é dividida em duas etapas: o equilíbrio termodinâmico e as equações de conservação.

### 4.1 Problema Físico

O presente trabalho é desenvolvido para avaliar o processo de vaporização/condensação de uma mistura multicomponente em um dado escoamento. Em particular, o tipo de mistura multicomponente estudado são as misturas contínuas. Apesar da dificuldade de uma caracterização completa das misturas contínuas, o fenômeno físico da vaporização/condensação deste tipo de mistura ocorre tal qual um processo de equilíbrio de fases de uma mistura multicomponente, limitado pela validade do modelo de equilíbrio líquido-vapor adotado. No entanto, o fenômeno físico em questão não consiste apenas em um problema de equilíbrio termodinâmico, pois estão presentes também a influência de forças envolvendo o deslocamento de fluidos, tais como forças de campo, de contato e a tensão superficial.

Desta forma, o problema físico consiste em um processo termofluidodinâmico envolvendo uma mistura contínua. O estudo dos fenômenos físicos citados acima compreendem parte da etapa necessária para a aplicação da metodologia em casos de maior complexidade, tais como equipamentos industriais envolvendo processos de separação.

As restrições para o problema físico avaliado no presente trabalho consiste em um caso de equilíbrio líquido-vapor a uma temperatura constante, onde a fase líquida está suportada em um meio poroso de modo que não há flutuações na interface líquido-vapor, o gradiente de concentração na fase líquida é desprezado e o escoamento na fase líquida é desconsiderado. A fase vapor é um fluido Newtoniano em

escoamento e é composta pela fração vaporizada dos componentes da fase líquida e por gases não condensáveis. A temperatura e a pressão do processo são definidas de tal forma que a fração vaporizada da fase líquida corresponde a cerca de 10% em massa dos componentes da fase vapor. Tal hipótese é adotada para considerar os componentes vaporizados diluídos e para desprezar a velocidade normal à interface (limite de baixas taxas de transferência de massa) aproximando o modelo de fluxo difusivo para o modelo de Fick.

## 4.2 Equilíbrio Termodinâmico

No caso de uma modelagem discreta, onde os componentes presentes na mistura, bem como suas respectivas frações molares são conhecidas, o ponto de partida para equacionar o problema do equilíbrio líquido-vapor é o somatório das frações molares da fase líquida,  $x_i$ .

$$\sum_{i=1}^{N_d} x_i = 1 \quad (4.1)$$

Para uma mistura contínua cuja composição da fase líquida é caracterizada por uma função distribuição de fração molar  $F^L(I)$ , esta condição é descrita pela integração da função distribuição de fração molar em todo o domínio da variável  $I$ . No presente trabalho foram consideradas as misturas contínuas que são adequadamente caracterizadas por apenas uma variável distribuída,  $I$ .

$$\int F^L(I) dI = 1 \quad (4.2)$$

Supondo uma mistura multicomponente composta por  $N_d$  componentes discretos e  $N_c$  componentes contínuos, a modelagem para esta mistura semi-contínua é composta pelo somatório das frações molares dos componentes discretos e pelo somatório das integrais dos componentes contínuos.

$$\sum_{i=1}^{N_d} x_i + \sum_{j=1}^{N_c} \int F_j^L(I) dI = 1 \quad (4.3)$$

A condição de equilíbrio líquido-vapor é dada pela igualdade do potencial químico entre as fases, tanto para a modelagem discreta, conforme a Equação 4.4, quanto para a modelagem contínua, conforme a Equação 2.5.

$$\mu_i^V(T, P, y) = \mu_i^L(T, P, x) \quad (4.4)$$

Esta condição de equilíbrio líquido-vapor pode também ser descrita em termos do coeficiente de atividade  $\gamma_i$  e do coeficiente de fugacidade  $\phi_i$  para cada componente

$i$  na modelagem discreta, onde  $f_i^*$  é a fugacidade de referência do componente  $i$ .

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^* \quad (4.5)$$

Já para um componente contínuo, a condição de equilíbrio é válida para todos os valores da variável distribuída  $I$ , onde  $F^V(I)$  é a função distribuição de fração molar da fase vapor.

$$F^V(I) \phi_c(I) P = F^L(I) \gamma_c(I) f_c^o(I) \quad (4.6)$$

Portanto, o equilíbrio líquido-vapor pode ser escrito em função da constante de equilíbrio líquido-vapor  $K_i$  para os componentes discretos e  $K(I)$  para os componentes contínuos. A definição da constante de equilíbrio passa a depender do modelo de equilíbrio líquido-vapor adotado.

$$y_i = K_i x_i \quad (4.7)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\phi_i P} \quad (4.8)$$

$$F^V(I) = K(I) F^L \quad (4.9)$$

$$K(I) = \frac{\gamma_c(I) f_c^o(I)}{\phi_c(I) P} \quad (4.10)$$

O modelo de equilíbrio líquido-vapor adotado no presente trabalho foi o modelo ideal descrito pela Lei de Raoult. Desta forma, a constante de equilíbrio pode ser descrita pelas Equação 4.11 para o modelo discreto e pela Equação 4.12, para o modelo contínuo.

$$K_i = \frac{P_i^{sat}(T)}{P} \quad (4.11)$$

$$K(I) = \frac{P^{sat}(T, I)}{P} \quad (4.12)$$

Em qualquer dos métodos a ser analisado, escolhem-se pseudo-componentes discretizados, de forma que as Equações 4.9, 4.10 e 4.12 podem ser escritas para cada um deles:

$$F^V(I_j) = K(I_j) F^L(I_j) \quad (4.13)$$

$$K(I_j) = \frac{\gamma_c(I_j) f_c^o(I_j)}{\phi_c(I_j) P} \quad (4.14)$$

$$K(I_j) = \frac{P^{sat}(T, I_j)}{P} \quad (4.15)$$

### 4.3 Equações de Conservação

A descrição matemática do fenômeno físico da vaporização/condensação de uma mistura contínua em um dado escoamento parte da escolha de um modelo para representar a matéria multicomponente em questão. O modelo contínuo é adotado neste trabalho, ou seja, a matéria é continuamente distribuída no espaço. Assim, toda a descrição matemática é baseada na mecânica do contínuo para uma mistura multicomponente, onde a partícula material da mistura multicomponente é definida pelo conjunto das partículas materiais de cada componente. A mistura multicomponente é então definida por um somatório das contribuições de cada componente (SLATTERY, 1981). Desta forma, é possível definir a massa específica da mistura segundo uma estratégia de modelagem discreta para uma caracterização completa da mistura multicomponente, conforme a Equação 4.16.

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (4.16)$$

Em contra-partida, existe a estratégia de modelagem contínua para a caracterização da mistura. A estratégia de modelagem contínua segue a partir da definição da mistura multicomponente por um único componente contínuo, caracterizado através de uma função distribuição de massa específica  $f(\mathbf{x}, t, I)$ . Desta forma, a propriedade do componente contínuo é definida através da integração da função distribuição em seu domínio.

$$\rho_c = \int f(\mathbf{x}, t, I) dI \quad (4.17)$$

Quando é possível caracterizar por completo apenas alguns componentes de mistura, a sua descrição matemática pode incluir os dois aspectos: discreto e contínuo. Assim, uma caracterização semi-contínua é adotada quando apenas alguns componentes da mistura são identificáveis, enquanto os outros componentes são tratados como um ou mais componentes contínuos. A Equação 4.18 descreve uma mistura semi-contínua com  $N_d$  componentes discretos e  $N_c$  componentes contínuos.

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_d} \rho_i + \sum_{i=1}^{N_c} \int f_i(\mathbf{x}, t, I) dI \quad (4.18)$$

A função distribuição de massa específica que caracteriza o componente contínuo pode ser tanto uma distribuição discreta quanto uma distribuição contínua, dependendo dos dados iniciais da caracterização da mistura. Assim, a função distribuição

de massa específica pode ser contínua como, por exemplo, uma função distribuição Gama dada pela Equação 4.19 ou discreta, sendo dada por um somatório de funções de delta de Dirac, como a Equação 4.20.

$$f(I) = \frac{I^{a-1}}{\Gamma(a)} \exp(-I) \quad (4.19)$$

$$f(I) = \sum_i^{N_p} \rho_{p_i} \delta_D(I - I_{p_i}) \quad (4.20)$$

Caso os componentes contínuos sejam representados por pseudo-componentes discretizados a Equação 4.18 fica conforme a Equação 4.21.

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_d} \rho_i + \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_{p_i}} \rho_{c_{i,j}} \quad (4.21)$$

Conforme mencionado, o problema físico estudado no presente trabalho considera apenas o escoamento da fase vapor e que o processo de vaporização/condensação da mistura contínua ocorre no contorno a uma dada temperatura fixa, podendo-se assumir que a temperatura é uniforme em todo domínio. Assim, é necessária apenas a aplicação da equação de conservação de quantidade de movimento para a fase vapor e a equação da energia não será resolvida, em função da ausência de gradiente de temperatura. Partindo da validade da hipótese do contínuo e da escolha de um método de caracterização para definir a massa específica da mistura multicomponente, é possível aplicar os princípios de conservação de massa e da quantidade de movimento para o problema em questão, tal qual as Equações 4.22 e 4.23, respectivamente.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (4.22)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{S} + \rho \mathbf{f} \quad (4.23)$$

A próxima etapa na descrição matemática do problema é a dedução das equações de conservação de massa por componente para cada estratégia de caracterização da mistura multicomponente e a definição das relações constitutivas. Para todos os casos avaliados no presente trabalho será adotada a hipótese de fluido Newtoniano e o modelo de transferência de massa para o fluxo difusivo será o modelo de Fick.

$$\mathbf{S} = \left( k - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I} + 2\mu \mathbf{D} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned}
\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = & - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \\
& + \nabla \mu \cdot \left[ \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I} \right] \\
& + \nabla k (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \left( k + \frac{1}{3} \mu \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\
& + \rho \mathbf{f}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

O modelo de Fick não é o mais indicado para processos de transferência de massa envolvendo misturas multicomponentes pois não prevê efeitos como o de difusão reversa, difusão osmótica e barreira de difusão (BIRD, 2002). Problemas de misturas multicomponentes devem ser descritos através das equações de Maxwell-Stefan. No entanto, o presente trabalho adota o modelo de Fick por considerar esta uma etapa inicial de teste da metodologia. Assim, a hipótese do modelo de Fick para a transferência de massa limita o problema físico estudado a casos de baixa concentração do componente contínuo na fase vapor (limite de baixas taxas).

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_{im} \nabla Y_i \tag{4.26}$$

A equação de conservação de massa por componente em uma mistura multicomponente para um problema sem reação química é descrita pela Equação 4.27, cuja dedução é detalhada no Apêndice B.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = \nabla \cdot \{ D_{im} [\nabla \rho_i - \rho_i \nabla (\ln \rho)] \} \tag{4.27}$$

Na modelagem contínua, a mistura multicomponente é composta por infinitos componentes não identificáveis. Desta forma, o conceito de massa específica de um componente  $i$  na mistura contínua pode ser definido como um intervalo infinitesimal  $dI_i$  da função distribuição de massa específica do componente contínuo.

$$d\rho_{c_i} \equiv f(I) dI_i \tag{4.28}$$

Assim, a equação de conservação de massa de cada componente para um componente contínuo pode ser descrita pela Equação 4.29, onde as dependências da função distribuição são omitidas por uma questão de simplificação na notação.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \mathbf{v}) = \nabla \cdot \{ D_m(I) [\nabla f - f \nabla (\ln \rho)] \} \tag{4.29}$$

Já em uma estratégia de modelagem semi-contínua, a conservação de massa por componente é composta pela Equação 4.27 para os componentes discretos e pela



Equação 4.29 para o componente contínuo.

### 4.3.1 DQMOM

A equação de conservação de massa para uma estratégia de caracterização contínua da mistura multicomponente, conforme descrita pela Equação 4.29, é uma equação diferencial parcial de uma função distribuição. O modelo adotado no presente trabalho para a solução desta equação é a aplicação do método DQMOM. No DQMOM, a função distribuição é aproximada por uma discretização obtida a partir da regra de quadratura Gauss-Gordon, ou seja, a mistura contínua é recharacterizada através do método adaptativo com base na regra de quadratura ótima. Assim, os pesos da quadratura correspondem as massas específicas  $\rho_i$  dos pseudo-componentes discretizados caracterizados pela propriedade de abscissa  $I_i$ .

$$f(\mathbf{x}, t, I) = \sum_{i=1}^{N_p} \rho_i(\mathbf{x}, t) \delta_D [I - I_i(\mathbf{x}, t)] \quad (4.30)$$

O método DQMOM consiste na formulação do problema de forma que a conservação das variáveis da aproximação da quadratura são acompanhadas diretamente, ao invés de acompanhar a conservação dos momentos da função distribuição. A formulação matemática do DQMOM parte da substituição da aproximação da função distribuição de massa específica, conforme a Equação 4.30 na conservação de massa descrita pela Equação 4.29. No presente trabalho, o coeficiente de difusão da mistura contínua é considerado uma função apenas da variável de caracterização da mistura  $I$ , desta forma, a dependência espacial é desprezada.

$$\frac{\partial D_m(I)}{\partial x_k} = 0 \quad (4.31)$$

Assim, chega-se a:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \delta_D (I - I_i) \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \\ & - \sum_{i=1}^N \delta'_D (I - I_i) \left[ \frac{\partial I_i}{\partial t} \rho_i + \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \rho_i v_k - D_m(I) \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} \rho_i - 2D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\ & \quad - \sum_{i=1}^N \delta''_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\ & = - \sum_{i=1}^N \delta_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \\ & \quad + \sum_{i=1}^N \delta'_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \quad (4.32) \end{aligned}$$

As equações de transporte de massa para um modelo contínuo de caracterização é derivada a partir da Equação 4.32, onde as funções  $\delta'_D(I - I_i)$  e  $\delta''_D(I - I_i)$  são, respectivamente, a primeira e a segunda derivadas da função delta de Dirac  $\delta_D(I - I_i)$ . Na modelagem do DQMOM é definida a variável abscissa ponderada  $\eta_i$  conforme a Equação 4.33. Esta definição é substituída na Equação 4.32, que pode ser manipulada para ser escrita conforme a Equação 4.34.

$$\eta_i = \rho_i I_i \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \delta_D(I - I_i) \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i v_k}{\partial x_k} - D(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \\ & \quad - \sum_{i=1}^N \delta'_D(I - I_i) \\ & \left\{ \frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \frac{\partial(\eta_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial x_k^2} - I_i \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \right\} \\ & \quad - \sum_{i=1}^N \delta''_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\ & = - \sum_{i=1}^N \delta_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \\ & \quad + \sum_{i=1}^N \delta'_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \quad (4.34) \end{aligned}$$

Esta expressão é o ponto de partida para derivar as equações de transporte de peso e abscissa ponderada. A Equação 4.35 é a equação de transporte de peso do método DQMOM que, aplicado ao problema de conservação de massa de misturas contínuas, corresponde a equação de conservação da massa específica do pseudo-componente  $i$  onde  $\zeta_i$  é o seu respectivo termo fonte. A Equação 4.36 é a equação de transporte de abscissa ponderada que, para o problema físico estudado, não está necessariamente associada a conservação de uma grandeza física e  $\kappa_i$  é o seu respectivo termo fonte.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I_i) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} = \zeta_i \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \frac{\partial(\eta_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I_i) \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial x_k^2} = \kappa_i \quad (4.36)$$

Em seguida, estas equações são utilizadas para determinar os termos fontes através do método dos momentos. Definindo o operador de momento conforme a Equação 4.37 e operando na Equação 4.34 é obtido o sistema formado pela Equação

4.38, que consiste na modelagem matemática do problema através do DQMOM. Os detalhes da dedução das equações do DQMOM estão descritos no Apêndice C.

$$\int I^k \cdot dI \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} & (1-k) \sum_i^N I_i^k \zeta_i + k \sum_i^N I_i^{k-1} \kappa_i = \\ & k(k-1) \sum_{i=1}^N \left( I_i^{k-2} D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) + 2k \sum_i^N \left( I_i^{k-1} D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) \\ & + \sum_i^N I_i^k \left( D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} + 2D'_m(I_i) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} + D''_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) \\ & - \sum_i^N I_i^k \left( D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I_i) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} + D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right) \\ & - k \sum_i^N I_i^{k-1} D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \quad (4.38) \end{aligned}$$

Os valores dos termos fontes  $\zeta$  e  $\kappa$  são obtidos a partir da solução numérica do sistema linear formado pela Equação 4.38. Em seguida, as equações de transporte de peso e abscissa ponderadas podem ser resolvidas. É possível verificar que a solução do problema através do DQMOM também possui caráter adaptativo, uma vez que os valores dos pesos e abscissas são alterados a medida os termos fontes  $\zeta$  e  $\kappa$  retornam valores diferentes de zero.

# Capítulo 5

## Procedimento Numérico

Neste capítulo são abordados os métodos numéricos utilizados na solução do equacionamento matemático proposto pelos modelos descritos no capítulo anterior. Além disso, são discutidos os principais aspectos associados à implementação computacional da caracterização adaptativa da mistura contínua, a condição de equilíbrio e a solução das equações de transporte.

### 5.1 Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi implementado em linguagem C++. O primeiro objetivo nesta etapa é, dada uma caracterização multicomponente discreta completa da fase líquida, a composição da fase vapor em equilíbrio é calculada através do modelo de equilíbrio de fases ideal, com base na respectiva correlação para cálculo de pressão de saturação dos componentes individuais. O segundo objetivo é o cálculo da recharacterização ótima da fase vapor a partir dos dados da composição da fase vapor calculada para a mistura completa.

Desta forma, a recharacterização ótima do componente contínuo da fase vapor é determinada a partir dos valores dos momentos da distribuição discreta obtida pelo cálculo de equilíbrio da caracterização multicomponente completa. As variáveis utilizadas no cálculo dos momentos são normalizadas pois é computacionalmente conveniente que os valores dos momentos da distribuição não sejam elevados, a fim de evitar erros de truncamento. O Algoritmo 1 descreve todo o procedimento para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e recharacterização adaptativa da mistura.

---

**Algoritmo 1:** Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico

---

1. Leitura da condição inicial de temperatura e pressão;
  2. Leitura dos dados da caracterização discreta original da mistura multicomponente:  $N$  e  $(x_i, I_i)$ , onde  $i = 1, \dots, N$ ;
  3. Cálculo da composição da fase vapor em equilíbrio com a mistura multicomponente:  $y_i = K_i x_i$ , onde  $i = 1, \dots, N$ ;
  4. Cálculo da massa específica dos componentes da fase vapor considerando a equação de estado de gás ideal:  $\rho_i = \frac{y_i P M_i}{RT}$ , onde  $i = 1, \dots, N$
  5. Normalização da massa específica dos componentes para cálculo dos momentos da distribuição:  $\bar{\rho}_i = \frac{\rho_i}{\sum_i^N \rho_i}$ , onde  $i = 1, \dots, N$
  6. Transformação da variável de caracterização dos componentes para cálculo dos momentos da distribuição:  $\bar{I}_i = \frac{4}{3} \left( \frac{I_i}{\frac{1}{N} \sum_i^N I_i} \right)$ , onde  $i = 1, \dots, N$ ;
  7. Leitura do número de pseudo-componentes (ou pontos da quadratura)  $N_p$ ;
  8. Cálculo dos momentos normalizados:  $\lambda_k = \sum_i^{N_p} \bar{\rho}_i \bar{I}_i^k$ , onde  $k = 0, \dots, 2N_p - 1$ ;
  9. Entrada dos dados dos momentos da distribuição e do número de pseudo-componentes na rotina do algoritmo PDA, conforme descrita no Apêndice A, para recharacterização da mistura através do cálculo dos pesos  $\bar{w}_i$  e das abscissas  $\bar{I}_{p_i}$  da quadratura de Gauss-Gordon, onde  $i = 1, \dots, N_p$ ;
  10. Cálculo da massa específica dos pseudo-componentes:  $\rho_{p_i} = \bar{w}_i \left( \sum_i^N \rho_i \right)$ ;
  11. Cálculo da variável de caracterização dos pseudo-componentes:  
$$I_{p_i} = \bar{I}_{p_i} \left( \frac{3 \sum_i^N I_i}{4 N} \right)$$
;
  12. Fim do cálculo com um arquivo de saída contendo  $(\rho_{p_i}, I_{p_i})$ , onde  $i = 1, \dots, N_p$ .
-

## 5.2 Solução das Equações de Conservação

### 5.2.1 OpenFOAM

O OpenFOAM é um conjunto de bibliotecas desenvolvidas em C++ para operação e manipulação de campos tensoriais (*Field Operation and Manipulation*). Este conjunto de bibliotecas é utilizado para criar uma série de aplicativos voltados para solução de problemas de fluidodinâmica computacional. Os aplicativos do OpenFOAM podem ser classificados em duas grandes categorias: os *solvers* e os utilitários. Os *solvers* são os aplicativos desenvolvidos para resolver um problema específico da mecânica do contínuo, como por exemplo a solução de um escoamento compressível. Os utilitários são aplicativos desenvolvidos para manipular dados, como por exemplo o cálculo da magnitude de um campo de velocidade. O objetivo deste capítulo é descrever como este conjunto de bibliotecas foi utilizado para desenvolver aplicativos específicos para a solução do problema de vaporização/condensação de uma mistura contínua.

O conceito geral das bibliotecas do OpenFOAM consiste em aproximar a linguagem da programação computacional à linguagem da modelagem matemática. No OpenFOAM, as equações diferenciais são representadas através de uma estrutura de código que se assemelha à descrição matemática utilizada na modelagem do problema físico. Desta forma, é possível fazer uma correspondência entre a implementação e a equação original. Este conceito é alcançado através da programação orientada a objetos e da técnica de sobrecarregamento de operadores utilizada nas bibliotecas do OpenFOAM. Classes e *templates* são utilizados de forma que os conceitos abstratos associados a modelagem matemática, tais como variáveis de campo, unidades e métodos de discretização, possam ser transcritos em uma linguagem computacional semelhante a notação matemática usual (FAVERO, 2009; SILVA, 2008).

Outra grande vantagem associada ao OpenFOAM é a sua praticidade para aplicações CFD. Diversos recursos estão disponíveis nesta ferramenta, tais como: ferramentas de pré e pós-processamento, computação paralela, malhas móveis e os principais modelos físicos já implementados. Além disso, é distribuído gratuitamente junto com o código fonte permitindo grande flexibilidade no desenvolvimento de novos modelos.

No OpenFOAM, as variáveis do problema são definidas através de um objeto específico, que caracteriza o conceito matemático implícito em cada tipo de variável. A propriedade do fluido, como por exemplo a viscosidade cinemática, consiste em uma grandeza escalar cuja unidade é  $m^2/s$  assim, o objeto `dimensionedScalar` é utilizado para definir esta variável, conforme descrito no Código 5.1. O OpenFOAM adota um padrão de unidades para as dimensões das grandezas, conforme descrito na Tabela 5.1. Os números entre colchetes na definição das dimensões da variável

representa o expoente de cada grandeza e, a ordem dos números equivale a ordem das grandezas da Tabela 5.1

Variáveis como a pressão e a velocidade, por exemplo, são variáveis de campo, e dependem de uma informação associada a cada ponto do espaço. Desta forma, a pressão é definida como `volScalarField` por se tratar de uma grandeza escalar e, o campo de velocidade é definido como um `volVectorField`, por se tratar de uma grandeza vetorial. O Código 5.1 demonstra como é feita a declaração de variáveis de campo no OpenFOAM, porém, recomenda-se a leitura dos manuais das bibliotecas do OpenFOAM para maiores detalhes (*User's Guide & Programmer's Guide*).

Tabela 5.1: Base de unidades do OpenFOAM.

Nº	Propriedade	Unidade	Símbolo
1	Massa	quilograma	kg
2	Comprimento	metro	m
3	Tempo	segundo	s
4	Temperatura	Kelvin	K
5	Quantidade de moléculas	moles	mol
6	Corrente	amper	A
7	Luminosidade	cadela	cd

## 5.2.2 Etapas da Solução

O desenvolvimento dos aplicativos para solução das equações de transporte que governam o problema físico estudado foi dividido em duas etapas. A primeira etapa foi o desenvolvimento de um *solver* para a solução das equações de transporte de massa multicomponente clássica. A segunda etapa foi o desenvolvimento de um *solver* para a solução das equações de transporte do modelo DQMOM. A solução do escoamento da fase vapor foi obtida a partir de um *solver* já implementado na biblioteca do OpenFOAM.

A hipótese simplificadora de baixas taxas de transferência de massa permite desprezar o efeito do transporte de massa no escoamento. Desta forma, o cálculo da solução do escoamento da fase vapor é realizado separadamente do cálculo do transporte de massa dos componentes, ou seja, a solução do escoamento da fase vapor não é acoplada à solução do transporte de massa e a massa específica da mistura é considerada constante (fluido incompressível). Além disso, os casos são avaliados apenas dentro dos limites do regime de escoamento laminar.

### 5.2.3 Conservação de Quantidade de Movimento

O *solver* utilizado para calcular o perfil de velocidade do escoamento da fase vapor foi o `icoFoam`. Este aplicativo foi desenvolvido para escoamento incompressível, laminar e transiente de um fluido newtoniano, adotando o algoritmo PISO para o acoplamento pressão-velocidade.

Código 5.1: Definições das variáveis no OpenFOAM

---

```
1 dimensionedScalar nu      nu [0 2 -1 0 0 0 0] 2.87784e-05;
2 volVectorField U
3   (
4     IObject
5     (
6       "U",
7       runtime.timeName(),
8       mesh,
9       IObject::MUST_READ,
10      IObject::AUTO_WRITE
11     ),
12     mesh
13   );
14 volScalarField p
15   (
16     IObject
17     (
18       "p",
19       runtime.timeName(),
20       mesh,
21       IObject::MUST_READ,
22       IObject::AUTO_WRITE
23     ),
24     mesh
25   );
```

---

A modelagem matemática das equações que governam um escoamento incompressível são descritas pelas Equações 5.2 e 5.3, onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática. A solução da equação de conservação de quantidade de movimento é implementada no OpenFOAM conforme descrito no Código 5.2. Nas linhas 3, 4 e 5 do Código 5.2 é possível identificar os elementos da Equação Diferencial 5.3, onde  $\phi$  é o fluxo de volume nas faces dos volumes de controle (`surfaceScalarField`), sendo pois:

$$\phi = \int_{S_V} \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (5.1)$$

O método numérico de solução adotado é a discretização através do método de volumes finitos (`fvm`) (JASAK, 1996). O termo da derivada temporal é implementado



pelo operador `ddt`, o transporte convectivo pelo cálculo do divergente pelo operador `div` usando o fluxo  $\phi$  e o transporte difusivo pelo operador laplaciano `laplacian`. Os esquemas de interpolação para cada um destes casos pode ser escolhido na etapa de pré-processamento de cada caso, independente do método de implementação.

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) - \nabla \cdot (\nu \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p \quad (5.3)$$

---

Código 5.2: Trecho do código `icoFoam` que descreve a solução da Equação 5.3

---

```

1 fvVectorMatrix UEqn
2 (
3     fvm::ddt(U)
4     + fvm::div(phi, U)
5     - fvm::laplacian(nu, U)
6 );
7 solve(UEqn == -fvc::grad(p));

```

---

## 5.2.4 Conservação de Massa - Modelo Discreto Clássico

Foi desenvolvido um aplicativo para a solução das equações de transporte de massa multicomponente. Estas equações consistem no transporte de uma grandeza escalar. Assim, o *solver* `scalarTransportFoam` foi utilizado como referência e o *solver* desenvolvido foi denominado `multiScalarFoam`.

A massa específica de cada componente é uma variável de campo escalar cuja unidade é  $kg/m^3$ . O recurso de implementação utilizado para declarar um conjunto de variáveis com as mesmas características foi o `PtrList<>`, conforme mostra o Código 5.3.

A consideração do escoamento incompressível simplifica a equação de conservação de massa multicomponente, conforme a Equação 5.4, que foi implementada no OpenFOAM, conforme o trecho descrito no Código 5.4.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot \{D_{im} \nabla \rho_i\} = 0 \quad (5.4)$$

Código 5.3: Declaração do campo de massa específica de cada componente no `multiScalarFoam`

---

```
1   PtrList<volScalarField> rho_c(nc);
2   for (label i=0; i< nc; i++)
3   {
4       word fieldName = "rho_c" + Foam::name(i+1);
5       rho_c.set
6       (
7           i, new volScalarField
8           (
9               IOobject
10              (
11                  fieldName,
12                  runTime.timeName(),
13                  mesh,
14                  IOobject::MUST_READ,
15                  IOobject::AUTO_WRITE
16              ),
17              mesh
18          )
19      );
20  }
```

---

Código 5.4: Solução da equação de transporte de massa no `multiScalarFoam`

---

```
1  forAll(rho_c, i)
2  {
3      solve
4      (
5          fvm::ddt(rho_c[i])
6          + fvm::div(phi, rho_c[i])
7          - fvm::laplacian(Dc[i], rho_c[i])
8      );
9      rho_m += rho_c[i];
10 }
```

---

### 5.2.5 Conservação de Massa - DQMOM

As equações de conservação de massa através da modelagem DQMOM foram implementadas no *solver* `DqmomFoam` em duas etapas: cálculo do termo fonte através da solução do sistema linear e solução das equações de conservação de peso e abscissa ponderada. O *solver* `DqmomFoam` foi desenvolvido com base no *solver* `PbeFoam`, onde SILVA (2008) implementou o modelo DQMOM para solução de equações de balanço populacional.

Considerando a aproximação para escoamento incompressível na Equação 4.38, a equação do modelo DQMOM pode ser escrita conforme a Equação 5.5

$$\begin{aligned}
& (1 - k) \sum_i^N I_i^k \zeta_i + k \sum_i^N I_i^{k-1} \kappa_i = \\
& k(k - 1) \sum_{i=1}^N \left[ I_i^{k-2} D_m(I_i) \rho_i \nabla I_i \cdot \nabla I_i \right] + 2k \sum_i^N \left[ I_i^{k-1} D'_m(I_i) \rho_i \nabla I_i \cdot \nabla I_i \right] \\
& + \sum_i^N I_i^k \left[ D'_m(I_i) \rho_i \nabla^2 I_i + 2D'_m(I_i) \nabla \rho_i \cdot \nabla I_i + D''_m(I_i) \rho_i \nabla I_i \cdot \nabla I_i \right], \\
& k = 0, \dots, 2N_p - 1 \quad (5.5)
\end{aligned}$$

A Equação 5.5 forma o sistema linear do DQMOM, que é esquematizado conforme o produto matricial da Equação 5.6.

$$\mathbf{A} \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{S} \quad (5.6)$$

A matriz  $\mathbf{A}$  possui  $2N_p$  linhas e  $2N_p$  colunas e é formada por duas matrizes menores  $\mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{A}_2$ , cada uma com  $2N_p$  linhas e  $N_p$  colunas. Os elementos das matrizes  $\mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{A}_2$  são formadas pelos elementos que multiplicam os termos  $\zeta_i$  e  $\kappa_i$  da Equação 5.5, que formam o vetor  $\boldsymbol{\alpha}$ . A matriz  $\mathbf{S}$  é um vetor com  $2N_p$  linhas e é formado pelos elementos do lado esquerdo da Equação 5.5.

$$\mathbf{A} = \left[ \mathbf{A}_1 \mid \mathbf{A}_2 \right]_{(2N_p \times 2N_p)} \quad (5.7)$$

$$\mathbf{A}_1 = \begin{bmatrix} 1 & \cdots & 1 \\ 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (1 - k)I_1^k & \cdots & (1 - k)I_{N_p}^k \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 2(1 - N_p)I_1^{2N_p-1} & \cdots & 2(1 - N_p)I_{N_p}^{2N_p-1} \end{bmatrix}_{(2N_p \times N_p)} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{A}_2 = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ kI_1^{k-1} & \cdots & I_{N_p}^{k-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 2(1 - N_p)I_1^{2N_p-2} & \cdots & 2(1 - N_p)I_{N_p}^{2N_p-2} \end{bmatrix}_{(2N_p \times N_p)} \quad (5.9)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \vdots \\ \zeta_i \\ \vdots \\ \zeta_{N_p} \\ \kappa_1 \\ \vdots \\ \kappa_i \\ \vdots \\ \kappa_{N_p} \end{bmatrix}_{(2N_p \times 1)} \quad (5.10)$$

O objetivo da solução do sistema linear é calcular o termo  $\boldsymbol{\alpha}$ , cujo resultado corresponde ao termo fonte das equações de transporte de peso e abscissa ponderada.

$$\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{S} \quad (5.11)$$

A matriz do DQMOM deve ser calculada para cada volume da malha. Assim, os elementos da matriz constituem uma lista de variáveis escalares de campo, declaradas através do objeto `PtrList<volScalarField>`. A declaração de uma matriz no OpenFOAM é feita através do objeto `simpleMatrix`. O Código 5.5 é um trecho da implementação no OpenFOAM onde estas variáveis são declaradas.

Código 5.5: Trecho da declaração da matriz no DqmomFoam

---

```

1  const label nmom = 2*Npseudo;
2  simpleMatrix<scalar> DQM(nmom);
3  PtrList<volScalarField> zeta(Npseudo);
4  PtrList<volScalarField> kappa(Npseudo);
5  for (label i=0; i < Npseudo; i++)
6  {
7      word fieldName = "zeta" + Foam::name(i+1);
8      zeta.set
9      (i, new volScalarField
10         (
11             IOobject
12             (
13                 fieldName,
14                 runTime.timeName(),
15                 mesh,
16                 IOobject::NO_READ,
17                 IOobject::AUTO_WRITE
18             ),
19             mesh,
20             rho_p[i].dimensions()/dimTime
21         )
22     );
23     zeta[i].internalField() = 0;
24     zeta[i].boundaryField() = 0;
25     fieldName = "kappa" + Foam::name(i+1);
26     kappa.set
27     (i, new volScalarField
28         (
29             IOobject
30             (
31                 fieldName,
32                 runTime.timeName(),
33                 mesh,
34                 IOobject::NO_READ,
35                 IOobject::AUTO_WRITE
36             ),
37             mesh,
38             eta[i].dimensions()/dimTime
39         )
40     );
41     kappa[i].internalField() = 0;
42     kappa[i].boundaryField() = 0;
43 }

```

---

Os elementos da matriz  $\mathbf{S}$  devem ser calculados através dos gradientes dos pesos, a massa específica  $\rho_{p_i}$  de cada pseudo-componente, e das abscissas  $I_{p_i}$ , a variável de

distribuição. Além disso, as difusividades dos pseudo-componentes são calculados através de um modelo de potência, conforme a Equação 5.12, conforme descrito no Apêndice D. O Código 5.6 é a implementação dos cálculos das difusividades e dos gradientes das propriedades.

$$D_{p_i} = A (I_{p_i})^b \quad (5.12)$$

Código 5.6: Trecho do `DqmomFoam` para cálculo das difusividades e dos gradientes das propriedades.

---

```

1  for(label i=0; i < Npseudo; i++)
2  {
3      Dp[i] = A*pow(I[i], b);
4      dDp[i] = A*b*pow(I[i], b-1);
5      ddDp[i] = A*b*(b-1)*pow(I[i], b-2);

7      gradI_gradI[i] = ( fvc::grad(I[i]) & fvc::grad(I[i]) );
8      gradRho_gradI[i] = ( fvc::grad(rho_p[i]) & fvc::grad(I[i]) );
9      lapla_eta[i] = fvc::laplacian(eta[i]);
10     lapla_rho[i] = fvc::laplacian(rho_p[i]);
11     lapla_I[i] = fvc::laplacian(I[i]);
12 }

```

---

O cálculo dos elementos da matriz do DQMOM, **A** e **S** foram implementados conforme o resumo descrito no Código 5.7 e a solução do sistema linear para o cálculo da matriz  **$\alpha$** , foi realizada conforme a função padrão para solução de sistemas linear implementado no OpenFOAM.

Código 5.7: Trecho resumido do `DqmomFoam` para cálculo dos elementos da matriz do DQMOM.

---

```

1  for(label k=0; k < nmom; k++)
2  {
3      for(label i=0; i < Npseudo; i++)
4      {
5          DQM[k][i] = (1-k)*pow(I[i], k);

7          DQM[k][i+Npseudo] = k*pow(I[i], k-1);

9          DQM.source()[k] +=
10             k*(k-1)*pow(I[i], k-2)*Dp[i]*rho_p[i]*(gradI_gradI[i])
11             + scalar(2)*k*pow(I[i], k-1)*(dDp[i]*rho_p[i]*gradI_gradI[i])
12             + pow(I[i], k)*dDp[i]*rho_p[i]*(lapla_I[i])
13             + scalar(2)*pow(I[i], k)*dDp[i]*(gradRho_gradI[i])
14             + pow(I[i], k)*ddDp[i]*rho_p[i]*(gradI_gradI[i]);
15     }
16 }
17 DQM.LUsolve();

```

---

Em seguida, os valores obtidos a partir da solução do sistema linear formado são atribuídos aos elementos que compõem o termo fonte das equações de conservação de peso e abscissa ponderada, conforme o Código 5.8.

Código 5.8: Trecho resumido do `DqmomFoam` onde a solução do sistema linear do DQMOM é atribuído ao termo fonte.

---

```

1 for(label i=0; i < Npseudeo; i++)
2 {
3     zeta[i] = DQM.source()[i];
4     kappa[i] = DQM.source()[i+Npseudeo];
5 }

```

---

A implementação da solução das equações de conservação de peso, conforme a Equação 5.13, é descrita no Código 5.9 e foi realizada de forma similar ao `solver multiScalarFoam`

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) - D_m(I_i) \nabla^2 \rho_i = \zeta_i \quad (5.13)$$

Código 5.9: Trecho do `solver DqmomFoam` para cálculo das equações de conservação dos pesos.

---

```

1 forAll(rho_p, i)
2 {
3     solve
4     (
5         fvm::ddt(rho_p[i])
6         + fvm::div(phi, rho_p[i])
7         - Dp[i]*fvm::laplacian(rho_p[i])
8         ==
9         zeta[i]
10    );
11    rho_m += rho_p[i];
12 }

```

---

De forma semelhante, a implementação da solução das equações de conservação de abscissa ponderada, conforme a Equação 5.14, é descrita no Código 5.10.

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_i \mathbf{v}) - D_m(I_i) \nabla^2 \eta_i = \kappa_i \quad (5.14)$$

Após a solução da equação de transporte de abscissa ponderada, o novo valor da variável de distribuição, ou seja, o novo valor da abscissa  $I_{p_i}$  deve ser calculado. A definição de abscissa ponderada diz que  $I_{p_i} = \eta_i / \rho_{p_i}$ , no entanto, como existe a possibilidade de o domínio não estar preenchido ( $\rho_{p_i} = 0$ ) ou para valores de  $\rho_{p_i}$

muito próximos de zero, adota-se o cálculo da abscissa conforme a Equação 5.15:

$$I_{p_i} = \frac{\eta_i + tol (I_{p_i}^*)}{\rho_{p_i} + tol} \quad (5.15)$$

onde  $I_{p_i}^*$  é o valor inicial da abscissa e  $tol$  é a tolerância adotada. Desta forma, para os casos onde o peso e abscissa ponderada são iguais a zero, ou possuem valores muito baixos  $I_{p_i} = I_{p_i}^*$ . O valor da tolerância adotada para todos os casos foi igual a  $1,0 \times 10^{-5}$ .

Código 5.10: Trecho do *solver DqmomFoam* para cálculo das equações de conservação dos abscissa ponderada.

---

```

1 forAll(eta, i)
2 {
3     solve
4     (
5         fvm::ddt(eta[i])
6         + fvm::div(phi, eta[i])
7         - Dp[i]*fvm::laplacian(eta[i])
8         ==
9         kappa[i]
10    );
11    I[i] = (eta[i] + tol*I_inicial[i])/(rho_p[i] + tol);
12 }
```

---

Na abordagem semi-contínua, a solução das equações de conservação de massa para os componentes discretos foram implementadas de forma idêntica à descrita no *solver multiScalarFoam*.



# Capítulo 6

## Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados para casos de vaporização e condensação de uma mistura contínua utilizando o desenvolvimento da metodologia de recharacterização adaptativa e o DQMOM. Os casos avaliados foram divididos em duas etapas: um caso envolvendo apenas a vaporização dos componentes da fase líquida e um caso com condensação e vaporização simultâneos.

A validação inicial da metodologia foi determinada através da solução para um caso de escoamento envolvendo a vaporização de uma mistura multicomponente. Este problema foi resolvido usando a metodologia de recharacterização adaptativa e o DQMOM e os resultados foram comparados com a solução encontrada através da modelagem multicomponente clássica. Após esta validação, um caso envolvendo os efeitos da vaporização e condensação simultâneas no escoamento foi resolvido apenas pelo método adaptativo/DQMOM, com objetivo de ilustrar outra aplicação da metodologia proposta.

A geometria adotada é a mesma para todos os casos avaliados e consiste em um canal bidimensional de seção retangular, conforme a Figura 6.1. O plano inferior do canal é composto por uma região de entrada formada por uma parede e, em seguida, por um meio poroso contendo a fase líquida. A interface líquido-vapor não foi disposta imediatamente na entrada do canal para evitar o efeito da difusão a montante. Assim, os primeiros centímetros de entrada do canal representam uma interface sólido-vapor e a interface líquido-vapor constitui o restante do comprimento do canal. Foi adotado um plano de simetria no centro do canal e a simulação fluidodinâmica foi realizada apenas para a metade inferior do canal. As seguintes regiões para especificação das condições de contorno das variáveis podem ser identificadas: entrada, saída, parede e interface líquido-vapor. O perfil de velocidade do escoamento é o mesmo para todos os casos avaliados, bem como suas respectivas condições de contorno, implementadas conforme a descrição na Tabela 6.1.

A viscosidade e a massa específica da fase vapor foram consideradas constantes e iguais aos do nitrogênio puro nas condições do escoamento. A temperatura é

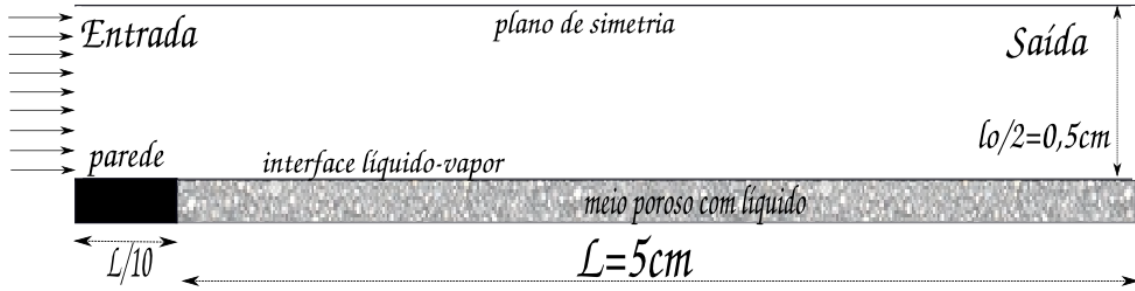


Figura 6.1: Geometria.

Tabela 6.1: Condições de Contorno para a velocidade em  $m/s$ .

	$\mathbf{U}$
Entrada	$(0, 1; 0; 0)$
Saída	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{U} = 0$
Parede	$(0; 0; 0)$
Interface líquido-vapor	$(0; 0; 0)$

uniforme em todo o domínio e igual a 422,95 K, a pressão na saída é igual a 1,0 bar e a viscosidade cinemática da fase vapor é igual a  $2,878 \times 10^{-5} m^2/s$ .

As dimensões do canal foram determinadas com o objetivo de avaliar a camada limite mássica formada com a vaporização dos componentes da fase líquida. Uma estimativa da espessura da camada limite mássica foi realizada para avaliar as dimensões do canal, usando a analogia da solução de camada limite térmica para um canal de seção retangular (KAYS e CRAWFORD, 1980). Nesta solução o desenvolvimento da camada limite mássica é descrita pela variável  $x^+$ , que é o comprimento adimensional baseado no diâmetro hidráulico,  $D_h$ , conforme a Equação 6.1. Para um canal de seção reta,  $D_h$  é calculado conforme a Equação 6.2, para um canal onde a profundidade,  $w'$ , é muito maior que a sua espessura  $l_o$ .

$$x^+ = \frac{2 \left( \frac{x}{D_h} \right)}{ReSc} \quad (6.1)$$

$$D_h = \frac{4(\text{área da seção plana})}{(\text{perímetro molhado})} = \frac{4w'l_o}{2(w' + l_o)} \cong 2l_o, \text{ para } w' \gg l_o \quad (6.2)$$

Para o problema em questão,  $x^+ \sim 0,05$  e fornece o comprimento de penetração mássico, sendo dado por:

$$x^* = 0,05 \cdot Re_{D_h} \cdot Sc \cdot D_h \quad (6.3)$$

onde,

$$Re_{D_h} = \frac{2l_o v}{\nu} \quad (6.4)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (6.5)$$

O valor da difusividade do componente mais pesado é  $6,356 \times 10^{-6} m^2/s$  e o valor do componente mais leve é  $1,444 \times 10^{-5} m^2/s$ . Adotado um canal com  $l_o = 1 \times 10^{-2} m$  de altura, o comprimento de desenvolvimento mássico é igual a  $0,139m$  e  $0,315m$  para o componente mais leve e mais pesado, respectivamente. O valor do comprimento do canal adotado foi de  $0,05m$ , suficiente para observar o início da formação da camada limite dos compostos presentes na mistura. O número de Reynolds para este escoamento é igual a aproximadamente 70, ou seja, dentro do regime de escoamento laminar.

Foram adotadas quatro malhas diferentes para realizar a convergência do resultado da simulação. As malhas foram geradas com volumes hexaédricos e foi adotada uma estratégia de refino próximo ao plano da interface líquido-vapor. O refinamento foi realizado apenas na direção do eixo  $y$  e próximo ao plano inferior do canal. A função de refino utilizada consiste em uma expansão uniforme de razão 10, implementada através da função `simpleGrading (1 10 1)` do OpenFOAM. As malhas construídas bem como os detalhes como número de volume estão expostos na Tabela 6.2. Todos os casos foram simulados até atingir o regime estacionário, com uma convergência de  $1,0 \times 10^{-5}$  no valor absoluto da diferença das variáveis ao longo do passo de tempo. Foi adotada uma tolerância nos resíduos de  $1,0 \times 10^{-8}$  para a solução dos sistemas lineares envolvendo as equações de transportes.

Tabela 6.2: Características das malhas selecionadas para avaliar a convergência de malha.

Malha	Nº de volumes
Malha A	110
Malha B	440
Malha C	1.760
Malha D	7.040

A solução para o perfil de velocidade foi obtida através do *solver icoFoam* para as quatro malhas propostas. O tempo computacional para a solução do perfil de escoamento de cada malha esta disposto na Tabela 6.3. A Figura 6.2 é um gráfico de contorno para a magnitude da velocidade usando a malha D onde as linhas indicam as posições usadas na avaliação da convergência em malha. A Figura 6.3 mostra a convergência da componente axial da velocidade no centro do canal enquanto a Figura 6.4 mostra a convergência no final do canal. É possível observar pela Figura 6.2 que o perfil de velocidade encontrado está coerente com a solução do perfil parabólico para um escoamento laminar. Quanto a convergência de malha, a partir das Figuras 6.3 e 6.4, é possível observar que, apesar de se observar a convergência da

malha B no final do canal, no centro do canal esta malha ainda não esta convergida. Portanto, a malha C é a malha convergida.

Tabela 6.3: Tempo computacional da solução do perfil de velocidade utilizando o *solver* *icoFoam* para 2 segundos de simulação.

	N <sup>o</sup> de volumes	Tempo de CPU
Malha A	110	37 s
Malha B	440	57 s
Malha C	1.760	144 s
Malha D	7.040	927 s

1 processador do tipo Intel®Core™2 Quad CPU Q6600 2.40GHz

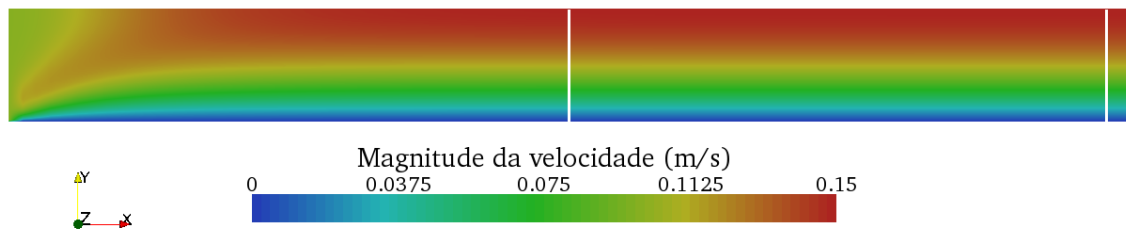


Figura 6.2: Gráfico de contorno para a magnitude da velocidade usando a malha D.

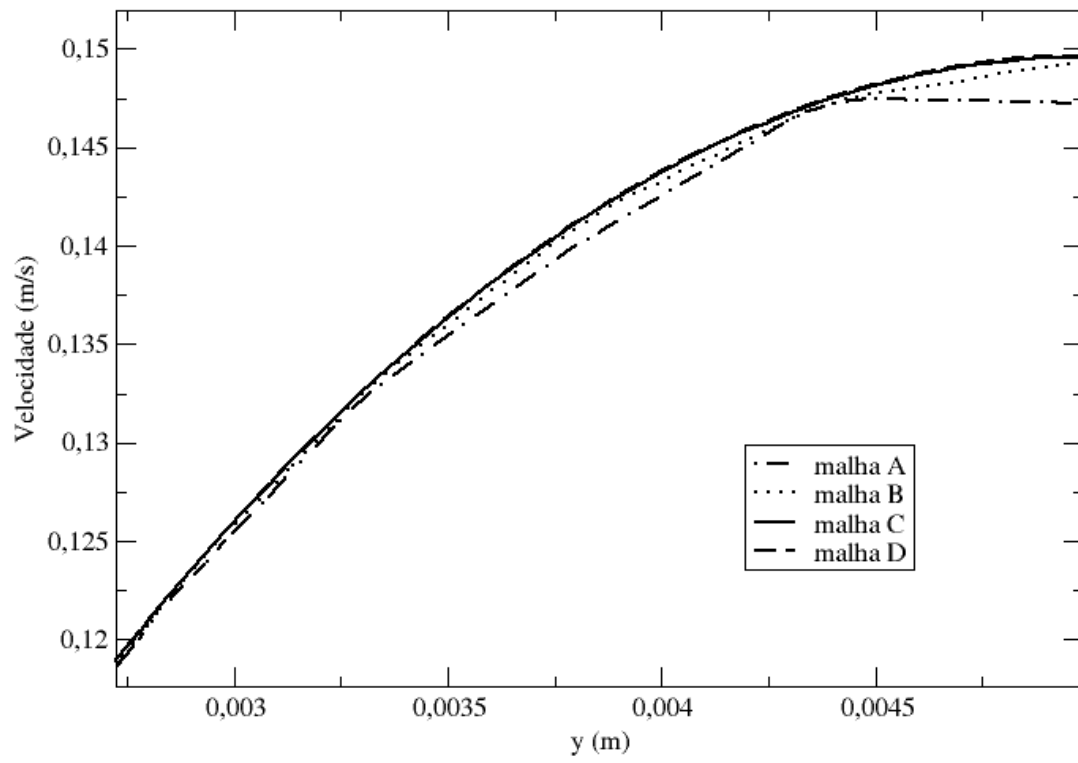


Figura 6.3: Gráfico de convergência da componente axial da velocidade ( $U_x$ ) no centro do canal.

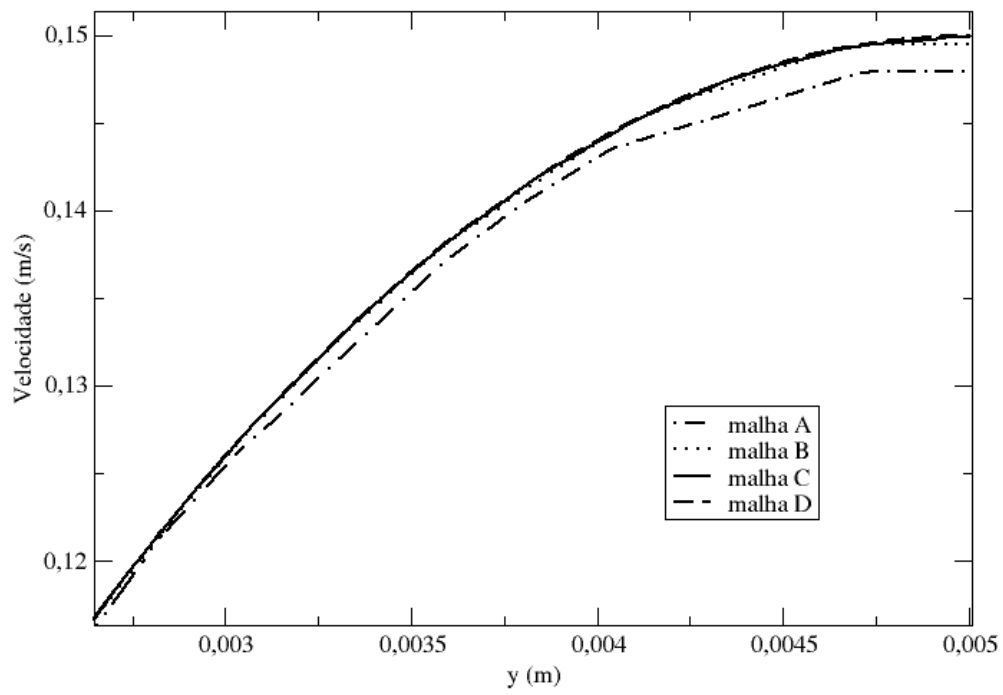


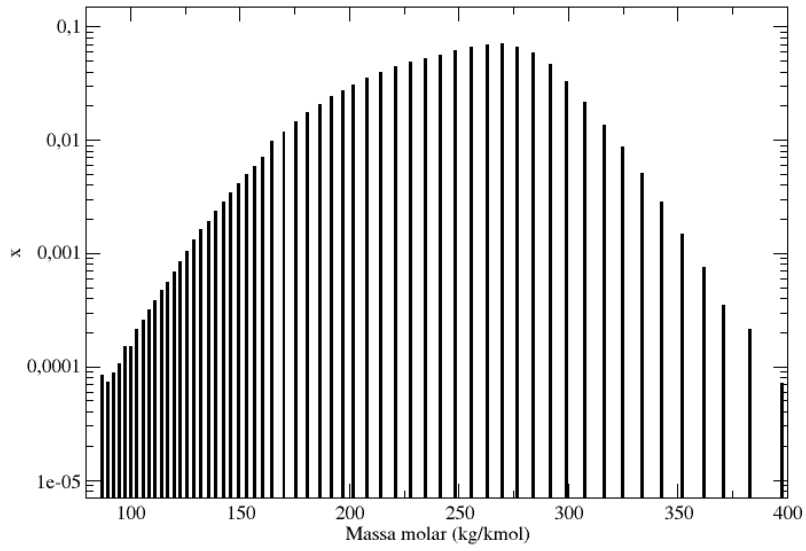
Figura 6.4: Gráfico de convergência da componente axial da velocidade ( $U_x$ ) no final do canal.

## 6.1 Vaporização

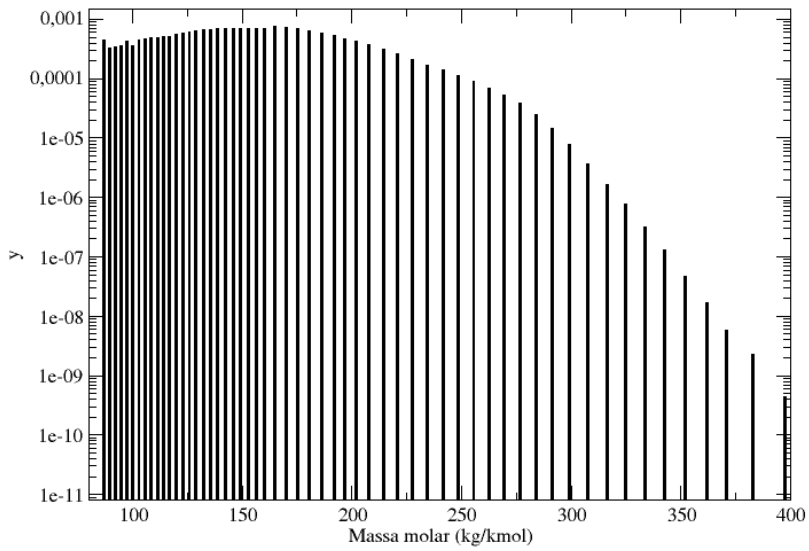
A fase líquida é uma mistura multicomponente de 57 hidrocarbonetos alifáticos cuja caracterização inicial discreta é representada pela Figura 6.5(a). Como a temperatura é uniforme, a condição de equilíbrio líquido-vapor não é alterada. A fase vapor é composta por nitrogênio e pela fração vaporizada dos componentes da fase líquida, para as condições de temperatura e pressão. A Figura 6.5(b) é a distribuição dos componentes vaporizados. As metodologias para o cálculo da pressão de saturação e difusividade dos componentes estão descritas no Apêndice D.

A solução da camada limite mássica pelo *solver multiScalarFoam* considera a modelagem da mistura através da abordagem multicomponente clássica, onde as equações de conservação são resolvidas para todos os componentes da fase vapor. As condições de contorno para as variáveis do problema estão na Tabela 6.4, onde  $\rho_i$  corresponde a massa específica do componente  $i$  vaporizado na mistura e  $\rho_{N_2}$  é a massa específica do nitrogênio. Os sobrescritos “*eq*” e “\*” nas variáveis indicam o valor da variável na condição de equilíbrio e o valor inicial da variável, respectivamente. Os gráficos com os detalhes da convergência em malha para a massa específica do componente mais leve são dados nas Figuras 6.9 e 6.10 e correspondem aos valores na linha do centro da malha e no final da malha, respectivamente. É possível observar que a malha C corresponde a malha convergida. A Figura 6.6 representa a camada limite mássica para o componente mais leve e a Figura 6.7 mostra a camada limite mássica para o componente mais pesado, ambas para a malha C. O tempo computacional do aplicativo *multiScalarFoam* para as malhas estudadas está descrito na Tabela 6.5.

A Figura 6.8 mostra o gráfico de contorno da massa específica da mistura no canal usando a malha C. É possível observar uma variação na massa específica da mistura no domínio de simulação, evidenciando um desvio de aproximadamente 10% na hipótese de fluido incompressível. O valor da massa específica da mistura na interface líquido-vapor na condição de equilíbrio deveria ser igual a  $0,867\text{kg}/\text{m}^3$ . No entanto, as hipóteses simplificadoras adotadas consideram o valor da massa específica do nitrogênio uniforme em todo domínio e igual a  $0,796 \pm 0,001\text{kg}/\text{m}^3$ . Desta forma, em função da simplificação adotada na equação de conservação de massa da mistura e como o transporte convectivo do nitrogênio em função da vaporização do componente contínuo não foi considerado, a massa específica do nitrogênio é constante ao longo do canal, contribuindo para o desvio no valor da massa específica da mistura.



(a)



(b)

Figura 6.5: Distribuição discreta de fração molar, em função da massa molar dos componentes. (a) fase líquida e (b) fase vapor



Tabela 6.4: Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o *solver* multiScalarFoam.

	$\rho_i$	$\rho_{N_2}$
Entrada	$(0; 0; 0)$	$\rho_{N_2}^*$
Saída	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{N_2} = 0$
Parede	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{N_2} = 0$
Interface líquido-vapor	$\rho_i^{eq}$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{N_2} = 0$

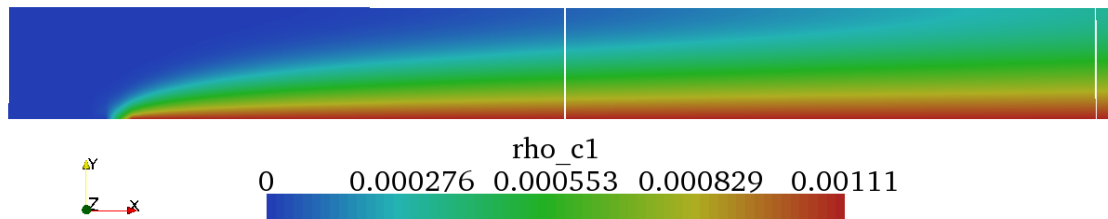


Figura 6.6: Camada limite mássica para o componente mais leve ( $N = 1$ ) na malha C.

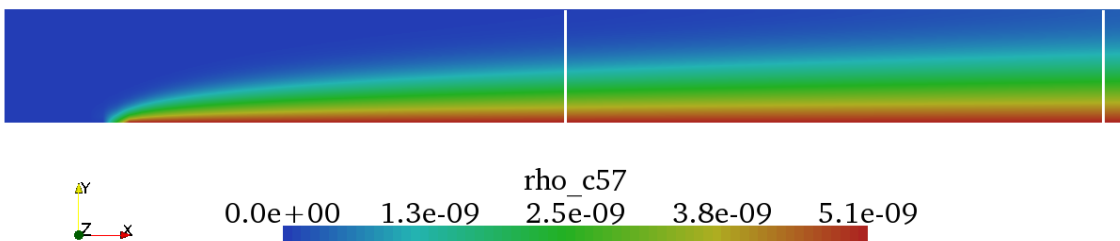


Figura 6.7: Camada limite mássica para o componente mais pesado ( $N = 57$ ) na malha C.

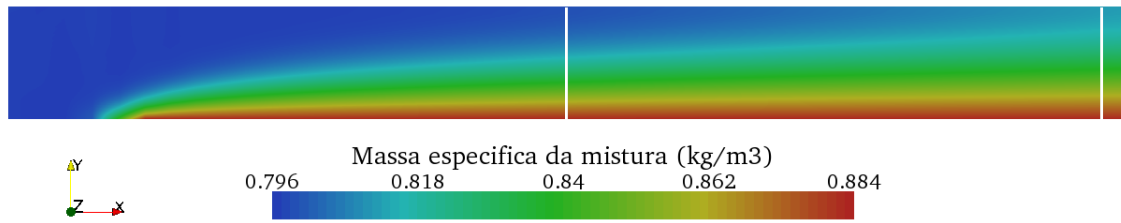


Figura 6.8: Gráfico de contorno da massa específica da mistura no canal usando a malha C e *solver* multiScalarFoam.

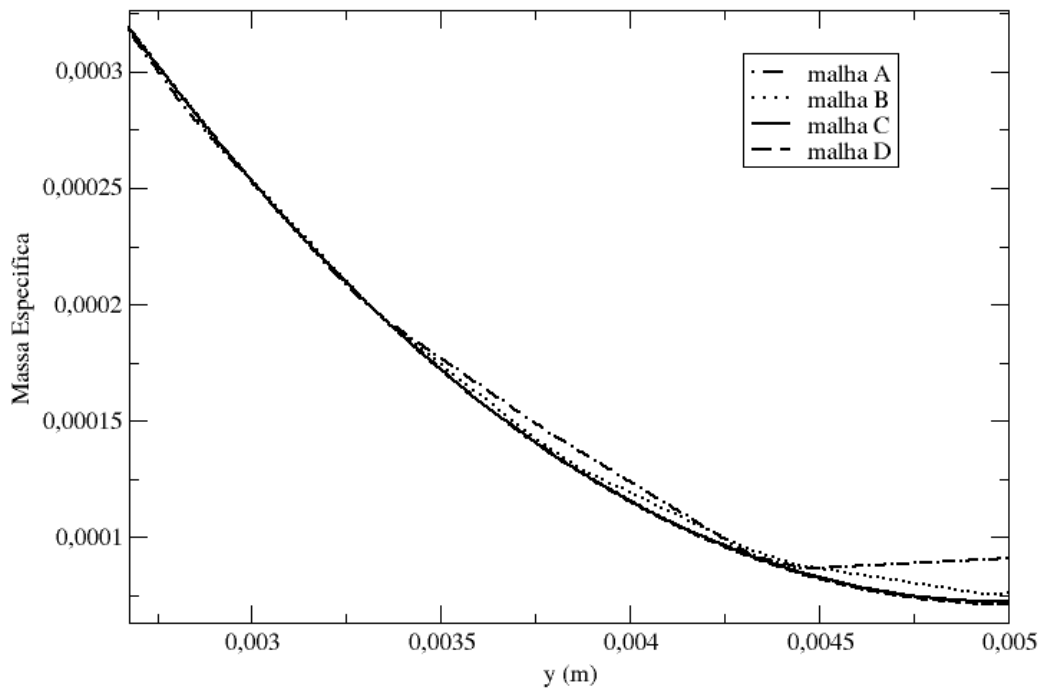


Figura 6.9: Gráfico de convergência em malha para a massa específica ( $kg/m^3$ ) do componente mais leve no centro do canal.

Já na recharacterização adaptativa, os momentos da distribuição dos componentes da fase vapor são utilizados para calcular os pseudo-componentes que melhor caracterizam a mistura contínua. Uma propriedade da mistura é adotada como critério de comparação para determinar o número mínimo de pseudo-componentes que caracterizam a mistura contínua. A propriedade escolhida foi a pressão do ponto de bolha, na temperatura da simulação, da fração condensada de hidrocarbonetos da fase vapor, calculada conforme a Equação 6.6. O cálculo da pressão do ponto de

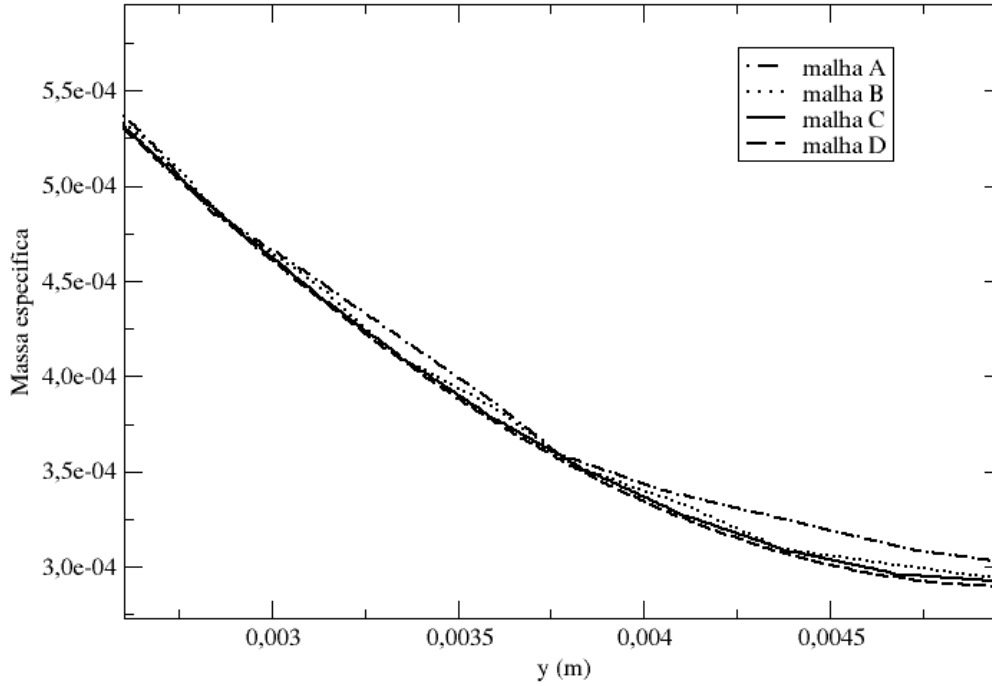


Figura 6.10: Gráfico de convergência em malha para a massa específica ( $kg/m^3$ ) do componente mais leve no final da canal.

Tabela 6.5: Tempo computacional do *solver* multiScalarFoam para 3 segundos de simulação.

	Nº de volumes	Tempo de CPU
Malha A	110	25 s
Malha B	440	97 s
Malha C	1.760	858 s
Malha D	7.040	8.650 s

1 processador do tipo Intel®Core™2 Quad CPU Q6600 2.40GHz

bolha para uma mistura recharacterizada por pseudo-componentes é determinado de forma semelhante, conforme a Equação 6.7.

$$P_{PB}^* = \sum_{i=1}^N P_i^{sat}(T, M) \frac{y_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (6.6)$$

$$P_{PB} = \sum_{i=1}^{N_p} P_i^{sat}(T, M_p) \frac{y_{p_i}}{\sum_{i=1}^{N_p} y_{p_i}} \quad (6.7)$$

As condições de contorno para a solução do problema através do *solver*

DqmomFoam estão descritas na Tabela 6.6. A condição de contorno para a massa específica do nitrogênio é a mesma descrita na Tabela 6.4. O valor inicial da variável  $\bar{I}_{p_i}$  foi especificado em todo o domínio. Esta condição é necessária para inicialização do problema pois, no instante inicial, o domínio ainda não está preenchido.

Tabela 6.6: Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o *solver* DqmomFoam.

	$\eta_i$	$\bar{I}_{p_i}$	$\rho_{p_i}$
Entrada	(0; 0; 0)	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	(0; 0; 0)
Saída	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \eta_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{p_i} = 0$
Parede	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \eta_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{p_i} = 0$
Interface líquido-vapor	$\eta_i^{eq}$	$I_{p_i}^*$	$\rho_{p_i}^{eq}$

O *solver* DqmomFoam foi utilizado na simulação de casos usando a malha C e foram obtidos resultados para uma recharacterização com 2, 4 e 6 pseudo-componentes, conforme as Tabelas 6.7, 6.8 e 6.9. O tempo computacional associado a estas simulações estão descritos na Tabela 6.10. O valor da pressão no ponto de bolha para os casos simulados com a metodologia DQMOM e o resultado considerando a caracterização completa estão no gráfico da Figura 6.11. É possível verificar que o resultado para uma recharacterização com  $N_p = 6$  pseudo-componentes é equivalente ao resultado multicomponente completo, onde  $N = 57$ . A análise da Tabela 6.10 mostra que houve uma redução de cerca de 20% do custo computacional para a simulação com 6 pseudo-componentes em comparação com a simulação com a caracterização completa, para a malha C.

Tabela 6.7: Propriedades dos pseudo-componentes para  $N_p = 2$ .

Pseudo-componentes	$\bar{I}_{p_i}$	$\rho_{p_i}$	$Y_{p_i}$
1	0,6293	$5,4619 \times 10^{-2}$	$6,30 \times 10^{-2}$
2	1,059	$3,208 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$

Tabela 6.8: Propriedades dos pseudo-componentes para  $N_p = 4$ .

Pseudo-componentes	$\bar{I}_{p_i}$	$\rho_{p_i}$	$Y_{p_i}$
1	0,7418	$4,4360 \times 10^{-2}$	$5,1167 \times 10^{-2}$
2	0,5031	$1,7413 \times 10^{-2}$	$2,0085 \times 10^{-2}$
3	1.039	$2,2536 \times 10^{-2}$	$2,5993 \times 10^{-2}$
4	0,002388	$2,3886 \times 10^{-3}$	$2,7551 \times 10^{-3}$

Tabela 6.9: Propriedades dos pseudo-componentes para  $N_p = 6$ .

Pseudo-componentes	$\bar{I}_{p_i}$	$\rho_{p_i}$	$Y_{p_i}$
1	0,6182	$2,614 \times 10^{-2}$	$3,015 \times 10^{-2}$
2	0,4644	$8,15 \times 10^{-3}$	$9,400 \times 10^{-3}$
3	0,8213	$3,34 \times 10^{-2}$	$3,853 \times 10^{-2}$
4	1,059	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,827 \times 10^{-2}$
5	1,322	$3,067 \times 10^{-3}$	$3,537 \times 10^{-3}$
6	1,577	$9,089 \times 10^{-5}$	$1,048 \times 10^{-4}$

Tabela 6.10: Tempo computacional do *solver* DqmomFoam na malha C para 3 segundos de simulação.

Nº de pseudo-componentes	Tempo de CPU
2	137 s
4	307 s
6	682 s

1 processador do tipo Intel®Core™2 Quad CPU Q6600 2.40GHzd

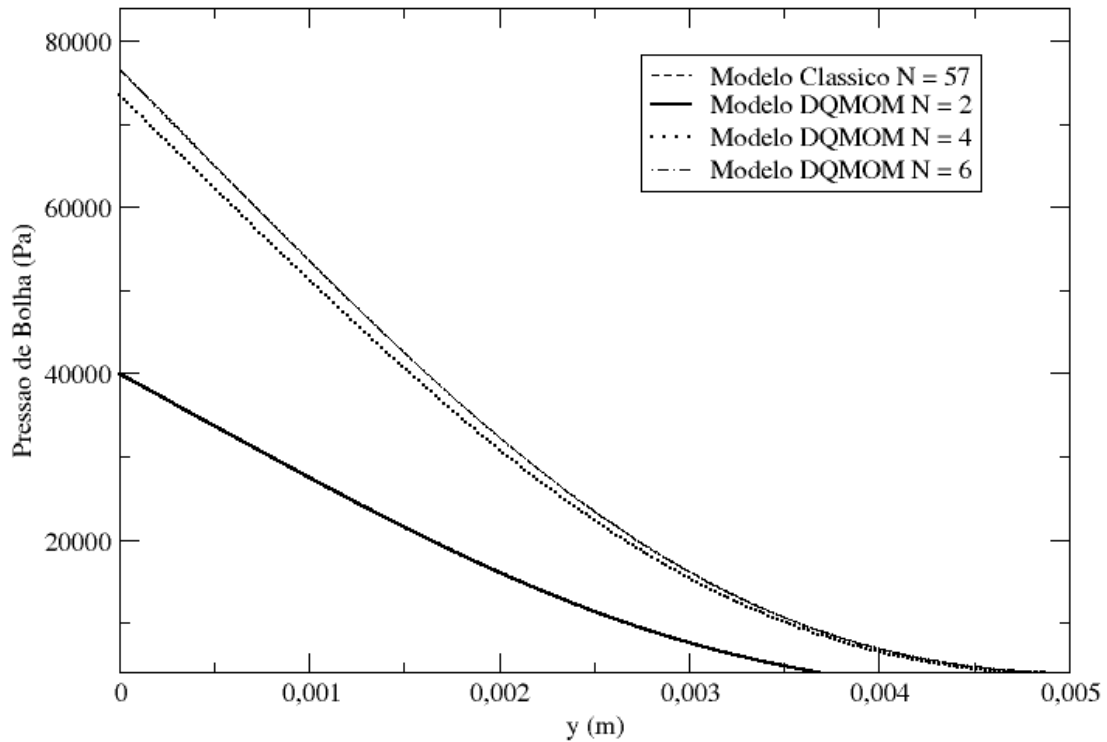


Figura 6.11: Pressão no ponto de bolha a 422,95K na malha C.

## 6.2 Vaporização/Condensação

A composição da fase líquida para o caso de vaporização e condensação simultâneas é a mesma composição adotada no caso anterior e a fase vapor adotada é a recharacterizada para 4 pseudo-componentes. Para observar o efeito da condensação de um componente pesado, a composição de entrada da fase vapor é alterada, acrescentando uma dada concentração de entrada de um componente mais pesado acima da condição de equilíbrio. Desta forma, o vapor de entrada é composto pelo nitrogênio, pelo componente mais pesado obtido através da recharacterização adaptativa em uma condição acima da concentração de equilíbrio e os demais em uma concentração abaixo da condição de equilíbrio. As condições de contorno estão descritas na Tabela 6.11 e a Tabela 6.12 é a composição de equilíbrio e a composição na entrada da fase vapor.

A Figura 6.12 consiste no gráfico de contorno do fluxo de condensação do componente mais pesado e a Figura 6.13 consiste no gráfico de contorno da concentração do componente mais pesado. A Figura 6.14 consiste no gráfico de contorno do fluxo de vaporização do componente mais leve e a Figura 6.15 consiste no gráfico de contorno da concentração do componente mais leve. Através da Figura 6.12 é possível observar o fluxo do componente mais pesado na direção da interface líquido-vapor, indicando a condensação deste componente. Já na Figura 6.14, é possível observar o fluxo contrário, ou seja, a vaporização do componente mais leve.

Tabela 6.11: Condições de Contorno para o caso da vaporização usando o *solver* DqmomFoam.

	$\eta_i$	$I_{p_i}$	$\rho_{p_i}$
Entrada	$\eta_i^{entrada}$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	$\rho_{p_i}^{entrada}$
Saída	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \eta_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{p_i} = 0$
Parede	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \eta_i = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla I_{p_i} = 0$	$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \rho_{p_i} = 0$
Interface líquido-vapor	$\eta_i^{eq}$	$I_{p_i}^*$	$\rho_{p_i}^{eq}$

Tabela 6.12: Composição de entrada e composição de equilíbrio da fase vapor.

Componente	$y_{p_i}^{entrada}$	$y_{p_i}^{eq}$
$N_2$	$9,949499 \times 10^{-1}$	-
P1	$1,040310 \times 10^{-3}$	$1,040310 \times 10^{-2}$
P2	$6,020326 \times 10^{-4}$	$6,020327 \times 10^{-3}$
P3	$3,773532 \times 10^{-4}$	$3,773532 \times 10^{-3}$
P4	$3,030392 \times 10^{-3}$	$3,030392 \times 10^{-4}$

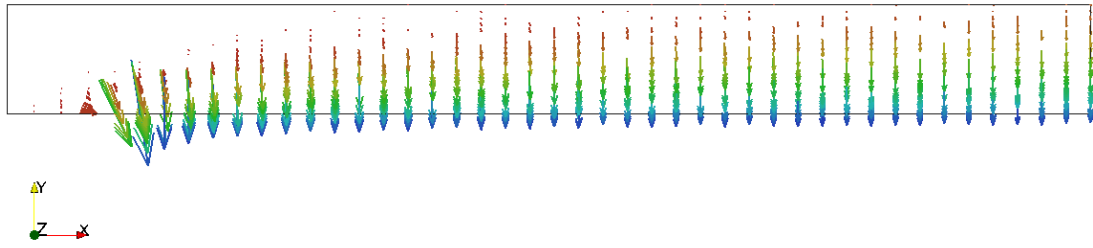


Figura 6.12: Gráfico de contorno do fluxo de condensação do componente mais pesado.

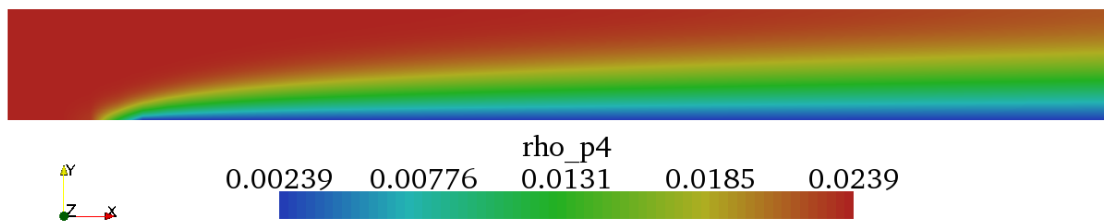


Figura 6.13: Gráfico de contorno da concentração do componente mais pesado.

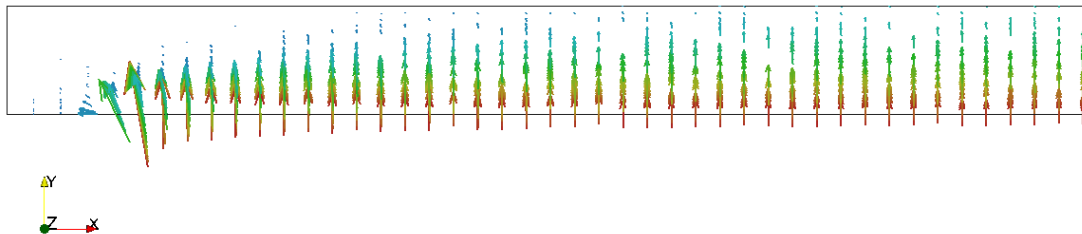


Figura 6.14: Gráfico de contorno do fluxo de vaporização do componente mais leve.

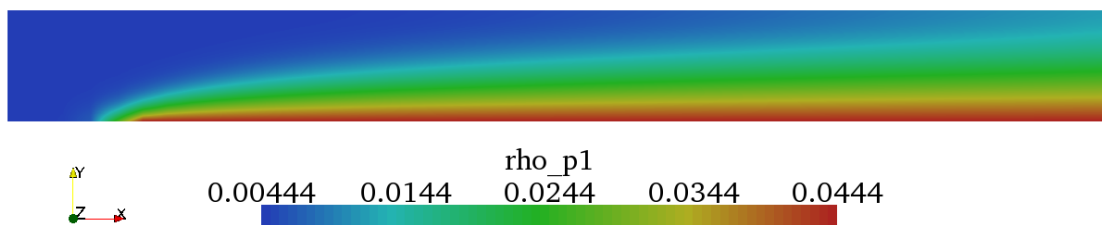


Figura 6.15: Gráfico de contorno da concentração do componente mais leve.

# Capítulo 7

## Conclusões e Sugestões

### 7.1 Conclusões

O método de recharacterização adaptativa com base na quadratura de Gauss-Gordon e a solução das equações de conservação através do DQMOM foram aplicados a um problema de vaporização/condensação de uma mistura contínua e foram obtidos resultados equivalentes em acurácia aos da modelagem multicomponente clássica porém com um menor custo computacional. Foi possível reduzir a ordem da caracterização de uma mistura contínua de 57 componentes para 6 pseudo-componentes, com uma redução de cerca de 20% no custo computacional.

Este trabalho consistiu em uma etapa inicial de verificação da metodologia para a aplicação em problemas de campo envolvendo misturas contínuas e, por este motivo, considerou algumas simplificações importantes. Dentre estas simplificações, o fluido foi considerado incompressível, porém, os resultados encontrados demonstraram um desvio de cerca de 10% na variação da massa específica da mistura ao longo do escoamento. Outra conclusão importante é que as aproximações impostas nos casos estudados, fluido incompressível e baixa concentração do componente contínuo na fase vapor, não permitiram uma boa avaliação do caráter adaptativo do modelo DQMOM. Isto ocorreu pois os valores dos termos fontes da matriz do DQMOM calculados foram muito próximos de zero, ou seja, os pesos e as abscissas permaneceram constantes ao longo do processo.

Em relação às equações do DQMOM, foi possível observar que a formulação através da equação de transporte para as abscissas ponderadas necessitou de uma condição inicial diferente de zero, para todo o domínio, pois o canal ainda não estava preenchido pela fase vapor. Se o valor da abscissa é nulo em algum ponto do domínio, a solução da matriz do DQMOM não pode ser obtida devido à um erro de divisão por zero. Esta consequência está associada formulação do problema através do termo da abscissa ponderada e pode ser contornado através de uma formulação



diferente.

A metodologia aplicada para a solução do problema de vaporização de uma mistura contínua permitiu observar a formação da camada limite mássica para os componentes da mistura, obtendo-se o resultado físico esperado. Já a solução do processo de vaporização/condensação para a mistura contínua permitiu observar a diferença do fluxo dos componentes que sofrem a vaporização em relação ao componente que sofre o processo de condensação.

De modo geral, apesar das aproximações impostas e da função distribuição ser mono-variada, o método de recharacterização adaptativo e modelagem DQMOM mostrou-se computacionalmente mais atrativo que o método multicomponente clássico (redução de cerca de 20% no custo computacional), sendo portanto um método promissor para aplicar em simulações CFD.

## 7.2 Sugestões

As principais aproximações impostas nesta etapa inicial foi a solução para baixas taxas de transferência de massa, onde o modelo de Fick foi adotado para o transporte difusivo, a hipótese de fluido incompressível, onde os efeitos do transporte de massa no escoamento foram desprezados e uma condição de temperatura e pressão constantes. O desenvolvimento de uma metodologia robusta para ser aplicada em casos de maiores complexidades depende da implementação do método sem as principais aproximações adotadas. Desta forma é necessário o desenvolvimento de um *solver* cuja solução da equação de conservação de quantidade de movimento seja acoplada as equações de conservação de massa específica da mistura e transporte dos pseudo-componentes. Além disso, para a aplicação da metodologia em casos onde a concentração do componente contínuo na fase vapor é elevada, é necessário a extensão do modelo do fluxo difusivo para o modelo de Maxwell-Stefan. Concentrações mais elevadas dos pseudo-componentes na fase vapor irão aumentar a contribuição do termo fonte do DQMOM nos cálculos, evidenciando o caráter adaptativo do método.

A formulação do DQMOM através da abscissa ponderada pode impor algumas restrições nas condições de contorno do problema. Uma formulação mais geral pode ser proposta, onde as equações de transporte de abscissa ponderada são substituídas diretamente pelas equações de transporte de abscissa, alterando a matriz do DQMOM.

O cálculo dos pesos e abscissas a partir dos momentos de uma distribuição através do PDA consiste em determinar a solução de um problema de autovalor de uma matriz tridiagonal. No presente trabalho, esta solução foi implementada em um código desenvolvido em C++ independente da solução das equações de transporte

dos *solvers* implementados no OpenFOAM. No entanto, para casos onde a condição de equilíbrio é alterada durante o escoamento, o cálculo do algoritmo PDA deve ser realizado simultaneamente com a solução das equações de transporte e, portanto, deve ser incorporado ao OpenFOAM.

A metodologia desenvolvida é aplicada a uma função distribuição mono-variada. Este limitante está associado ao algoritmo PDA proposto por Gordon para o cálculo dos pesos e abscissas da quadratura ótima. A extensão da metodologia de caracterização adaptativa a funções distribuições multivariadas dependem da definição de um outro método para cálculo de pesos e abscissas a partir dos momentos de uma distribuição.

# Referências Bibliográficas

- ABDEL-QADER, Z., HALLETT, W. L. H., 2005, “The role of liquid mixing in evaporation of complex multicomponent mixtures: modelling using continuous thermodynamics”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 1629–1640. ISSN: 0009-2509.
- BARROS, F. P. D. A., 2009, *Simulação Fluidodinâmica de Evaporadores por Contato Direto*. Dissertação de Mestrado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BIRD, R. B., S. W. E. L. E. N., 2002, *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc.
- BRIANO, J., GLANDT, E., 1983, “Molecular Thermodynamics Of Continuous Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, n. OCT, pp. 91–102. ISSN: 0378-3812.
- BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2003, “An adaptive multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixture separation processes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 2334–2348. ISSN: 0888-5885.
- COTTERMAN, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1985, “Flash Calculations For Continuous Or Semicontinuous Mixtures Using An Equation Of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development*, v. 24, n. 2, pp. 434–443.
- COTTERMAN, R. L., BENDER, R., PRAUSNITZ, J. M., 1985, “Phase-equilibria for mixtures containing very many components - development and application of continuous thermodynamics for chemical process design”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development*, v. 24, pp. 194–203. ISSN: 0196-4305.
- CRANE, C. E. D., 1957, *Flow of fluids through valves, fittings, and pipe - Technical paper, no. 410*. Crane Co. Engineering Division.

- DU, P., MANSOORI, G., 1986, “Phase-Equilibrium Computational Algorithms Of Continuous Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30 (OCT), pp. 57–64. ISSN: 0378-3812.
- FAN, R., MARCHISIO, D. L., FOX, R. O., 2004, “Application of the direct quadrature method of moments to polydisperse gas-solid fluidized beds”, *Powder Technology*, v. 139, pp. 7–20.
- FAVERO, J. L., 2009, *Simulação de escoamentos viscoelásticos: desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando o software openfoam e equações constitutivas diferenciais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
- GORDON, R. G., 1968, “Error Bounds In Equilibrium Statistical Mechanics”, *Journal Of Mathematical Physics*, v. 9, pp. 655–663.
- HALLETT, W. L. H., 2000, “A simple model for the vaporization of droplets with large numbers of components”, *Combustion And Flame*, v. 121, pp. 334–344. ISSN: 0010-2180.
- HAYNES, H. W., MATTHEWS, M. A., 1991, “Continuous-mixture vapor-liquid-equilibria computations based on true boiling-point distillations”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 1911–1915. ISSN: 0888-5885.
- HUANG, S. H., RADOSZ, M., 1991, “Phase-behavior of reservoir fluids .3. molecular lumping and characterization”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, pp. 1–21. ISSN: 0378-3812.
- JASAK, H., 1996, *Error analysis and estimation for the finite volume method with applications to fluid flows*. Tese de Doutorado, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido.
- KAYS, W., CRAWFORD, M., 1980, *Convective Heat and Mass Transfer*. McGraw-Hill Book Company.
- KEHLEN, H., RATZSCH, M. T., 1983, “Application of continuous thermodynamics to the liquid-vapor-equilibrium and distillation”, *Chemische Technik*, v. 35, pp. 534–535. ISSN: 0045-6519.
- KEHLEN, H., RATZSCH, M. T., BERGMANN, J., 1985, “Continuous thermodynamics of multicomponent systems”, *Aiche Journal*, v. 31, pp. 1136–1148. ISSN: 0001-1541.

- KEHLEN, H., RATZSCH, M. T., BERGMANN, J., 1987, “Application of continuous thermodynamics to the stability of polymer systems”, *Journal Of Macromolecular Science-Chemistry*, v. A24, pp. 1–16. ISSN: 0022-233X.
- KOKAL, S. L., SAYEGH, S. G., GEORGE, A. E., 1993, “Phase-equilibria of crude oils using the continuous thermodynamics approach”, *Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 71, pp. 130–140. ISSN: 0008-4034.
- LABADIE, J. A., LUKS, K. D., 2000, “Convergence of the continuous fluid-solid phase equilibrium problem using quadrature compositional characterizations”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, pp. 790–796. ISSN: 0888-5885.
- LAGE, P. L. C., 2007, “The quadrature method of moments for continuous thermodynamics”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, pp. 782–799. ISSN: 0098-1354.
- LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P., 2009, “Continuous thermodynamics for droplet vaporization: Comparison between Gamma-PDF model and QMoM”, *Comptes Rendus Mecanique*, v. 337, n. 6-7 (JUN-JUL), pp. 449–457. ISSN: 1631-0721. doi: {10.1016/j.crme.2009.06.004}.
- LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P., 2010, “Quadrature method of moments for modeling multi-component spray vaporization”, *International Journal Of Multiphase Flow*, v. 36, n. 1 (JAN), pp. 51–59. ISSN: 0301-9322. doi: {10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.08.005}.
- LIU, J. L., WONG, D. S. H., 1997, “Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, pp. 113–127. ISSN: 0378-3812.
- LUKS, K. D., TUREK, E. A., KRAGAS, T. K., 1993, “Comments On The Use Of Quadrature In Selecting Pseudocomponents For Multiple-Contact Processes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 1767–1771.
- MALISKA, C. R., 2004, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. LTC.
- MATTHEWS, M., MANI, K. C., HAYNES, H. W., 1991, “Continuous phase equilibrium thermodynamics for sequential operations”, *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, pp. 307–324.
- MCGRAW, R., 1997, “Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments”, *Aerosol Science And Technology*, v. 27, n. 2, pp. 255–265.

- PRAUSNITZ, J. M., 1983, "Phase-equilibria for complex fluid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 1–18. ISSN: 0378-3812.
- PRESS, W. H., T. S. A. V. W. T. F. B. P., 1992, *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press.
- RA, Y., REITZ, R. D., 2009, "A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays", *International Journal Of Multiphase Flow*, v. 35, n. 2, pp. 101–117.
- RADOSZ, M., COTTERMAN, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1987, "Phase-Equilibria In Supercritical Propane Systems For Separation Of Continuous Oil Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 4, pp. 731–737.
- RATZSCH, M. T., 1989, "Continuous thermodynamics", *Pure And Applied Chemistry*, v. 61, pp. 1105–1114. ISSN: 0033-4545.
- RATZSCH, M. T., KEHLEN, H., 1983, "Application of continuous thermodynamics to polymer-solutions", *Zeitschrift Fur Chemie*, v. 23, pp. 74. ISSN: 0044-2402.
- RATZSCH, M. T., KEHLEN, H., SCHUMANN, J., 1988, "Flash calculations for a crude-oil by continuous thermodynamics", *Chemical Engineering Communications*, v. 71, pp. 113–125. ISSN: 0098-6445.
- RATZSCH, M. T., KEHLEN, H., TSCHERSICH, L., 1989, "Application of continuous thermodynamics to polymer fractionation", *Journal Of Macromolecular Science-Chemistry*, v. A26, pp. 921–935. ISSN: 0022-233X.
- REID, R. C., P. J. M. P. B. E., 1987, *The Properties of Gases & Liquids*. McGraw-Hill Book Company.
- ROCHOCZ, G. L., CASTIER, M., SANDLER, S. I., 1997, "Critical point calculations for semi-continuous mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, pp. 137–153. ISSN: 0378-3812.
- RODRIGUES, R. C., 2005, *Estudo do Aumento de Escala do Processo de Esgotamento de Aromas em Colunas de Borbulhamento Usando Fluidodinâmica Computacional*. Dissertação de Mestrado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., BEHRENS, R. A., 1987, “Phase-Equilibrium Calculations For Continuous And Semicontinuous Mixtures”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, pp. 1977–1988.
- SILVA, L. F. L. R., 2008, *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. Tese de Doutorado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SLATTERY, J. C., 1981, *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*. Robert E. Krieger Publishing Company.
- TAMIM, J., HALLETT, W. L. H., 1995, “A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, pp. 2933–2942. ISSN: 0009-2509.
- VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W., 1995, *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Longman Scientific & Technical.
- VONWATZDORF, R., MARQUARDT, W., 1997, “Fully adaptive model size reduction for multicomponent separation problems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. Suppl. S, pp. S811–S816. ISSN: 0098-1354.
- WANG, S. H., WHITING, W. B., 1987, “A group-contribution, continuous-thermodynamics framework for calculation of vapor-liquid-equilibria”, *Canadian Journal Of Chemical Engineering*, v. 65, pp. 651–661. ISSN: 0008-4034.
- WILLMAN, B. T., TEJA, A. S., 1986, “Continuous thermodynamics of phase-equilibria using a multivariate distribution function and an equation of state”, *Aiche Journal*, v. 32, pp. 2067–2078. ISSN: 0001-1541.
- YING, X. G., YE, R. Q., HU, Y., 1989, “Phase-equilibria for complex-mixtures - continuous-thermodynamics method based on spline fit”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, pp. 407–414. ISSN: 0378-3812.

# Apêndice A

## Quadratura de Gauss-Gordon e Algoritmo Produto Diferença

O cálculo da quadratura de Gauss-Gordon com  $N$  pontos implica na determinação de  $N$  abscissas  $I_j$  e  $N$  pesos  $w_j$ . Desta forma, os primeiros  $2N$  momentos são utilizados no algoritmo produto-diferença (PDA).

O PDA é iniciado pela definição de uma matriz triangular superior  $\mathbf{H}_{(2N+1) \times (2N+1)}$  cujos elementos são determinados conforme a seguinte regra:

$$\begin{aligned} H_{i,1} &= \delta_{i,1} \text{ onde } i = 1, \dots, 2N + 1 \\ H_{i,2} &= (-1)^{i-1} \lambda_{i-1} \text{ onde } i = 1, \dots, 2N \\ H_{i,j} &= H_{1,j-1} H_{i+1,j-2} - H_{1,j-2} H_{i+1,j-1} \text{ onde } j = 3, \dots, 2N + 1 \\ & \quad i = 1, \dots, 2N + 2 - j \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

A partir da matriz  $\mathbf{H}$ , o vetor  $\boldsymbol{\alpha}$  é calculado pela Equação A.2.

$$\alpha_i = \frac{H_{1,i+1}}{H_{1,i} H_{1,i-1}} \text{ onde } H_{1,0} = 1 \quad (\text{A.2})$$

Em seguida, o vetor  $\boldsymbol{\alpha}$  é utilizado para definir os vetores  $\mathbf{u}$  e  $\mathbf{v}$  da seguinte forma:

$$\begin{aligned} u_1 &= \alpha_2 \\ u_i &= \alpha_{2i-1} + \alpha_{2i} \\ v_i &= -(\alpha_{2i-2} \alpha_{2i-1})^{0,5} \\ & \quad \text{onde } i = 2, \dots, N \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$



$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} u_1 & v_2 & \cdots & \cdots & 0 \\ v_2 & u_2 & v_3 & & \vdots \\ \vdots & v_3 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & u_{N-1} & v_N \\ 0 & \cdots & \cdots & v_N & u_N \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Gordon demonstrou que os auto-valores  $\{\xi_i\}_1^N$  e auto-vetores  $\{\mathbf{U}_i\}_1^N$  da matriz simétrica e tridiagonal  $\mathbf{G}$  permitem o cálculo das abscissas e dos pesos da quadratura, conforme a regra a seguir, onde  $U_{1,j}$  é o primeiro componente do vetor  $\mathbf{U}_j$ .

$$\begin{aligned} I_j &= \xi_j \\ w_j &= \alpha_1 U_{1,j}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A solução do problema de autovalor da matriz tridiagonal foi obtida através da rotina `tqli` (*Tridiagonal QL Implicit*) (PRESS, 1992) e a estratégia de implementação foi através da representação dos valores em suas mantissas e expoentes, conforme feito por LAGE (2007).

# Apêndice B

## Dedução das Equações de Conservação

A dedução das equações de conservação a seguir adotam a definição do Teorema do Transporte de Reynolds, conforme a Equação B.1:

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_V \psi_i dV \right] = \int_V \left[ \frac{\partial \psi_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_i \mathbf{v}_i) \right] dV \quad (\text{B.1})$$

### B.1 Equações de Conservação de Massa para uma Modelagem Discreta

Considerando a definição de massa específica da mistura, conforme a Equação B.2.

$$\rho_i = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (\text{B.2})$$

A massa de cada componente na mistura pode ser definida conforme a Equação B.3.

$$m_i = \int_V \rho_i dV \quad (\text{B.3})$$

A conservação de massa de cada componente é descrita pela Equação B.4, onde  $r_i$  é a taxa de variação da massa do componente por reação.

$$\frac{dm_i}{dt} = \int_V r_i dV \quad (\text{B.4})$$

Aplicando o Teorema do Transporte de Reynolds a Equação B.4,

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_V \rho_i dV \right] = \int_V \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) \right] dV = \int_V r_i dV, \quad (\text{B.5})$$

obtém-se a Equação B.6.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = r_i \quad (\text{B.6})$$

Seja  $\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$  o fluxo de massa total do componente  $i$ , que pode ser dividido em relação a contribuição do fluxo convectivo,  $\rho_i \mathbf{v}$ , e fluxo difusivo,  $\mathbf{j}_i$ , como mostra a Equação B.7, onde  $\mathbf{v}$  é a velocidade média mássica definida pela Equação B.8.

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v} + \mathbf{j}_i \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^N \rho_i} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_i = r_i \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = r_i - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (\text{B.10})$$

Adotando o modelo de Fick para o transporte difusivo, o fluxo difusivo  $\mathbf{j}_i$  é definido conforme a Equação B.11, onde  $Y_i$  é a fração mássica do componente.

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_{im} \nabla Y_i \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = r_i + \nabla \cdot (\rho D_{im} \nabla Y_i) \quad (\text{B.12})$$

Como  $Y_i = \frac{\rho_i}{\rho}$  e, sabendo que:

$$\nabla(\rho Y_i) = \rho \nabla Y_i + Y_i \nabla \rho \quad (\text{B.13})$$

$$\nabla \rho = \rho \nabla \ln \rho \quad (\text{B.14})$$

A Equação B.12 pode ser manipulada e escrita conforme a Equação B.15.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = r_i + \nabla \cdot \{D_{im} (\nabla \rho_i - \rho_i \nabla \ln \rho)\} \quad (\text{B.15})$$

Para um processo sem reação química, a conservação de massa por componente é conforme a Equação B.16.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = \nabla \cdot \{D_{im} (\nabla \rho_i - \rho_i \nabla \ln \rho)\} \quad (\text{B.16})$$

# Apêndice C

## Dedução das Equações de Conservação do DQMOM

A dedução das equações de transporte do modelo DQMOM parte da aproximação da função distribuição por um somatório da função delta de Dirac, Equação C.1, e da equação de conservação de massa para um modelo contínuo, Equação C.2.

$$f(\mathbf{x}, t, I) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{x}, t) \delta_D [I - I_i(\mathbf{x}, t)] \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\mathbf{v}) = \nabla \cdot \{D_m(I) [\nabla f - f\nabla (\ln\rho)]\} \quad (\text{C.2})$$

A primeira etapa consiste em substituir a Equação C.1 na Equação C.2 resultando na Equação C.3, C.4 e C.5. Nesta etapa, a notação tensorial é substituída pela notação indicial para facilitar a manipulação dos termos.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=1}^N \rho_i \delta_D [I - I_i] \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \sum_{i=1}^N \rho_i \delta_D [I - I_i] v_k \right) = \\ & \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ D_m(I) \left[ \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \sum_{i=1}^N \rho_i \delta_D [I - I_i] \right) - \sum_{i=1}^N \rho_i \delta_D [I - I_i] \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \delta_D(I - I_i) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_i v_k}{\partial x_k} \delta_D(I - I_i) - \sum_{i=1}^N D_m(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \delta_D(I - I_i) \\
& - \sum_{i=1}^N \frac{\partial I_i}{\partial t} \rho_i \delta'_D(I - I_i) - \sum_{i=1}^N \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \rho_i v_k \delta'_D(I - I_i) + \sum_{i=1}^N D_m(I) \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} \rho_i \delta'_D(I - I_i) \\
& = -2 \sum_{i=1}^N D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \delta'_D(I - I_i) + \sum_{i=1}^N D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \delta''_D(I - I_i) \\
& \quad - \sum_{i=1}^N D_m(I) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} \delta_D(I - I_i) - \sum_{i=1}^N D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \delta_D(I - I_i) \\
& \quad + \sum_{i=1}^N D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \delta'_D(I - I_i) \quad (C.4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \delta_D(I - I_i) \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i v_k}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \\
& - \sum_{i=1}^N \delta'_D(I - I_i) \left[ \frac{\partial I_i}{\partial t} \rho_i + \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \rho_i v_k - D_m(I) \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} \rho_i - 2D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\
& \quad - \sum_{i=1}^N \delta''_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\
& = - \sum_{i=1}^N \delta_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \\
& \quad + \sum_{i=1}^N \delta'_D(I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Em seguida, é definida a abscissa ponderada  $\eta_i$ , como:

$$\eta_i = \rho_i I_i \quad (C.6)$$

A partir da definição da abscissa ponderada, é possível manipular a Equação C.5, sabendo-se que:

$$\rho_i \frac{\partial I_i}{\partial t} = \frac{\partial \eta_i}{\partial t} - I_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \quad (C.7)$$

$$\rho_i v_k \frac{\partial I_i}{\partial x_k} = \frac{\partial(\eta_i v_k)}{\partial x_k} - I_i \frac{\partial(\rho_i v_k)}{\partial x_k} \quad (C.8)$$

$$\rho_i \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} = \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial x_k^2} - 2 \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} - I_i \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \quad (C.9)$$

Substituindo a definição da abscissa ponderada e as respectivas relações anteri-

ores na Equação C.5, a equação que descreve o modelo DQMOM pode ser escrita conforme a Equação C.10.

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \delta_D (I - I_i) \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i v_k}{\partial x_k} - D(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \\
& \quad - \sum_{i=1}^N \delta'_D (I - I_i) \\
& \left\{ \frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \frac{\partial (\eta_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial x_k^2} - I_i \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right] \right\} \\
& \quad - \sum_{i=1}^N \delta''_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right] \\
& = - \sum_{i=1}^N \delta_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \\
& \quad + \sum_{i=1}^N \delta'_D (I - I_i) \left[ D_m(I) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right] \quad (C.10)
\end{aligned}$$

A partir da Equação C.10 é possível definir as equações de transporte de peso e de abscissa ponderada, conforme as Equações C.11 e C.12

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I_i) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} = \zeta_i \quad (C.11)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \frac{\partial (\eta_i v_k)}{\partial x_k} - D_m(I_i) \frac{\partial^2 \eta_i}{\partial x_k^2} = \kappa_i \quad (C.12)$$

A próxima etapa na dedução das equações de transporte do DQMOM é a operação da integração dos momentos na Equação C.10, conforme a definição do operador a seguir:

$$\int I^k \cdot dI \quad (C.13)$$

Algumas relações devem ser conhecidas para a manipulação da Equação C.10 as Equações C.14, C.15, C.16 e C.17 apresentam essas relações.

$$\int I^k \cdot \delta_D (I - I_i) dI = I_i^k \quad (C.14)$$

$$\int I^k \cdot \delta'_D (I - I_i) dI = -k I_i^{k-1} \quad (C.15)$$

$$\begin{aligned}
& \int I^k D_m(I) \cdot \delta'_D(I - I_i) dI = \\
& - \int \left( k I^{k-1} D_m(I) + I^k D'_m(I) \right) \delta_D(I - I_i) dI = \\
& -k I_i^{k-1} D_m(I_i) - I_i^k D'_m(I_i) \tag{C.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int I^k D_m(I) \cdot \delta''_D(I - I_i) dI = \\
& - \int \left( k I^{k-1} D_m(I) + I^k D'_m(I) \right) \delta'_D(I - I_i) dI = \\
& \int \left( k(k-1) I^{k-2} D_m(I) + 2k I^{k-1} D'_m(I) + I^k D''_m(I) \right) \delta_D(I - I_i) dI = \\
& k(k-1) I_i^{k-2} D_m(I_i) + 2k I_i^{k-1} D'_m(I_i) + I_i^k D''_m(I_i) \tag{C.17}
\end{aligned}$$

Assim, aplicando o operador C.13 e substituindo as Equações C.11 e C.12 na Equação C.10 obtém-se o sistema de equações C.18 que forma o DQMOM.

$$\begin{aligned}
& (1-k) \sum_i^N I_i^k \zeta_i + k \sum_i^N I_i^{k-1} \kappa_i = \\
& k(k-1) \sum_{i=1}^N \left( I_i^{k-2} D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) + 2k \sum_i^N \left( I_i^{k-1} D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) \\
& + \sum_i^N I_i^k \left( D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial^2 I_i}{\partial x_k^2} + 2D'_m(I_i) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} + D''_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \right) \\
& - \sum_i^N I_i^k \left( D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x_k^2} + D_m(I_i) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} + D'_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \right) \\
& - k \sum_i^N I_i^{k-1} D_m(I_i) \rho_i \frac{\partial I_i}{\partial x_k} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x_k} \tag{C.18}
\end{aligned}$$

# Apêndice D

## Cálculo das Propriedades da Mistura Contínua

### D.1 Pressão de Saturação

A correlação adotada para o cálculo da pressão de saturação dos componentes,  $P_i^{sat}$  em bar, está descrita nas Equações D.1, D.2 e D.3, onde a temperatura está em Kelvin e  $M$  é a massa molar (LAGE, 2007).

$$P_i^{sat}(T, M) = e^{\left(C_1(M) - \frac{C_2(M)}{T}\right)} \quad (\text{D.1})$$

$$C_1(M) = 9,5046 + 0,016104M \quad (\text{D.2})$$

$$C_2(M) = e^{(5,0237 + 0,72702 \log M)} \quad (\text{D.3})$$

### D.2 Difusividade

O cálculo da difusividade dos componentes discretos da mistura multicomponente de hidrocarbonetos alceno  $C_nH_{2n+2}$  foi realizado com base na correlação de FULLER *et al* (REID, 1987), descrita pela Equação D.4, onde  $P$  é a pressão em bar,  $M_A$  e  $M_B$  são as massas molares dos componentes A e B em  $g/mol$ , a temperatura  $T$  é em Kelvin e a difusividade  $D_{AB}$  é em  $cm^2/s$

$$D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{0,5} \left[ (\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (\text{D.4})$$

$$M_{AB} = 2 \left[ \left( \frac{1}{M_A} \right) + \left( \frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1} \quad (\text{D.5})$$



O termo  $\sum_v$  corresponde ao somatório dos volumes de difusão atômica, conforme os dados da Tabela D.1.

Tabela D.1: Volume de difusão atômica.	
Átomo ou Molécula	Volume de Difusão
C	15,9
H	2,31
$N_2$	18,5

### D.3 Viscosidade

A viscosidade da fase vapor,  $\mu$ , foi aproximada pela viscosidade do nitrogênio puro, que foi calculada pela fórmula de Sutherland (CRANE, 1957), conforme a Equação D.6.

$$\mu = \mu_o^* \frac{a}{b} \left( \frac{T}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (D.6)$$

$$a = 0,555T_o + C \quad (D.7)$$

$$b = 0,555T + C \quad (D.8)$$

Onde  $C = 111$  é a constante de Sutherland para o nitrogênio,  $T_o = 540,99^\circ R$  e  $\mu_o = 0,01781cP$ .