



DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO SIMULTÂNEO PARA A DESTILAÇÃO DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Felipe Cardoso Chicralla

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
Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro
Março de 2017

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO SIMULTÂNEO PARA A DESTILAÇÃO
DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Felipe Cardoso Chicralla

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.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2017

Chicralla, Felipe Cardoso

Desenvolvimento de método simultâneo para a destilação de misturas contínuas usando caracterização adaptativa /Felipe Cardoso Chicralla. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVIII, 136 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 103 – 108.

1. destilação. 2. misturas contínuas. 3. método simultâneo. 4. DQMoM. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Curiosity is the very basis of
education and if you tell me that
curiosity killed the cat, I say
only the cat died nobly.”
Arnold Edinborough*

Agradecimentos

Primeiramente, Fora Temer.

Em seguida, gostaria de agradecer à minha família, pais e irmãos, por tudo que se possa agradecer. A trajetória que culminou nesta dissertação começou há muito mais que três anos e o amor, companheirismo, descontração e ajuda de vocês foi o que me permitiu encontrar e seguir este caminho. E é a força que vocês me dão que me ajuda a seguir os caminhos que vêm pela frente.

A todos os meus amigos (Niterói, Rio, SP ou mundo!) por toda e qualquer palavra de apoio ou carinho. Ninguém anda sozinho, e eu sei que tenho um batalhão de pessoas andando ao meu lado.

À Carolina, por todo o apoio durante o início dessa jornada. Mesmo com todas as dificuldades, você se manteve me apoiando e me dando força para ir além.

À comunidade PEQ, alunos e professores, por estarem sempre de braços abertos para ajudar.

À minha turma de mestrado, pelos momentos de desespero e tensão ao longo das disciplinas, que, aos poucos, foram se transformando em apoio e amizade. Em especial, à turma do café, que, mesmo tardiamente, me recebeu de coração aberto. Foram momentos de muita descontração e diversão que certamente tornaram os dias mais alegres.

Aos companheiros de batalha do LTFD, por todo o companheirismo nos vários meses de trabalho. Obrigado pelos almoços no bandeirão, pelos papos durante o café e pelas conversas sobre a vida.

Ao Caio, por ter me feito lembrar que, apesar dos esforços serem enormes, as recompensas valem a pena.

Ao Raphael, por todo o carinho, incentivo e ajuda, sem os quais eu não conseguiria finalizar este trabalho.

Gostaria de agradecer, também, aos meus orientadores, Argimiro e Paulo, por toda a ajuda nestes meses de dissertação. Desde a escolha do tema de dissertação até a defesa, vocês se mostraram super presentes, interessados e comprometidos com o meu aprendizado e com o sucesso da pesquisa. Eu sei que o tempo foi curto, mas ele foi aproveitado da melhor forma que pude.

Por fim, agradeço à Capes pelo suporte financeiro.

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

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO SIMULTÂNEO PARA A DESTILAÇÃO DE MISTURAS CONTÍNUAS USANDO CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Felipe Cardoso Chicralla

Março/2017

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

Misturas contínuas são estudadas há décadas. Representar uma mistura complexa em uma forma contínua usando uma distribuição de frações molares é uma forma eficiente de lidar com misturas de petróleo, por exemplo. Para formular as equações do modelo de colunas de destilação, a abordagem da termodinâmica contínua é usada. No entanto, para que as distribuições de frações molares das correntes no interior da coluna pudessem ser calculadas de forma adaptativa, ou seja, com a caracterização variando em cada estágio de equilíbrio, o método dos momentos fechados por quadratura foi usado na forma direta (DQMoM). As equações MESH, discretizadas pela metodologia DQMoM, foram então resolvidas simultaneamente usando o método de Newton. A metodologia da resolução simultânea das equações MESH-DQMoM foi testada usando uma corrente de alimentação que segue um perfil monomodal e outro caso com um perfil bimodal. Em ambos os casos, a metodologia proposta foi capaz de convergir para valores próximos do caso de referência, de modo que as simulações com 8 pontos apresentaram erros médios quadráticos de menos de 5% para 3 dos 4 casos simulados. Além disso, o método permitiu a adaptabilidade das abscissas, de modo que os pseudocomponentes de menor fração molar se deslocaram com maior expressividade. Com relação ao custo computacional, a metodologia proposta se mostrou extremamente vantajosa quando comparados os custos das simulações usando o método e as simulações de referência, justificando a abordagem da quadratura de Gauss-Christoffel para a resolução de problemas de coluna de destilação.

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

DEVELOPMENT OF A SIMULTANEOUS METHOD FOR THE
DISTILLATION OF CONTINUOUS MIXTURES USING ADAPTATIVE
CHARACTERIZATION

Felipe Cardoso Chicralla

March/2017

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

Continuous mixtures have been studied for decades. A complex mixture can be represented by using a molar fraction distribution, which is an efficient way of dealing with, for instance, petroleum mixtures. In order to formulate the distillation column model, the continuous thermodynamics approach is used. However, the molar fraction distribution functions must be adaptive, that is, the mixture characterization varies inside the column, which was accomplished by using the direct quadrature method of moments (DQMoM). The MESH equations, discretized by the DQMoM methodology, were then solved simultaneously using the Newton's method. The methodology for solving the MESH-DQMoM equations was tested using a monomodal and a bimodal distribution functions. In both cases, the proposed methodology was capable of converging to values that were close to the reference case, in a way that simulations with 8 points presented mean square errors of less than 5% for 3 of 4 simulated cases. Besides, the method allowed the abscissas to adapt in such a way that the pseudocomponents with smaller molar fraction moved substantially. In relation to the computational cost, the proposed methodology proved to be extremely advantageous, since the simulations were much faster than the reference cases, justifying the approach of the Gauss-Christoffel quadrature to solve distillation problems.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Escopo e motivação	1
1.2 Objetivo	3
1.3 Organização do texto	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Misturas Complexas	5
2.1.1 Caracterização experimental de misturas contínuas	6
2.1.2 Correlações para as propriedades dos componentes da mistura	9
2.1.3 Caracterização matemática de misturas contínuas	10
2.1.3.1 Modelagem discreta	10
2.1.3.2 Modelagem contínua	12
2.1.3.3 Modelagem semicontínua	14
2.2 Termodinâmica Contínua	15
2.2.1 Equacionamento do <i>flash</i> usando a termodinâmica contínua .	17
2.3 Métodos para resolução as equações algébrico-integrais	18
2.4 Método dos momentos fechados por quadratura (QMoM)	21
2.4.1 Breve histórico	21
2.4.2 A quadratura de Gauss-Christoffel	22
2.4.3 DQMoM	25
2.5 Modelagem de colunas de destilação multicomponente	26
2.5.1 Métodos aproximados	26
2.5.2 Equações MESH	27
2.5.2.1 Resolução usando métodos tridiagonais	30
2.5.2.2 Resolução usando métodos simultâneos	33
2.5.3 Métodos de cálculo para misturas contínuas	34

3	Avaliação dos métodos de geração da quadratura de Gauss-Christoffel	38
3.1	Introdução	38
3.2	Algoritmos para geração da quadratura de Gauss-Christoffel	38
3.3	Equações de <i>Flash</i>	39
3.4	Procedimento Numérico	40
3.4.1	Distribuições usadas	40
3.4.2	Mudança de variável	41
3.4.3	Cálculo dos momentos	42
3.4.4	Polinômio ortogonal	43
3.4.5	Cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel	44
3.4.6	<i>Flash</i> adiabático	44
3.4.7	Testes numéricos	45
3.5	Resultados	48
3.6	Conclusão	56
4	Desenvolvimento e solução das equações MESH-DQMoM	59
4.1	DQMoM aplicado às equações de <i>flash</i>	59
4.2	Desenvolvimento teórico das equações MESH para termodinâmica contínua	61
4.2.1	Balanço de massa (M)	61
4.2.2	Equilíbrio de fases (E)	63
4.2.3	Equações de fechamento (S)	64
4.2.4	Balanço de energia (H)	64
4.3	Modificação das Equações MESH para utilização do DQMoM	64
4.3.1	Balanço de massa (M)	65
4.3.2	Equilíbrio de fases (E)	66
4.3.2.1	Caso ideal	66
4.3.2.2	Caso não ideal	66
4.3.3	Equações de fechamento (S)	67
4.3.4	Balanço de energia (H)	67
4.4	Método simultâneo para resolução das equações MESH-DQMoM	67
4.4.1	Variáveis dependentes	68
4.4.2	Equações MESH-DQMoM	69
4.4.2.1	Balanço de massa (M)	69
4.4.2.2	Equilíbrio de fases (E)	70
4.4.2.3	Equações de fechamento (S)	70
4.4.2.4	Balanço de energia (H)	71
4.4.2.5	Restrições de especificação (R)	71

4.4.2.6	Escalonamento das equações do modelo	71
4.4.3	Matriz jacobiana	72
4.5	Implementação do método	72
4.5.1	Especificações para o cálculo	72
4.5.2	Caracterização da alimentação	74
4.5.3	Inicialização das variáveis dependentes	74
4.5.3.1	Pesos e abscissas	74
4.5.3.2	Vazões molares	75
4.5.3.3	Temperaturas	75
4.5.3.4	Cargas térmicas	75
4.5.4	Iteração do método	76
4.5.4.1	Cálculo das equações	76
4.5.4.2	Cálculo da matriz jacobiana	76
4.5.4.3	Resolução do sistema linear	76
4.5.4.4	Determinação do amortecimento	76
4.5.4.5	Critério de convergência	77
5	Resultados e Discussões	78
5.1	Casos simulados	78
5.2	Análise de convergência	80
5.2.1	Convergência do caso de referência	80
5.2.2	Convergência usando MESH-DQMoM	86
5.3	Adaptabilidade de abscissas	94
5.4	Ganho computacional	98
5.5	Polinômios ortogonais	98
6	Conclusão e Sugestões	101
	Referências Bibliográficas	103
A	Algoritmos para geração da quadratura de Gauss-Christoffel	109
A.1	PDA	109
A.2	GWA	111
A.3	LQMDA	112
A.4	Algoritmo de Chebyshev	114
B	Equilíbrio termodinâmico	115
B.1	Mistura não ideal	115
B.2	Mistura ideal	116

C	Cálculo da entalpia	118
C.1	Caso ideal	118
C.2	Caso não-ideal	119
D	Polinômios ortogonais de Jacobi	120
E	Cálculos de equilíbrio de fases	122
E.1	Algoritmo de temperatura de bolha	122
E.2	Algoritmo de temperatura de orvalho	122
F	Equações de estado cúbicas	125
G	Correlações para as propriedades dos pseudocomponentes	127
H	Cômputo da matriz jacobiana para o método simultâneo	129
H.1	Equações analíticas para o cômputo da jacobiana considerando o caso de mistura ideal	130
H.1.1	Derivadas com relação às abscissas	130
H.1.2	Derivadas com relação aos pesos	131
H.1.3	Derivadas com relação às temperaturas	133
H.1.4	Derivadas com relação às vazões molares	134
H.1.5	Derivadas com relação às cargas térmicas	135
H.2	Modificação para o caso não ideal	135
H.3	Compuo de derivadas	136

Lista de Figuras

2.1	Exemplo de curva de destilação simulada usando o PEV.	8
2.2	Exemplo da caracterização de misturas contínuas usando a modelagem discreta (Retirado de RODRIGUES, 2010).	10
2.3	Representação da discretização em pseudocomponentes de uma curva de destilação simulada, conforme a metodologia proposta por ECKERT e VANECK (2005) (Adaptado de ECKERT e VANECK, 2005).	12
2.4	Exemplo de caracterização de misturas contínuas usando a modelagem contínua (Adaptado de RODRIGUES, 2010).	13
2.5	Ajuste de uma distribuição gama aos resultados experimentais de destilação simulada (Adaptado de HUANG e RADOSZ, 1991b).	14
2.6	Exemplo de caracterização de misturas contínuas usando a modelagem semicontínua (Adaptado de COTTERMAN <i>et al.</i> , 1985).	15
2.7	Representação das correntes associadas ao <i>flash</i> usando a termodinâmica contínua (Adaptado de BRIESEN e MARQUARDT, 2003).	17
2.8	Esquema da coluna de destilação (Adaptado de HENLEY <i>et al.</i> , 2011).	28
2.9	Esquema de resolução do algoritmo do <i>Bubble Point Method</i>	32
2.10	Coluna de destilação proposta por RODRIGUES <i>et al.</i> (2012) (Retirado de RODRIGUES <i>et al.</i> , 2012).	36
3.1	Perfil da distribuição usada no estudo preliminar dos métodos de geração de quadratura.	41
3.2	Fluxograma simplificado para a resolução do <i>flash</i> adiabático.	46
4.1	Esquema da coluna de destilação usada na modelagem das equações MESH para misturas contínuas.	62
4.2	Representação do algoritmo do método implementado para resolução das equações MESH-DQMoM.	73
5.1	Distribuição monomodal usada nos testes.	79
5.2	Distribuição bimodal usada nos testes.	79

5.3	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência monomodal ideal.	82
5.4	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência monomodal não ideal.	83
5.5	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência bimodal ideal.	84
5.6	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência bimodal não ideal.	85
5.7	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso monomodal considerando mistura ideal.	88
5.8	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso monomodal considerando mistura não ideal.	89
5.9	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso bimodal considerando mistura ideal.	90
5.10	Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso bimodal considerando mistura não ideal.	91
5.11	Quadraturas geradas para os casos monomodais com 8 pontos considerando caso ideal para as correntes de vapor no topo (a), líquido na alimentação (c) e líquido no fundo (e) e considerando o caso não ideal para as correntes de vapor no topo (b), líquido na alimentação (d) e líquido no fundo (f).	95
5.12	Quadraturas geradas para os casos bimodais com 14 pontos considerando caso ideal para as correntes de vapor no topo (a), líquido na alimentação (c) e líquido no fundo (e) e considerando o caso não ideal para as correntes de vapor no topo (b), líquido na alimentação (d) e líquido no fundo (f).	96
E.1	Fluxograma para o cálculo da temperatura de bolha.	123
E.2	Fluxograma para o cálculo da temperatura de orvalho.	124

Lista de Tabelas

2.1	Classificação do petróleo de acordo com o seu $^{\circ}API$	7
2.2	Base de hidrocarbonetos de uma mistura de petróleo com relação ao fator de caracterização de Watson (BEHRENBRUCH e DEDIGAMA, 2007).	8
2.3	Regra de discretização da curva de destilação por PEV, proposto por ECKERT e VANECK (2005).	11
3.1	Parâmetros e intervalos para a distribuição usada.	41
3.2	Condições para o <i>flash</i> adiabático.	44
3.3	Algoritmos testados e o tipo de momentos usados.	45
3.4	Parâmetros α e β para as principais famílias de polinômios ortogonais na literatura.	47
3.5	Custo computacional para a geração dos pesos e abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel, em <i>clocks</i> , para cada método, variando o número de pontos de quadratura.	49
3.6	Erros médios quadráticos de reconstrução dos momentos para cada método, variando o número de pontos de quadratura.	50
3.7	Primeiros 20 momentos generalizados e regulares variando o limite da quadratura.	52
3.8	Número máximo de pontos de quadratura obtidos variando a mudança de variável e seus erros médios quadráticos para cada método analisado.	53
3.9	Momentos generalizados variando a família de polinômios ortogonais.	55
3.10	Número máximo de pontos de quadratura gerados e o erro médio quadrático variando a família polinomial.	56
3.11	Propriedades das correntes em equilíbrio no <i>flash</i> adiabático.	57
4.1	Momentos para a interpolação usada na inicialização da coluna.	75
5.1	Parâmetros das distribuições usadas nos casos monomodal e bimodal.	78
5.2	Especificações das simulações.	80

5.3	Resultados da convergência das variáveis da coluna dos casos de referência, representado em percentual do MSE	81
5.4	Resultados da convergência das variáveis de topo e fundo dos casos de referência, representado em percentual do desvio relativo.	86
5.5	Resultados da convergência das variáveis da coluna dos casos simulados, comparados com o caso de referência com 80 pontos, representado em percentual do MSE	87
5.6	Resultados da convergência das variáveis de topo e fundo dos casos simulados, comparados com o caso de referência com 80 pontos, representado em percentual do desvio relativo.	92
5.7	Comparação do custo computacional para execução das simulações para cada caso simulado.	99
5.8	Coefficientes do polinômio de Jacobi das famílias de polinômio ortogonal testadas.	99
F.1	Parâmetros para as equações de estado.	126

Nomenclatura

\mathbf{F}	Sistema de equações a ser resolvido
\mathbf{J}	Matriz jacobiana
\mathbf{x}	Variáveis independentes a serem encontradas
FN	Fator de normalização da distribuição de fração molar
\hat{f}	Fugacidade da corrente
A, B	Parâmetros da distribuição gama
a_k, b_k, c_k	Coefficientes de recursão do polinômio ortogonal genérico de ordem k
A_n	Matriz terminal
C	Limite da mudança de variável
C_P	Capacidade calorífica
D	Vazão de destilado
F	Vazão da corrente de alimentação
$f(x)$	Distribuição de frações molares
H	Entalpia
I	Variável de distribuição deslocada
it	Iteração do método simultâneo
K	Constante de equilíbrio termodinâmico
L	Vazão da corrente de líquido
M	Massa molar

M_0	Valor mínimo da variável massa molar
M_f	Valor máximo da variável massa molar
N	Número de estágios de equilíbrio
n	Número de pontos de quadratura
P	Pressão
$P_k(x)$	Polinômio ortogonal de Christoffel de ordem k
$p_k(x)$	Polinômio ortogonal genérico de ordem k
Q	Carga térmica
R	Razão de refluxo
T	Temperatura
V	Vazão da corrente de vapor

Letras Gregas

α, β	Parâmetros para a família de polinômios de Jacobi
δ	Amortecimento do método simultâneo
η_k, θ_k	Coefficientes de recursão do polinômio ortogonal de Christoffel de ordem k
Γ	Função gama
γ	Fração vaporizada
μ	Momento regular
$\mu^{(P)}$	Momento generalizado
ω	Peso da quadratura de Gauss-Christoffel
$\hat{\phi}$	Coefficiente de fugacidade

Subscritos

(0)	Iteração anterior
C	Condensador
c	Condição crítica

<i>eb</i>	Condição de ebulição
<i>i</i>	Componente de uma corrente
<i>j</i>	Estágio de uma corrente
<i>k</i>	Ordem do momento
<i>R</i>	Refervedor

Sobrescritos

(P)	Momento generalizado seguindo a família de polinômios P
<i>bol</i>	Condição de bolha
<i>F</i>	Alimentação
<i>flash</i>	Condição de <i>flash</i>
<i>gi</i>	Condição de gás ideal
<i>L</i>	Líquido
<i>orv</i>	Condição de orvalho
<i>sat</i>	Condição de saturação
<i>V</i>	Vapor

Siglas

$^{\circ}$ API	<i>American Petroleum Institute</i>
MSE	Erro médio quadrático
DQMoM	<i>Direct Quadrature Method of Moments</i>
GWA	<i>Golub-Welsh Algorithm</i>
LQMDA	<i>Long Quotient-Modified Difference Algorithm</i>
PDA	<i>Product-Diference Algorithm</i>
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
QMoM	<i>Quadrature Method of Moments</i>

Capítulo 1

Introdução

1.1 Escopo e motivação

Com o crescente número de trabalhos desenvolvidos usando misturas contínuas e o avanço do desenvolvimento teórico da termodinâmica contínua, tal assunto ganhou expressão na resolução de problemas de engenharia. Métodos de caracterização de misturas contínuas já foram consideravelmente estudados e difundidos na literatura, como a técnica de destilação simulada ou determinando uma curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Cromatografia também é uma técnica mais rápida para a análise de misturas contínuas, embora seja menos comumente usada (WHITSON e BRULÉ, 2000).

Aplicando essas técnicas de caracterização das misturas contínuas, as propriedades dos componentes contínuos devem ser conhecidas para que os cálculos termodinâmicos possam ser efetuados. Assim, são necessárias correlações para as propriedades físicas dos componentes contínuos gerados. Para misturas de petróleo, diversas correlações da literatura são encontradas (DUAN *et al.*, 2013). Essas correlações são usadas para relacionar propriedades críticas (KESLER e LEE, 1976; TWU, 1983, 1984), pressão de vapor (HUANG e RADOSZ, 1991a), entalpias padrão, capacidade calorífica (MARANO e HOLDER, 1997) com a variável de distribuição usada, normalmente massa molar e temperatura de ebulição (HUANG e RADOSZ, 1991a; TWU, 1984).

Uma vez conhecida a distribuição de fração molar e a relação dos componentes contínuos com suas propriedades, é necessário que se tenha uma abordagem matemática adequada para a formulação do problema. Modelagens discretas são usadas em casos em que se deseja criar pseudocomponentes para caracterizar a mistura, existindo formas de se caracterizar esses pseudocomponentes (ECKERT e VANECK, 2005; PEDERSEN *et al.*, 1985). Uma outra abordagem é usar uma modelagem contínua a partir dos dados experimentais, obtendo uma distribuição de fração molar

da mistura (HUANG e RADOSZ, 1991b; WHITSON e BRULÉ, 2000). Por último, a abordagem semicontínua pode ser feita, de modo a combinar as duas abordagens anteriores. Essa abordagem é normalmente usada quando se tem componentes leves facilmente identificáveis, conforme a abordagem discreta, e componentes mais pesados que são de difícil identificação, sendo tratados como a abordagem contínua.

Com uma distribuição de fração molar, o equacionamento do problema pode ser resolvido usando a termodinâmica contínua (COTTERMAN *et al.*, 1985; KEHLEN *et al.*, 1985). Essa termodinâmica, diferente da termodinâmica clássica, considera que as misturas são contínuas e que, assim, as propriedades dependem das variáveis de distribuição. Para casos em que se tem misturas de hidrocarbonetos parafínicos em séries homólogas, apenas uma variável de distribuição é suficiente para representar a mistura (LAGE, 2007). No entanto, para misturas em que os os componentes presentes tem maior interação em nível molecular entre si, mais de uma variável de distribuição pode ser necessária para a boa representação do problema (COTTERMAN *et al.*, 1985).

O grande desafio de se usar a abordagem da termodinâmica contínua consiste na resolução das equações. A termodinâmica clássica já possui rotinas, algoritmos e técnicas de resolução das equações associadas aos modelos termodinâmicos. No entanto, a resolução das equações algébrico-integrais provenientes da termodinâmica contínua quase nunca tem solução analítica (LAGE, 2007) e, por isso, deve-se explorar métodos numéricos para resolvê-las. Os métodos mais simples discretizam a distribuição de fração molar da mistura em sua variável de distribuição, de modo a criar pseudocomponentes. As propriedades destes pseudocomponentes podem ser retiradas das correlações encontradas na literatura. Seguindo essa abordagem, a forma de se recharacterizar uma mistura contínua em uma forma discreta é o alvo de diversos estudos na literatura. HUANG e RADOSZ (1991a) propuseram a discretização uniforme ou seguindo uma função conhecida para discretizar a distribuição. No entanto, o alto número de pontos necessários para representar bem a mistura não compensa a facilidade do cômputo dos pseudocomponentes.

Regras de quadratura já foram muito estudadas, de modo que diversos trabalhos usam a quadratura de Gauss para gerar os pseudocomponentes (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; HAYNES e MATTHEWS, 1991; LIU e WONG, 1997; SHIBATA *et al.*, 1987). Os resultados encontrados por essa regra de discretização são bons. No entanto, essa caracterização é fixa, o que faz com que, caso a distribuição varie no tempo ou espaço, a sua representação seja prejudicada. Devido a isso, é necessário que se desenvolvam técnicas de caracterização adaptativa da distribuição de fração molar.

O método de resolução para distribuições de forma adaptativa mais conhecido é o QMoM (*Quadrature Method of Moments*). Ele consiste em usar uma regra de

quadratura de Gauss-Christoffel para a discretização das equações integrais. Essa caracterização é adaptativa, pois o polinômio de Christoffel é o polinômio ortogonal no produto interno cuja função peso é a própria distribuição. Assim, com a variação da distribuição, o polinômio muda e, conseqüentemente, suas raízes. Isso faz com que os pontos de quadratura sejam diferentes, gerando uma caracterização adaptativa. A aplicação desta regra de quadratura adaptativa para problemas de termodinâmica contínua foi feita por LAGE (2007).

O problema de solução de colunas de destilação é muito estudado para misturas discretas, conforme coletado por HENLEY *et al.* (2011). No entanto, os métodos encontrados, como o *Bubble Point*, *Sum Rates*, métodos simultâneos ou do tipo *inside-out* possuem sua metodologia desenvolvida para misturas discretas, usando a termodinâmica clássica. Para a resolução de colunas de separação envolvendo misturas contínuas, novas metodologias devem ser desenvolvidas. RODRIGUES *et al.* (2012) desenvolveu uma metodologia para resolver as equações MESH de um processo de separação em estágios de equilíbrio envolvendo uma mistura contínua. No entanto, apesar de conseguir encontrar uma solução adaptativa para as correntes da coluna de destilação, foi usada uma abordagem de resolução sequencial. Em cada iteração, as correntes de alimentação de um determinado prato se misturavam, sofriam um *flash* e, assim, se determinavam as correntes de saída do prato, conforme a metodologia mostrada por LAGE (2007). Esse procedimento foi feito para um prato de cada vez, de modo a, iterativamente, convergir a solução para o problema de separação.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia de cálculo para a resolução de problemas de destilação envolvendo misturas contínuas. Usando as características adaptativas dos métodos que usam os momentos da distribuição, buscou-se o desenvolvimento de um novo método numérico que resolvesse as equações MESH da coluna para misturas contínuas simultaneamente, usando o método de Newton. Alguns dos quesitos analisados são maior adaptabilidade das abscissas da quadratura, robustez e custo computacional.

1.3 Organização do texto

No Capítulo 2, é feita a revisão da literatura sobre os principais assuntos associados a essa dissertação. Inicialmente, os conceitos sobre misturas contínuas e termodinâmica contínua são explicados. Em seguida, as metodologias para resolução das equações do problema contínuo são abordadas. Por último, métodos de

cálculo de colunas de destilação são expostos, relacionando também o método LAR (RODRIGUES *et al.*, 2012), desenvolvido para colunas usando misturas contínuas.

No Capítulo 3, uma revisão e comparação dos métodos para obtenção da quadratura de Gauss-Christoffel é feita. Parâmetros como o tipo de momentos (regulares ou generalizados), família de polinômios ortogonais, intervalo de normalização foram analisados e os métodos foram comparados quanto ao seu custo computacional e robustez.

No Capítulo 4, as equações do problema de destilação proposto foram desenvolvidas, bem como a metodologia de cálculo e implementação numérica. Os resultados obtidos estão no Capítulo 5, onde são discutidos.

O Capítulo 6 encerra essa dissertação, concluindo os resultados e deixando sugestões de trabalhos que continuem essa linha de pesquisa.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Misturas Complexas

A engenharia de processos lida diariamente com misturas. Em todos os setores industriais, as correntes usadas raramente apresentam um único componente na forma pura, o que gerou a necessidade de se trabalhar com misturas de vários componentes. Isso é ainda mais evidente para o caso de equipamentos que visam a separação dos componentes da mistura, como extratores e colunas de destilação. No entanto, para que se possa realizar os cálculos de engenharia com essas misturas, houve a necessidade de se relacionar as propriedades da mistura com as propriedades dos componentes puros. Isso fez com que toda uma termodinâmica de soluções fosse desenvolvida para correlacionar essas propriedades.

A forma de relacionar essas propriedades da mistura com as dos componentes puros foi o desenvolvimento de modelos para a mistura. Os mais simples, que são considerados como ideais, consideram que as espécies químicas não se influenciam na mistura, sendo a propriedade da mistura simplesmente uma soma das contribuições individuais. No entanto, esses modelos não representam bem todos os tipos de misturas nem todas as condições de operação. Isso fez com que modelos não ideais fossem desenvolvidos. Entre eles, temos as equações de estado e os modelos para energia livre de Gibbs em excesso (SMITH *et al.*, 1996).

Essa termodinâmica, dita clássica, já foi amplamente estudada e é muito usada nos problemas atuais de engenharia. Algumas misturas são ditas complexas e são caracterizadas por PRAUSNITZ (1983) em dois grupos. O primeiro grupo consiste em misturas cujos componentes apresentam propriedades físicas e químicas bem distintas, porém apresentam estrutura molecular complexa. Essas estruturas complexas fazem com que se torne difícil a caracterização das misturas, pois suas propriedades podem variar consideravelmente do caso de mistura ideal. Exemplos dessas misturas são as que contêm álcoois, água, ácidos orgânicos, aminas, etc.

Nesses exemplos, os componentes tendem a se ligar por ligações de hidrogênio, o que influencia fortemente nas propriedades da mistura.

O segundo grupo classificado por PRAUSNITZ (1983) consiste em misturas cuja composição não se pode identificar. As moléculas dos compostos não precisam ser complexas, porém as propriedades dos componentes reais podem ser tão próximas que se torna impossível fazer uma caracterização detalhada da mistura. Essa impossibilidade normalmente está associada ao fato de que os equipamentos e técnicas usados para a caracterização experimental destas misturas não são capazes de detectar com acurácia componentes que apresentam uma fração molar baixíssima no meio de centenas ou milhares de demais componentes com propriedades semelhantes. Exemplos desse caso são misturas poliméricas, resinas, óleos vegetais e o petróleo.

Focando especialmente no petróleo, caso fosse possível se identificar todos os componentes reais de uma mistura de petróleo, existiria um número de componentes que se aproximaria da ordem de grandeza de 10^6 (BRIESEN e MARQUARDT, 2003). Esses componentes são, em sua maioria, hidrocarbonetos, podendo ser parafínicos (n- e iso-parafinas), naftênicos e aromáticos. Análises experimentais detectam também pequenas quantidades de compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados.

Devido à dificuldade de caracterizar as misturas desse segundo grupo, técnicas experimentais e de modelagem matemática são usadas para expressar as propriedades das misturas em relação a alguma outra propriedade. As misturas em que se consegue fazer essa caracterização em função de uma variável contínua são ditas misturas contínuas e algumas de suas metodologias de caracterização são apresentadas nas seções seguintes.

2.1.1 Caracterização experimental de misturas contínuas

Devido à impossibilidade de se identificar os seus componentes reais, foi necessário que se desenvolvessem métodos experimentais de caracterização das misturas contínuas. Tratando especialmente do petróleo, etapas de exploração, processamento primário e refino dependem das características da mistura, que precisam ser mais específicas do que simplesmente saber que é uma mistura de hidrocarbonetos. Dependendo do óleo, os custos com refino são muito diferentes e os produtos obtidos também. Isso, é claro, impacta diretamente o preço do óleo.

As formas mais simples de se caracterizar as misturas de petróleo consistem em usar sua densidade. O $^{\circ}API$ de uma mistura de petróleo pode ser calculado pela Equação 2.1 (WHITSON e BRULÉ, 2000).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SG} - 131,15 \quad (2.1)$$

em que SG é a densidade relativa do óleo, comparado com a água, ambos a $60^\circ F$.

Essa propriedade da mistura permite identificar se a mistura é mais rica nas frações leves ou pesadas de petróleo, impactando seu valor de mercado. A Tabela 2.1 mostra a relação do $^\circ API$ com a sua classificação.

Outra forma de se caracterizar as misturas de petróleo é usando o fator de caracterização de Watson. Esse fator consiste em uma relação da temperatura de ebulição da mistura e de sua densidade, sendo expresso por (WHITSON e BRULÉ, 2000):

$$K_w = \frac{T_{eb}^{1/3}}{SG} \quad (2.2)$$

em que o termo T_{eb} deve ser expresso em $^\circ R$. Esse fator é responsável por identificar o tipo de hidrocarbonetos presentes na mistura. As faixas calculadas e suas classificações estão na Tabela 2.2.

Pode-se perceber que essas duas formas de se caracterizar o petróleo são simples e, devido à sua simplicidade, são bastante usadas, especialmente para o comércio dos óleos. No entanto, para os cálculos de engenharia, é necessário que se tenha informações mais detalhadas sobre a mistura e sobre suas propriedades. Assim, técnicas experimentais são usadas para caracterizar melhor essas misturas.

Para a caracterização de misturas contínuas, é necessário que se tenha uma variável de distribuição. As variáveis mais usadas quando se trata do petróleo são a massa molar e a temperatura de ebulição (RÄTZSCH e KEHLEN, 1983).

Uma forma de se caracterizar as misturas de petróleo é construir a curva de destilação. As duas principais técnicas experimentais usadas para tal caracterização são a cromatografia em fase gasosa, limitada pela temperatura máxima alcançada, e a análise pelo ponto de ebulição verdadeiro (PEV). A cromatografia em fase gasosa consiste em usar a técnica de cromatografia para relacionar o percentual dos componentes na mistura com a massa de carbono dos componentes (WHITSON e BRULÉ, 2000). Este método é aplicado normalmente em análises rápidas, uma vez que não demanda muito tempo nem uma grande quantidade de amostra.

O método mais aplicado industrialmente é o da curva de destilação. Esse mé-

Tabela 2.1: Classificação do petróleo de acordo com o seu $^\circ API$.

Faixa do $^\circ API$	Classificação
< 15	asfáltico
15 – 20	extrapesado
20 – 25	pesado
25 – 35	médio
35 – 40	leves
40 – 45	muito leve

Tabela 2.2: Base de hidrocarbonetos de uma mistura de petróleo com relação ao fator de caracterização de Watson (BEHRENBRUCH e DEDIGAMA, 2007).

Faixa do K_w	Base de hidrocarboneto
12,9 – 12,2	base parafínica
12,2 – 11,5	base intermediaria
11,5 – 10,5	base naftênica

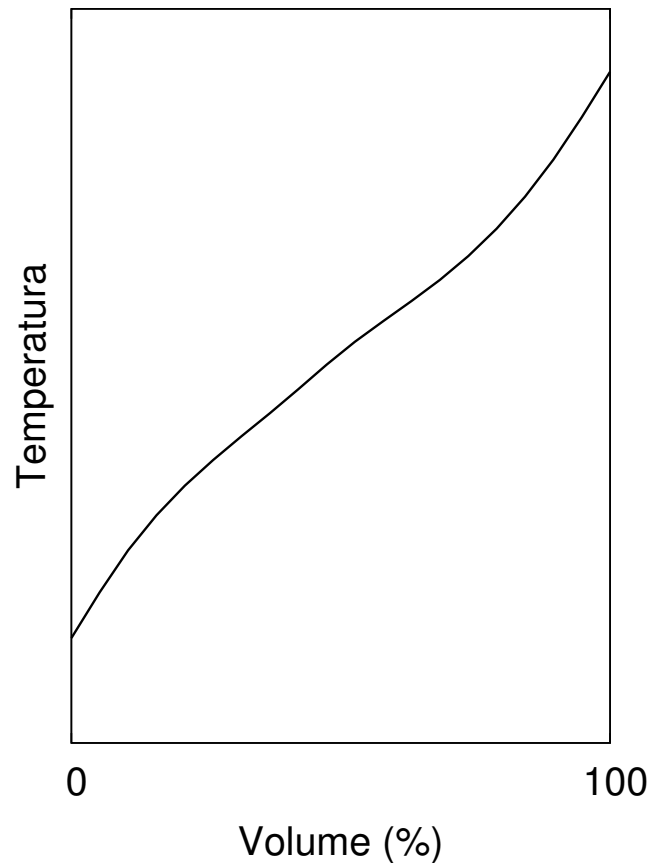


Figura 2.1: Exemplo de curva de destilação simulada usando o PEV.

todo está detalhadamente descrito na ASTM D-2892 (2003). Resumidamente, essa técnica consiste em promover um aumento gradual da temperatura do sistema e verificar, para cada temperatura, quanto da amostra inicial foi vaporizado. Isso gera uma curva do percentual vaporizado em relação à temperatura de ebulição da mistura. Essa curva é capaz de relacionar com maior acurácia como a mistura se comporta com relação à sua vaporização, o que é uma informação importante para o projeto de colunas de destilação de refinarias. Um exemplo da curva de destilação gerada pelo PEV está na Figura 2.1.

Dessa forma, após a construção da curva de destilação pelo PEV, a caracterização da mistura é boa o suficiente para usar as correlações para resolver os problemas de engenharia. A faixa de temperaturas e a inclinação da curva ao ir de 0 até 100%

são os fatores que influenciam na composição da mistura.

2.1.2 Correlações para as propriedades dos componentes da mistura

O grande problema de misturas contínuas está em se estimar as propriedades físicas dos componentes contínuos gerados. Esse problema está relacionado à impossibilidade de se caracterizar as misturas em seus componentes reais. Por isso, há diversos trabalhos na literatura cujo foco é determinar correlações entre as propriedades dos componentes.

Conforme visto na Seção 2.1.1, a forma mais comum de se caracterizar as misturas contínuas provenientes do petróleo consiste em determinar a curva de percentual vaporizado com relação a uma propriedade da mistura, que é o ponto de ebulição. Dessa forma, se o ponto de ebulição da mistura puder ser correlacionado com as demais propriedades dos componentes da mistura, pode-se estimar as propriedades físicas dos componentes e, conseqüentemente, suas propriedades da mistura.

Segundo AHMED (1989), as propriedades mais importantes para descrever o comportamento volumétrico de uma mistura são as propriedades críticas (pressão, temperatura, volume e compressibilidade críticos), o fator acêntrico e a massa molar.

Assim, é de fundamental importância correlacionar tais propriedades com o ponto de ebulição. São encontradas, na literatura, correlações da massa molar com a temperatura de ebulição (HUANG e RADOSZ, 1991a; TWU, 1984). Conhecida essa relação, as demais propriedades são relacionadas com a massa molar do hidrocarboneto.

DUAN *et al.* (2013) fizeram um estudo comparativo das correlações encontradas na literatura para as propriedades de hidrocarbonetos. Em seu estudo, DUAN *et al.* (2013) analisaram as principais correlações para as propriedades críticas, fator acêntrico, densidade e temperatura de ebulição. Comparando a qualidade das correlações, DUAN *et al.* (2013) concluíram que as correlações de KESLER e LEE (1976) são as mais adequadas para o cálculo das propriedades críticas dos componentes contínuos. Para a relação da temperatura de ebulição com a massa molar, tal trabalho recomenda igualmente as correlações propostas por TWU (1984) e SANCET (2007).

WHITSON e BRULÉ (2000) recomendam o uso das equações de KESLER e LEE (1976) e de TWU (1984) para o cálculo das propriedades críticas e o fator acêntrico. Além disso, a correlação proposta por TWU (1984) para relacionar a massa molar com a temperatura de ebulição é recomendada.

Além dessas propriedades críticas, necessárias para os cálculos termodinâmicos das equações de estado, outras correlações são importantes para os cálculos termodinâmicos, como a pressão de saturação (HUANG e RADOSZ, 1991a), entalpias de

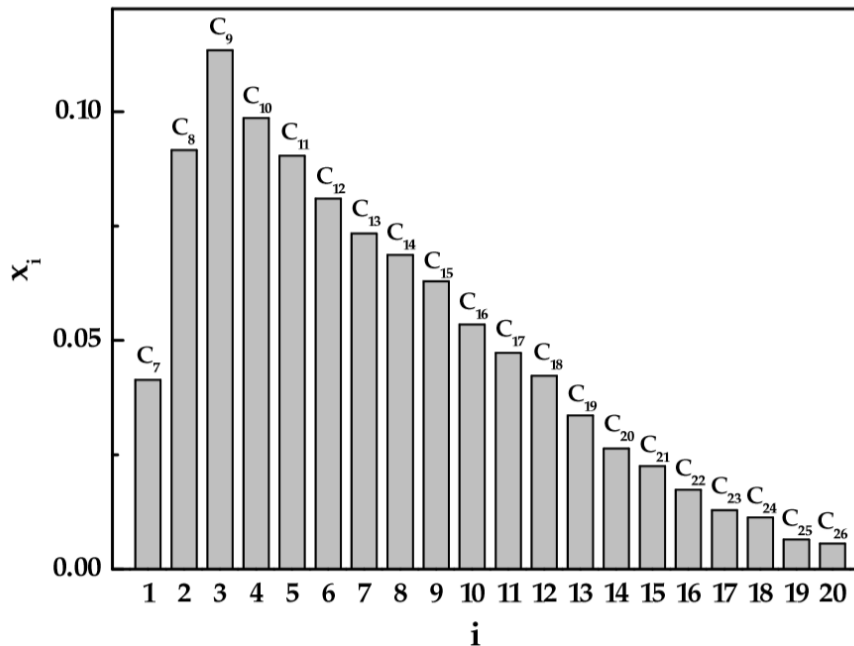


Figura 2.2: Exemplo da caracterização de misturas contínuas usando a modelagem discreta (Retirado de RODRIGUES, 2010).

formação e de vaporização e capacidade calorífica (MARANO e HOLDER, 1997).

2.1.3 Caracterização matemática de misturas contínuas

Nesta seção, é abordado brevemente como são feitas as caracterizações da modelagem matemática dos problemas envolvendo misturas contínuas. De forma geral, são três as formas de se abordar a modelagem matemática do problema: modelagem discreta, modelagem contínua e modelagem semicontínua.

2.1.3.1 Modelagem discreta

Uma das formas de se modelar o problema envolvendo misturas contínuas é discretizando a curva de destilação simulada e trabalhando com pseudocomponentes. Assim, este método consiste em criar um número de pseudocomponentes de modo que o somatório das composições na mistura seja 1, conforme a Equação 2.3. De forma gráfica, tem-se essa representação na Figura 2.2.

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2.3)$$

Esse método tem desvantagens no quesito computacional. Muitos pontos de discretização são necessários para que os cálculos termodinâmicos sejam realizados com alta acurácia e, por isso, o custo computacional é consideravelmente alto. Além

Tabela 2.3: Regra de discretização da curva de destilação por PEV, proposto por ECKERT e VANECK (2005).

Região da Curva	$T < 700\text{ K}$	$700\text{ K} < T < 950\text{ K}$	$T > 950\text{ K}$
Intervalo de discretização	15 K	30 K	50 K

disso, deve-se usar um critério específico para o agrupamento em pseudocomponentes, para que o método seja viável.

WHITSON e BRULÉ (2000) comentaram sobre essa forma de caracterizar as misturas contínuas e chegaram a três perguntas que devem ser respondidas para que essa abordagem seja bem feita. Suas respostas definem quantos componentes devem ser usados, como esses componentes devem ser escolhidos a partir da descrição original da mistura, e como serão calculadas as propriedades dos pseudocomponentes gerados.

WHITSON e BRULÉ (2000) propuseram que o número de componentes, N_H , fosse dependente do número de átomos de carbono do hidrocarboneto mais pesado da mistura original, de acordo com a seguinte expressão:

$$N_H = 1 + 3,3 \log_{10}(N - 7) \quad (2.4)$$

A massa molar de cada pseudocomponente é dada por:

$$M_i = M_{C_7} \left(\frac{M_N}{M_{C_7}} \right)^{i/N_H} \quad (2.5)$$

No entanto, esse método requer que se conheça o número de carbonos dos componentes mais pesados.

Outra forma de se fazer essa discretização é usando a curva de destilação pelo PEV. Conforme proposto por ECKERT e VANECK (2005), a curva de destilação pode ser discretizada em intervalos de temperatura, de modo a seguir a regra da Tabela 2.3. As concentrações de cada pseudocomponente são tiradas pelo intervalo mostrado na Figura 2.3. Outras regras de discretização podem ser propostas para a discretização da curva. Ainda assim, esta técnica é custosa e requer muitos pseudocomponentes para poder representar bem a mistura.

De uma forma geral, são necessários na ordem de 10^2 pseudocomponentes para representar bem a mistura de petróleo (ECKERT e VANECK, 2005). Usar uma quantidade enorme de componentes é um problema na simulação de processos, uma vez que as frações molares seriam muito baixas, podendo ficar abaixo das precisões dos cálculos. Isso poderia gerar muitos erros na simulação, proveniente dos erros de truncamento das variáveis.

Definida a forma de se escolher os pseudocomponentes usados, falta ainda res-

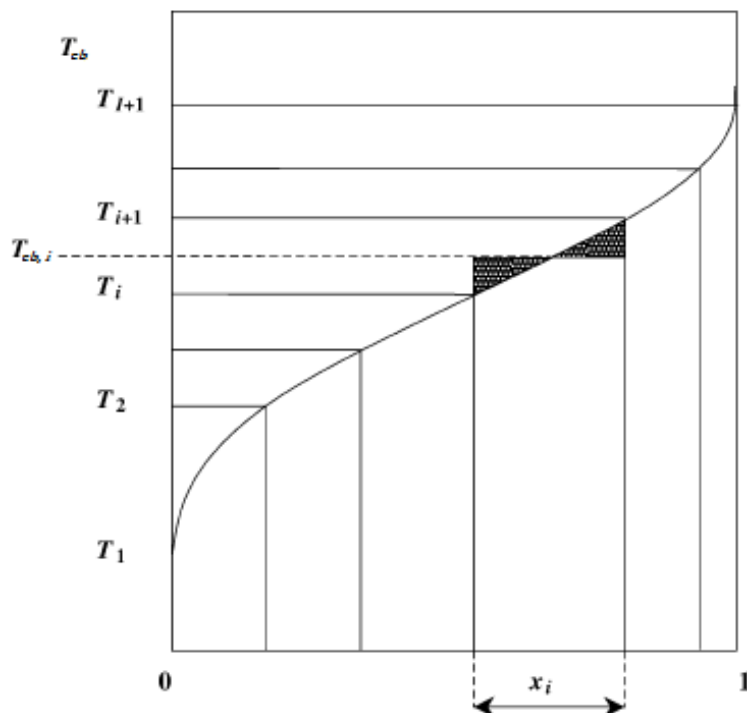


Figura 2.3: Representação da discretização em pseudocomponentes de uma curva de destilação simulada, conforme a metodologia proposta por ECKERT e VANECK (2005) (Adaptado de ECKERT e VANECK, 2005).

ponder a terceira pergunta de WHITSON e BRULÉ (2000), isto é, como calcular as propriedades dos pseudocomponentes. A forma mais simples de se fazer isso é usando as correlações encontradas na literatura para estimar as propriedades físicas dos pseudocomponentes, conforme comentado na Seção 2.1.2. Assim, equações de estado, tipo SRK (SOAVE, 1972) ou Peng-Robinson (PR) (PENG e ROBINSON, 1976), por exemplo, poderiam ser usadas sem problemas, uma vez que a caracterização discreta está de acordo com a abordagem discreta da termodinâmica clássica.

2.1.3.2 Modelagem contínua

A abordagem usando modelagem contínua consiste em gerar uma curva em que cada componente infinitesimal dI tenha uma fração molar definida por uma distribuição de frações molares, $f(I)$. Um exemplo de distribuição está na Figura 2.4.

A partir da curva de PEV, a metodologia de caracterização dessa abordagem consiste em transformar a curva de acúmulo em uma curva de distribuição relacionando a propriedade da mistura com a sua variável de distribuição, que relaciona a distribuição de fração molar com alguma propriedade da mistura. Essa variável pode ser a temperatura de ebulição, conforme é obtido diretamente no PEV. No entanto, o mais comum é fazer a modificação para a massa molar usando as correlações da

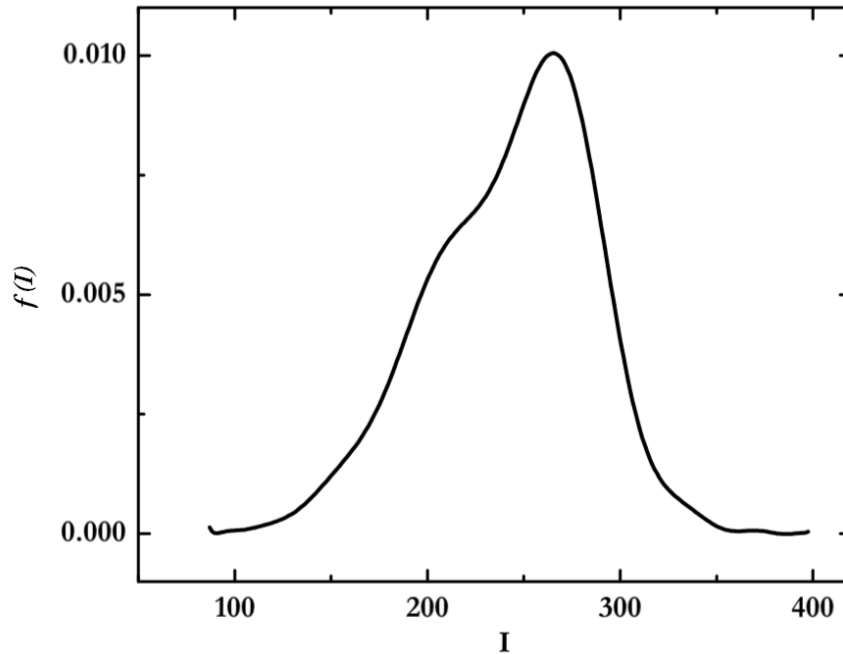


Figura 2.4: Exemplo de caracterização de misturas contínuas usando a modelagem contínua (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

literatura (HUANG e RADOSZ, 1991a; TWU, 1984). Após a curva experimental ser convertida para a massa molar, o procedimento mais comum é aproximá-la por uma distribuição conhecida na literatura. As mais encontradas nos trabalhos da literatura são as distribuições gama (HUANG e RADOSZ, 1991a; PRAUSNITZ, 1983; RODRIGUES *et al.*, 2012; WHITSON e BRULÉ, 2000), exponencial (WHITSON e BRULÉ, 2000), beta (RADOSZ *et al.*, 1987), gaussiana (HOFFMAN, 1968; HUANG e RADOSZ, 1991a; RÄTZSCH e KEHLEN, 1983). SHIBATA *et al.* (1987) usou a distribuição de Schultz-Flory. A distribuição gama é de grande interesse, uma vez que sua forma é bem parecida com a distribuição do óleo que entra nas refinarias e um exemplo desse ajuste está na Figura 2.5.

Usando a modelagem contínua, é necessário que todas as equações termodinâmicas sejam adaptadas para lidar com a distribuição de fração molar da mistura e não mais apenas com a sua composição. Assim, a termodinâmica clássica deve ser adaptada, gerando o que é encontrado na literatura como a termodinâmica contínua. A qualidade dessa abordagem matemática consiste na boa aproximação dos dados experimentais por uma distribuição conhecida.

HUANG e RADOSZ (1991b) aproximaram os resultados de cromatografia em fase gasosa por distribuições gama e gaussiana, usando a média e variância dos valores experimentais para calcular os parâmetros das distribuições. Concluíram que a distribuição gama é capaz de representar bem as propriedades da mistura. BEHRENBRUCH e DEDIGAMA (2007) também fizeram o mesmo, caracterizando

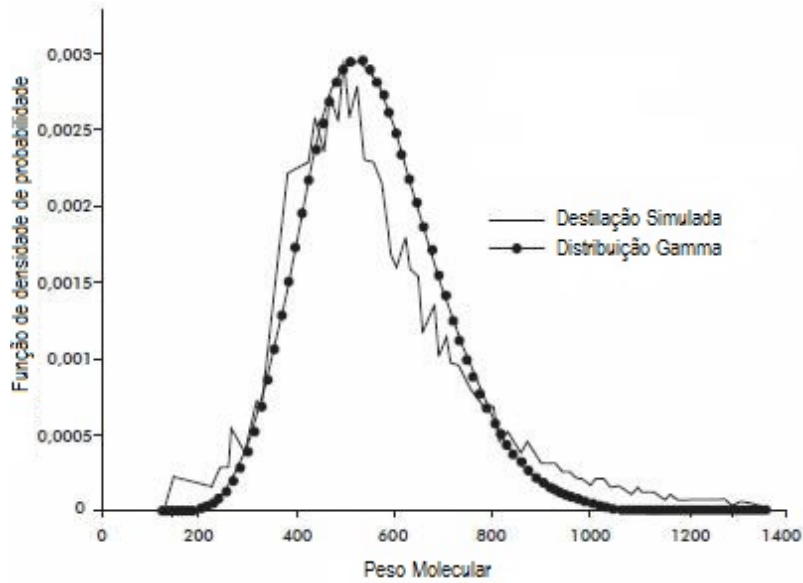


Figura 2.5: Ajuste de uma distribuição gama aos resultados experimentais de destilação simulada (Adaptado de HUANG e RADOSZ, 1991b).

diversos petróleos comerciais usando a distribuição gama. NICHITA *et al.* (2001) fizeram a regressão comparando as distribuições gama e exponencial, concluindo que a distribuição gama adapta melhor os dados.

LIU e WONG (1997) usaram a abordagem contínua para representar a mistura de petróleo. No entanto, ao invés de se usar uma distribuição conhecida na literatura, eles expandiram a distribuição em uma série de polinômios ortonormais. Essa abordagem é bastante interessante, uma vez que os erros encontrados foram menores que aqueles usando a distribuição. Isso aconteceu especialmente nas extremidades da distribuição, onde a aproximação da mistura pela distribuição é pior. Essa aproximação é tal que:

$$f(I) = \sum_{i=0}^{m-1} f_i \Phi_i(I) \quad (2.6)$$

em que $\Phi_i(I)$ é o polinômio ortonormal de ordem i e f_i é o coeficiente de Fourier.

2.1.3.3 Modelagem semicontínua

Essa abordagem consiste em fazer uma mistura das abordagens discreta e contínua, conforme mostrado na Figura 2.6.

Essa abordagem consiste em caracterizar parte da mistura de forma discreta e a outra parte na forma contínua. Isso é normalmente feito para os casos em que se tem componentes reais misturados com uma mistura contínua. Quando as frações leves do petróleo estão presentes na mistura, é possível caracterizar o metano, etano e alguns outros componentes leves, de modo a aumentar a acurácia da aproximação

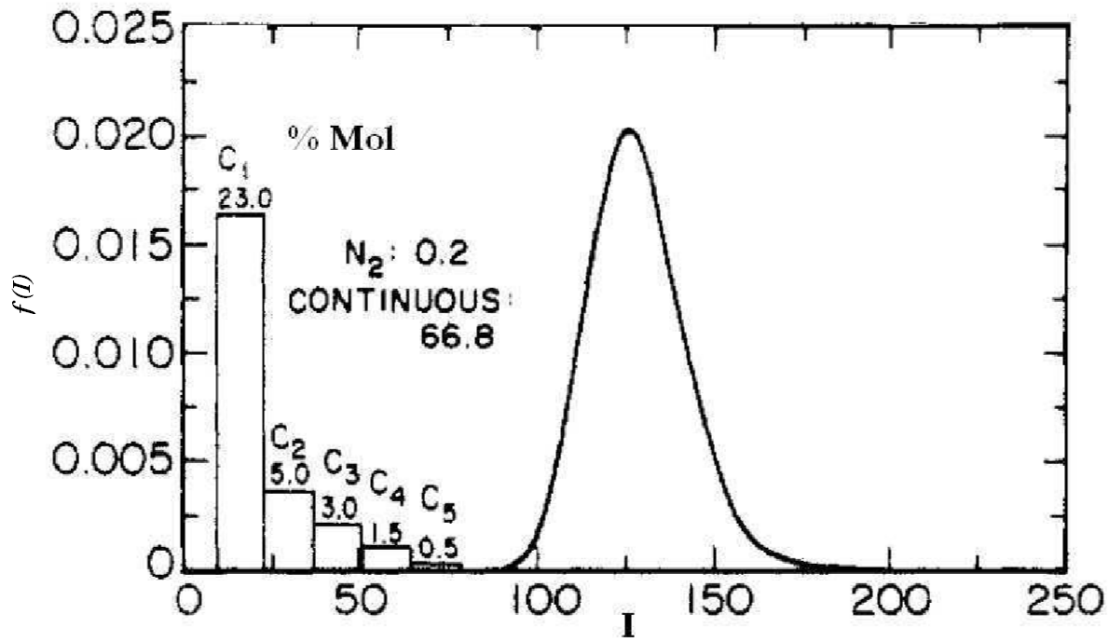


Figura 2.6: Exemplo de caracterização de misturas contínuas usando a modelagem semicontínua (Adaptado de COTTERMAN *et al.*, 1985).

contínua.

Alguns trabalhos envolvendo misturas semicontínuas são encontrados na literatura. Para equilíbrio de fases com hidrocarbonetos, há os trabalhos de COTTERMAN *et al.* (1985), CHOU e PRAUSNITZ (1986) e ROCHOCZ *et al.* (1997). Aplicações em outras áreas também são encontradas, como em problemas de transferência de massa (JATOBA *et al.*, 2014).

2.2 Termodinâmica Contínua

Conforme visto na seção anterior, uma das abordagens para a caracterização de misturas com mais componentes do que se pode identificar é a modelagem contínua, que caracteriza a mistura não mais pelos seus componentes (ou pseudocomponentes) e suas respectivas concentrações, mas sim através de uma distribuição de fração molar.

Essa caracterização contínua implica em se escrever a distribuição de fração molar em função de pelo menos uma variável de distribuição. Para algumas misturas contínuas, em especial hidrocarbonetos de séries homólogas, uma única variável de distribuição é suficiente para descrever bem as propriedades da mistura (LAGE, 2007). Essa variável de distribuição pode ser a temperatura de ebulição ou, mais frequentemente encontrado na literatura, a massa molar. Apesar do caso monovariável ter sua limitação na caracterização de misturas contínuas, ele é aplicado com

maior frequência considerando séries homólogas de hidrocarbonetos, sendo válido, por exemplos, para séries de alcanos e alquenos (COTTERMAN *et al.*, 1985).

Caracterizada a mistura, enfrenta-se o problema de escrever as equações termodinâmicas usando as distribuições de fração molar. A termodinâmica clássica, amplamente desenvolvida e estudada, consiste em equacionar e resolver as equações de equilíbrio, modelos para cálculo das propriedades dos fluidos e das misturas, porém considerando sempre que as misturas são discretas. Assim, a abordagem contínua requer o desenvolvimento de uma nova forma de se estudar a termodinâmica, a chamada termodinâmica contínua.

A termodinâmica contínua consiste no equacionamento das relações e modelos de equilíbrio e de comportamento das propriedades das misturas considerando que as misturas são descritas por distribuições de fração molar, ao invés de suas composições. Para tal, é importante que se tenha a distribuição da corrente de entrada do problema caracterizada nas variáveis de distribuição e que as propriedades dos componentes infinitesimais sejam conhecidas para cada conjunto de variáveis de distribuição do problema. Assim, as equações de soma, usuais na termodinâmica clássica, se tornam equações integrais.

A termodinâmica para misturas contínuas já foi estudada por diversos autores (EDMISTER, 1955; HOFFMAN, 1968), porém o desenvolvimento teórico e matemático rigoroso foi feito por COTTERMAN *et al.* (1985); PRAUSNITZ (1983); RÄTZSCH e KEHLEN (1983) e KEHLEN *et al.* (1985). Nestes trabalhos, as expressões para entalpias, energia de Gibbs, potencial químico e tantas outras definições termodinâmicas importantes na termodinâmica clássica foram definidas para a termodinâmica contínua.

Após isso, a abordagem contínua para resolução das equações de equilíbrio de fases foi usada por diversos autores. Entre esses problemas, tem-se a resolução de equilíbrio líquido-vapor (COTTERMAN *et al.*, 1985; HUANG e RADOSZ, 1991a; PRAUSNITZ, 1983), equilíbrios líquido-líquido de soluções poliméricas (COTTERMAN *et al.*, 1985; RÄTZSCH e KEHLEN, 1983) e outros. Modelos termodinâmicos, como aqueles desenvolvidos por SOAVE (1972) e PENG e ROBINSON (1976), são usados nos cálculos termodinâmicos dos trabalhos encontrados na literatura.

De uma forma geral, as equações de termodinâmica contínua são escritas para a massa molar como variável de distribuição. Essa variável é interessante, pois as correlações tendem a ser escritas em função dessa propriedade.

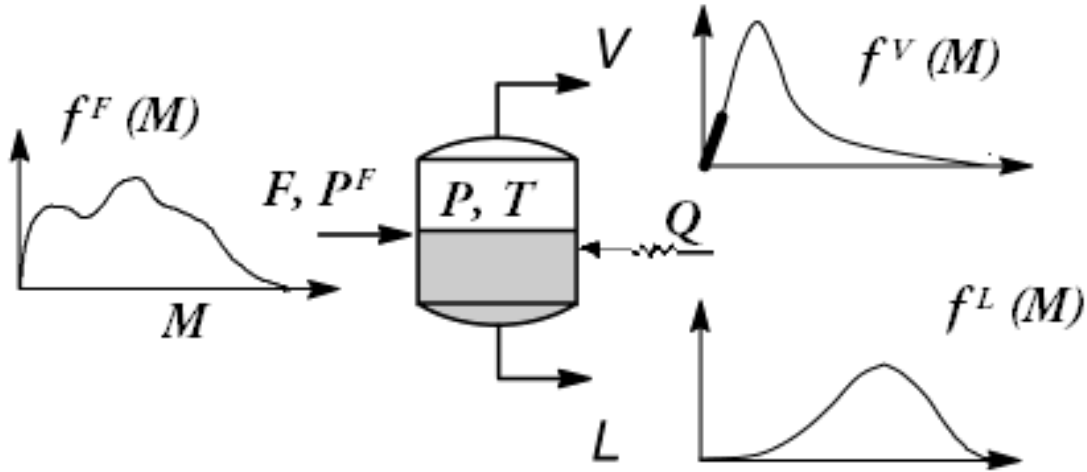


Figura 2.7: Representação das correntes associadas ao *flash* usando a termodinâmica contínua (Adaptado de BRIESEN e MARQUARDT, 2003).

2.2.1 Equacionamento do *flash* usando a termodinâmica contínua

Com o intuito de exemplificar a utilização da termodinâmica contínua na formulação de problemas de engenharia, nesta seção é abordada a modelagem de um *flash* usando a termodinâmica contínua. O equacionamento consiste em encontrar as distribuições (não mais composições) das correntes de líquido e vapor que se encontram em equilíbrio à pressão P e temperatura T , dada uma distribuição de fração molar na entrada $f^F(M)$, conforme a Figura 2.7. A variável de distribuição usada é a massa molar, M .

Balanco de massa:

$$F f^F(M) = V f^V(M) + L f^L(M) \quad (2.7)$$

Equilíbrio de fases:

$$f^V(M) = K(M, T, P, f^L, f^V) f^L(M) \quad (2.8)$$

Balanco de energia:

$$F H^F(T^F, P, f^F) + Q = V H^V(T, P, f^V) + L H^L(T, P, f^L) \quad (2.9)$$

Equação de fechamento:

$$\int_{\Delta M} f^V(M) dM = \int_{\Delta M} f^L(M) dM = 1 \quad (2.10)$$

Como se pode perceber, a constante de equilíbrio, que para o caso discreto é diferente para cada componente, no caso contínuo ela é uma função da variável de distribuição. Assim, para cada componente infinitesimal de massa molar dM , a constante terá um valor diferente. O mesmo acontece para a entalpia das correntes.

O problema de *flash* isotérmico considerando idealidade para ambas as fases possui solução analítica, conforme mostrado por LAGE (2007). Essa solução está na Equação 2.11. Essa solução só é possível porque, para o caso ideal, a constante de equilíbrio independe das distribuições $f^L(M)$ e $f^V(M)$, dependendo apenas da variável de distribuição, no caso a massa molar M .

$$\begin{aligned} f^L(M) &= \frac{f^F(M)}{1 + \gamma[K(M) - 1]} \\ f^V(M) &= \frac{K(M)f^F(M)}{1 + \gamma[K(M) - 1]} \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que γ é a fração vaporizada, $\gamma = \frac{V}{F}$.

No entanto, os problemas em que se consegue resolver analiticamente são muito simples e, para modelos termodinâmicos mais complexos, é necessário que se tenha formas numéricas de resolver as equações.

2.3 Métodos para resolução as equações algébrico-integrais

Para que se possa resolver as equações de termodinâmica contínua para problemas mais complexos, é necessário que se tenha técnicas numéricas de resolução dessas equações. Essas técnicas consistem na discretização das equações na forma contínua e resolução das equações discretizadas para os pseudocomponentes gerados.

A discretização consiste em recharacterizar na forma discreta uma corrente que está caracterizada na forma contínua. A forma mais simples de se discretizar essas equações é fazendo uma discretização uniforme, que considera que a variável de distribuição será dividida em n pseudocomponentes, cada um deles igualmente espaçado dos seus pseudocomponentes vizinhos. Essa discretização foi feita por HUANG e RADOSZ (1991a) e seu uso foi justificado pela simplicidade de se obter os pseudocomponentes. No entanto, o ganho computacional na escolha dos pseudocomponentes é perdido no maior custo computacional para a resolução das equações discretizadas. De uma forma geral, as formulações dos problemas tendem a crescer de complexidade computacional muito rapidamente com o número de pseudocomponentes usados.

HUANG e RADOSZ (1991a) também fizeram a discretização usando intervalos uniformes nos valores de uma função da variável de distribuição. Dessa forma, para

a distribuição gama, uma discretização usando uma função logarítmica se mostrou muito vantajosa para os cálculos, necessitando de menos pontos de discretização que o caso usando a distribuição uniforme. A grande desvantagem deste método, no entanto, está no fato de que a escolha da função com a qual se fará a discretização depende da distribuição de fração molar usada.

Além disso, os resultados encontrados por HUANG e RADOSZ (1991a) mostram que essas regras de discretização requerem muitos pontos, chegando a 40 pontos, para representar bem as propriedades da mistura descrita por uma distribuição gama. Esse valor é muito alto para ser usado em simulações de processo e para problemas mais complexos, como em otimização ou simulação fluidodinâmica do processo.

É importante manter um baixo número de pseudocomponentes nas simulações de processo, pois a dimensão do sistema de equações a ser resolvido é dependente do número de componentes usados. Além disso, a análise dos resultados é dificultada quando se tem muitos pontos, pois valores muito baixos de concentrações são difíceis de se analisar (ECKERT e VANECK, 2005).

Outra forma de se discretizar as equações consiste em aplicar uma regra de quadratura de Gauss para a resolução das integrais. Essa quadratura faz com que os pseudocomponentes gerados apresentem um espaçamento irregular entre si, uma vez que eles são as raízes de um polinômio ortogonal.

Como foi salientado por SHIBATA *et al.* (1987), essa abordagem equivale a escolher “pseudocomponentes” nesses pontos de quadratura e depois empregar as rotinas da termodinâmica clássica para resolver os cálculos de equilíbrio de fases.

Assim, o ajuste da distribuição, feito pela regra de quadratura é a melhor forma de se representar a mistura usando determinada família de polinômios ortogonais. Tal técnica foi usada em vários trabalhos (COTTERMAN e PRAUSNITSZ, 1985; HAYNES e MATTHEWS, 1991; LIU e WONG, 1997) e os resultados encontrados são bastante satisfatórios. No entanto, a escolha da família de polinômios ortogonais é decisivo para o sucesso dessa discretização.

Para misturas cuja distribuição de frações molares é semi-infinita, a quadratura usada em trabalhos da literatura é a de Gauss-Laguerre (ROCHOCZ *et al.*, 1997; SHIBATA *et al.*, 1987). Para intervalos fechados para a variável de distribuição, outros polinômios ortogonais são usados, como o de Chebyshev (RADOSZ *et al.*, 1987) e Legendre (HAYNES e MATTHEWS, 1991).

COTTERMAN e PRAUSNITSZ (1985) compararam o uso de pseudocomponentes discretos e o uso de métodos de quadratura de Gauss para a resolução das equações contínuas, chegando à conclusão de que o custo computacional é menor para o método de quadraturas e esse método representa igualmente bem a mistura.

LIU e WONG (1997) expandiram o uso da regra de quadratura, usando uma expansão da distribuição de fração molar em uma família de polinômios ortonormais.

Eles concluíram que os desvios dos cálculos termodinâmicos são menores usando a expansão em base ortonormal do que a tradicional caracterização discreta da distribuição.

Portanto, a escolha do polinômio ortogonal para a regra de quadratura é crucial para o sucesso da quadratura de Gauss. No entanto, se a distribuição de frações molares variar no tempo ou no espaço, a escolha da família de polinômios ortogonais adequada para aquela distribuição pode variar, fazendo com que a caracterização escolhida inicialmente não seja mais adequada. Essa deficiência está associada ao fato dessa caracterização ser dita fixa, ou seja, os pseudocomponentes usados em todo espaço ou tempo possuem as mesmas abscissas, ou valores da variável de distribuição. Essa deficiência leva à perda de acurácia para problemas em que a forma da distribuição varia muito. Um exemplo disso é a simulação de colunas de destilação. As correntes de topo e fundo apresentam distribuições de frações molares muito distintas, sendo o topo mais concentrado nos componentes leves e a do fundo mais concentrada nos componentes pesados. Isso faz com que seja necessária a utilização de muitos pontos de quadratura para que haja pseudocomponentes leves e pseudocomponentes pesados suficientes para representar todas as correntes sem que haja perda de acurácia nas propriedades da mistura.

Um problema associado às correntes que variam no tempo e espaço usando a quadratura de Gauss é que o uso de muitos pontos de quadratura faz com que haja frações molares dos pseudocomponentes muito baixas. Isso é uma das principais causas de acúmulo de erros nas simulações de processo.

Por isso, é importante que se apliquem formas de se recharacterizar a distribuição de forma adaptativa, permitindo que os pseudocomponentes gerados pela quadratura variem.

O método proposto por VON WATZDORF e MARQUARDT (1997) consiste no uso de uma discretização de *wavelet*-Galerkin. A adaptatividade desse método consiste em variar o número de bases *wavelet*. BRIESEN e MARQUARDT (2003) destacam que esse método é vantajoso por ser altamente robusto no quesito de distribuição de frações molares usadas. No entanto, a discretização das equações de termodinâmica contínua não são feitas em termos de pseudocomponentes. Isso faz com que todos os cálculos termodinâmicos sejam adaptados para a discretização via *wavelet*, necessitando de rotinas específicas para o cálculo da solução por esse método. Isso é pouco prático para o caso de simuladores de processo, cujo intuito é de reduzir a ordem do problema contínuo e cair em um novo problema discreto, em que as rotinas já programadas possam ser aplicadas.

LAGE (2007) propôs uma outra regra de quadratura de Gauss, em que o polinômio ortogonal usado é aquele cuja função peso é a própria distribuição de frações molares. Assim, à medida que essa distribuição varia no tempo e no espaço, o polinô-

mio ortogonal também varia. Isso faz com que as abscissas da quadratura variem, gerando uma caracterização adaptativa. Esse método é chamado QMoM (*Quadrature Method of Moments*). Esse método é explicado em detalhes na próxima seção.

A proposta de LAGE (2007) consiste em usar a abordagem de LIU e WONG (1997) de expandir a distribuição em uma base ortonormal e depois aplicar a regra de quadratura. A diferença é que LAGE (2007) usou uma regra de quadratura baseada na quadratura de Gauss-Christoffel, enquanto que LIU e WONG (1997) propuseram uma discretização fixa por uma quadratura de Gauss.

PETITFRERE *et al.* (2014) confirmaram os resultados encontrados por LAGE (2007). Eles usaram o QMoM para resolver as equações de *flash* para uma mistura não ideal de petróleo e conferiram que esse método é capaz de representar as propriedades da mistura de forma precisa e acurada.

2.4 Método dos momentos fechados por quadratura (QMoM)

Conforme explicado na seção anterior, as técnicas de discretização usando uma quadratura são bastante eficientes para representar as distribuições em sua forma discreta. No entanto, com as variações da distribuição no espaço e/ou no tempo, a escolha da regra de quadratura de Gauss pode influenciar na qualidade da discretização. Assim, o método dos momentos fechados por quadratura (QMoM) é o método que consiste em usar os momentos da distribuição para gerar a quadratura ótima. Assim, caso a distribuição varie e, conseqüentemente, seus momentos, a quadratura variará também. Isso permite uma adaptabilidade na quadratura usada.

2.4.1 Breve histórico

O QMoM foi inicialmente usado por MCGRAW (1997) para resolução de sistemas de aerossóis. Este método é muito usado para resolução de problemas de balanço populacional, conforme pode ser visto em vários trabalhos na literatura (MARCHISIO *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2010; VLIEGHE *et al.*, 2016; WAN *et al.*, 2005).

LAGE (2007) foi o primeiro a usar o QMoM para a resolução de problemas de equilíbrio de fases. Em seu trabalho, LAGE (2007) resolveu problemas de *flash*, usando diferentes distribuições e mostrou como o balanço de momentos nas correntes era efetuado. Assim, conseguiu gerar caracterizações adaptativas para as correntes testadas, mostrando que com poucos pontos de quadratura a corrente poderia ser corretamente caracterizada, usando suas propriedades.

RODRIGUES *et al.* (2012) estenderam a metodologia de LAGE (2007) para colunas de destilação através de cálculos sequenciais por estágio de equilíbrio. Assim, consideraram que as distribuições das correntes de líquido e vapor variaram ao longo dos estágios da coluna, obtendo uma caracterização adaptável, inclusive no número de pseudocomponentes em cada corrente.

2.4.2 A quadratura de Gauss-Christoffel

Seja $f(x)$ uma distribuição de fração molar no intervalo $[a, b]$. Esta distribuição pode ser caracterizada pelos seus momentos regulares, que são definidos como:

$$\mu_k = \int_a^b x^k f(x) dx \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

em que k é a ordem do momento.

Esses momentos carregam informação da distribuição que é usada nos algoritmos para cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel, conforme mostrado nas seções seguintes.

Os momentos da distribuição também podem ser escritos de uma forma diferente, em que o termo x^k é substituído por um polinômio ortogonal de mesma ordem, pertencente a uma determinada família polinomial.

$$\mu_k^{(P)} = \int_a^b p_k(x) f(x) dx \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.13)$$

em que $\mu_k^{(P)}$ é chamado de momento generalizado e $p_k(x)$ corresponde ao polinômio de ordem k associado a uma família de polinômios ortogonais. Essa família polinomial pode ser arbitrada de acordo com a seguinte forma de recursão:

$$\begin{aligned} p_{-1}(x) &= 0 \\ p_0(x) &= 1 \\ xp_k(x) &= a_k p_{k+1}(x) + b_k p_k(x) + c_k p_{k-1}(x) \quad , \quad k = 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

Portanto, arbitrada uma família de polinômios ortogonais, os momentos generalizados podem ser calculados e usados nos métodos que suportam este tipo de informação. Vale ressaltar que os momentos generalizados se tornam os momentos regulares para o caso em que $a_k = 1$ e $b_k = c_k = 0$.

Uma vez calculada uma quadratura de n pontos, os momentos da distribuição podem ser reconstruídos através das Equações 2.15 e 2.16.

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n x_i^k f(x_i) \quad , \quad k = 0, \dots, 2n - 1 \quad (2.15)$$

$$\mu_k^{(P)} = \sum_{i=1}^n p_k(x_i) f(x_i) \quad , \quad k = 0, \dots, 2n - 1 \quad (2.16)$$

Dessa forma, os algoritmos para cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel consistem em, dados os momentos da distribuição, encontrar a quadratura $[x_i, \omega_i]_{i=1}^n$ de modo que esses momentos sejam calculados de forma exata. Uma qualquer propriedade da mistura pode ser aproximada por:

$$\int_a^b g(x) f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n g(x_i) \omega_i \quad (2.17)$$

em que $g(x)$ é a propriedade calculada para o componente caracterizado pelo valor de x . As abscissas, x_i , e os pesos, ω_i , dependem da família de polinômios ortogonais usada, que é função apenas da distribuição de fração molar. Como $f(x)dx$ é a fração molar da espécie infinitesimal dx , o mesmo acontece para o caso discretizado: os pesos ω_i são considerados as frações molares dos pseudocomponentes gerados nas abscissas x_i , conforme provado por LAGE (2007).

Para uma determinada quadratura de Gauss, as abscissas são as raízes do polinômio ortogonal desejado de grau n . Os polinômios de Christoffel são ortogonais em relação à função peso $f(x)$. Assim, a função peso é a própria distribuição de fração molar. No entanto, devido à distribuição de fração molar não ter uma forma ou expressão específica, os coeficientes do polinômio ortogonal e, conseqüentemente, suas raízes devem ser computadas numericamente através de propriedades conhecidas da distribuição de fração molar.

Para isso, define-se o produto interno entre duas funções $p(x)$ e $q(x)$, conforme:

$$\langle p, q \rangle \equiv \int_a^b p(x)q(x)f(x)dx \quad (2.18)$$

Referente a esse produto interno, pode-se definir uma família de polinômios ortogonais no intervalo $[a, b]$, de modo que:

$$\begin{aligned} P_{-1}(x) &= 0 \\ P_0(x) &= 1 \\ P_{k+1}(x) &= (x - \theta_k)P_k(x) - \eta_k^2 P_{k-1}(x), k = 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (2.19)$$

Os coeficientes η e θ podem ser escritos como:

$$\theta_k = \frac{\langle xP_k, P_k \rangle}{\langle P_k, P_k \rangle}, k \geq 0 \quad (2.20)$$

$$\eta_k^2 = \begin{cases} 1, & k = 0 \\ \frac{\langle P_k, P_k \rangle}{\langle P_{k-1}, P_{k-1} \rangle}, & k \geq 1 \end{cases} \quad (2.21)$$

Rearranjando as equações de recorrência de P_0 até P_{n-1} , chega-se no seguinte sistema:

$$(\tilde{A}_n - xI)P = b \quad (2.22)$$

em que:

$$\tilde{A}_n = \begin{pmatrix} \theta_0 & 1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \eta_1^2 & \theta_1 & 1 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & \eta_{n-2}^2 & \theta_{n-2} & 1 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \eta_{n-1}^2 & \theta_{n-1} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

$$P = \begin{pmatrix} P_0(x) \\ P_1(x) \\ \vdots \\ P_{n-1}(x) \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

$$b = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -P_n(x) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Se x_i for uma das n raízes de $P_n(x)$, o problema se reduz ao problema de valor característico:

$$(\tilde{A}_n - x_i I)P = 0 \quad (2.26)$$

Portanto, o processo de encontrar as n raízes do polinômio ortogonal P_n pode ser substituído pelo processo de se encontrar os n valores característicos da matriz \tilde{A}_n . Os métodos numéricos para encontrar os valores característicos são mais bem condicionados que os para encontrar as raízes de polinômios e, por isso, há ganho numérico na substituição dos problemas (JOHN e THEIN, 2012).

No entanto, o cômputo dos valores característicos de matrizes simétricas é muito mais acurado do que para as demais matrizes e, por isso, deve-se modificar a matriz \tilde{A}_n de modo a torná-la simétrica. Para isso, seja a matriz diagonal $D = [d_i]_{i=0}^{n-1}$, em

que $d_i = [\prod_{j=0}^i \eta_j]^{-1}$ para $i = 0, \dots, n-1$. Assim, tem-se:

$$(\tilde{A}_n - x_i I)P = 0 \quad (2.27)$$

$$D(\tilde{A}_n - x_i I)D^{-1}DP = 0 \quad (2.28)$$

$$\underbrace{(D\tilde{A}_nD^{-1})}_{A_n} - x_i \underbrace{(DID^{-1})}_I \underbrace{DP}_{\hat{P}} = 0 \quad (2.29)$$

$$(A_n - x_i I)\hat{P} = 0 \quad (2.30)$$

em que:

$$A_n = \begin{pmatrix} \theta_0 & \eta_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \eta_1 & \theta_1 & \eta_2 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & \eta_{n-2} & \theta_{n-2} & \eta_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \eta_{n-1} & \theta_{n-1} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Portanto, os valores característicos, denotados por x_i para $i = 1, \dots, n$, de A_n , também chamada de matriz terminal, são as raízes do polinômio ortogonal de grau n .

Seja q_i o vetor característico associado ao valor característico x_i . Os pesos da quadratura podem ser expressos por (JOHN e THEIN, 2012):

$$\omega_i = \mu_0^{(P)} q_{i,0}^2 \left(\sum_{k=0}^{n-1} q_{i,k}^2 \right)^{-1}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.32)$$

O somatório contido dentro da Equação 2.32 consiste na norma do vetor característico associado ao valor característico x_i . Se for usada uma rotina para encontrar os vetores característicos em que tais vetores já venham com norma unitária, tal termo é igual a 1 e desaparece da equação.

Há diversos métodos para o cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel, conforme é discutido no Capítulo 3.

2.4.3 DQMoM

O QMoM consiste em modificar as equações envolvendo as distribuições de modo que elas passem a envolver os momentos das distribuições. Assim, as equações originais deveriam ser resolvidas para os momentos das distribuições, que podem,

consequentemente, ser modificadas para representar a distribuição.

A ideia do DQMoM (*Direct Quadrature Method of Moments*) consiste em resolver as equações não mais para os momentos, mas sim para os pesos e abscissas da quadratura de cada distribuição. Essa técnica tem a vantagem de que não se precisa aplicar o algoritmo para geração da quadratura de Gauss-Christoffel toda vez que se desejar as propriedades da mistura, uma vez que a quadratura estará determinada pelos pesos e abscissas.

Esse método foi inicialmente proposto por MARCHISIO e FOX (2005), para a resolução de problemas de balanço populacional, sendo aplicado a escoamento gás-sólido polidisperso por FAN *et al.* (2004). Outros trabalhos na literatura foram publicados na área de balanço populacional (SILVA *et al.*, 2010) e em problemas de escoamento com transferência de massa (JATOBA *et al.*, 2014).

2.5 Modelagem de colunas de destilação multi-componente

Colunas de destilação são equipamentos de extrema importância na indústria química. Sua finalidade é separar os componentes de uma mistura, usando sua diferença de volatilidade.

Na indústria de petróleo, esse equipamento é a principal forma de fracionamento da corrente de óleo que chega à refinaria. O óleo cru é alimentado na coluna e as suas frações são retiradas ao longo da mesma, obtendo-se os componentes mais leves no topo (gás natural) e os mais pesados no fundo (óleo combustível, asfaltenos).

Devido à sua grande importância, a modelagem desse equipamento já foi muito estudada na literatura. Nesta seção, são apresentadas algumas formas de cálculo de colunas de destilação.

2.5.1 Métodos aproximados

Apesar de existirem métodos mais rigorosos para o cálculo de colunas de destilação com misturas multicomponentes, métodos aproximados ainda são utilizados em projetos conceituais, de modo a se ter uma estimativa inicial da coluna que se deseja projetar. O principal método encontrado na literatura é o FUGK (Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride). Este método consiste em calcular as principais variáveis da coluna usando correlações encontradas na literatura. Uma dedução detalhada desse método pode ser encontrada em HENLEY *et al.* (2011).

Esse método consiste em selecionar, entre os componentes da mistura, dois componentes: um chave-leve e um chave-pesado. A escolha desses componentes não é trivial e deve-se levar em consideração a separação que se deseja efetuar (HENLEY

et al., 2011). De qualquer forma, o componente chave-leve deve apresentar maior volatilidade que o chave-pesado.

Após definir os componentes chaves e suas composições, fixa-se a pressão da coluna. Assim, a corrente de alimentação pode ser caracterizada. Além disso, é importante definir as condições de operação do condensador e do refeedor.

Em seguida, as equações de Fenske, Underwood, Gilliland e Kirkbridge são usadas para determinar o número mínimo de estágios da coluna, a razão de refluxo mínima e o estágio ótimo de alimentação.

Essas variáveis são usadas em projetos básicos de engenharia, porém não são capazes de fornecer informações detalhadas sobre as correntes e a coluna. Para obter essas informações, balanços e massa e energia devem ser feitos em cada estágio.

2.5.2 Equações MESH

A modelagem de colunas de destilação usando as equações MESH é a forma mais usada nos simuladores de processo. É um método mais rigoroso de se calcular colunas de destilação, levando em consideração os balanços de massa e energia em cada estágio, além das equações de equilíbrio. Assim, ao se resolver esses conjunto de equações, informações mais detalhadas sobre o problema são obtidas, como o perfil de temperaturas, as vazões molares em cada estágio e as composições das correntes. Esse modelo consiste em, em cada estágio de equilíbrio, aplicar o balanço de massa (M), as equações de equilíbrio de fases (E), a restrição de soma (S) e o balanço de energia (H). Conforme a Figura 2.8, cada estágio j recebe as correntes F_j , L_{j-1} e V_{j+1} . As equações de equilíbrio são aplicadas a cada estágio, de modo que as correntes em equilíbrio que saem do estágio j são $(W_j + V_j)$ e $(U_j + L_j)$. Em cada estágio, pode haver uma fonte de calor, denotada por Q_j . Seguindo essa notação, as equações MESH para misturas discretas são:

Balanço de Massa (M)

Realizando o balanço de massa por componente em cada estágio, tem-se:

$$F_j x_{j,i}^F + V_{j+1} x_{j+1,i}^V + L_{j-1} x_{j-1,i}^L - (V_j + W_j) x_{j,i}^V - (L_j + U_j) x_{j,i}^L = 0 \quad (2.33)$$

Equilíbrio de Fases (E)

A equação de equilíbrio de fases consiste em igualar as fugacidades das fases líquida e vapor de cada estágio. Assim:

$$\hat{f}_{j,i}^V = \hat{f}_{j,i}^L \quad (2.34)$$

A fugacidade pode ser escrita através de seu coeficiente de fugacidade, de modo

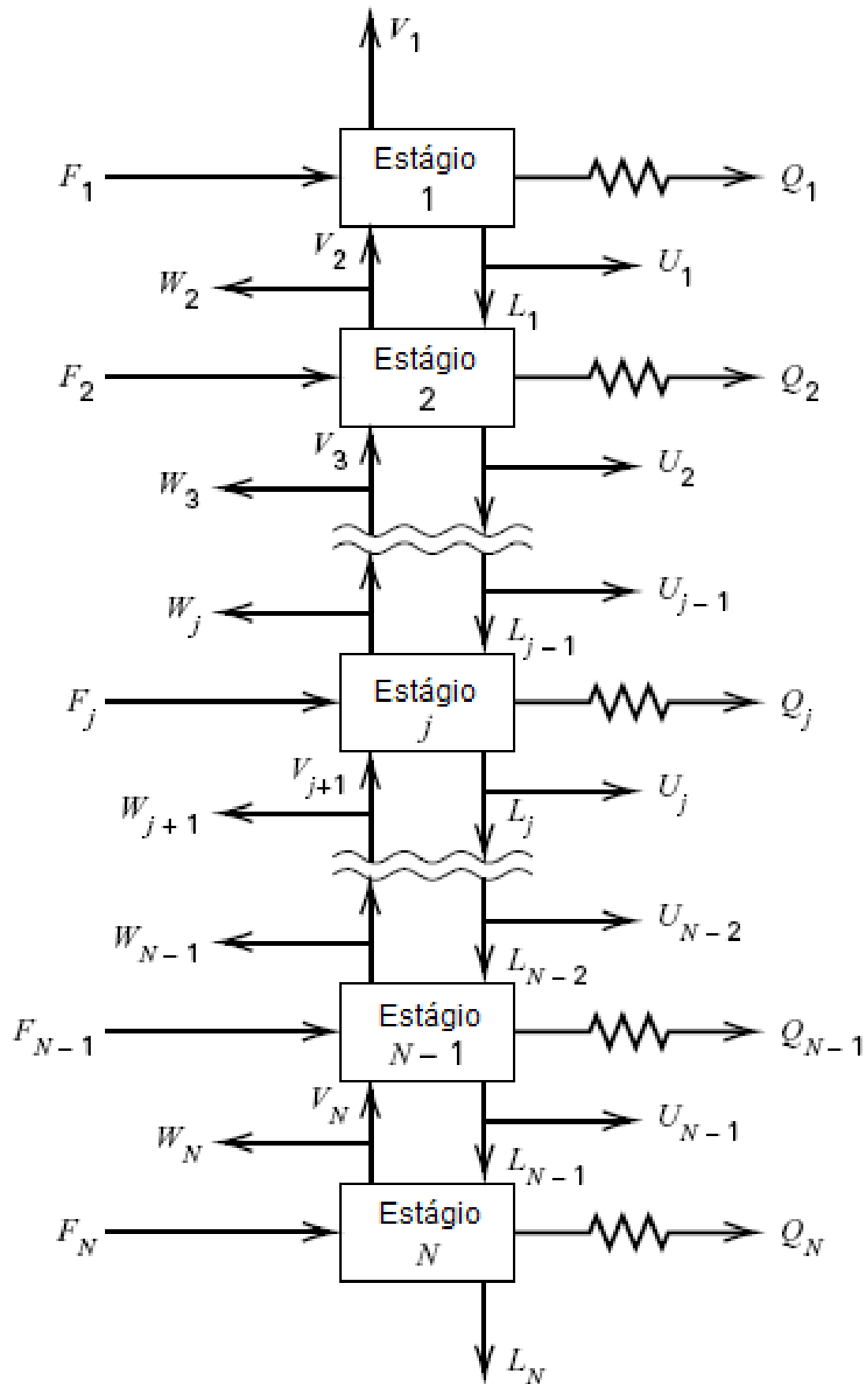


Figura 2.8: Esquema da coluna de destilação (Adaptado de HENLEY *et al.*, 2011).

que:

$$\widehat{f}_{j,i}^L = \widehat{\phi}_{j,i}^L x_{j,i}^L P_j \quad (2.35)$$

$$\widehat{f}_{j,i}^V = \widehat{\phi}_{j,i}^V x_{j,i}^V P_j \quad (2.36)$$

Assim, aplicando essa expressão para as duas fases e considerando a pressão uniforme no prato, a condição de equilíbrio se torna:

$$\widehat{\phi}_{j,i}^V x_{j,i}^V = \widehat{\phi}_{j,i}^L x_{j,i}^L \quad (2.37)$$

Deve-se notar que o coeficiente de fugacidade é uma função das variáveis de estado da fase em casa estágio. isto é, depende de sua composição, temperatura e pressão no estágio.

Define-se também a constante de equilíbrio de fases $K_{j,i}$ que corresponde à razão das concentrações nas fases vapor e líquido, conforme abaixo:

$$K_{j,i} = \frac{x_{j,i}^V}{x_{j,i}^L} \quad (2.38)$$

E, de acordo com a Equação 2.37, pode ser calculada pela razão entre os coeficientes de fugacidade:

$$K_{j,i} = \frac{\widehat{\phi}_{j,i}^L}{\widehat{\phi}_{j,i}^V} \quad (2.39)$$

No caso particular de gás ideal e mistura ideal, a constante de equilíbrio pode ser descrita como (Lei de Raoult):

$$K_{j,i} = \frac{P_i^{sat}(T_j)}{P_j} \quad (2.40)$$

O cálculo da coluna de destilação também é usualmente simplificado pela hipótese de pressão uniforme na coluna, isto é, $P_j = P$, para todo estágio j , ou então considerando o perfil linear de pressão ao longo da coluna.

Equações de fechamento (S)

Especificam que o somatório das frações molares das fases de composição desconhecida devem ser iguais a 1.

$$\sum_i x_{j,i}^V = 1 \quad \sum_i x_{j,i}^L = 1 \quad (2.41)$$

Balço de energia (H)

Realizando o balanço de energia em cada estágio, obtém-se:

$$F_j H_j^F + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L - (V_j + W_j) H_j^V - (U_j + L_j) H_j^L - Q_j = 0 \quad (2.42)$$

em que as entalpias molares são calculadas por:

$$\begin{aligned} H_j^F &= \sum_{i=1}^n x_{j,i}^F \widehat{H}^F(x_j^F, T_j, P_j) \\ H_j^L &= \sum_{i=1}^n x_{j,i}^L \widehat{H}^L(x_j^L, T_j, P_j) \\ H_j^V &= \sum_{i=1}^n x_{j,i}^V \widehat{H}^V(x_j^V, T_j, P_j) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Essas equações MESH são não lineares, existindo métodos na literatura para a sua solução. De forma geral, os principais métodos ou agrupam as equações na forma de sistemas tridiagonais resolvidos sequencialmente ou resolvem o conjunto de equações de forma simultânea.

2.5.2.1 Resolução usando métodos tridiagonais

A resolução destas equações consiste em agrupar as equações MESH de modo a formar um sistema linear a ser resolvido em cada iteração, em que a matriz do sistema é tridiagonal. Essa matriz é obtida conforme a dedução abaixo.

Considerando o balanço de massa global desde o prato 1 até o prato j , a corrente de líquido pode ser escrita como:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad (2.44)$$

Assim, substituindo esse termo no balanço de massa por componente (Equação 2.33) e substituindo a expressão de $x_{j,i}^V$, dada pela condição de equilíbrio (Equação 2.38), obtém-se:

$$A_j x_{i,j-1}^L + B_{i,j} x_{i,j}^L + C_{i,j} x_{i,j+1}^L = D_{i,j} \quad (2.45)$$

em que:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1, 2 \leq j \leq N \quad (2.46)$$

$$B_{i,j} = -[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j}], 1 \leq j \leq N \quad (2.47)$$

$$C_{i,j} = V_{j+1}K_{i,j+1}, 1 \leq j \leq N - 1 \quad (2.48)$$

$$D_{i,j} = -F_j z_{i,j}, 1 \leq j \leq N \quad (2.49)$$

Assim, o problema é montado N vezes, de modo a encontrar o vetor $x_{i,j}^L$, com $j = 1, \dots, N$. Esse vetor corresponde ao vetor de composições do componente i em cada estágio j . Esse sistema é tridiagonal e pode ser resolvido usando o método de Thomas, que é extremamente eficiente para a resolução deste tipo de sistemas.

Assim, algoritmos foram propostos para resolver as equações MESH dessa forma. O mais conhecido deles é o método do ponto de bolha (*Bubble Point Method*), desenvolvido WANG e HENKE (1966). Nesse método, o balanço de massa é resolvido pelo sistema tridiagonal, as vazões de vapor são retiradas pelo balanço de energia e as temperaturas são consideradas como o ponto de bolha das correntes de cada estágio. Esse algoritmo está descrito na Figura 2.9.

Esse algoritmo inicializa as composições, temperaturas e vazões da coluna. Após isso, em cada iteração, o balanço de massa por componente é resolvido sequencialmente pela Equação 2.45, para cada componente i . Em seguida, as frações molares são normalizadas, as temperaturas são obtidas resolvendo o ponto de bolha das correntes, as composições de vapor são tiradas pela equação de equilíbrio nas temperaturas calculadas e as vazões de vapor são calculadas pela Equação 2.50, resultante da substituição das vazões molares de líquido descritas na Equação 2.44 dentro do balanço de energia descrito na Equação 2.42.

$$\overline{A}_j V_j + \overline{B}_j V_{j+1} + \overline{C}_j = 0, j = 2, \dots, N \quad (2.50)$$

em que:

$$\overline{A}_j = H_{j-1}^L - H_j^V \quad (2.51)$$

$$\overline{B}_j = H_{j+1}^V - H_j^L \quad (2.52)$$

$$\overline{C}_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (H_j^L - H_{j-1}^L) + F_j (H_j^L - H_j^F) + W_j (H_j^V - H_j^L) + Q_j \quad (2.53)$$

Atingindo o critério de convergência, normalmente nas correntes de vapor e no perfil de temperaturas, o método é dito convergido.

A vantagem desse algoritmo é que em cada iteração, ele resolve matrizes de ordem

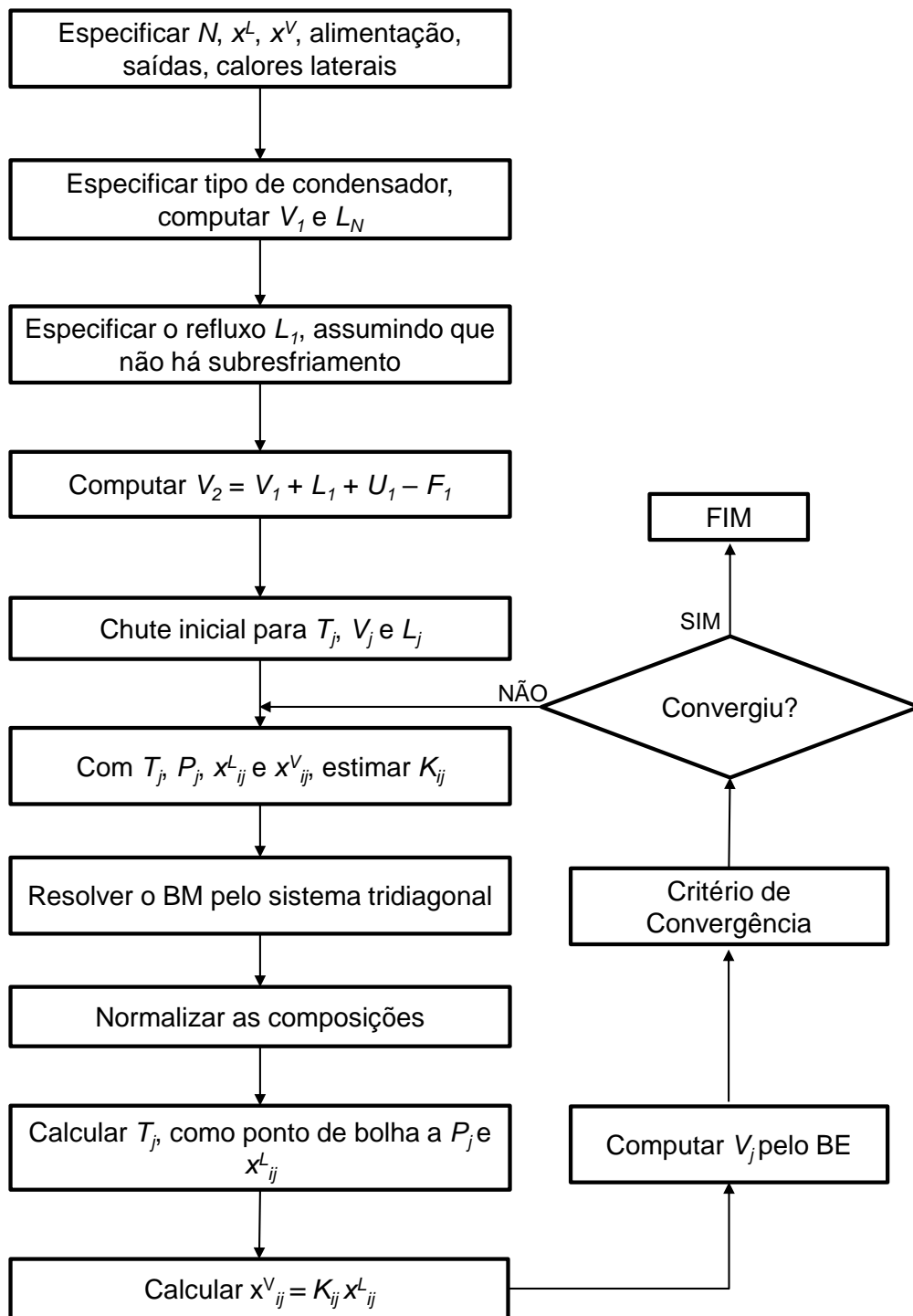


Figura 2.9: Esquema de resolução do algoritmo do *Bubble Point Method* .

N , sendo as demais propriedades retiradas pelas equações. No entanto, a grande aproximação desse método está na consideração que a temperatura é o ponto de bolha de cada estágio. Isso faz com que o perfil de temperaturas seja menos real.

Outro método para resolver as equações MESH que usa o mesmo princípio é o *Sum-Rates* (SR), cujos detalhes podem ser encontrados em PERRY *et al.* (1997). A diferença desse método é justamente no cálculo da temperatura, que é considerada como a temperatura de *flash* com a pressão de cada estágio e a fração vaporizada constante. Assim, pode-se prosseguir com os cálculos da coluna sem que haja a aproximação do ponto de bolha. Esse método é mais usado em absorvedores, em que a volatilidade das espécies tendem a variar muito. Nesses casos, as composições das fases líquida tendem a variar bastante e, como o cálculo da temperatura de bolha é muito sensível a essas composições para misturas com volatilidades muito diferentes, o BP tende a dar problemas de convergência.

2.5.2.2 Resolução usando métodos simultâneos

Os métodos BP e SR convergem com dificuldade ou não convergem para problemas com alta não idealidade (HENLEY *et al.*, 2011). Assim, a resolução usando o método simultâneo é uma forma mais direta de se resolver as equações MESH, sendo aplicado o método iterativo de Newton.

HENLEY *et al.* (2011) desenvolveram as equações de modo que as $(2n + 3)N$ equações MESH (sendo n o número de componentes) sejam reduzidas em $2N$, usando as vazões molares do componente i no estágio j , conforme:

$$f_{i,j} = x_{i,j}^F F_j \quad (2.54)$$

$$v_{i,j} = x_{i,j}^V V_j \quad (2.55)$$

$$l_{i,j} = x_{i,j}^L L_j \quad (2.56)$$

$$s_j = \frac{U_j}{L_j} \quad (2.57)$$

$$S_j = \frac{W_j}{V_j} \quad (2.58)$$

Assim, as equações a serem resolvidas são:

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 + s_j) + v_{i,j}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} = 0 \quad (2.59)$$

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{i=1}^C v_{i,j}}{\sum_{i=1}^C l_{i,j}} - v_{i,j} = 0 \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} FH_j = & H_j^L (1 + s_j) \sum_{i=1}^C l_{i,j} + H_j^V (1 + S_j) \sum_{i=1}^C v_{i,j} \\ & - H_{j-1}^L \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} - H_{j+1}^V \sum_{i=1}^C v_{i,j+1} - H_j^F \sum_{i=1}^C f_{i,j} - Q_j = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Assim, agora há $(2n + 1)N$ equações a serem resolvidas e, para que o método de Newton possa ser aplicado, são necessárias também $(2n + 1)N$ variáveis independentes para o problema. Assim, o vetor de variáveis independentes, $\mathbf{x} = [\mathbf{x}_1 \ \mathbf{x}_2 \ \dots \ \mathbf{x}_N]$ é:

$$\mathbf{x}_j = [(v_{i,j})_{i=1}^C \ T_j \ (l_{i,j})_{i=1}^C]^T \quad (2.62)$$

As equações $\mathbf{F} = [\mathbf{F}_1 \ \mathbf{F}_2 \ \dots \ \mathbf{F}_N]$ são:

$$\mathbf{F}_j = [H_j \ (M_{i,j})_{i=1}^C \ (E_{i,j})_{i=1}^C]^T \quad (2.63)$$

Assim, o método de Newton consiste em encontrar a correção, $\Delta \mathbf{x}^{(it)}$, de modo que:

$$\Delta \mathbf{x}^{(it)} = - \left[\left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} \right]^{(it)} \mathbf{F}^{(it)} \quad (2.64)$$

em que o vetor na próxima iteração é:

$$\mathbf{x}^{(it+1)} = \mathbf{x}^{(it)} + \delta \Delta \mathbf{x}^{(it)} \quad (2.65)$$

sendo δ um fator de amortecimento do método dentro do intervalo $[0, 1]$.

A matriz jacobiana deve ser calculada para que se possa computar a correção em cada iteração. Dependendo do modelo termodinâmico usado, tais derivadas podem ser computadas analiticamente, caso contrário, técnicas de perturbação numérica podem ser aplicadas.

2.5.3 Métodos de cálculo para misturas contínuas

A solução de colunas de destilação para misturas contínuas ainda não é um assunto muito estudado. Um dos primeiros trabalhos encontrados na literatura sobre o assunto consiste em um complexo algoritmo para resolver as equações MESH em relação aos seus momentos e, com essa informação, calcular os perfis de temperaturas

e vazões molares ao longo da coluna (KEHLEN e RÄTZSCH, 1987).

Usando a abordagem do QMoM, RODRIGUES *et al.* (2012); RODRIGUES (2010) simulou as equações MESH de cada estágio usando um método sequencial que se assemelha ao MSEQ (HENLEY *et al.*, 2011), o chamado método LAR. Esse método consiste em resolver as equações de cada prato individualmente, resolvendo um *flash* adiabático em cada estágio. Esse método foi resolvido para os momentos de todas as distribuições da coluna, conforme a Figura 2.10. As equações de misturação e *flash* foram retiradas do trabalho de LAGE (2007).

Em cada estágio, a corrente de misturação F'_j é tal que:

$$F'_j \mu_{k,j}^{F'} = F_j \mu_{k,j}^F + V_{j+1} \mu_{k,j+1}^V + L_{j-1} \mu_{k,j-1}^L = V_j \mu_{k,j}^V + L_j \mu_{k,j}^L \quad (2.66)$$

Caracterizada a corrente de misturação pelos seus momentos, a quadratura de Gauss-Christoffel foi aplicada ao sistema, de modo a recharacterizar a corrente de misturação em seus pseudocomponentes de quadratura. Com a mistura recharacterizada, foi feito um *flash* adiabático de modo a obter as composições das correntes de líquido e vapor que saíam do prato. Os momentos dessas correntes foram caracterizados usando a Equação 2.15. Uma característica importante do trabalho de RODRIGUES *et al.* (2012) é que o número de componentes de cada corrente é variável. O método LAR adapta as correntes de modo a não permitir que haja correntes com pseudocomponentes de fração molar muito baixa, diminuindo o número de componentes e recharacterizando a corrente.

RODRIGUES *et al.* (2012) usaram momentos regulares para caracterizar as fases, de modo que a caracterização final da coluna foi feita pelos seus momentos, conforme a abordagem do QMoM. No entanto, devido às limitações dos algoritmos para a geração da quadratura de Gauss-Christoffel usando momentos regulares, os testes apresentados foram feitos com um número máximo de 12 pontos.

Em seus resultados, RODRIGUES *et al.* (2012) mostraram que é possível obter uma caracterização adaptativa para uma alimentação seguindo uma distribuição gama. Os erros encontrados foram bastante baixos nos perfis ao longo da coluna.

A metodologia desenvolvida no método LAR mostra que é possível resolver problemas de destilação de misturas contínuas usando o QMoM. Além disso, essa metodologia evidencia que é possível ter uma caracterização adaptativa para as correntes da coluna, o que reduz o esforço computacional para a resolução do problema. No entanto, a metodologia sequencial de resolução das equações gera uma convergência lenta, demorando a finalizar o método. Além disso, em cada iteração há a aplicação do PDA em cada corrente e posterior recharacterização dos momentos, deixando o método custoso computacionalmente. Dessa forma, este trabalho visa o desenvolvimento de um método que use o DQMoM para uma abordagem de resolução das

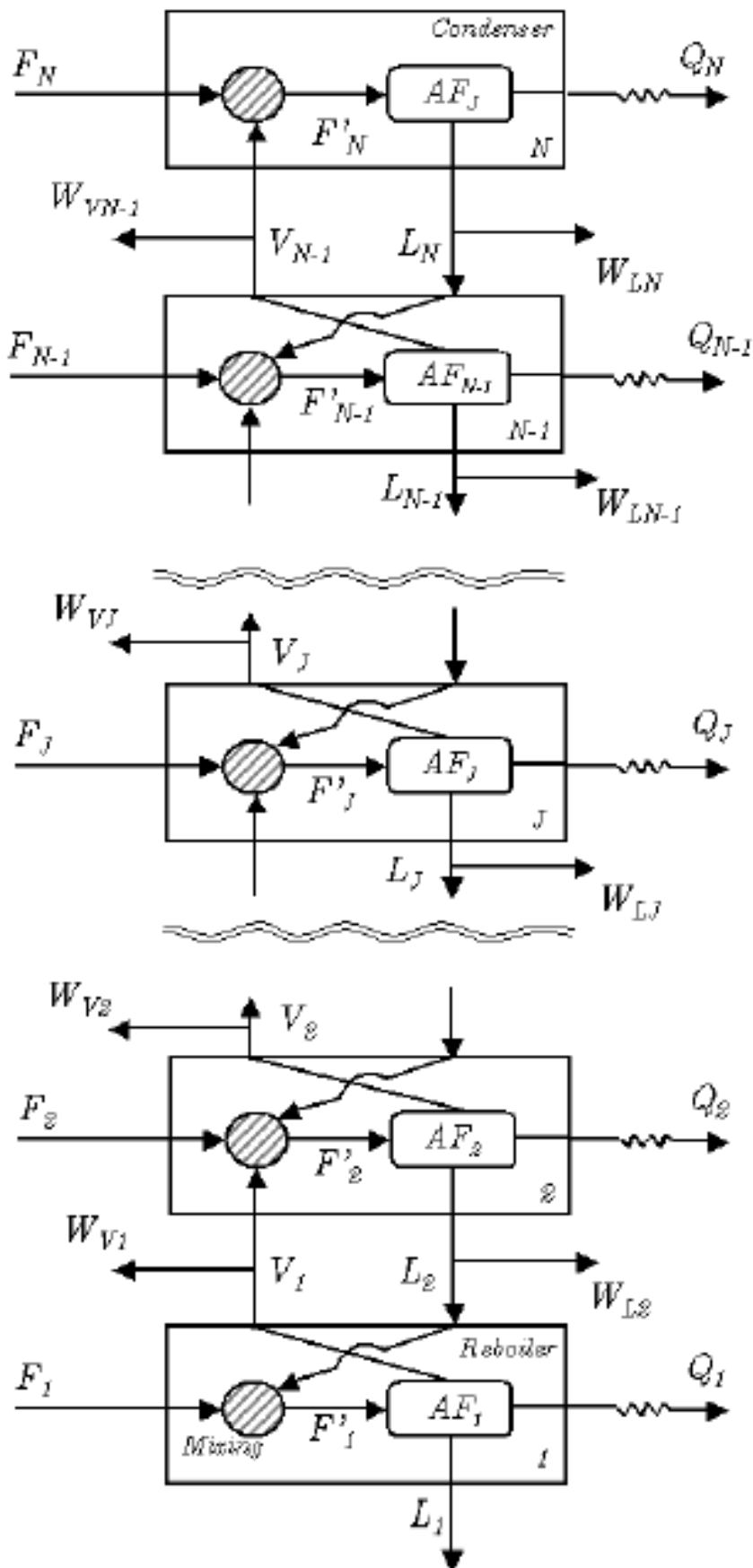


Figura 2.10: Coluna de destilação proposta por RODRIGUES *et al.* (2012) (Retirado de RODRIGUES *et al.*, 2012).

equações MESH não mais sequencial, mas sim simultânea. A resolução simultânea permite uma convergência mais rápida das variáveis do problema.

Capítulo 3

Avaliação dos métodos de geração da quadratura de Gauss-Christoffel

3.1 Introdução

Conforme mostrado na Seção 2.4.2, obter a quadratura de Gauss-Christoffel consiste em resolver um problema de valor característico da matriz A_n , montada a partir dos coeficientes η_k e θ_k do polinômio ortogonal de Christoffel. O grande problema é como calcular esses coeficientes das famílias de polinômios ortogonais.

Diversos métodos na literatura foram desenvolvidos para essa finalidade. Este capítulo consiste em um estudo comparativo dos principais métodos da literatura e de alguns parâmetros usados nesses métodos.

3.2 Algoritmos para geração da quadratura de Gauss-Christoffel

Ao analisar o QMoM, observa-se que a geração da quadratura de Gauss-Christoffel é feita por uma rotina específica. MCGRAW (1997), ao desenvolver o QMoM para a resolução de equações de balanço populacional, usou o algoritmo de produto diferença (PDA) desenvolvido por GORDON (1968). No entanto, na literatura encontram-se diversos métodos para obtenção da quadratura. LAGE (2007) e RODRIGUES *et al.* (2012) usaram uma variação do PDA, em que os valores usados na manipulação do método são separados em suas mantissas e expoentes (LAGE, 2007). Esse método se mostra mais robusto que o PDA desenvolvido por GORDON (1968).

PETITFRERE *et al.* (2014) usaram, para essa finalidade, o algoritmo de Chebyshev, implementado por GAUTSCHI (1994) na biblioteca ORTHPOL. PETITFRERE *et al.* (2014) concluíram que esse algoritmo é mais robusto que o PDA proposto por GORDON (1968) e, por isso, sua utilização é mais adequada.

JOHN e THEIN (2012) testaram diversos algoritmos para o cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel. Eles compararam o PDA (GORDON, 1968), GWA (GOLUB e WELSCH, 1969) e o LQMDA (SACK e DONOVAN, 1972). O LQMDA apresenta duas variações na literatura, que são o algoritmo de Chebyshev (CHEBYSHEV, 1858), explicado em detalhes em UPADHYAY (2012) e o algoritmo de Wheeler (WHEELER, 1974). Eles concluíram que o LQMDA (ou suas variações) são mais robustos e mais eficientes que os dois outros métodos, recomendando o seu uso em trabalhos futuros.

No entanto, JOHN e THEIN (2012) usaram o LQMDA apenas com momentos regulares, ainda que esse método (e suas variações) permita o uso de momentos generalizados. Esses tipos de momentos costumam permitir uma melhor caracterização da mistura do que os momentos regulares e apresentam maior robustez. Deste modo, neste trabalho, todos esses algoritmos foram avaliados para a seleção do método mais adequado para o cálculo de colunas de destilação. Um problema de cálculo de *flash* de mistura contínua ideal também foi usado nesta avaliação.

Os detalhes da dedução e implementação dos métodos usados podem ser encontrados nos trabalhos de origem ou no Apêndice A deste trabalho de forma resumida.

3.3 Equações de *Flash*

Encontrada a quadratura de Gauss-Christoffel para a distribuição de fração molar da corrente de alimentação, pode-se aplicar as equações de *flash* para a representação discreta da mistura, na qual as abscissas são as massas molares dos compostos e os pesos são suas frações molares.

As equações do *flash* adiabático consistem no balanço de massa por componente, balanço de energia e equilíbrio de fases, expressos respectivamente nas Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$x_i^F = \gamma x_i^V + (1 - \gamma)x_i^L \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (3.1)$$

$$H^F(T^F) = \gamma H^V(T) + (1 - \gamma)H^L(T) \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (3.2)$$

$$x_i^V = K_i(T, P)x_i^L \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (3.3)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^V = \sum_{i=1}^n x_i^L = 1 \quad (3.4)$$

em que γ é a fração vaporizada.

Foi considerado um sistema ideal e, por isso, as constantes de equilíbrio, K_i , e as entalpias das fases foram calculadas conforme:

$$K_i(T, P) = \frac{P_i^{sat}(T)}{P} \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (3.5)$$

$$H^G = \sum_{i=1}^n x_i^G \widehat{H}_i^{G,id} \quad (3.6)$$

As entalpias de gás ideal para cada componente são dadas por:

$$H_i^{G,id}(T) = h_{f,i}^{gi}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,i}^{gi}(T) dT - l \Delta H_{vap,i}(T) \quad (3.7)$$

em que l é uma variável binária, que é 0 caso $G = V$ e 1 caso $G = L$ e $T_0 = 298,15K$.

As correlações usadas para se encontrar as propriedades acima foram retiradas da literatura. Tais correlações calculam a propriedade do componente puro i com sua massa molar, M_i , conforme exposto nas Equações B.11 a B.13 e C.5 a C.7, presentes nos Apêndices B e C deste trabalho ou nos trabalhos neles citados.

3.4 Procedimento Numérico

Nesta seção, são explicados os detalhes da implementação numérica das equações e os testes realizados.

3.4.1 Distribuições usadas

Para o cálculo da quadratura de Gauss-Christoffel, é necessário que se tenha uma distribuição de fração molar. Foi usada uma distribuição gama truncada no intervalo desejado. A vantagem da utilização desse tipo de distribuição está relacionada à sua forma, que se assemelha a misturas de petróleo. A distribuição gama é escrita conforme a Equação 3.8.

$$f(M) = \frac{1}{FN} \frac{(M - M_0)^{A-1}}{B^A \Gamma(A)} \exp\left(-\frac{M - M_0}{B}\right) \quad (3.8)$$

em que FN é o fator de normalização pelo truncamento da distribuição no intervalo usado, de modo que pode ser calculado por:

Tabela 3.1: Parâmetros e intervalos para a distribuição usada.

Parâmetro	Valor
A	2, 1
B	26, 7
M_0	100
M	[100, 300]

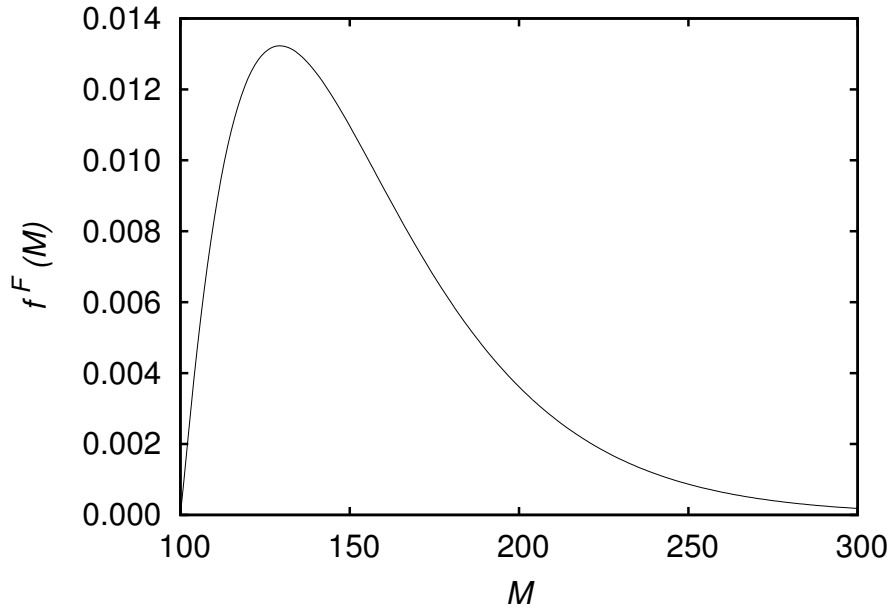


Figura 3.1: Perfil da distribuição usada no estudo preliminar dos métodos de geração de quadratura.

$$\text{FN} = \int_{M_0}^{M_f} \frac{(M - M_0)^{A-1}}{B^A \Gamma(A)} \exp\left(-\frac{M - M_0}{B}\right) dM \quad (3.9)$$

Os parâmetros e intervalos usados estão conforme a Tabela 3.1. Essa distribuição pode ser visualizada na Figura 3.1.

3.4.2 Mudança de variável

A mudança de variável de distribuição é importante para que os momentos regulares não cresçam muito rapidamente. Para isso, é necessário que se mude a variável M de modo que o intervalo da nova variável seja menor.

LAGE (2007) comentou que essa mudança de variável é necessária para que os momentos mantenham a mesma ordem de grandeza e afirmou que a nova variável I deve estar no intervalo $[0, C]$, em que a ordem de grandeza de C é de 10^0 . Assim, a distribuição de fração molar após a mudança de variável I , conforme a Equação

3.10, pode ser descrita conforme a Equação 3.11.

$$I = \frac{M - M_0}{M_f - M_0} C \quad (3.10)$$

$$f(I) = \frac{1}{\text{FN}} \left[\frac{(M_f - M_0)I}{C} \right]^{A-1} \exp\left(-\frac{(M_f - M_0)I}{BC}\right) \quad (3.11)$$

Fazendo a mudança descrita na Equação 3.12, chega-se na Equação 3.13.

$$\bar{B} = \frac{BC}{M_f - M_0} \quad (3.12)$$

$$f(I) = \frac{1}{\text{FN}} \left[\frac{C}{M_f - M_0} \right] \frac{I^{A-1}}{\bar{B}^A \Gamma(A)} \exp\left(-\frac{I}{\bar{B}}\right) \quad (3.13)$$

3.4.3 Cálculo dos momentos

Definida a distribuição, os cálculos dos momentos regulares e dos momentos generalizados podem ser feitos de acordo com as Equações 2.12 e 2.13. No entanto, a implementação destas integrais foram feitas de forma diferente. Os momentos generalizados foram calculados usando integração numérica, seguindo a regra de Simpson, uma vez que não se encontra uma solução analítica de fácil implementação. O número de pontos para essa integração foi escolhido de modo a se obter uma acurácia de 10^{-4} na geração da quadratura. O número de pontos para essa integração não impacta os testes de custo computacional feitos, que testam apenas os métodos de geração de quadratura e não todo o programa desenvolvido.

Para os momentos regulares, tal integral apresenta solução analítica e, por isso, a mesma foi implementada.

$$\begin{aligned} \mu_k &= \int_0^C I^k f(I) dI = \frac{1}{\text{FN}} \left[\frac{C}{M_f - M_0} \right] \int_0^C I^k \frac{I^{A-1}}{\bar{B}^A \Gamma(A)} \exp\left(-\frac{I}{\bar{B}}\right) dI \\ &= \frac{1}{\text{FN}} \left[\frac{C}{M_f - M_0} \right] \int_0^C \frac{I^{A+k-1}}{\bar{B}^A \Gamma(A)} \exp\left(-\frac{I}{\bar{B}}\right) dI \end{aligned} \quad (3.14)$$

Fazendo a mudança de variável $\bar{A} = A + k$, chega-se a:

$$\mu_k = \frac{1}{\text{FN}} \left[\frac{C}{M_f - M_0} \right] \left[\frac{\Gamma(\bar{A})}{\Gamma(A)} \right] \left[\frac{1}{\bar{B}^{-k}} \right] \int_0^C \frac{I^{\bar{A}-1}}{\bar{B}^{\bar{A}} \Gamma(\bar{A})} \exp\left(-\frac{I}{\bar{B}}\right) dI \quad (3.15)$$

A integral remanescente na equação do cálculo do momento tem solução analítica, conforme a Equação 3.16.

$$\int_0^C \frac{I^{\bar{A}-1}}{\bar{B}^{\bar{A}}\Gamma(\bar{A})} \exp\left(-\frac{I}{\bar{B}}\right) dI = \frac{\gamma(\bar{A}, C/\bar{B})}{\Gamma(\bar{A})} \quad (3.16)$$

Em que $\gamma(a, x)$ é a função gama incompleta, de modo que:

$$\gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} \exp(-t) dt \quad (3.17)$$

A função gama completa, $\Gamma(x)$ foi calculada usando a função *tgamma* da biblioteca *math.h*, enquanto que o termo $\frac{\gamma(a, x)}{\Gamma(a)}$ foi calculado usando a função *gsl_sf_gamma_inc_P* da biblioteca do GNU (*GNU Software Library - GSL*), compilada para C.

3.4.4 Polinômio ortogonal

O polinômio ortogonal usado para definir os momentos generalizados foi o polinômio de Jacobi, que possui dois parâmetros, α e β , que, se escolhidos apropriadamente, geram outras famílias de polinômios ortogonais.

A implementação dos polinômios consistiu no cômputo dos coeficientes de recorrência a_k , b_k e c_k , a serem usados na Equação 2.14. Esses coeficientes foram gerados pelo método apresentado por GAUTSCHI (2006), para o intervalo de $[0, 1]$. O procedimento para o cálculo destes coeficientes, dados os parâmetros α e β está no Apêndice D.

Devido à mudança de variável para o intervalo $[0, C]$, tais coeficientes também devem ser corrigidos. Para isso, basta fazer a mudança de variável $\bar{x} = Cx$, na Equação 2.14. Assim:

$$\frac{\bar{x}}{C} p_k \left(\frac{\bar{x}}{C} \right) = a_k p_{k+1} \left(\frac{\bar{x}}{C} \right) + b_k p_k \left(\frac{\bar{x}}{C} \right) + c_k p_{k-1} \left(\frac{\bar{x}}{C} \right) \quad (3.18)$$

Sendo a família $\bar{p}_k(\bar{x}) = p_k \left(\frac{\bar{x}}{C} \right)$, definida pela equação:

$$\bar{x} \bar{p}_k(\bar{x}) = \bar{a}_k \bar{p}_{k+1}(\bar{x}) + \bar{b}_k \bar{p}_k(\bar{x}) + \bar{c}_k \bar{p}_{k-1}(\bar{x}) \quad (3.19)$$

tem-se que os coeficientes de recorrência \bar{a}_k , \bar{b}_k e \bar{c}_k podem ser dados em função de a_k , b_k e c_k por:

$$\begin{aligned} \bar{a}_k &= C a_k \\ \bar{b}_k &= C b_k \\ \bar{c}_k &= C c_k \end{aligned} \quad (3.20)$$

Tais coeficientes são usados na obtenção dos polinômios ortogonais e nos métodos de cômputo de quadratura que usam os momentos generalizados.

Tabela 3.2: Condições para o *flash* adiabático.

Variável	Valor
Temperatura da alimentação, T^F	500 K
Pressão da alimentação, P^F	2 bar
Pressão do <i>flash</i> , P^{flash}	1 bar

3.4.5 Cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel

A quadratura de Gauss-Christoffel é obtida conforme os métodos explicados no Apêndice A. Todos os métodos explicados consistem em encontrar a matriz A_n . Após essa etapa, os valores e vetores característicos foram encontrados usando a função `gsl_eigen_symmv` da biblioteca do GNU (*GNU Software Library - GSL*). O código foi compilado em C usando o compilador GCC na versão 4.8.3.

As abscissas da quadratura são os valores característicos da matriz A_n e os pesos da quadratura são calculados pela Equação 2.32. Devido ao procedimento numérico usado, os vetores característicos encontrados apresentam norma unitária. Por isso, o somatório existente na Equação 2.32 é 1, e $\mu_0^{(P)} = 1$, pois a distribuição é normalizada.

3.4.6 *Flash* adiabático

Foi aplicado um *flash* adiabático conforme as Equações 3.1 a 3.6. As condições da alimentação e do *flash* estão na Tabela 3.2.

A resolução do *flash* adiabático consiste em resolver as Equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4. Inicialmente, é realizado um *flash* isotérmico na temperatura e pressão da corrente de alimentação para determinar a fração de vapor da alimentação, essa informação é usada para calcular a entalpia da alimentação, conforme a Equação 3.2.

Em seguida, as temperaturas de bolha e orvalho são calculadas para a corrente de alimentação na pressão de *flash*. O procedimento para esses cálculos termodinâmicos estão definidos no Apêndice E. Em seguida, a Equação 3.21 é calculada para cada um destes pontos.

$$F_H(T) = \frac{\gamma H^V(T) + (1 - \gamma)H^L(T) - H^F(T^F)}{H^F(T^F)} \quad (3.21)$$

Caso $F_H(T^{orv})$ e $F_H(T^{bol})$ tenham sinais diferentes, significa que há equilíbrio de fases e esse equilíbrio é buscado. A temperatura T é modificada através do método de Wegstein (FELDER e ROUSSEAU, 2000), de modo a convergir para a temperatura que faz com que a função $F_H(T)$ seja nula. Quando isso acontece, a temperatura é chamada de temperatura de *flash*.

Tabela 3.3: Algoritmos testados e o tipo de momentos usados.

Método	Tipo de momentos
LQMDA (SACK e DONOVAN, 1972)	Generalizados
Algoritmo de Chebyshev (CHEBYSHEV, 1858)	Generalizados
LQMDA (SACK e DONOVAN, 1972)	Regulares
Algoritmo de Chebyshev (CHEBYSHEV, 1858)	Regulares
GWA (GOLUB e WELSCH, 1969)	Regulares
PDA (GORDON, 1968) - PDA1	Regulares
PDA (LAGE, 2007) - PDA2	Regulares

A cada nova temperatura calculada pelo algoritmo, as constantes de equilíbrio são recalculadas pela Equação 3.5 e as Equações 3.1 a 3.4 são resolvidas para se encontrar a fração de vapor na temperatura desejada e as composições das fases líquida e vapor. Com tais informações, as entalpias das fases líquida e vapor podem ser calculadas pela Equação 3.6 e a função $F_H(T)$ é novamente calculada pela Equação 3.21. Tal procedimento é feito até que o algoritmo convirja. Um fluxograma simplificado desse algoritmo está apresentado na Figura 3.2.

3.4.7 Testes numéricos

Para os testes numéricos efetuados, foram considerados os métodos com o tipo de momentos, de acordo com a Tabela 3.3. Para a análise da eficiência e robustez dos algoritmos de obtenção de quadratura, o custo computacional e o erro de reconstrução dos momentos foram computados.

O custo computacional foi usado pela função *clock*, contida no arquivo *time.h*. Essa função foi chamada antes e depois de cada método para obtenção da quadratura de Gauss-Christoffel. A diferença entre os dois valores é o número de *clocks* que o método consumiu para sua execução. Esse valor está associado ao custo computacional do método e, executando todos os cálculos em uma mesma máquina, a comparação dos resultados permite evidenciar qual dos métodos é mais ou menos custoso.

O erro de reconstrução dos momentos foi calculado como o erro médio quadrático dos momentos quando calculados pelas Equações 2.12 e 2.13 através da distribuição $(\mu_{k,dist})$ e quando calculados pela quadratura gerada, através das Equações 2.15 e 2.16 $(\mu_{k,reconst})$. Assim, o erro médio quadrático, MSE é:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{N_m + 1} \sum_{k=0}^{N_m} \left(\frac{\mu_{k,dist}^P - \mu_{k,reconst}^P}{\mu_{k,dist}^P} \right)^2} \quad (3.22)$$

em que $N_m = 2n - 1$, exceto para o método GWA, quando $N_m = 2n$.

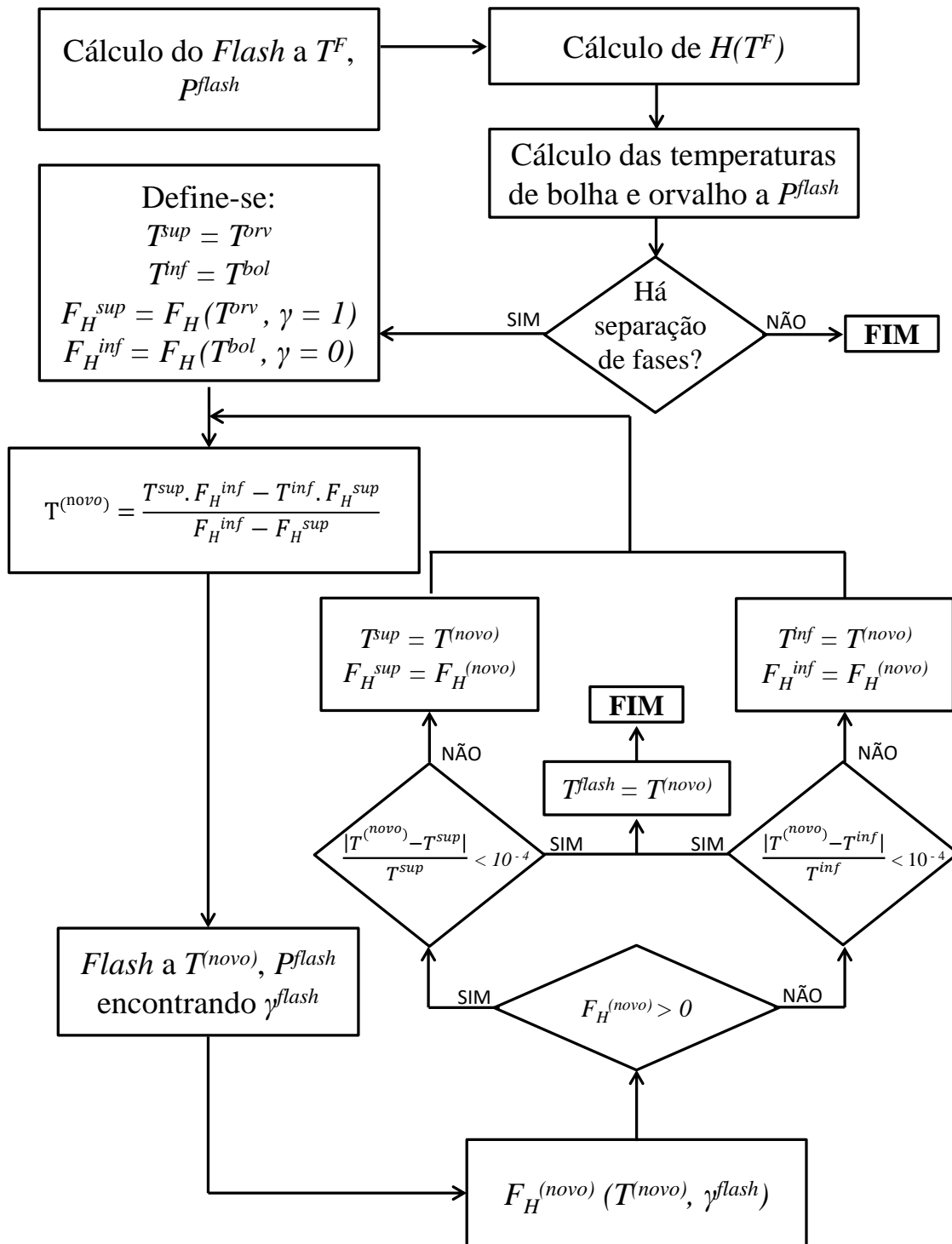


Figura 3.2: Fluxograma simplificado para a resolução do *flash* adiabático.

Tabela 3.4: Parâmetros α e β para as principais famílias de polinômios ortogonais na literatura.

Família Polinomial	α	β
Chebyshev (1 ^a ordem)	-0,5	-0,5
Chebyshev (2 ^a ordem)	0,5	0,5
Legendre	0	0

Teste 1: Eficiência dos métodos

Este teste consistiu em manter fixo o limite da mudança de variável, $C = 1$. Assim, o custo computacional e o erro médio quadrático foram computados para todos os métodos variando o número de pontos de quadratura de 3 até 20 pontos. Assim, os métodos analisados (e seus respectivos tipos de momentos) foram observados para que se pudesse avaliar a eficiência e a robustez dos métodos.

Para o custo computacional, os resultados, em *clocks*, são a média e variância dos resultados encontrados ao se executar o programa 10 vezes. O erro médio quadrático é um valor numérico associado ao método implementado e, por isso, não sofre alteração a cada vez que o programa é rodado.

Teste 2: Mudança de variável

Este teste consiste na variação do limite do intervalo da mudança de variável, C . O impacto nos 20 primeiros momentos foi analisada para ambos os momentos regulares e os momentos generalizados. Além disso, para cada valor de C , o número máximo de pontos em que o método foi capaz de gerar alguma quadratura de Gauss-Christoffel (n_{max}) e os erros médios quadráticos associados a esse número máximo de pontos foram calculados.

Teste 3: Variação da família de polinômios ortogonais

Com o intuito de avaliar o impacto da escolha da família de polinômios ortogonais nos momentos generalizados, este teste foi efetuado. Os valores dos parâmetros α e β do polinômio de Jacobi foram modificados de modo a avaliar esse impacto. Alguns dos valores escolhidos foram com o intuito de gerar algumas famílias polinomiais mais conhecidas na literatura, conforme a Tabela 3.4.

Para avaliar o efeito da variação da família polinomial, o crescimento dos momentos modificados com relação à sua ordem foi avaliado. O número máximo de pontos que puderam gerar uma quadratura (n_{max}) e o erro médio quadrático da reconstrução dos momentos para esse maior número de pontos foram calculados e comparados.

Teste 4: Resolução do *flash* adiabático

Para este teste, foi escolhido o método LQMDA usando momentos generalizados, no intervalo de $[0, 1]$, com a família de polinômios ortogonal de Jacobi com os

parâmetros $\alpha = \beta = 2$.

A rotina para resolução do *flash* adiabático foi executada diversas vezes, cada uma para um valor distinto de pontos de quadratura. As propriedades da mistura e das fases resultantes foram analisadas para encontrar um número mínimo de pontos em que o método retornava os valores das propriedades da mistura com boa acurácia.

As propriedades avaliadas foram:

- Temperatura de bolha da mistura à pressão de *flash* (T^{bol});
- Temperatura de orvalho da mistura à pressão de *flash* (T^{orv});
- Temperatura do *flash* adiabático à pressão de *flash* (T^{flash});
- Fração vaporizada do *flash* adiabático (γ^{flash});
- Massa molar média das correntes de alimentação, vapor e líquido (\bar{M}^F , \bar{M}^V , \bar{M}^L).

A massa molar média da fase G (que pode ser F , L ou V) é calculada por:

$$\bar{M}^G = \sum_{i=1}^n M_i^G x_i^G \quad (3.23)$$

Tais propriedades foram comparadas com o caso em que a distribuição original foi discretizada uniformemente usando um número muito grande de pontos.

3.5 Resultados

O teste 1 objetivou determinar qual método é o mais robusto e o mais eficiente. Os custos computacionais estão na Tabela 3.5 e os erros médios quadráticos de reconstrução dos momentos estão na Tabela 3.6.

Como era de se esperar, com um número maior de pontos de quadratura, o custo computacional para os métodos também é maior. Os métodos para obtenção da quadratura de Gauss-Christoffel que utilizam momentos regulares exigem um custo computacional menor. Tal custo está associado à obtenção dos coeficientes de recursão para a família de polinômios ortogonais usada. O método do PDA com utilização da separação em mantissa e expoente foi o que apresentou maior custo computacional entre os métodos com momentos regulares, devido à necessidade de se manipular os termos das matrizes e vetores envolvidos para a forma de mantissa e expoente. Entretanto, esse esforço maior é convertido em um ganho de robustez e o método funciona até um número maior de pontos que sua versão original.

Quanto à robustez dos métodos, pode-se analisar que o PDA sem a separação em mantissa e expoente é o menos robusto, sendo capaz de gerar a quadratura para, no

Tabela 3.5: Custo computacional para a geração dos pesos e abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel, em *clocks*, para cada método, variando o número de pontos de quadratura.

n	LQMDA		Cheb		LQMDA		Cheb		GWA		PDA2		PDA1	
	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg
3	135,3 ± 1,2	6 ± 0	8,7 ± 0,5	3,9 ± 0,4	4,5 ± 0,6	16,1 ± 0,6	6,7 ± 0,5	16,1 ± 0,6	4,5 ± 0,6	16,1 ± 0,6	6,7 ± 0,5	16,1 ± 0,6	6,7 ± 0,5	6,7 ± 0,5
4	141,8 ± 6,1	7,8 ± 0,5	10,7 ± 0,5	5,9 ± 0,4	7,1 ± 0,6	22,7 ± 1,8	11,8 ± 1,1	22,7 ± 1,8	7,1 ± 0,6	22,7 ± 1,8	11,8 ± 1,1	22,7 ± 1,8	11,8 ± 1,1	11,8 ± 1,1
5	143,9 ± 12,3	10 ± 0,9	13,1 ± 2	7,9 ± 0,8	9,4 ± 1	29,8 ± 3	11,3 ± 1	29,8 ± 3	9,4 ± 1	29,8 ± 3	11,3 ± 1	29,8 ± 3	11,3 ± 1	11,3 ± 1
6	149,1 ± 0,9	13,4 ± 0,6	16,4 ± 0,6	11,5 ± 0,6	16,1 ± 0,4	37,1 ± 1,2	14,8 ± 0,5	37,1 ± 1,2	16,1 ± 0,4	37,1 ± 1,2	14,8 ± 0,5	37,1 ± 1,2	14,8 ± 0,5	14,8 ± 0,5
7	151,7 ± 1,4	15,9 ± 0,4	19,1 ± 0,4	16,4 ± 0,6	17,5 ± 0,6	46 ± 1,2	NA	46 ± 1,2	17,5 ± 0,6	46 ± 1,2	NA	46 ± 1,2	NA	NA
8	155,4 ± 2,9	22,5 ± 0,8	23,6 ± 0,7	17,9 ± 0,8	24 ± 4	59,3 ± 5,4	NA	59,3 ± 5,4	24 ± 4	59,3 ± 5,4	NA	59,3 ± 5,4	NA	NA
9	157,9 ± 13,5	27,9 ± 6,1	27,4 ± 3,4	22,3 ± 2,3	30,2 ± 5,1	65,3 ± 8,3	NA	65,3 ± 8,3	30,2 ± 5,1	65,3 ± 8,3	NA	65,3 ± 8,3	NA	NA
10	167,9 ± 4,9	30,3 ± 3,9	34,8 ± 0,5	32,1 ± 6,8	34,8 ± 0,5	86,1 ± 10	NA	86,1 ± 10	34,8 ± 0,5	86,1 ± 10	NA	86,1 ± 10	NA	NA
11	174 ± 6,6	35,9 ± 4	42,4 ± 5,6	34,7 ± 1	42,9 ± 0,4	98,6 ± 5,6	NA	98,6 ± 5,6	42,9 ± 0,4	98,6 ± 5,6	NA	98,6 ± 5,6	NA	NA
12	185 ± 6,9	42,3 ± 0,5	51,4 ± 3,2	39,6 ± 5	59,9 ± 6,5	112,8 ± 8,7	NA	112,8 ± 8,7	59,9 ± 6,5	112,8 ± 8,7	NA	112,8 ± 8,7	NA	NA
13	188 ± 6,8	NA	52,5 ± 2,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	198,3 ± 4,2	NA	60,1 ± 0,4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	211 ± 8	NA	68,3 ± 0,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	218,9 ± 7,3	NA	79,9 ± 4,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
17	228,3 ± 6	NA	88,4 ± 2,8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
18	236,3 ± 6,8	NA	91,6 ± 7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	249 ± 7,2	NA	108,8 ± 1,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	259,2 ± 4,7	NA	119,5 ± 1,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tabela 3.6: Erros médios quadráticos de reconstrução dos momentos para cada método, variando o número de pontos de quadratura.

n	LQMDA		Cheb		LQMDA		Cheb		GWA		PDA2		PDA1	
	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg	gen	reg
3	1,04E-15	1,04E-15	1,04E-15	9,01E-16	3,16E-15	3,16E-15	0,00324944	9,40E-16	9,40E-16	9,40E-16	9,40E-16	9,40E-16	9,40E-16	9,40E-16
4	1,86E-15	1,61E-15	1,61E-15	2,42E-15	1,87E-15	1,87E-15	0,000297456	7,78E-16	7,78E-16	7,78E-16	7,78E-16	7,78E-16	7,78E-16	7,78E-16
5	7,51E-15	3,93E-15	3,93E-15	6,60E-15	1,09E-15	1,09E-15	2,42E-05	4,16E-15	4,16E-15	4,16E-15	4,16E-15	4,16E-15	4,16E-15	4,16E-15
6	3,03E-14	1,27E-14	1,27E-14	1,07E-14	7,35E-16	7,35E-16	1,83E-06	3,40E-15	3,40E-15	3,40E-15	3,40E-15	3,40E-15	3,40E-15	3,40E-15
7	1,50E-14	1,16E-14	1,16E-14	1,07E-15	5,70E-15	5,70E-15	1,33E-07	3,81E-15	3,81E-15	3,81E-15	3,81E-15	3,81E-15	3,81E-15	3,81E-15
8	1,80E-14	2,53E-14	2,53E-14	6,30E-15	6,58E-15	6,58E-15	9,40E-09	1,28E-14	1,28E-14	1,28E-14	1,28E-14	1,28E-14	1,28E-14	1,28E-14
9	2,82E-14	3,29E-14	3,29E-14	4,21E-15	3,87E-15	3,87E-15	6,50E-10	3,90E-16	3,90E-16	3,90E-16	3,90E-16	3,90E-16	3,90E-16	3,90E-16
10	5,29E-14	4,59E-14	4,59E-14	2,12E-14	7,98E-15	7,98E-15	4,46E-11	2,83E-15	2,83E-15	2,83E-15	2,83E-15	2,83E-15	2,83E-15	2,83E-15
11	9,06E-14	1,31E-13	1,31E-13	2,57E-15	8,30E-15	8,30E-15	2,76E-12	1,76E-14	1,76E-14	1,76E-14	1,76E-14	1,76E-14	1,76E-14	1,76E-14
12	2,29E-13	4,93E-14	4,93E-14	3,58E-15	6,71E-15	6,71E-15	3,63E-12	6,61E-15	6,61E-15	6,61E-15	6,61E-15	6,61E-15	6,61E-15	6,61E-15
13	6,82E-13	9,52E-13	9,52E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	6,07E-13	7,35E-13	7,35E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
15	1,43E-12	3,53E-13	3,53E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	5,89E-13	7,29E-13	7,29E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
17	1,54E-12	1,32E-12	1,32E-12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
18	8,66E-13	1,27E-13	1,27E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
19	1,85E-13	3,33E-13	3,33E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
20	2,03E-13	6,59E-13	6,59E-13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

máximo, 6 pontos. Os demais métodos que usam momentos regulares se mostraram iguais funcionando bem até 12 pontos de quadratura.

Quanto ao *MSE*, percebe-se que, quanto maior o número de pontos, maior é o erro associado à construção da quadratura. Quanto ao GWA, o alto valor do erro médio quadrático, em especial com baixos pontos de quadratura está associado ao momento de ordem $2n$, que não é calculado com acurácia. Conforme mencionado no Apêndice A, o uso desse momento adicional é o maior responsável por erros no método.

Os métodos usando os momentos generalizados, no entanto, foram capazes de obter a quadratura gaussiana para um número de pontos de quadratura superior a 20. Assim, pode-se concluir que o uso de momentos generalizados para computar a quadratura oferece um ganho significativo em robustez. Esses métodos, no entanto, apresentam o *MSE* maior que os demais casos. No entanto, devido à ordem de grandeza do erro ainda assim ser muito baixa (na ordem de 10^{-14}), esses métodos também podem ser considerados eficientes para a geração da quadratura.

O teste 2 está relacionado à mudança de variável. A alteração do limite C influencia diretamente a geração da quadratura de Gauss, pois modifica a ordem de grandeza dos momentos, influenciando indiretamente no limite do número de pontos de quadratura em que os métodos podem ser usados.

A relação do valor de C com os momentos da distribuição está na Tabela 3.7. Como se pode ver, o aumento (diminuição) do limite do intervalo modificado C faz com que os momentos regulares aumentem (diminuam) consideravelmente. Essa variação pode influenciar nos algoritmos para obtenção da quadratura de Gauss-Christoffel, uma vez que, em cada método, diversas operações de multiplicações e divisões entre momentos ou entre termos originados os momentos podem resultar em números muito altos (ou muito baixos), que podem impactar a solução numericamente.

Essa mudança não é sentida pelos momentos generalizados, uma vez que a mesma mudança de variável que é feita na distribuição também é feita na família de polinômios ortogonais para que esta mantenha a ortogonalidade nesse intervalo. Por isso, os momentos generalizados não variam em relação ao intervalo modificado.

Analisando a robustez e a eficiência dos métodos em relação à mudança de variável, o número máximo de pontos em que os métodos foram capazes de gerar uma quadratura e o erro médio quadrático da reconstrução dos momentos com esse número de pontos foram analisados e os resultados estão na Tabela 3.8.

Com esses resultados, pode-se perceber que a mudança de variável não tem um impacto significativo nos métodos que usam momentos generalizados. Essa conclusão era de se esperar, uma vez que esses momentos não sofrem alteração de

Tabela 3.7: Primeiros 20 momentos generalizados e regulares variando o limite da quadratura.

C	0,5		1,0		1,333		1,5		2,0	
	$\mu_k^{(P)}$	μ_k	$\mu_k^{(P)}$	μ_k	$\mu_k^{(P)}$	μ_k	$\mu_k^{(P)}$	μ_k	$\mu_k^{(P)}$	μ_k
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
1	-2,25E-01	1,38E-01	-2,25E-01	2,75E-01	-2,25E-01	3,67E-01	-2,25E-01	4,13E-01	-2,25E-01	5,51E-01
2	4,79E-02	2,73E-02	4,79E-02	1,09E-01	4,79E-02	1,94E-01	4,79E-02	2,45E-01	4,79E-02	4,36E-01
3	-8,53E-03	6,85E-03	-8,53E-03	5,48E-02	-8,53E-03	1,30E-01	-8,53E-03	1,85E-01	-8,53E-03	4,38E-01
4	1,70E-03	2,02E-03	1,70E-03	3,24E-02	1,70E-03	1,02E-01	1,70E-03	1,64E-01	1,70E-03	5,18E-01
5	-2,92E-04	6,71E-04	-2,92E-04	2,15E-02	-2,92E-04	9,04E-02	-2,92E-04	1,63E-01	-2,92E-04	6,87E-01
6	6,39E-05	2,41E-04	6,39E-05	1,54E-02	6,39E-05	8,67E-02	6,39E-05	1,76E-01	6,39E-05	9,87E-01
7	-1,10E-05	9,19E-05	-1,10E-05	1,18E-02	-1,10E-05	8,81E-02	-1,10E-05	2,01E-01	-1,10E-05	1,51E+00
8	2,73E-06	3,66E-05	2,73E-06	9,38E-03	2,73E-06	9,37E-02	2,73E-06	2,40E-01	2,73E-06	2,40E+00
9	-4,52E-07	1,51E-05	-4,52E-07	7,73E-03	-4,52E-07	1,03E-01	-4,52E-07	2,97E-01	-4,52E-07	3,96E+00
10	1,27E-07	6,38E-06	1,27E-07	6,53E-03	1,27E-07	1,16E-01	1,27E-07	3,77E-01	1,27E-07	6,69E+00
11	-1,97E-08	2,75E-06	-1,97E-08	5,64E-03	-1,97E-08	1,34E-01	-1,97E-08	4,88E-01	-1,97E-08	1,16E+01
12	6,33E-09	1,21E-06	6,33E-09	4,95E-03	6,33E-09	1,56E-01	6,33E-09	6,42E-01	6,33E-09	2,03E+01
13	-8,80E-10	5,37E-07	-8,80E-10	4,40E-03	-8,80E-10	1,85E-01	-8,80E-10	8,57E-01	-8,80E-10	3,61E+01
14	3,29E-10	2,42E-07	3,29E-10	3,96E-03	3,29E-10	2,22E-01	3,29E-10	1,16E+00	3,29E-10	6,49E+01
15	-3,99E-11	1,10E-07	-3,99E-11	3,59E-03	-3,99E-11	2,69E-01	-3,99E-11	1,57E+00	-3,99E-11	1,18E+02
16	1,77E-11	5,02E-08	1,77E-11	3,29E-03	1,77E-11	3,28E-01	1,77E-11	2,16E+00	1,77E-11	2,15E+02
17	-1,81E-12	2,31E-08	-1,81E-12	3,03E-03	-1,81E-12	4,03E-01	-1,81E-12	2,98E+00	-1,81E-12	3,97E+02
18	9,81E-13	1,07E-08	9,81E-13	2,81E-03	9,81E-13	4,98E-01	9,81E-13	4,15E+00	9,81E-13	7,35E+02
19	-7,96E-14	4,98E-09	-7,96E-14	2,61E-03	-7,96E-14	6,18E-01	-7,96E-14	5,79E+00	-7,96E-14	1,37E+03

Tabela 3.8: Número máximo de pontos de quadratura obtidos variando a mudança de variável e seus erros médios quadráticos para cada método analisado.

Tipo	LQMDA		Cheb		LQMDA		Cheb		GWA		PDA2		PDA1		
	n_{max}	gen	MSE	n_{max}	gen	MSE	n_{max}	reg	MSE	n_{max}	reg	MSE	n_{max}	reg	MSE
C															
0,5	85	6,04E-12	85	1,10E-11	12	3,58E-15	12	6,71E-15	12	3,63E-12	12	6,61E-15	6	3,40E-15	
0,7	85	1,30E-11	85	2,39E-11	11	7,57E-15	11	9,90E-16	11	5,21E-15	11	4,42E-12	6	5,13E-15	
0,9	85	2,86E-12	85	5,60E-12	11	1,07E-14	11	8,01E-15	11	4,92E-12	11	3,36E-15	6	6,64E-15	
1	85	6,04E-12	85	1,87E-11	12	3,58E-15	12	6,71E-15	12	3,63E-12	12	6,61E-15	6	3,40E-15	
1,1	85	3,45E-12	85	9,69E-12	11	1,91E-14	11	1,02E-14	11	4,45E-12	11	1,20E-15	6	2,17E-15	
1,2	85	2,62E-11	85	6,50E-12	11	3,74E-15	11	9,52E-15	11	4,07E-12	11	1,49E-14	6	3,73E-15	
1,3	85	8,82E-12	85	3,05E-11	12	4,87E-15	12	2,79E-15	12	6,61E-12	12	5,05E-15	6	3,74E-15	
1,333	85	7,40E-12	85	6,39E-12	11	9,82E-15	11	1,19E-14	11	4,78E-12	11	3,85E-15	7	4,25E-12	
1,5	85	4,73E-12	85	1,39E-11	11	7,79E-15	11	5,38E-15	11	4,53E-12	11	1,69E-14	7	8,43E-15	
1,75	85	5,04E-12	85	1,98E-11	11	9,17E-15	11	9,79E-15	11	4,13E-12	11	1,78E-14	7	1,20E-14	
2	85	6,04E-12	85	1,87E-11	12	3,58E-15	12	6,71E-15	12	3,63E-12	12	6,61E-15	7	3,81E-15	
2,5	85	3,71E-12	85	1,05E-11	11	4,17E-15	11	8,29E-15	11	2,89E-12	11	2,07E-14	7	1,05E-14	
3	85	4,73E-12	85	1,39E-11	11	7,79E-15	11	5,38E-15	11	4,53E-12	11	1,69E-14	8	4,66E-15	

acordo com a mudança de variável. A leve variação dos erros médios quadráticos está relacionada à variação dos coeficientes do polinômio ortogonal, que, como não muda sua ordem de grandeza significativamente, não impacta o erro da quadratura.

Já os métodos que utilizam os momentos regulares sofrem algum impacto em sua robustez. O método que obteve maior influência da mudança de variável foi o PDA sem a separação por mantissa e expoente, que, de acordo com o aumento da variável C , foi aumentando o número máximo de pontos obtidos. Os demais casos variaram sem um padrão específico, variando, por exemplo, de 11 a 12 pontos de quadratura. Os erros associados a esses casos também oscilaram sem um padrão determinado, demonstrando que a variação do intervalo da mudança de variável tem mais a finalidade de manter os momentos em uma mesma ordem de grandeza do que para aumentar a robustez ou eficiência do algoritmo de obtenção da quadratura de Gauss-Christoffel.

O teste 3, quanto à escolha da família de polinômios ortogonais, foi efetuado variando os coeficientes α e β do polinômio de Jacobi. O impacto nos momentos generalizados pode ser visto na Tabela 3.9.

Como pode-se perceber, a variação da família de polinômios ortogonais impacta os momentos generalizados. A análise da relação desses momentos com os parâmetros do polinômio de Jacobi não é direta. No entanto, para os casos testados, observou-se que os polinômios de Legendre foram os que apresentaram uma maior variação da ordem de grandeza dos momentos.

Quanto à robustez e eficiência do cômputo da quadratura, a Tabela 3.10 mostra quantos pontos de quadratura os métodos puderam gerar e o erro médio quadrático da reconstrução dos momentos nesse número de pontos.

Tais resultados mostram como a variação da família de polinômios ortogonais impacta pouco a geração da quadratura. De uma forma geral, para ambas as distribuições, a família de polinômios de Chebyshev de 1ª ordem foi a que apresentou maiores erros para o cômputo da quadratura. A família de polinômios de Jacobi com $\alpha = 1$ e $\beta = 0$ apresentaram os menores erros quando usado o LQMDA, no entanto há ligeira perda de robustez, quando comparado o número máximo de pontos de quadratura obtidos usando os coeficientes iguais a 2, por exemplo.

Sendo assim, este estudo comprova que a escolha dos polinômios ortogonais impacta a geração da quadratura, porém esse impacto não é tão acentuado.

O teste 4 está relacionado com a aplicação do algoritmo de *flash* adiabático. A distribuição testada foi submetida a um *flash* adiabático, conforme as condições na Tabela 3.2. Os resultados para diversos números de pontos de quadratura gerados estão na Tabela 3.11.

Pelos resultados apresentados nas tabelas citadas, pode-se perceber que a ge-

Tabela 3-9: Momentos generalizados variando a família de polinômios ortogonais.

α	2	2	1	1	0	1	0,5	0	-0,5
β	2	1	2	1	1	0	0,5	0	-0,5
k	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$	$\mu_k^{(P)}$
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
1	-2,25E-01	-1,25E-01	-3,25E-01	-2,25E-01	-3,91E-01	-3,91E-01	-2,25E-01	-2,25E-01	-2,25E-01
2	4,79E-02	1,58E-02	8,00E-02	3,36E-02	7,86E-02	7,86E-02	2,11E-02	3,06E-04	-4,14E-02
3	-8,53E-03	-5,47E-04	-1,65E-02	-3,19E-03	-1,04E-02	-1,04E-02	8,22E-04	6,44E-03	1,49E-02
4	1,70E-03	1,44E-04	3,25E-03	2,43E-04	9,51E-04	9,51E-04	-5,69E-04	-1,36E-03	-1,89E-03
5	-2,92E-04	3,41E-05	-6,18E-04	6,45E-06	-4,88E-05	-4,88E-05	1,21E-04	1,67E-04	6,93E-05
6	6,39E-05	5,52E-06	1,22E-04	-1,29E-06	-2,78E-06	-2,78E-06	-1,74E-05	-1,40E-05	1,82E-05
7	-1,10E-05	2,16E-06	-2,42E-05	1,03E-06	1,33E-06	1,33E-06	2,69E-06	6,81E-07	-4,86E-06
8	2,73E-06	4,12E-07	5,04E-06	-4,36E-08	-2,85E-07	-2,85E-07	-3,41E-07	2,75E-08	7,48E-07
9	-4,52E-07	1,32E-07	-1,04E-06	4,35E-08	5,38E-08	5,38E-08	6,47E-08	-1,38E-08	-1,03E-07
10	1,27E-07	2,90E-08	2,26E-07	3,32E-10	-1,00E-08	-1,00E-08	-8,15E-09	2,79E-09	1,32E-08
11	-1,97E-08	8,36E-09	-4,77E-08	1,98E-09	1,90E-09	1,90E-09	2,08E-09	-4,95E-10	-1,96E-09
12	6,33E-09	1,96E-09	1,07E-08	1,06E-10	-3,69E-10	-3,69E-10	-2,36E-10	8,70E-11	2,73E-10
13	-8,80E-10	5,39E-10	-2,30E-09	9,89E-11	7,33E-11	7,33E-11	8,02E-11	-1,56E-11	-4,99E-11
14	3,29E-10	1,31E-10	5,28E-10	9,03E-12	-1,48E-11	-1,48E-11	-7,43E-12	2,87E-12	7,33E-12
15	-3,99E-11	3,50E-11	-1,15E-10	5,24E-12	3,06E-12	3,06E-12	3,45E-12	-5,29E-13	-1,56E-12
16	1,77E-11	8,62E-12	2,69E-11	6,28E-13	-6,43E-13	-6,43E-13	-2,41E-13	9,79E-14	2,24E-13
17	-1,81E-12	2,27E-12	-5,88E-12	2,92E-13	1,39E-13	1,39E-13	1,62E-13	-1,71E-14	-5,36E-14
18	9,81E-13	5,64E-13	1,40E-12	4,00E-14	-3,10E-14	-3,10E-14	-8,13E-15	2,90E-15	6,91E-15
19	-7,96E-14	1,48E-13	-3,07E-13	1,69E-14	7,20E-15	7,20E-15	8,29E-15	-3,40E-16	-1,85E-15

Tabela 3.10: Número máximo de pontos de quadratura gerados e o erro médio quadrático variando a família polinomial.

Tipo		LQMDA		Cheb	
		gen		gen	
α	β	n_{max}	MSE	n_{max}	MSE
2	2	85	6,04E-12	85	1,87E-11
2	1	85	5,73E-12	85	7,35E-12
1	2	85	2,37E-11	85	2,55E-11
1	1	85	8,42E-11	85	7,01E-11
0	1	85	2,24E-11	85	2,02E-11
1	0	82	4,21E-12	85	2,58E-11
0,5	0,5	85	9,30E-12	85	3,16E-11
0	0	83	3,18E-11	83	1,67E-11
-0,5	-0,5	81	7,40E-10	85	4,40E-11

ração da quadratura de Gauss-Christoffel não só foi capaz de representar bem a mistura como ainda foi capaz de fazê-lo com um baixo número de pontos. Para o teste feito, 8 pontos de quadratura foram suficientes para representar com grande acurácia as propriedades da mistura. Caso a discretização uniforme fosse efetuada, seria necessário um número de pontos da ordem de grandeza de 10^4 para a mesma acurácia.

A partir de 8 pontos de quadratura, o LQMDA se mostrou capaz de calcular os mesmos valores para as propriedades das correntes, evidenciando que o método já havia convergido para sua solução final. A diferença maior está relacionada aos erros de reconstrução dos momentos, que tendem a aumentar quanto maior for o número de pontos de quadratura. Sabendo disso, um número de pontos ao redor de 10 poderia ser escolhido de forma a obter a quadratura com confiança em seus resultados e menor acúmulo de erros.

Com relação aos valores encontrados pela discretização uniforme, pode-se perceber que a convergência é muito lenta, uma vez que há variação das propriedades avaliadas até um número de pontos na ordem dos milhares. Devido ao grande número de pontos, as concentrações dos componentes ficaram muito baixas e, para discretizações uniformes acima da ordem de 10000 pontos para ambas as distribuições, o algoritmo de *flash* foi incapaz de apresentar resultados.

3.6 Conclusão

Com este estudo, conclui-se que, entre os métodos para o cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel testados, aqueles que utilizam os momentos generalizados apresentaram maior robustez com relação ao número de pontos de quadratura usados. Esses métodos apresentam um custo computacional maior do que os que utilizam

Tabela 3.11: Propriedades das correntes em equilíbrio no *flash* adiabático.

Quadratura de Gauss-Christoffel										
n	T^{bol}	T^{orv}	T^{flash}	γ^{flash}	M^F	M^V	M^L	MSE^F	MSE^L	MSE^V
4	461,939	539,336	500,000	0,66923	155,087	141,490	182,597	1,86E-15	2,99E-14	4,21E-15
5	461,805	539,342	500,000	0,66596	155,087	141,411	182,350	7,51E-15	4,35E-14	9,36E-15
6	461,791	539,342	500,000	0,66663	155,087	141,440	182,375	3,03E-14	9,19E-14	1,88E-15
7	461,790	539,342	500,000	0,66653	155,087	141,433	182,376	1,50E-14	1,00E-13	6,41E-15
8	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,435	182,375	1,80E-14	8,88E-14	8,17E-15
9	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	2,82E-14	1,41E-13	1,90E-14
10	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	5,29E-14	2,34E-13	1,28E-14
12	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	2,29E-13	2,20E-13	5,56E-14
14	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	6,07E-13	2,95E-13	2,93E-14
16	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	5,89E-13	1,37E-13	2,82E-14
18	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	8,66E-13	1,69E-13	7,71E-14
20	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	2,03E-13	2,64E-13	4,48E-13
30	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	1,85E-11	9,94E-13	1,20E-12
40	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	7,35E-12	2,66E-13	6,09E-13
50	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	7,96E-12	2,13E-13	9,28E-13
60	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	3,06E-11	2,50E-12	1,04E-12
70	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	1,73E-11	5,20E-12	3,74E-11
80	461,790	539,342	500,000	0,66654	155,087	141,434	182,375	2,02E-11	4,90E-12	1,29E-12
Discretização Uniforme										
n	T^{bol}	T^{orv}	T^{flash}	γ^{flash}	M^F	M^V	M^L	MSE^F	MSE^L	MSE^V
10	470,467	543,272	500,000	0,61217	157,854	143,160	181,047	NA	NA	NA
20	463,704	540,803	500,000	0,65478	155,739	141,766	182,243	NA	NA	NA
40	462,225	539,971	500,000	0,66340	155,268	141,496	182,409	NA	NA	NA
80	461,895	539,635	500,000	0,66554	155,146	141,443	182,413	NA	NA	NA
100	461,857	539,573	500,000	0,66582	155,130	141,438	182,409	NA	NA	NA
200	461,809	539,454	500,000	0,66626	155,104	141,433	182,395	NA	NA	NA
400	461,796	539,398	500,000	0,66641	155,094	141,433	182,386	NA	NA	NA
800	461,793	539,370	500,000	0,66648	155,090	141,434	182,380	NA	NA	NA
1000	461,793	539,364	500,000	0,66649	155,090	141,434	182,379	NA	NA	NA
2000	461,792	539,353	500,000	0,66651	155,088	141,434	182,377	NA	NA	NA
4000	461,792	539,347	500,000	0,66652	155,088	141,435	182,376	NA	NA	NA
8000	461,791	539,345	500,000	0,66653	155,087	141,435	182,376	NA	NA	NA
10000	461,791	539,344	500,000	0,66653	155,087	141,435	182,375	NA	NA	NA

momentos regulares, porém o ganho em robustez é muito alto, evidenciado pelo número de pontos de quadratura de até cerca de 80 pontos. Esta característica é uma vantagem que deve ser levada em consideração, ainda que 8 pontos de quadratura já tenham se mostrado suficientes para representar bem as correntes envolvidas no *flash* adiabático. Essa conclusão é uma extensão do trabalho de JOHN e THEIN (2012), uma vez que eles concluíram que o LQMDA é mais vantajoso frente ao GWA e ao PDA. Este trabalho comprova que, usando momentos regulares, o LQMDA é mais robusto e numericamente mais eficiente que o GWA e o PDA. No entanto, a investigação do uso do LQMDA (e sua variação, o algoritmo de Chebyshev) usando momentos generalizados permitiu ver que a robustez do método aumenta significativamente e, por isso, o uso destes momentos é vantajoso para a utilização do QMoM. Sua única desvantagem é o maior custo computacional, uma vez que está associado à geração dos polinômios ortogonais. Entretanto, este trabalho também mostrou que o método de Chebyshev modificado é mais eficiente e tão robusto quanto o LQMDA.

Quanto à dependência da família de polinômios ortogonais e à mudança de variável efetuada, tem-se que os momentos generalizados não são muito influenciados, enquanto que a mudança de variável influencia consideravelmente os momentos regulares.

Além disso, a quadratura de Gauss-Christoffel se mostrou uma forma eficaz e computacionalmente pouco custosa para efetuar os cálculos termodinâmicos para misturas contínuas, conforme os resultados obtidos por LAGE (2007), RODRIGUES *et al.* (2012) e PETITFRERE *et al.* (2014). Essa eficácia está relacionada à necessidade de poucos pontos de quadratura para calcular as propriedades da mistura com a mesma acurácia que a discretização uniforme, usando milhares de pontos.

Capítulo 4

Desenvolvimento e solução das equações MESH-DQMoM

Esta seção trata do desenvolvimento teórico e o procedimento numérico proposto para o cálculo de colunas de destilação usando a abordagem de misturas contínuas. Inicialmente, as equações de flash foram discretizadas usando a metodologia do DQMoM, com o intuito de se entender a técnica de discretização. Em seguida, as equações MESH foram desenvolvidas usando a abordagem de termodinâmica contínua. A seguir, esse conjunto de equações foi manipulado para que os momentos e as integrais pudessem ser expressas na forma direta, em pesos e abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel. Essa manipulação consiste em resolver o problema com a abordagem do DQMoM. Desenvolvido o sistema de equações a serem resolvidas, o método simultâneo é proposto usando o método de Newton.

Por último, os detalhes da implementação do método proposto são abordados, tais como inicialização das variáveis, critérios para determinação do amortecimento e de convergência do método.

4.1 DQMoM aplicado às equações de *flash*

Como exemplo do uso do QMoM e DQMoM para a resolução de problemas de equilíbrio de fases, as equações de *flash* desenvolvidas na Seção 2.2.1 são dependentes da distribuição de fração molar de cada corrente. Essa distribuição pode ser uma função arbitrária e a ideia do QMoM é substituir essa distribuição por seus momentos. Assim, multiplicando a Equação 2.7, do balanço de massa, por $p_k(M)$ e integrando no intervalo ΔM , tem-se:

$$F \int_{\Delta M} p_k(M) f^F(M) dM = V \int_{\Delta M} p_k(M) f^V(M) dM + L \int_{\Delta M} p_k(M) f^L(M) dM \quad (4.1)$$

Pela definição dos momentos generalizados da Equação 2.13, tem-se:

$$F\mu_k^{(P),F} = V\mu_k^{(P),V} + L\mu_k^{(P),L} \quad , \quad k = 0, \dots, 2n - 1 \quad (4.2)$$

O mesmo vale para as equações de fechamento, sendo:

$$\mu_0^{(P),V} = \mu_0^{(P),L} = 1 \quad (4.3)$$

Aplicando o mesmo procedimento ao equilíbrio de fases, tem-se:

$$\int_{\Delta M} p_k(M) f^V(M) dM = \int_{\Delta M} p_k(M) K(T, P, f^V(M), f^L(M)) f^L(M) dM \quad (4.4)$$

O primeiro termo corresponde aos momentos da fase vapor. No entanto, para que a integral do segundo termo possa ser escrita na forma dos momentos da distribuição, é necessário que se tenha uma relação clara de K com a distribuição, normalmente inexistente. Dessa forma, a tentativa de se criar uma abordagem para a resolução de toda as equações de *flash* pelos momentos (QMoM) gera um empecilho.

Seguindo para a abordagem do DQMoM de usar os pesos e abscissas de forma direta, ao invés de implicitamente nos momentos, resolve-se o problema citado acima. As equações de balanço de massa e de fechamento podem ser escritas conforme abaixo, considerando a Equação 2.17:

$$F \sum_{i=1}^n p_k(M_i^F) \omega_i^F = V \sum_{i=1}^n p_k(M_i^V) \omega_i^V + L \sum_{i=1}^n p_k(M_i^L) \omega_i^L \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^n \omega_i^V = \sum_{i=1}^n \omega_i^L = 1 \quad (4.6)$$

A equação de equilíbrio se torna a seguinte:

$$\sum_{i=1}^n p_k(M_i^V) \omega_i^V = \sum_{i=1}^n \left[p_k(M_i^L) K(T, P, M_i^V, M_i^L, \omega_i^V, \omega_i^L) \omega_i^L \right] \quad (4.7)$$

Dessa forma, as equações são expressas diretamente em forma de pesos e abscissas das distribuições.

Uma vantagem dessa abordagem consiste em se ter a quadratura das distribuições a qualquer momento, sem precisar usar algoritmos para a obtenção da quadratura a partir dos momentos toda vez que se precisa calcular as propriedades da mistura.

4.2 Desenvolvimento teórico das equações MESH para termodinâmica contínua

Para que a abordagem do DQMoM possa ser aplicada a colunas de destilação, é necessário que as equações MESH estejam escritas na forma contínua. Esse desenvolvimento é feito nesta seção. A notação usada está representada na Figura 4.1.

As equações foram feitas considerando uma coluna de N estágios de equilíbrio, sendo o primeiro estágio o condensador e o N -ésimo estágio o refeedor. As distribuições de frações molares estão expressas em relação à variável I , que é função da massa molar. Essa relação é tal para transformar o domínio $M \in [M_0, M_f]$ para $I \in [0, C]$. Assim, a variável de distribuição I se relaciona com a massa molar pela Equação 4.8.

$$I = C \frac{M - M_0}{M_f - M_0} \quad (4.8)$$

Essa mudança de variável é especialmente interessante quando se usa a abordagem por momentos regulares. No entanto, usando a abordagem por momentos generalizados, que são calculados de tal forma a apresentar menor variação na ordem de grandeza dos momentos, o valor de C nessa da mudança de variável não é relevante, desde que mantenha a ordem unitária, conforme concluído no Capítulo 3.

4.2.1 Balanço de massa (M)

O balanço de massa da mistura contínua em cada estágio leva às seguintes equações:

No condensador ($j = 1$):

$$F_1 f_1^F(I) + V_2 f_2^V(I) - V_1 f_1^V(I) - L_1 f_1^L(I) = 0 \quad (4.9)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$F_j f_j^F(I) + V_{j+1} f_{j+1}^V(I) + L_{j-1} f_{j-1}^L(I) - V_j f_j^V(I) - L_j f_j^L(I) = 0 \quad (4.10)$$

No refeedor ($j = N$):

$$F_N f_N^F(I) + L_{N-1} f_{N-1}^L(I) - V_N f_N^V(I) - L_N f_N^L(I) = 0 \quad (4.11)$$

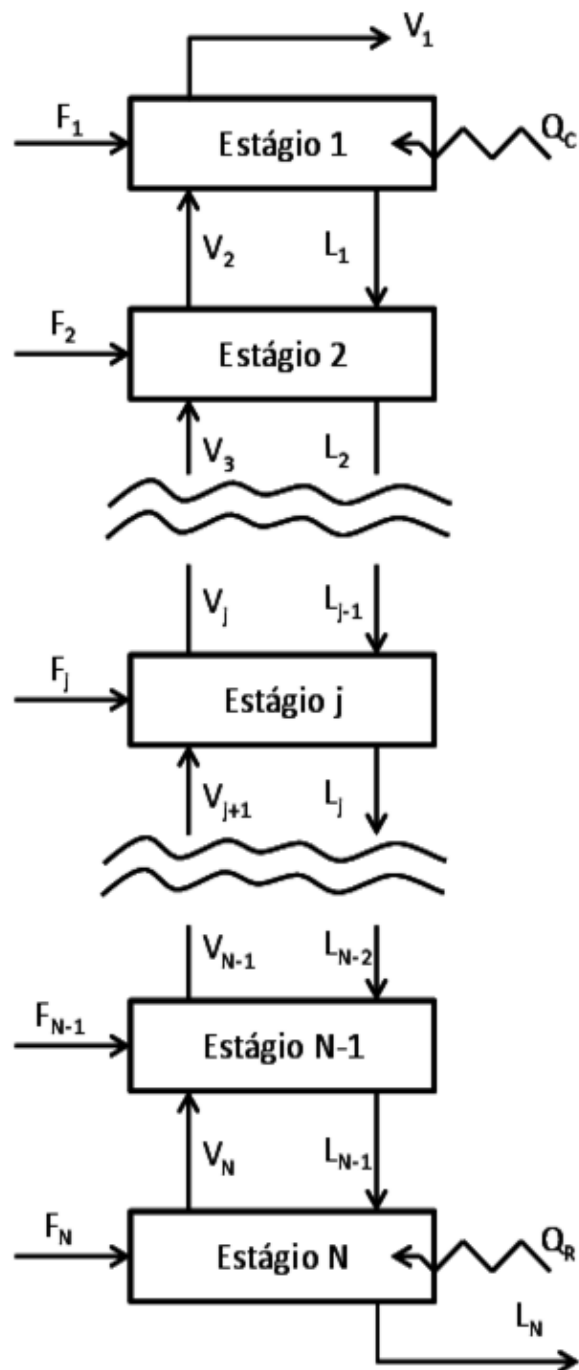


Figura 4.1: Esquema da coluna de destilação usada na modelagem das equações MESH para misturas contínuas.

4.2.2 Equilíbrio de fases (E)

A equação de equilíbrio de fases consiste em igualar as fugacidades das fases líquida e vapor de cada estágio. Assim:

$$\hat{f}_j^V(I) = \hat{f}_j^L(I) \quad (4.12)$$

A fugacidade pode ser escrita através de seu coeficiente de fugacidade, de modo que:

$$\hat{f}_j^G(I) = \hat{\phi}_j^G(I) f_j^G(I) P_j \quad (4.13)$$

em que $G = L, V$.

Assim, aplicando essa expressão para as duas fases em cada prato da coluna, a condição de equilíbrio se torna:

$$\hat{\phi}_j^V(I) f_j^V(I) = \hat{\phi}_j^L(I) f_j^L(I) \quad (4.14)$$

em que o coeficiente de fugacidade é uma função de toda a distribuição e da temperatura e pressão do estágio, ou seja:

$$\hat{\phi}_j^G(I) = \hat{\phi}_j^G(I, f_j^G(I), T_j, P_j) \quad (4.15)$$

Considerando a definição da constante de equilíbrio, $K(I, f_j^L(I), f_j^V(I), T_j, P_j)$, tem-se:

$$\frac{\hat{\phi}_j^L(I)}{\hat{\phi}_j^V(I)} = K(I, f_j^L(I), f_j^V(I), T_j, P_j) \quad (4.16)$$

e, portanto:

$$f_j^V(I) = K(I, f_j^L(I), f_j^V(I), T_j, P_j) f_j^L(I) \quad (4.17)$$

Para o caso de misturas com comportamento ideal, a constante de equilíbrio termodinâmico pode ser calculada da seguinte forma:

$$K(I, T_j, P_j) = \frac{P^{sat}(I, T_j)}{P_j} \quad (4.18)$$

O uso dessa aproximação consiste em adotar o modelo de equilíbrio da Lei de Raoult, na sua forma para a termodinâmica contínua.

4.2.3 Equações de fechamento (S)

Ao invés da equação de somatório, o caso contínuo requer a equação de fechamento. Essa equação garante que todas as distribuições tenham integral unitária.

$$\int_I f_j^V(I)dI = \int_I f_j^L(I)dI = 1 \quad (4.19)$$

4.2.4 Balanço de energia (H)

Realizando o balanço de energia em cada estágio, obtém-se:

No condensador ($j = 1$):

$$F_1 H_1^F + V_2 H_2^V - V_1 H_1^V - L_1 H_1^L + Q_C = 0 \quad (4.20)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$F_j H_j^F + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L - V_j H_j^V - L_j H_j^L = 0 \quad (4.21)$$

No refeedor ($j = N$):

$$F_N H_N^F + L_{N-1} H_{N-1}^L - V_N H_N^V - L_N H_N^L + Q_R = 0 \quad (4.22)$$

As entalpias molares das equações H são calculadas pela integral:

$$H_j^G = \int_I f_j^G(I) \widehat{H}^G(I, f_j^G(I), T_j, P_j) dI \quad (4.23)$$

4.3 Modificação das Equações MESH para utilização do DQMoM

As distribuições de fração molar só aparecem explicitamente nas equações do balanço de massa e de equilíbrio e, por isso, essas equações devem ser modificadas. Usando a abordagem dos momentos generalizados, pode-se multiplicar as equações por um polinômio $p_k(I)$, que corresponde ao polinômio de grau k da família de polinômios ortogonais p . Essas equações podem ser integradas em I e discretizadas em seus pesos e abscissas, através da quadratura de Gauss-Christoffel.

As equações de fechamento e as de balanço de energia já apresentam as distribuições de frações molares integradas (implícita ou explicitamente). Por isso, são apenas discretizadas usando a quadratura de Gauss-Christoffel.

Essas equações, após discretizadas, deixam de depender de I e passam a depender apenas dos pesos e abscissas das distribuições. Para uma quadratura de n pontos,

os $2n$ primeiros momentos são conservados. Por isso, o grau do polinômio ortogonal varia de 0 até $2n - 1$.

4.3.1 Balanço de massa (M)

Multiplicando por $p_k(I)$ e integrando em I , com $k = 0, 1, \dots, 2n - 1$, obtêm-se as seguintes equações:

No condensador ($j = 1$):

$$\begin{aligned} F_1 \int_I p_k(I) f_1^F(I) dI + V_2 \int_I p_k(I) f_2^V(I) dI \\ - V_1 \int_I p_k(I) f_1^V(I) dI - L_1 \int_I p_k(I) f_1^L(I) dI = 0 \end{aligned} \quad (4.24)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$\begin{aligned} F_j \int_I p_k(I) f_j^F(I) dI + V_{j+1} \int_I p_k(I) f_{j+1}^V(I) dI + L_{j-1} \int_I p_k(I) f_{j-1}^L(I) dI \\ - V_j \int_I p_k(I) f_j^V(I) dI - L_j \int_I p_k(I) f_j^L(I) dI = 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

No refeedor ($j = N$):

$$\begin{aligned} F_N \int_I p_k(I) f_N^F(I) dI + L_{N-1} \int_I p_k(I) f_{N-1}^L(I) dI \\ - V_N \int_I p_k(I) f_N^V(I) dI - L_N \int_I p_k(I) f_N^L(I) dI = 0 \end{aligned} \quad (4.26)$$

A regra de quadratura de Gauss-Christoffel é então aplicada.

No condensador ($j = 1$):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n^F} [F_1 p_k(I_{1,i}^F) \omega_{1,i}^F] + \sum_{i=1}^n [V_2 p_k(I_{2,i}^V) \omega_{2,i}^V \\ - V_1 p_k(I_{1,i}^V) \omega_{1,i}^V - L_1 p_k(I_{1,i}^L) \omega_{1,i}^L] = 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n^F} [F_j p_k(I_{j,i}^F) \omega_{j,i}^F] + \sum_{i=1}^n [V_{j+1} p_k(I_{j+1,i}^V) \omega_{j+1,i}^V + L_{j-1} p_k(I_{j-1,i}^L) \omega_{j-1,i}^L \\ - V_j p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V - L_j p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L] = 0 \end{aligned} \quad (4.28)$$

No refervedor ($j = N$):

$$\sum_{i=1}^{n^F} [F_N p_k(I_{N,i}^F) \omega_{N,i}^F] + \sum_{i=1}^n [L_{N-1} p_k(I_{N-1,i}^L) \omega_{N-1,i}^L - V_N p_k(I_{N,i}^V) \omega_{N,i}^V - L_N p_k(I_{N,i}^L) \omega_{N,i}^L] = 0 \quad (4.29)$$

Vale ressaltar que, pelas equações deduzidas, a alimentação pode ser caracterizada com um número de pontos diferente das demais correntes (n^F não precisa ser igual a n).

4.3.2 Equilíbrio de fases (E)

4.3.2.1 Caso ideal

Multiplicando a Equação 4.17 por $p_k(I)$ e integrando em I , com $k = 0, 1, \dots, 2n-1$:

$$\int_I p_k(I) f_j^V(I) dI = \int_I K(I, T_j, P_j) p_k(I) f_j^L(I) dI \quad (4.30)$$

Aplicando a regra de quadratura de Gauss-Christoffel:

$$\sum_{i=1}^n p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V = \sum_{i=1}^n p_k(I_{j,i}^L) K(I_{j,i}^L, T_j, P_j) \omega_{j,i}^L \quad (4.31)$$

A constante de equilíbrio pode ser calculada considerando a pressão de saturação do pseudocomponente, conforme o Apêndice B. Vale ressaltar que os demais pseudocomponentes não influenciam nessa propriedade.

4.3.2.2 Caso não ideal

Multiplicando a Equação 4.17 por $p_k(I)$ e integrando em I :

$$\int_I \hat{\phi}_j^V(I) p_k(I) f_j^V(I) dI = \int_I \hat{\phi}_j^L(I) p_k(I) f_j^L(I) dI \quad (4.32)$$

Aplicando a regra de quadratura de Gauss-Christoffel:

$$\sum_{i=1}^n \hat{\phi}_j^V(I_{j,i}^V) p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V = \sum_{i=1}^n \hat{\phi}_j^L(I_{j,i}^L) p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L \quad (4.33)$$

Os coeficientes de fugacidade para o caso não ideal foram calculados usando a equação de estado SRK para os pseudocomponentes da corrente. Dessa forma, o coeficiente $\hat{\phi}_j^G(I_{j,i}^G)$ corresponde ao coeficiente de fugacidade do pseudocomponente $I_{j,i}^G$ na corrente caracterizada por $[I_{j,i}^G, \omega_{j,i}^G]_{i=1}^n$. A metodologia do cálculo envolvendo as equações de estado está no Apêndice F e as propriedades críticas usadas para esses cálculos estão correlacionadas nas equações do Apêndice G.

4.3.3 Equações de fechamento (S)

Nessas equações, já há a integral da distribuição de fração molar e, por isso, pode-se aplicar a quadratura de Gauss-Christoffel para discretizá-las:

$$\sum_{i=1}^n \omega_{j,i}^V = \sum_{i=1}^n \omega_{j,i}^L = 1 \quad (4.34)$$

4.3.4 Balanço de energia (H)

A estrutura do balanço de energia não se modifica. No entanto, o cálculo da entalpia molar das correntes é uma integral com a função peso da quadratura de Gauss-Christoffel (que é a própria distribuição de fração molar) e pode ser discretizada em:

$$H_j^G = \sum_{i=1}^n \omega_{j,i}^G \widehat{H}^G(I_{j,i}^G, T_j, P_j) \quad (4.35)$$

A entalpia parcial molar de um componente para o caso ideal é a sua própria entalpia molar considerando-se puro. Essa propriedade pode ser calculada conforme a metodologia e as correlações descritas no Apêndice C.

Para o caso não ideal, a corrente foi considerada como uma mistura não ideal e a entalpia molar foi calculada considerando a contribuição ideal e a contribuição residual, obtida através da equação de estado conforme descrito no Apêndice F.

4.4 Método simultâneo para resolução das equações MESH-DQMOM

A proposta deste trabalho é desenvolver um método simultâneo para a resolução do sistema de equações MESH-DQMOM. Para isso, o método de Newton foi usado. Este método consiste em linearizar o sistema de equações algébricas e resolvê-las para as variáveis dependentes. Assim:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^{(0)}) + \mathbf{J}(\mathbf{x}^{(0)})(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(0)}) \approx 0 \quad (4.36)$$

em que \mathbf{J} é a matriz jacobiana.

Dada a estimativa $\mathbf{x}^{(0)}$, resolve-se a Equação 4.36 para o vetor correção $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}^{(0)}$, que torna a função $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ nula. Assim:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}^{(0)})\Delta \mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}^{(0)}) \quad (4.37)$$

Essa aproximação de primeira ordem é válida apenas para regiões muito próximas do ponto atual. Assim, se o vetor correção gerado for muito elevado, isso pode fazer

com que o sistema caminhe para um ponto em que as variáveis não tenham sentido físico e/ou que o problema não apresente solução. Para contornar isso, um fator de amortecimento $\delta \in (0, 1]$ é aplicado no vetor correção, de modo que as variáveis da iteração seguinte são calculadas pela expressão:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)} + \delta \Delta \mathbf{x} \quad (4.38)$$

4.4.1 Variáveis dependentes

Considerando um perfil de pressão conhecido ao longo da coluna, as variáveis dependentes do problema são:

- Pesos das correntes de líquido e vapor, $\omega_{j,i}^L$ e $\omega_{j,i}^V$;
- Abscissas das correntes de líquido e vapor, $I_{j,i}^L$ e $I_{j,i}^V$;
- Vazões molares das correntes de líquido e vapor, L_j e V_j ;
- Temperaturas, T_j ;
- Cargas térmicas no condensador e refeedor, Q_C e Q_R .

Sendo $j = 1, \dots, N$ os estágios de equilíbrio e $i = 1, \dots, n$ os pseudocomponentes gerados pela discretização, conclui-se que, ao todo, são $(4n + 3)N + 2$ variáveis.

Devido às diferentes ordens de grandeza dessas variáveis, algumas dessas variáveis passaram por um reescalonamento para deixar todas as variáveis na mesma ordem de grandeza. Isso é importante para que a matriz Jacobiana do sistema tenha um bom condicionamento.

Assim, as seguintes variáveis foram modificadas por constantes, conforme abaixo:

$$\overline{\omega_{j,i}^G} = \frac{\omega_{j,i}^G}{\omega_{j,i}^{G(0)}} \quad (4.39)$$

$$\overline{V_j} = \frac{V_j}{\sum_{j=1}^N F_j} \quad (4.40)$$

$$\overline{L_j} = \frac{L_j}{\sum_{j=1}^N F_j} \quad (4.41)$$

$$\overline{T_j} = \frac{T_j}{\sum_{j=1}^N T_j^F / N_F} \quad (4.42)$$

$$\overline{Q_C} = \frac{Q_C}{\sum_{j=1}^N H_j^F F_j} \quad (4.43)$$

$$\overline{Q_R} = \frac{Q_R}{\sum_{j=1}^N H_j^F F_j} \quad (4.44)$$

onde N_F é o número de alimentações da coluna.

Vale ressaltar que a normalização dos pesos varia em cada iteração. Esse artifício foi usado porque a ordem de grandeza dos pesos varia de 10^0 até 10^{-10} ou menor, dependendo das simulações executadas. Dessa forma, cada variável é normalizada com o valor da própria variável na iteração anterior. Isso permite reescalar as variáveis de modo a deixar todas na ordem de grandeza de 10^0 .

Assim, o vetor de variáveis dependentes, \mathbf{x} é:

$$\mathbf{x} = [\overline{Q_C} \quad \{\overline{V_j} \quad (\overline{\omega_{j,i}^V})_{i=1}^n \quad (I_{j,i}^V)_{i=1}^n \quad \overline{T_j} \quad \overline{L_j} \quad (\overline{\omega_{j,i}^L})_{i=1}^n \quad (I_{j,i}^L)_{i=1}^n\}_{j=1}^N \quad \overline{Q_R}]^T \quad (4.45)$$

4.4.2 Equações MESH-DQMoM

Deduzidas as equações MESH para misturas contínuas usando DQMoM, pode-se formular o sistema de equações algébricas para ser resolvido pelo método simultâneo:

4.4.2.1 Balanço de massa (M)

As equações de balanço de massa geram as funções $F_{j,k}^{(M)}$, com $j = 1, \dots, N$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$, conforme listadas abaixo.

No condensador ($j = 1$):

$$F_{1,k}^{(M)} = \sum_{i=1}^{n^F} [F_1 p_k(I_{1,i}^F) \omega_{1,i}^F] + \sum_{i=1}^n [V_2 p_k(I_{2,i}^V) \omega_{2,i}^V - V_1 p_k(I_{1,i}^V) \omega_{1,i}^V - L_1 p_k(I_{1,i}^L) \omega_{1,i}^L] = 0 \quad (4.46)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$F_{j,k}^{(M)} = \sum_{i=1}^{n^F} [F_j p_k(I_{j,i}^F) \omega_{j,i}^F] + \sum_{i=1}^n [V_{j+1} p_k(I_{j+1,i}^V) \omega_{j+1,i}^V + L_{j-1} p_k(I_{j-1,i}^L) \omega_{j-1,i}^L - V_j p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V - L_j p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L] = 0 \quad (4.47)$$

No refervedor ($j = N$):

$$F_{N,k}^{(M)} = \sum_{i=1}^{n^F} [F_N p_k(I_{N,i}^F) \omega_{N,i}^F] + \sum_{i=1}^n [L_{N-1} p_k(I_{N-1,i}^L) \omega_{N-1,i}^L - V_N p_k(I_{N,i}^V) \omega_{N,i}^V - L_N p_k(I_{N,i}^L) \omega_{N,i}^L] = 0 \quad (4.48)$$

4.4.2.2 Equilíbrio de fases (E)

As equações de equilíbrio de fases geram as funções $F_{j,k}^{(E)}$, com $j = 1, \dots, N$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$, dadas abaixo.

Para o caso ideal:

$$F_{j,k}^{(E)} = \sum_{i=1}^n [p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V - p_k(I_{j,i}^L) K(I_{j,i}^L, T_j, P_j) \omega_{j,i}^L] = 0 \quad (4.49)$$

Para o caso não ideal:

$$F_{j,k}^{(E)} = \sum_{i=1}^n [\phi_j^V(I_{j,i}^V) p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V - \phi_j^L(I_{j,i}^L) p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L] = 0 \quad (4.50)$$

4.4.2.3 Equações de fechamento (S)

As equações de fechamento geram as funções $F_{j,G}^{(S)}$, com $j = 1, \dots, N$ e $G = L, V$, definidas como:

$$F_{j,V}^{(S)} = \sum_{i=1}^n \omega_{j,i}^V - 1 = 0 \quad (4.51)$$

$$F_{j,L}^{(S)} = \sum_{i=1}^n \omega_{j,i}^L - 1 = 0 \quad (4.52)$$

Vale ressaltar a necessidade dessas duas equações para a resolução do método simultâneo proposto. O método simultâneo para colunas de destilação, conforme mostrado na Seção 2.5.2.2, agrupa parte das variáveis dos problema, de modo que, ao invés de encontrar as vazões molares das correntes e as composições de cada corrente, é encontrada apenas as vazões molares de cada componente nas correntes. Dessa forma, é necessário encontrar as variáveis $l_{i,j}$ e $v_{i,j}$, totalizando $2nN$ variáveis.

O método desenvolvido nesta seção considera que as variáveis dependentes são V_j , L_j , $x_{j,i}^V$ e $x_{j,i}^L$, totalizando $(2n + 2)N$ variáveis. Dessa forma, o método requer $2N$ equações de fechamento para que o problema não seja subespecificado, necessitando, assim, das equações desenvolvidas acima.

4.4.2.4 Balanço de energia (H)

As equações de balanço de energia geram as funções $F_j^{(H)}$, com $j = 1, \dots, N$, listadas abaixo.

No condensador ($j = 1$):

$$F_1^{(H)} = F_1 H_1^F + V_2 H_2^V - V_1 H_1^V - L_1 H_1^L + Q_C = 0 \quad (4.53)$$

Nas seções de retificação e esgotamento ($j = 2, \dots, N - 1$):

$$F_j^{(H)} = F_j H_j^F + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L - V_j H_j^V - L_j H_j^L = 0 \quad (4.54)$$

No refeedor ($j = N$):

$$F_N^{(H)} = F_N H_N^F + L_{N-1} H_{N-1}^L - V_N H_N^V - L_N H_N^L + Q_R = 0 \quad (4.55)$$

As entalpias das correntes foram calculadas de acordo com a Equação 4.35.

4.4.2.5 Restrições de especificação (R)

Devido às especificações da vazão de destilado, D , e da razão de refluxo do condensador, R , tem-se as restrições do problema:

$$F_L^{(R)} = \frac{L_1}{D} - R = 0 \quad (4.56)$$

$$F_V^{(R)} = \frac{V_1}{D} - 1 = 0 \quad (4.57)$$

4.4.2.6 Escalonamento das equações do modelo

Da mesma forma que as variáveis dependentes, as equações também devem ser reescaladas para reduzir o número de condicionamento da matriz jacobiana. Assim, as equações foram modificadas conforme apresentado a seguir.

$$\bar{F}_{j,k}^{(M)} = \frac{F_{j,k}^{(M)}}{\sum_{m=1}^N F_m \sum_{i=1}^{n^F} p_k(I_{m,i}^F) \omega_{m,i}^F} \quad (4.58)$$

$$\bar{F}_j^{(H)} = \frac{F_j^{(H)}}{\sum_{j=1}^N H_j^F F_j} \quad (4.59)$$

Assim, o sistema de equações foi definido como:

$$\mathbf{F} = [\mathbf{F}_V^{(R)} \quad \mathbf{F}_L^{(R)} \quad \{(\bar{\mathbf{F}}_{j,k}^{(M)})_{k=0}^{2n-1} \quad \bar{\mathbf{F}}_j^{(H)} \quad (\mathbf{F}_{j,k}^{(E)})_{k=0}^{2n-1} \quad \mathbf{F}_{j,V}^{(S)} \quad \mathbf{F}_{j,L}^{(S)}\}_{j=1}^N]^T \quad (4.60)$$

4.4.3 Matriz jacobiana

Para que o sistema de equações possa ser resolvido, é necessário o cálculo da matriz jacobiana, conforme definição abaixo.

$$\mathbf{J} = [J_{l,m}] \quad (4.61)$$

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \quad (4.62)$$

De modo que:

$$J_{l,m} = \frac{\partial F_l}{\partial x_m} \quad (4.63)$$

em que $l, m = 1, \dots, (4n + 3)N + 2$.

Para o cálculo dos termos da matriz jacobiana, as derivadas das equações foram deduzidas analiticamente, sendo usada o método de perturbação numérica apenas quando a equação não permite que se explicita a variável em relação à qual se está derivando.

Para os casos usando o modelo não ideal, uma simplificação da matriz jacobiana com base no caso ideal foi adotado.

Os detalhes e equações resultantes das derivações estão descritos no Apêndice H.

4.5 Implementação do método

Nesta seção, alguns detalhes sobre a implementação do método são abordados. O fluxograma geral do método implementado está na Figura 4.2.

4.5.1 Especificações para o cálculo

As seguintes variáveis devem ser especificadas ao se executar o programa:

- Número de pratos (N);
- Número de componentes (pontos de quadratura) (n);
- Vazão molar e estágio de cada alimentação;

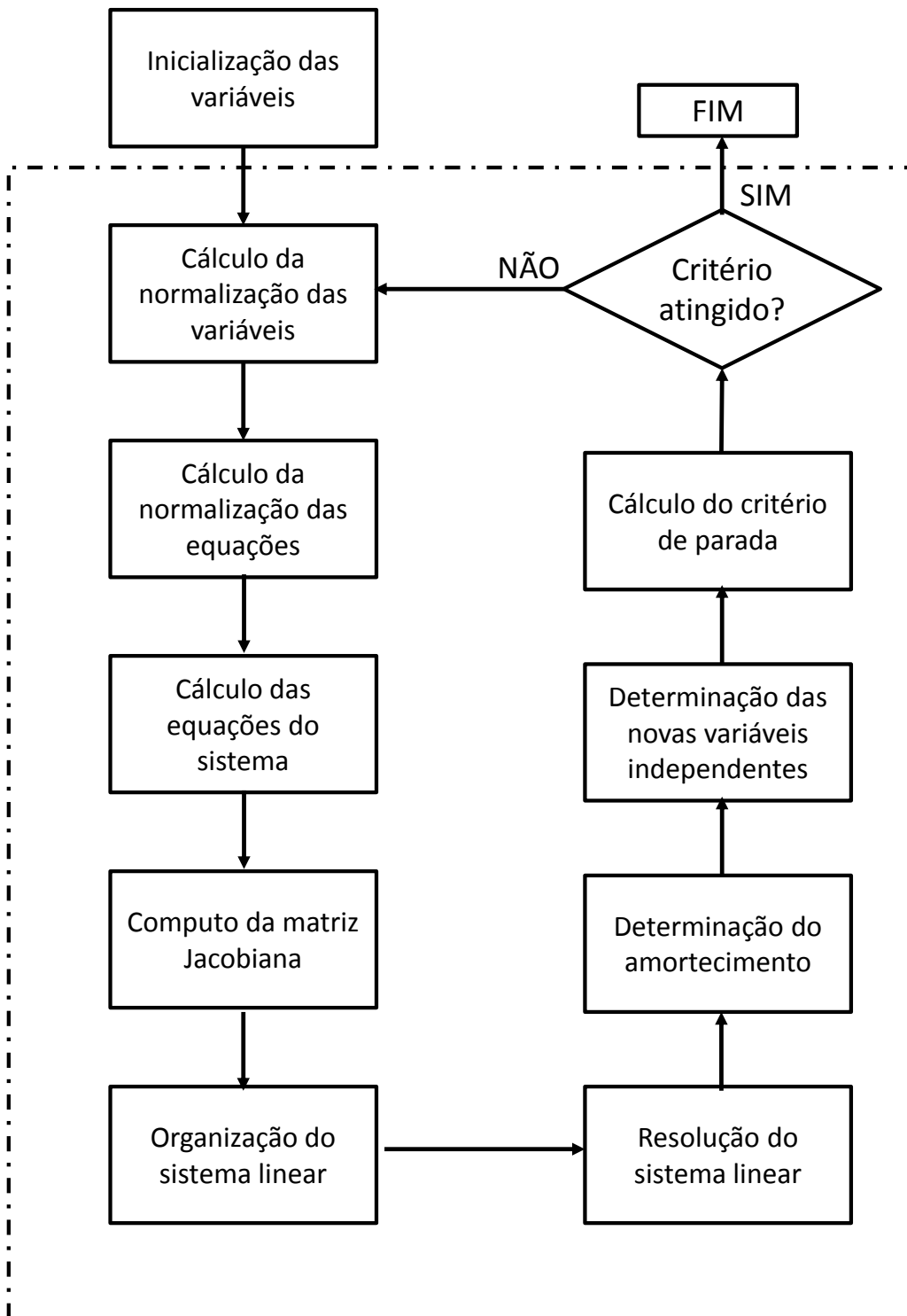


Figura 4.2: Representação do algoritmo do método implementado para resolução das equações MESH-DQMoM.

- Distribuição de fração molar de cada alimentação;
- Perfil de pressão ao longo da coluna;
- Razão de refluxo;
- Vazão de destilado.

4.5.2 Caracterização da alimentação

Nas simulações realizadas, foi considerado apenas uma alimentação no estágio $j = \text{alim}$, de modo que $F_j = 0$, quando $j \neq \text{alim}$. Dessa forma, a inicialização das variáveis e demais cálculos usarão apenas esse estágio de alimentação. O subscrito j será omitido das equações daqui em diante, quando se tratar da corrente de alimentação.

A alimentação foi caracterizada usando uma quadratura de Gauss-Christoffel de $n^F = n + 1$ pontos. Essa escolha foi feita, pois após testes com uma inicialização de $n^F = n$ pontos, todas as correntes da coluna eram inicializadas com o mesmo conjunto de abscissas. Como a solução em que todas as correntes tem a mesma caracterização é considerada uma solução usando uma caracterização fixa, o sistema de equações tendia a convergir para essa solução trivial. Nos testes feitos caracterizando a alimentação com um ponto a mais e, conseqüentemente, abscissas diferentes dos demais termos da coluna, verificou-se a geração de caracterizações adaptativas ao longo da coluna, que é o objetivo deste trabalho.

Assim, os primeiros $2n^F$ momentos da distribuição são calculados. Sua caracterização em n^F pontos é feita usando o algoritmo de Chebyshev (CHEBYSHEV, 1858). Com uma caracterização da alimentação, a entalpia é calculada e esse valor é usado no escalonamento das equações.

4.5.3 Inicialização das variáveis dependentes

A inicialização das variáveis dependentes foi feita conforme descrito nos itens abaixo.

4.5.3.1 Pesos e abscissas

Para que haja adaptabilidade das abscissas ao longo da coluna, é necessário que se inicialize a coluna com um “gradiente de abscissas”. Para tal, foram feitos os seguintes passos:

1. Cálculo da composição da fase vapor em equilíbrio com a alimentação no ponto de bolha (usando $n^F = n + 1$ pontos);

Tabela 4.1: Momentos para a interpolação usada na inicialização da coluna.

	Líquido	Vapor
Topo	μ_k^F	$\mu_k^{(P),V,bol}$
Fundo	$\mu_k^{(P),L,orv}$	μ_k^F

2. Cálculo da composição da fase líquido em equilíbrio com a alimentação no ponto de orvalho (usando $n^F = n + 1$ pontos);
3. Reconstrução dos $2n$ primeiros momentos da fase vapor incipiente em equilíbrio no ponto de bolha ($\mu_k^{(P),V,bol}$);
4. Reconstrução dos $2n$ primeiros momentos da fase líquido incipiente em equilíbrio no ponto de orvalho ($\mu_k^{(P),L,orv}$).

Os momentos das correntes de líquido e vapor no fundo e topo são inicializadas conforme a Tabela 4.1. Assim os primeiros $2n$ momentos das correntes de líquido e vapor de cada corrente dentro da coluna são inicializados como uma interpolação linear das condições do topo e fundo. Feita essa interpolação, as quadraturas são geradas usando o algoritmo de Chebyshev.

4.5.3.2 Vazões molares

As vazões molares usadas foram tais que fechassem o balanço de massa global no condensador, ou seja:

$$L_j = RD \quad (4.64)$$

$$V_j = (R + 1)D \quad (4.65)$$

4.5.3.3 Temperaturas

As temperaturas foram inicializadas através de uma interpolação linear das temperaturas de bolha (topo) e orvalho (fundo) da alimentação.

4.5.3.4 Cargas térmicas

As cargas térmicas foram calculadas com relação à diferença entre a entalpia da corrente de alimentação na condição de alimentação e nas condições de bolha e orvalho (T^{bol} e T^{orv}).

$$Q_R = RD(H^{F,orv} - H^F) \quad (4.66)$$

$$Q_C = RD(H^{F,bol} - H^F) \quad (4.67)$$

4.5.4 Iteração do método

Cada iteração do método de Newton começa quando as variáveis dependentes são definidas. As etapas de cada iteração são:

4.5.4.1 Cálculo das equações

O sistema de equações, \mathbf{F} é calculado, conforme mostrado na Seção 4.4.2.

4.5.4.2 Cálculo da matriz jacobiana

A matriz jacobiana é calculada com base nas derivadas apresentadas no Apêndice H.

4.5.4.3 Resolução do sistema linear

O sistema linear $\mathbf{J}(\mathbf{x})\Delta\mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}^{(0)})$ é resolvido usando a biblioteca Sparse (KUNDERT e VINCENELLI, 1988), que resolve o sistema linear considerando a esparsidade da matriz, obtendo-se o vetor com a correção das variáveis na determinada iteração.

4.5.4.4 Determinação do amortecimento

Determinado o vetor correção das variáveis dependentes, o amortecimento, δ , é calculado de forma que as variáveis dependentes da interação seguinte são dadas por:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)} + \delta\Delta\mathbf{x} \quad (4.68)$$

Para determinação do amortecimento, o maior valor de δ foi calculado para cada variável, de modo a satisfazer as seguintes condições:

- Carga térmica do condensador seja negativa;
- Carga térmica do refeedor seja positiva;
- Vazões molares sejam positivas;
- Pesos sejam positivos e menores que 1;
- Abscissas estejam no intervalo $(0, C)$;

- Temperaturas sejam positivas.

Devido à não linearidade do problema, o vetor correção usando o critério acima tornava a simulação instável, pois levava pelo menos uma de suas variáveis dependentes ao seu limite. O valor de correção de 10% foi então aplicado para aumentar a convergência do método, diminuindo sua oscilação e possível divergência. Dessa forma, o menor dos valores encontrados pelos itens acima foi multiplicado por 10% e o amortecimento final da iteração foi assumido como sendo o menor valor entre o valor encontrado e a unidade.

Assim, as variáveis dependentes para a nova iteração são calculadas.

4.5.4.5 Critério de convergência

Para as correntes do interior da coluna, o critério aplicado foi com relação às vazões molares, para os estágios de equilíbrio, o critério foi com relação à temperatura do estágio e para as correntes de saída da coluna (topo e fundo), o critério usado foi com relação às pressões de bolha e orvalho das correntes, considerando a temperatura de alimentação. Os critérios usados estão abaixo.

$$\frac{1}{\delta} \frac{|T_j - T_j^{(0)}|}{T_j^{(0)}} < 10^{-4} \quad , \quad j = 1, \dots, N \quad (4.69)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{|V_j - V_j^{(0)}|}{V_j^{(0)}} < 10^{-4} \quad , \quad j = 1, \dots, N \quad (4.70)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{|L_j - L_j^{(0)}|}{L_j^{(0)}} < 10^{-4} \quad , \quad j = 1, \dots, N \quad (4.71)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{|P_j^{(bol)}(T^F) - P_j^{(bol,0)}(T^F)|}{P_j^{(bol,0)}(T^F)} < 10^{-4} \quad , \quad j = 1, N \quad (4.72)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{|P_j^{(orv)}(T^F) - P_j^{(orv,0)}(T^F)|}{P_j^{(orv,0)}(T^F)} < 10^{-4} \quad , \quad j = 1, N \quad (4.73)$$

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados os casos simulados para testar a metodologia proposta. Os resultados são apresentados e discutidos de acordo com os quesitos analisados.

5.1 Casos simulados

Para testar a metodologia de resolução das equações MESH-DQMoM, considerou-se uma coluna de alimentação única. Essa alimentação usada apresenta uma distribuição de fração molar de acordo com a distribuição gama apresentada na Equação 3.8. Para os casos monomodais, a distribuição de fração molar corresponde a uma única distribuição gama, com os parâmetros contidos na Tabela 5.1, resultando em um perfil, conforme o apresentado na Figura 5.1. Para os casos bimodais, a distribuição de fração molar corresponde à soma de duas distribuições gama, igualmente ponderadas, conforme os valores da Tabela 5.1. O perfil resultante está na Figura 5.2. Vale ressaltar que ambas as distribuições foram devidamente normalizadas, de modo que a integral em todo o intervalo seja igual à unidade.

A escolha de duas distribuições distintas está associada à análise do efeito resultante de se ter misturas com maior quantidade de frações pesadas. O impacto disto nos resultados representa o quão sensível o método é com relação à alimentação.

As especificações da coluna foram feitas de forma diferente para cada distribuição de alimentação. Em ambos os casos, a corrente de alimentação se encontra em

Tabela 5.1: Parâmetros das distribuições usadas nos casos monomodal e bimodal.

Parâmetro	Monomodal	Bimodal	
A	2,1	6	6
B	26,7	15	15
M_0	100	100	180
M	[100, 300]	[100, 400]	[100, 400]

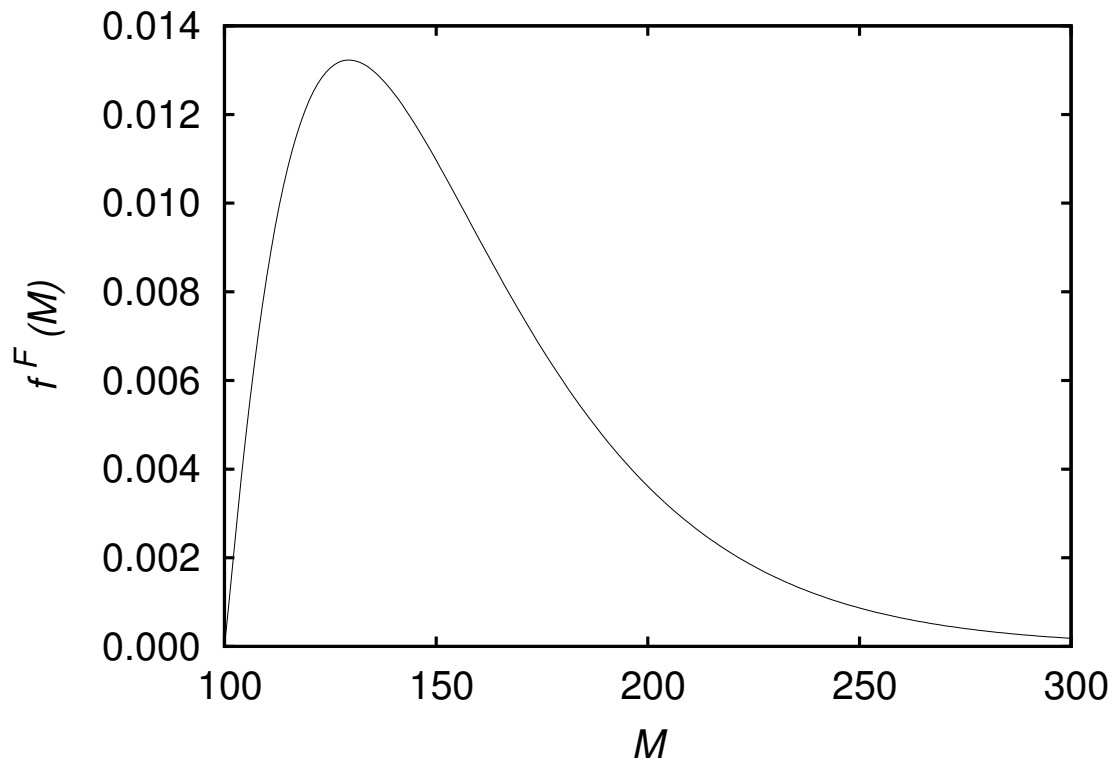


Figura 5.1: Distribuição monomodal usada nos testes.

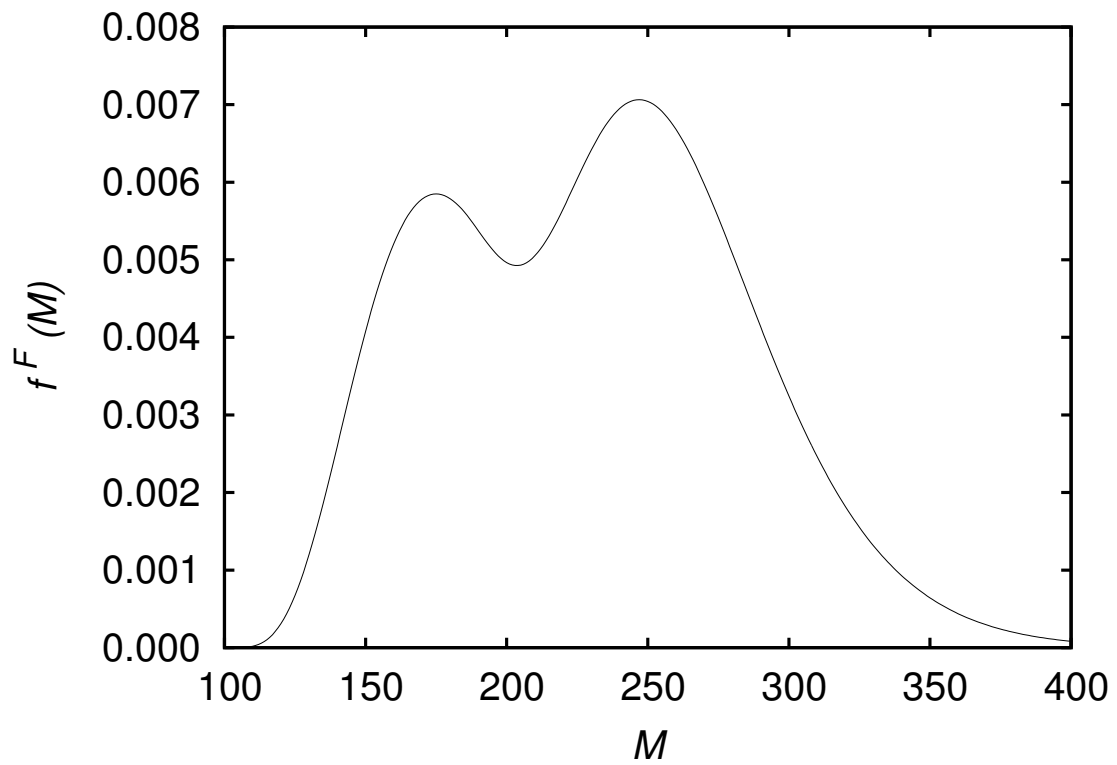


Figura 5.2: Distribuição bimodal usada nos testes.

Tabela 5.2: Especificações das simulações.

Variável	Monomodal	Bimodal
Número de estágios (N)	20	20
Estágio de alimentação (N_{alim})	10	10
Vazão molar da alimentação (F_{alim})	100	100
Pressão da coluna (P , bar)	2,5	3
Razão de refluxo (R)	10	10
Vazão de destilado (D)	60	40
Condição da alimentação	Líquido saturado	Líquido saturado

condição de líquido saturado. As demais especificações para os casos monomodal e bimodal se encontram na Tabela 5.2.

Para compor os casos base de simulação, a coluna foi simulada considerando um modelo ideal e um não ideal, usando as equações do modelo SRK, conforme o Apêndice F.

Algumas especificações para a metodologia usada também são necessárias. Primeiro, foi decidido que se usaria o polinômio de Jacobi, $P_k^{(\alpha,\beta)}(I)$, com ambos parâmetros $\alpha = \beta = 2$. Além disso, a variável M requer uma mudança de variável para se encaixar no intervalo $I \in (0, C)$, de modo que o parâmetro $C = 1, 5$.

5.2 Análise de convergência

A primeira análise feita foi quanto à convergência da metodologia proposta. Deseja-se que o método seja capaz de representar bem as propriedades das correntes no interior da coluna. Dessa forma, foi analisada a convergência do caso de referência, quando a quadratura é fixa e igual à quadratura de Gauss-Legendre.

5.2.1 Convergência do caso de referência

As equações MESH foram resolvidas para a quadratura fixa de Gauss-Legendre e as variáveis de convergência do método foram comparadas variando o número de componentes, sendo $n = 10, 20, 40, 80$. Os perfis de temperatura e vazões molares ao longo da coluna foram comparados e os valores dos desvios de cada caso com relação ao caso anterior estão na Tabela 5.3. Os perfis de temperatura e vazões molares para cada caso estão nas Figuras 5.3 a 5.6. As variáveis foram comparadas usando o erro médio quadrático, conforme descrito no Capítulo 3.

O erro médio quadrático entre os casos consiste em comparar a variável X entre os casos A e B , de modo que:

Tabela 5.3: Resultados da convergência das variáveis da coluna dos casos de referência, representado em percentual do MSE .

$MSE, \%$						
Caso	Monomodal Ideal			Monomodal Não Ideal		
n^A/n^B	20/10	40/20	80/40	20/10	40/20	80/40
T	1,4668	0,7069	0,1088	1,5094	0,6272	0,0742
V	0,0385	0,0145	0,0027	7,2635	1,2600	0,1219
L	0,0415	0,0139	0,0025	7,3414	1,3526	0,1242
Caso	Bimodal Ideal			Bimodal Não Ideal		
n^A/n^B	20/10	40/20	80/40	20/10	40/20	80/40
T	1,8421	0,5911	0,1316	1,3461	0,3692	0,0863
V	0,1368	0,0352	0,0052	14,5312	4,6914	0,8346
L	0,1280	0,0346	0,0047	0,7941	3,7227	0,6943

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{X_j^A - X_j^B}{X_j^A} \right)^2} \quad (5.1)$$

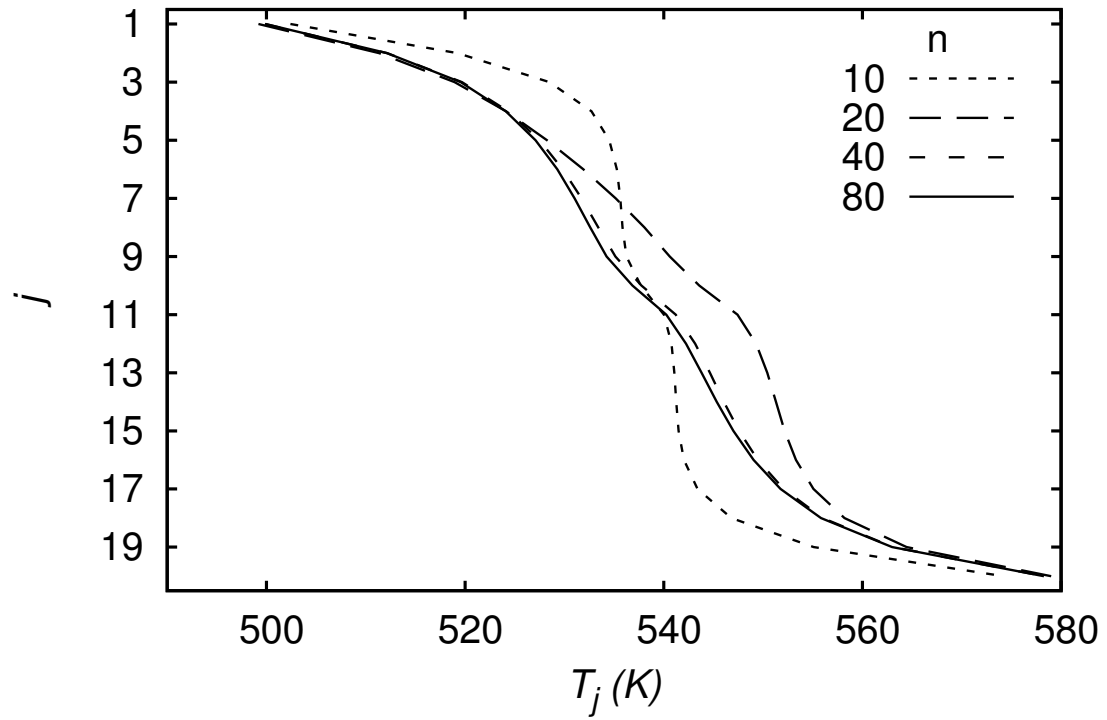
em que variável X é a temperatura ou a vazão molar das correntes de líquido ou vapor.

As variáveis associadas ao topo e ao fundo da coluna, ou seja, as cargas térmicas e as pressões de bolha e orvalho das correntes de topo e fundo à temperatura de alimentação também foram comparadas de acordo com o desvio relativo e os resultados estão na Tabela 5.4.

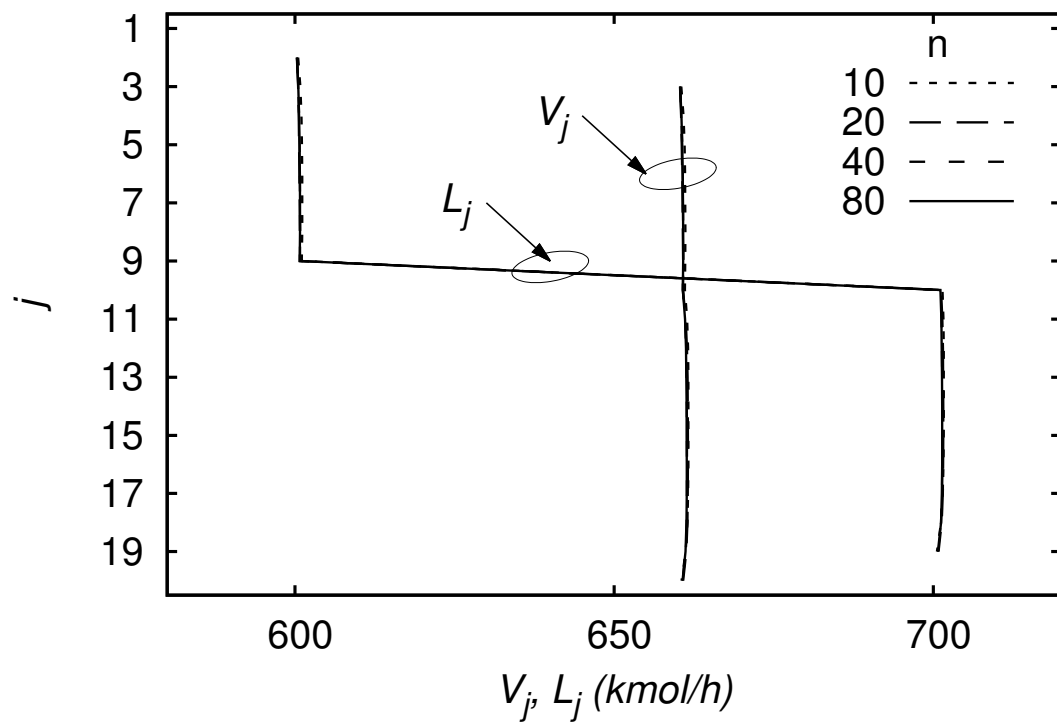
Analisando a relação entre os casos ideal e não ideal, percebe-se que os perfis ao longo da coluna associados aos casos não ideais não se aproximam tanto quanto os dos casos ideais, usando um mesmo número de pontos de quadratura. Além disso, os desvios apresentados para os casos usando a distribuição monomodal são menores que os casos usando a distribuição bimodal, indicando maior convergência. Para os 4 casos usados, o erro médio quadrático usado na quadratura de 80 pontos é inferior a 1%, indicando que as correntes estão bem representadas nessa condição.

Para as variáveis de topo e fundo, a diferença entre os casos não é tão evidente, sendo os resultados de todos os casos apresentados em ordens de grandeza próximas. Isso é ainda mais evidente para o caso de referência de 80 pontos, em que as variáveis apresentam erros baixos e inferiores a 1%.

Com o intuito de se estabelecer um critério de análise para os casos, foi feita a média das condições associadas às variáveis de saída da Tabela 5.4. Conforme pode-se analisar, esse valor médio foi diminuindo ao longo dos casos, chegando a abaixo de 1% para os casos em que a comparação entre os casos de 40 pontos e 80 ponto foi feita.

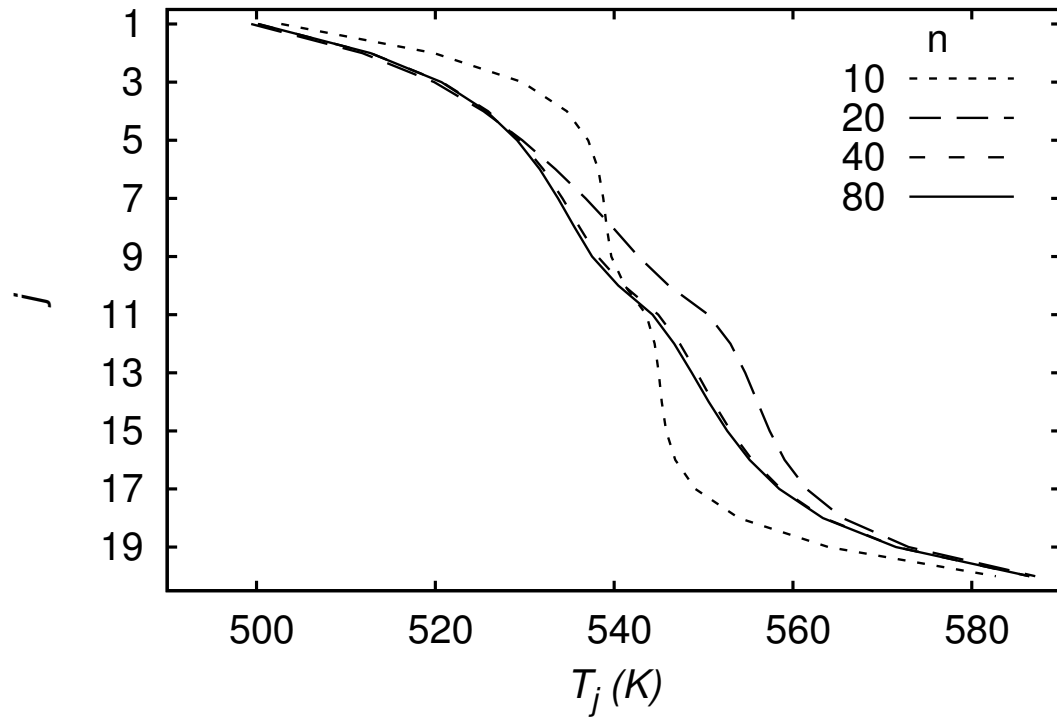


(a)

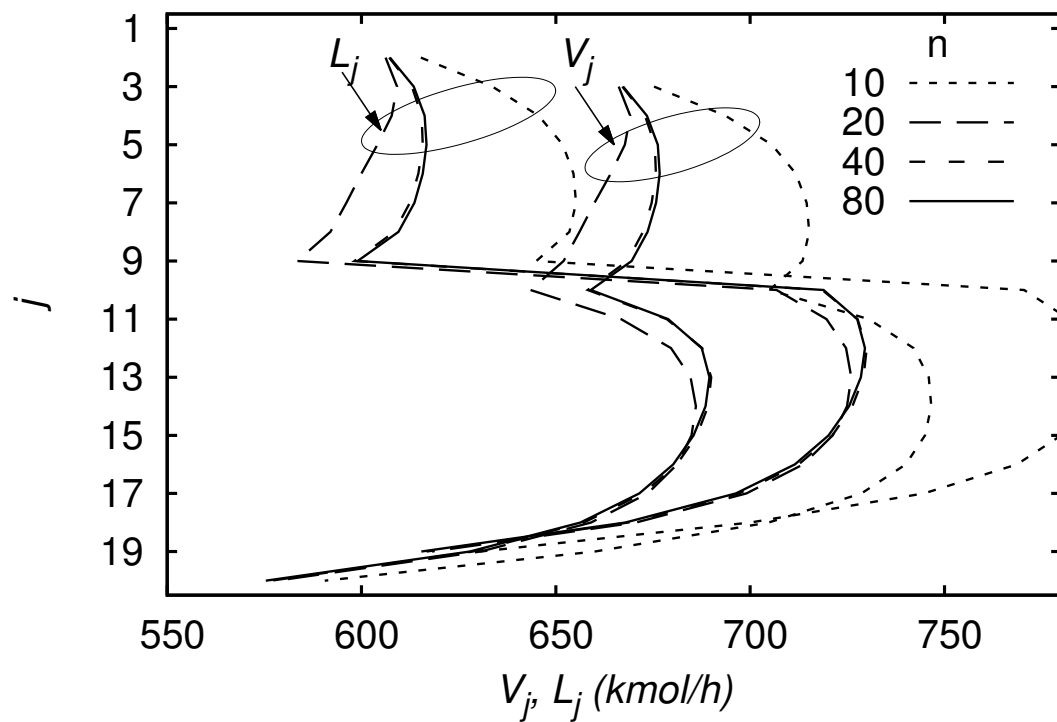


(b)

Figura 5.3: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência monomodal ideal.

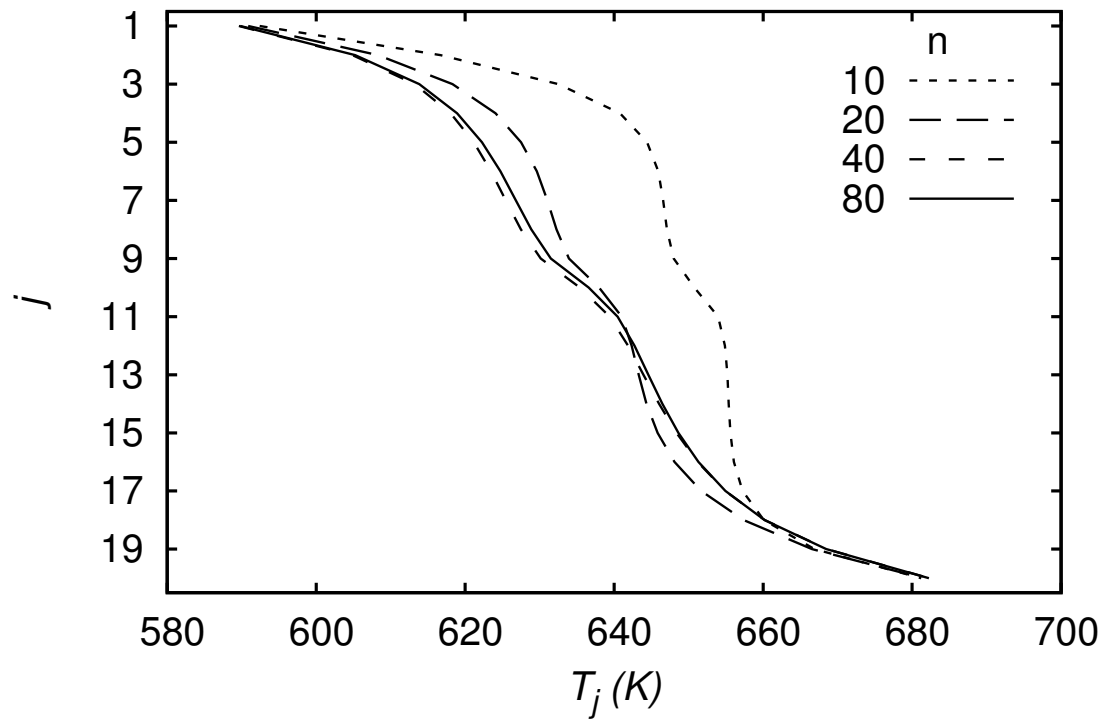


(a)

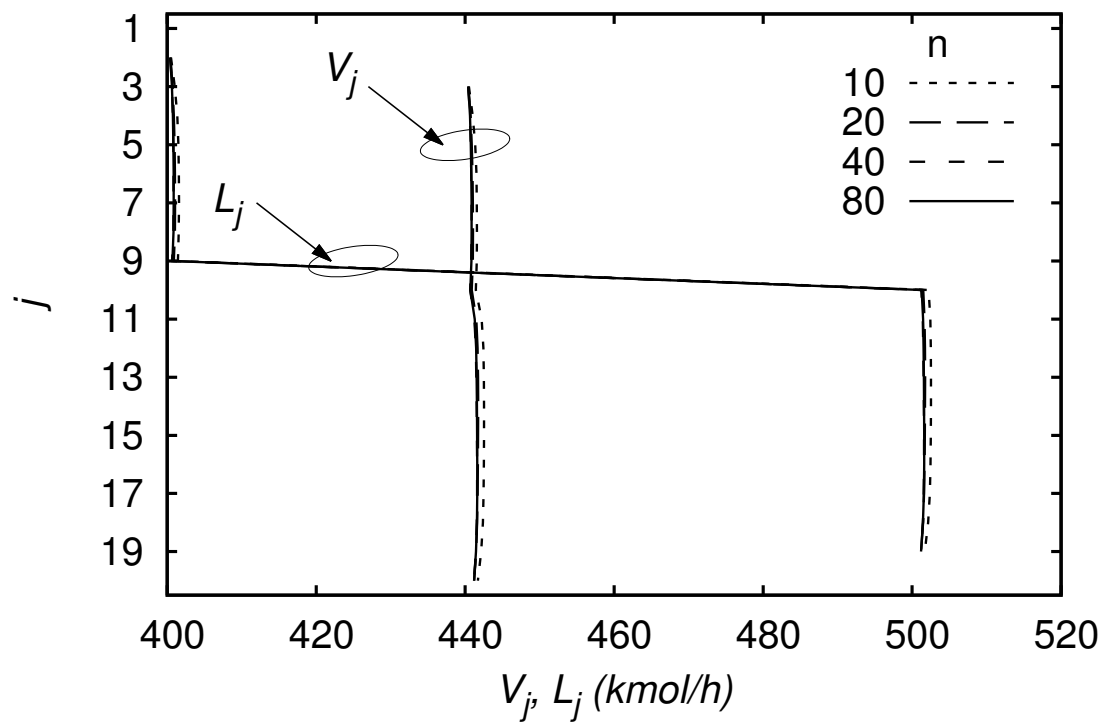


(b)

Figura 5.4: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência monomodal não ideal.

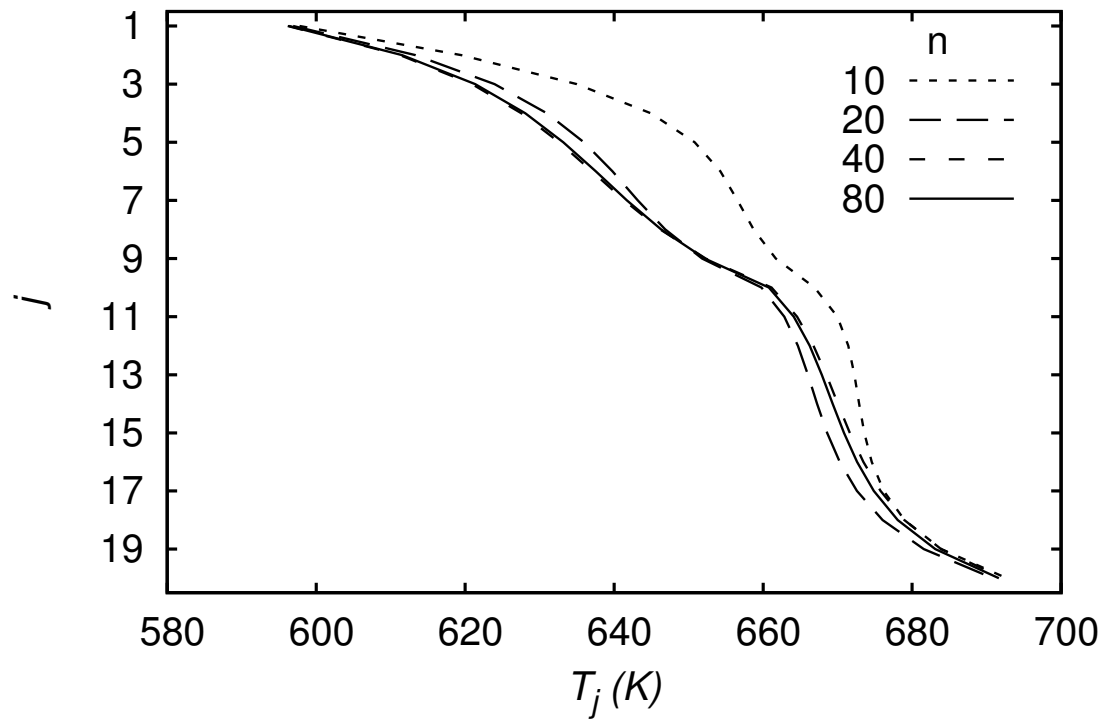


(a)

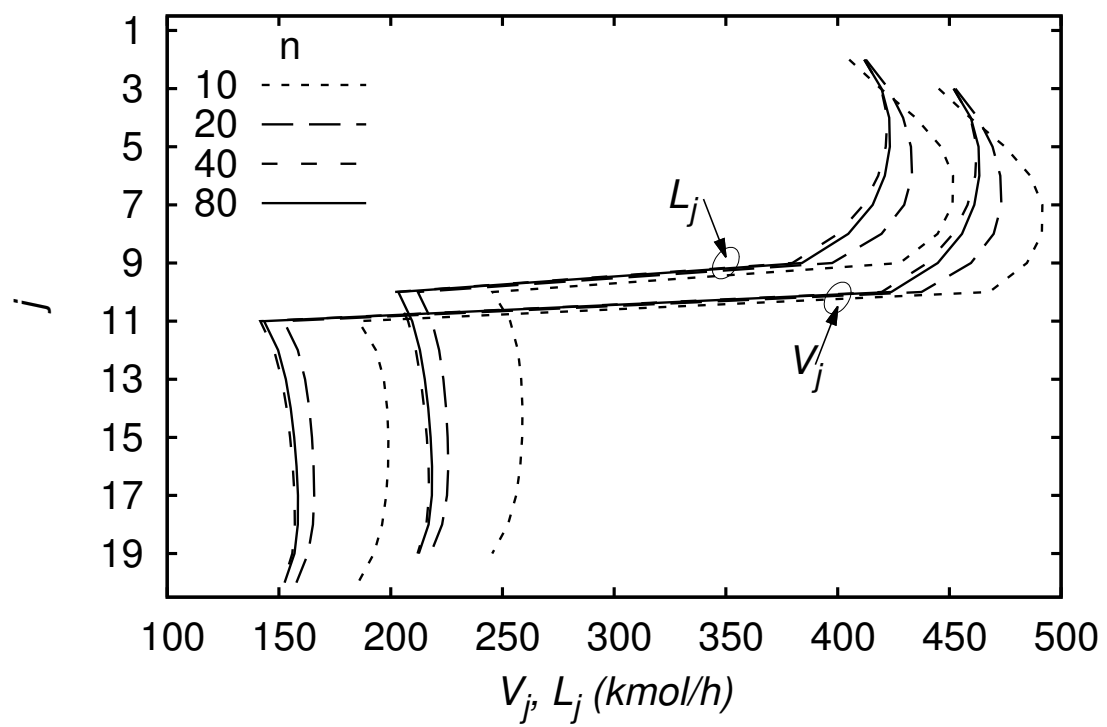


(b)

Figura 5.5: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência bimodal ideal.



(a)



(b)

Figura 5.6: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura fixa do caso de referência bimodal não ideal.

Tabela 5.4: Resultados da convergência das variáveis de topo e fundo dos casos de referência, representado em percentual do desvio relativo.

Desvio relativo, %						
Caso	Monomodal Ideal			Monomodal Não Ideal		
n^A/n^B	20/10	40/20	80/40	20/10	40/20	80/40
Q_C	0,0359	0,0000	0,0008	6,2952	0,3871	0,0649
Q_R	0,0330	0,0011	0,0011	5,6070	0,2563	0,0651
P_1^{orv}	10,5359	0,3138	0,1389	10,3967	0,3426	0,1502
P_1^{bol}	0,6584	0,2491	0,0377	0,7852	0,2285	0,0204
P_N^{orv}	7,8416	2,4686	0,6266	7,9090	2,4837	0,6430
P_N^{bol}	8,2703	3,0247	0,4580	7,7562	3,1157	0,4662
Média	4,5625	1,0095	0,2105	6,4582	1,1357	0,2350
Caso	Bimodal Ideal			Bimodal Não Ideal		
n^A/n^B	20/10	40/20	80/40	20/10	40/20	80/40
Q_C	0,0977	0,0288	0,0019	7,2342	1,8449	0,1001
Q_R	0,1007	0,0302	0,0017	18,4709	4,3450	0,1311
P_1^{orv}	7,5786	3,5898	0,0166	0,2434	0,6663	0,2861
P_1^{bol}	0,8486	0,0569	0,0821	2,8837	0,5358	0,2391
P_N^{orv}	9,6053	2,5937	0,7271	1,1677	0,2056	0,1253
P_N^{bol}	5,3725	0,3635	0,5177	0,0529	0,6527	0,0998
Média	3,9339	1,1105	0,2245	5,0088	1,3751	0,1636

Para os efeitos de comparação do método simultâneo desenvolvido, os casos foram analisados e seus desvios foram computados com relação ao caso de referência usando 80 pontos. Devido a essa comparação, a convergência e eficiência do método foram comparados com os casos de 40 pontos, cujos desvios médios se encontram na última coluna para cada caso da Tabela 5.4.

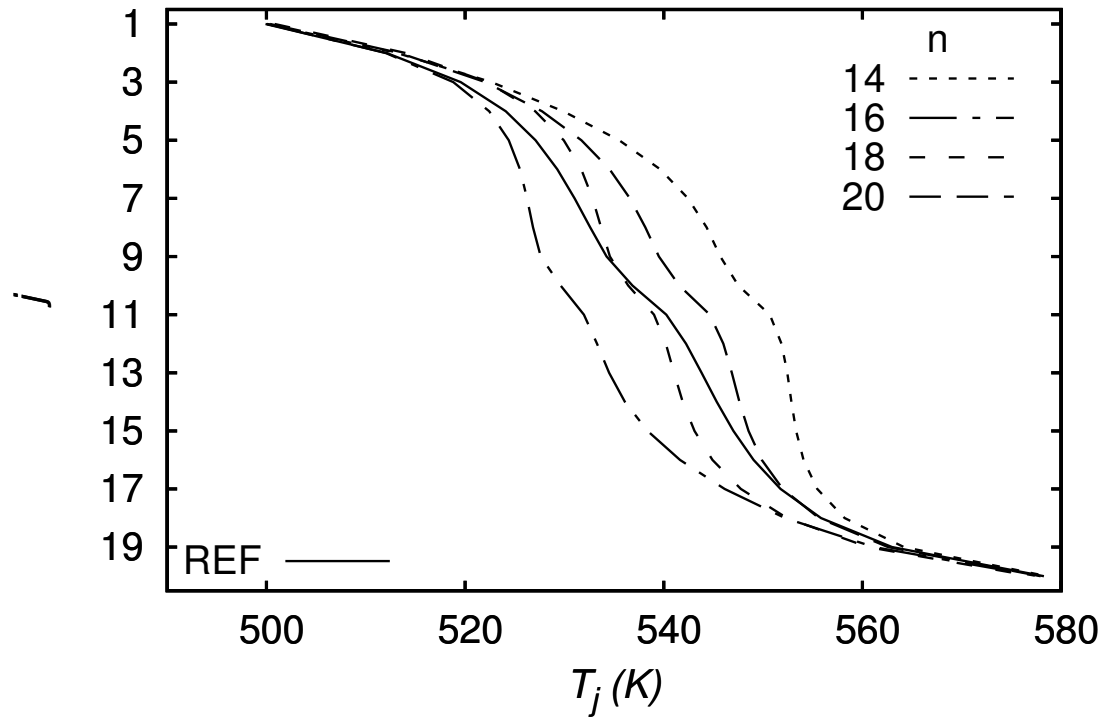
5.2.2 Convergência usando MESH-DQMoM

Cada um dos casos foi simulado usando $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$. O erro médio quadrático das variáveis ao longo da coluna considerando o caso de referência com $n = 80$ estão na Tabela 5.5. Os perfis ao longo da coluna estão nas Figuras 5.7 a 5.10. Os resultados das variáveis de topo e fundo da coluna foram comparados com o caso de referência e os desvios relativos estão na Tabela 5.6. Devido à dificuldade de convergência do método para menos de 8 pontos, testes com $n < 8$ não foram efetuados.

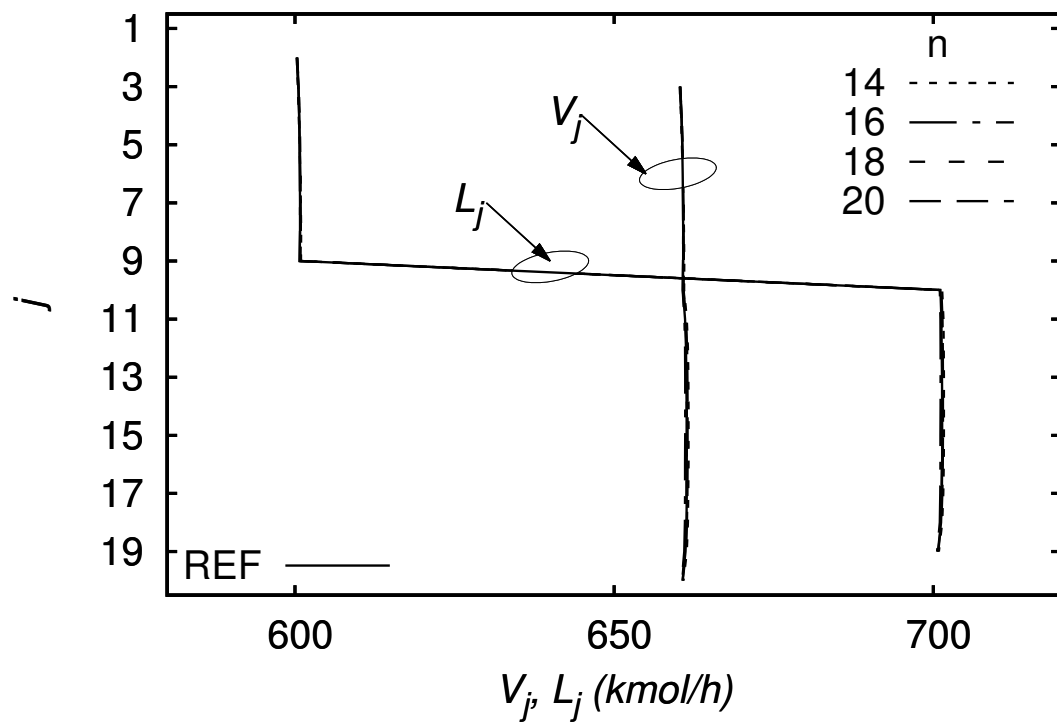
Analisando os resultados, percebe-se que as simulações tendem a apresentar resultados mais próximos do caso de referência com o aumento do número de pontos de quadratura. Além disso, para os casos que consideram modelo de equilíbrio ideal, as variáveis se aproximam mais do caso de referência do que os casos com equilíbrio não ideal, usando o mesmo número de pontos de quadratura. Uma explicação para

Tabela 5.5: Resultados da convergência das variáveis da coluna dos casos simulados, comparados com o caso de referência com 80 pontos, representado em percentual do MSE .

$MSE, \%$							
Caso	Monomodal Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
T	3,069	1,437	0,920	1,416	1,072	0,473	0,640
V	0,0745	0,0270	0,0295	0,0298	0,0221	0,0106	0,0152
L	0,0710	0,0260	0,0304	0,0288	0,0208	0,0111	0,0149
Caso	Monomodal Não Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
T	3,060	1,499	0,927	0,609	1,027	0,453	0,575
V	4,654	3,432	3,444	2,244	1,507	1,541	0,934
L	4,475	3,482	3,357	2,203	1,569	1,530	0,917
Caso	Bimodal Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
T	2,3766	2,3030	1,2118	0,9998	0,5806	0,6278	0,7605
V	0,1716	0,0820	0,0730	0,0368	0,0273	0,0349	0,0341
L	0,1646	0,0759	0,0703	0,0339	0,0286	0,0343	0,0314
Caso	Bimodal Não Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
T	0,1646	0,0759	0,0703	0,0339	0,0286	0,0343	0,0314
V	23,1677	9,5203	6,4238	1,8333	3,9018	4,4755	2,7107
L	17,2014	7,4023	4,7399	1,9852	3,2093	3,4161	2,0081

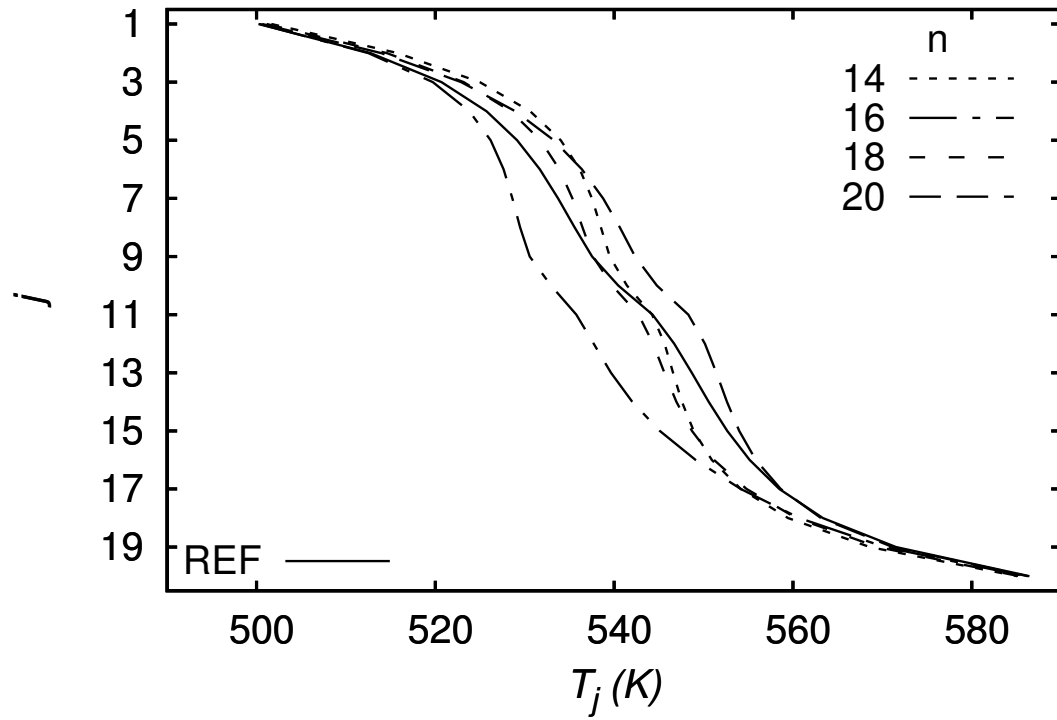


(a)

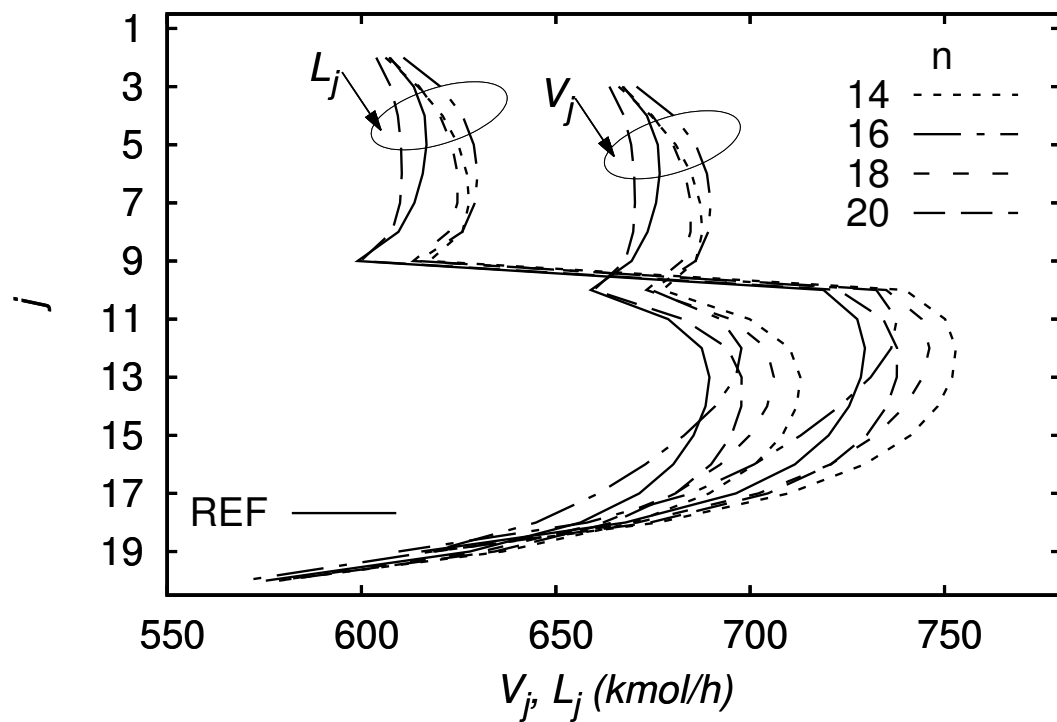


(b)

Figura 5.7: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso monomodal considerando mistura ideal.

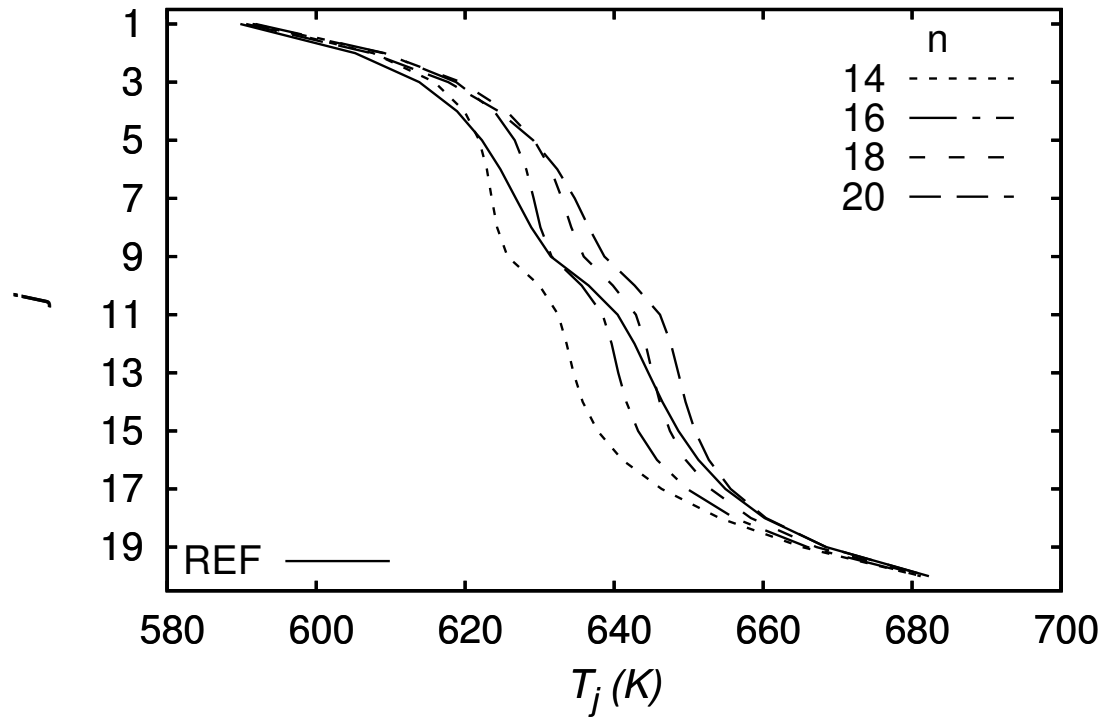


(a)

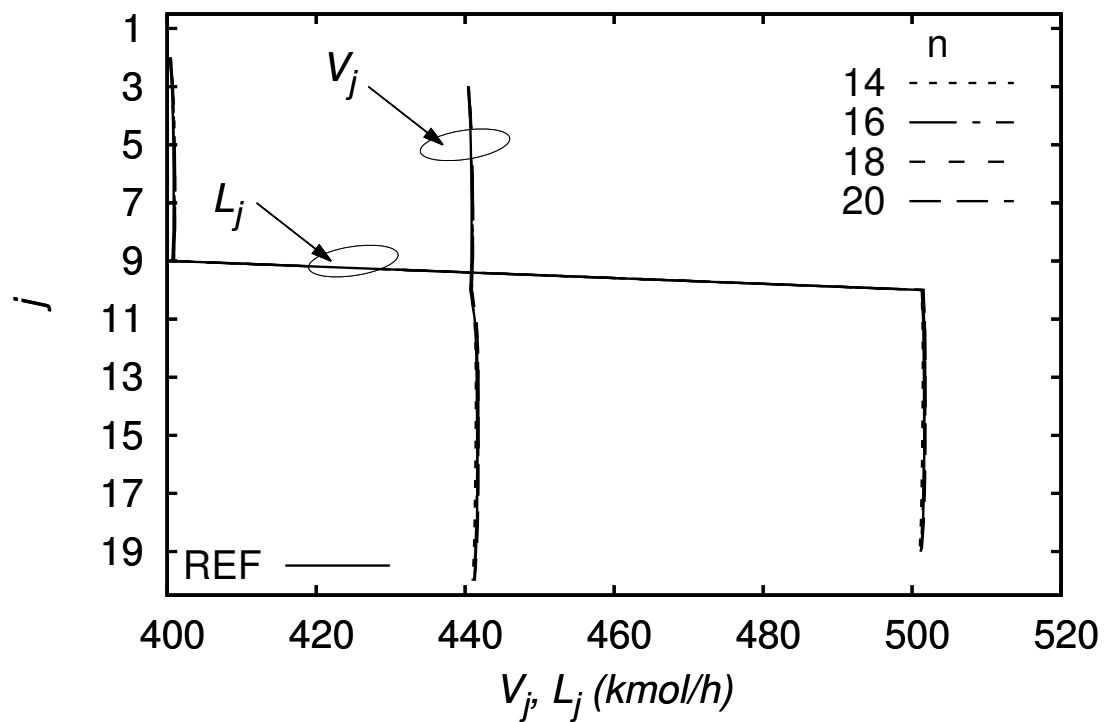


(b)

Figura 5.8: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso monomodal considerando mistura não ideal.

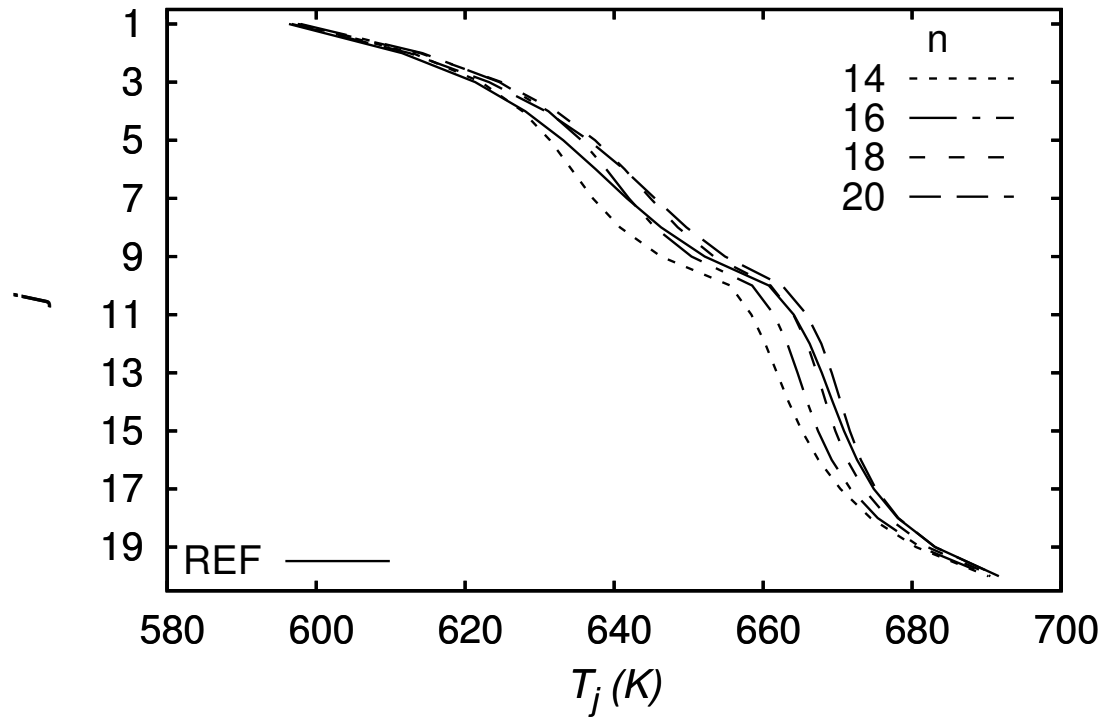


(a)

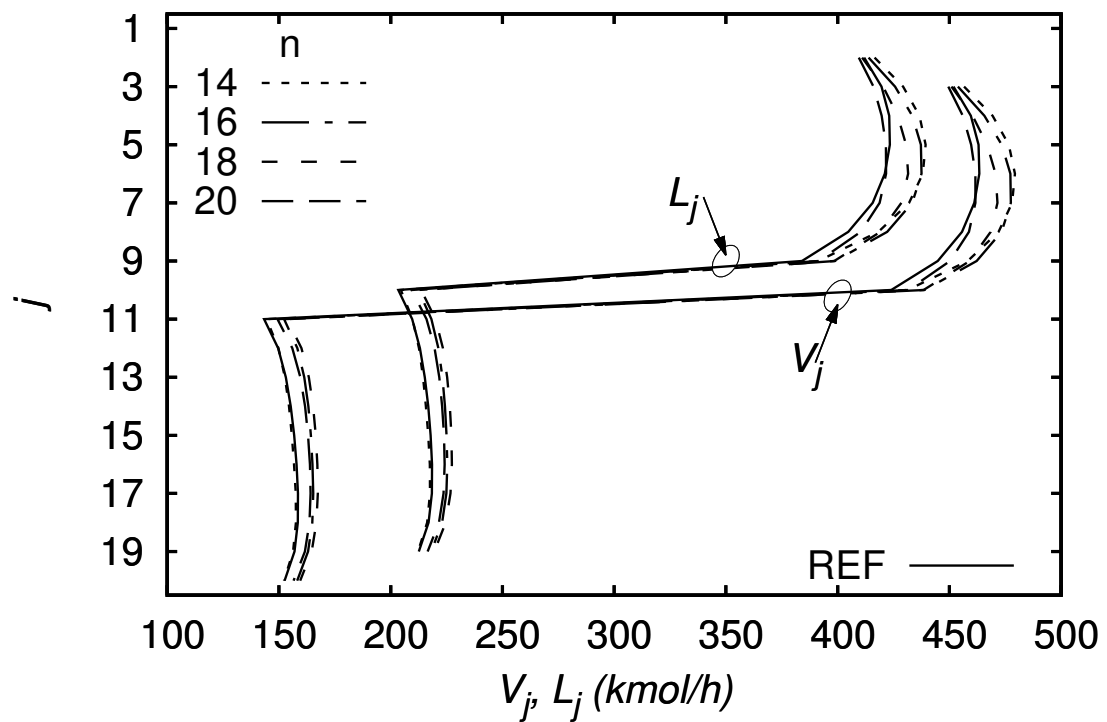


(b)

Figura 5.9: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso bimodal considerando mistura ideal.



(a)



(b)

Figura 5.10: Perfis de (a) temperatura e (b) vazões molares no interior da coluna variando o número de pontos de quadratura para o caso bimodal considerando mistura não ideal.

Tabela 5.6: Resultados da convergência das variáveis de topo e fundo dos casos simulados, comparados com o caso de referência com 80 pontos, representado em percentual do desvio relativo.

Desvio relativo, %							
Caso	Monomodal Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
Q_C	0,0250	0,0050	0,0225	0,0088	0,0025	0,0075	0,0071
Q_R	0,0197	0,0027	0,0201	0,0087	0,0023	0,0064	0,0068
P_1^{orv}	4,7203	4,0614	4,5636	0,1585	0,2834	1,8905	0,8906
P_1^{bol}	0,3586	0,8245	0,5083	0,0717	0,1473	0,2697	0,0780
P_N^{orv}	0,1772	0,5817	0,6285	0,2260	0,2375	0,3801	0,2915
P_N^{bol}	4,3356	9,9637	6,1416	0,8683	1,7796	3,2592	0,9409
Média	1,6061	2,5732	1,9808	0,2237	0,4088	0,9689	0,3691
Caso	Monomodal Não Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
Q_C	4,2482	1,5330	3,6824	2,1691	0,3387	1,2596	0,9319
Q_R	3,6864	1,2071	3,1035	1,8009	0,3294	1,0577	0,7570
P_1^{orv}	4,8100	3,8468	4,3459	2,7512	0,1216	1,7095	0,7542
P_1^{bol}	0,3966	0,8059	0,5064	0,3620	0,1173	0,2485	0,0668
P_N^{orv}	0,1806	0,5722	0,5954	0,4607	0,2388	0,3736	0,2683
P_N^{bol}	4,5056	9,4958	5,7625	4,2250	1,5178	2,9755	0,7383
Média	2,9712	2,9101	2,9993	1,9615	0,4440	1,2708	0,5861
Caso	Bimodal Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
Q_C	0,1354	0,0125	0,0564	0,0081	0,0244	0,0282	0,0188
Q_R	0,1269	0,0131	0,0523	0,0074	0,0228	0,0262	0,0182
P_1^{orv}	9,4694	2,5178	4,6365	2,7511	3,4307	2,7275	1,1421
P_1^{bol}	0,4580	0,4461	0,3778	0,5082	0,4557	0,2846	0,0775
P_N^{orv}	0,9165	0,1914	0,6006	0,4865	0,5272	0,4851	0,3923
P_N^{bol}	2,8973	2,8211	2,3913	3,2171	2,8835	1,8017	0,4915
Média	2,3339	1,0003	1,3525	1,1631	1,2241	0,8922	0,3567
Caso	Bimodal Não Ideal						
n	8	10	12	14	16	18	20
Q_C	10,7587	4,9208	2,1809	0,5645	1,8584	1,8788	0,8550
Q_R	27,8236	12,2167	5,8520	1,0654	4,4876	4,6974	2,2427
P_1^{orv}	3,3962	3,0821	0,1893	1,2357	1,4936	1,0881	0,3463
P_1^{bol}	0,5696	0,9178	0,2236	0,5484	0,5231	0,3585	0,1570
P_N^{orv}	0,4806	0,4272	0,1068	0,1212	0,1629	0,0972	0,0219
P_N^{bol}	0,9711	1,8917	0,0559	0,9147	0,8479	0,4128	0,1204
Média	7,3333	3,9094	1,4347	0,7416	1,5623	1,4221	0,6239

isso é a complexidade do modelo SRK, que leva em consideração todos os componentes da mistura para o cálculo das propriedades de cada componente. Isso aumenta a sensibilidade do método em relação aos componentes, conforme observado nos resultados.

Com relação às duas distribuições usadas, observa-se que o caso monomodal necessita de menos pontos de quadratura para uma boa representação das propriedades das correntes. Esse resultado é ainda mais evidente se comparados aos resultados dos casos não ideais. Esse resultado está associado à complexidade da distribuição bimodal, que contém mais de um pico de distribuição, além do maior intervalo da variável massa molar e ao fato das frações mais pesadas terem mais importância, tendo pesos maiores.

Analisando os casos de referência, percebe-se que o caso de referência com 40 pontos se aproxima da referência usada de 80 pontos dentro de um critério de 3% para as variáveis usadas. Para os casos não ideais, a convergência é mais acentuada, especialmente para as correntes de vazões no interior da coluna. Usando esse mesmo critério no método desenvolvido, tem-se que as correntes do interior da coluna se adequam facilmente, quando considerado o caso ideal. Para o caso monomodal ideal, tanto as correntes no interior da coluna quanto as variáveis no topo e fundo se adequam a esse critério, sendo 14 pontos suficientes para atingir o critério descrito. O caso bimodal ideal possui a convergência mais lenta e necessita de 18 pontos para enquadrar as variáveis de topo e fundo no critério proposto. Quanto aos casos não ideais, a forma mais simples da distribuição monomodal permite a convergência usando 16 pontos de quadratura, para todas as variáveis de convergência. Esse valor é um pouco maior que o caso ideal, devido à complexidade do modelo termodinâmico. O caso bimodal não ideal necessita de 20 pontos de quadratura para se enquadrar no critério proposto, 2 pontos a mais que o caso ideal.

Usando o critério da média das propriedades das correntes de topo e fundo e das cargas térmicas, conforme a Tabela 5.6, podemos perceber que essa média cai com o aumento do número de pontos, porém tende a sofrer uma saturação, oscilando ao redor de um valor saturado. Como exemplo do caso monomodal ideal, o caso com 14 pontos é o que apresenta valores médios mais baixos, chegando a ser comparáveis com o caso de referência de 40 pontos. Após esse número de pontos, a média dos desvios oscila, sempre dentro de um intervalo inferior a 1%. O mesmo acontece com o caso monomodal ideal para 16 pontos e ambos os casos bimodais com 14 pontos. Para o caso bimodal ideal, o aumento de pontos gera um aumento da média dos desvios e, em seguida, uma diminuição, chegando à média de 0,3567% para 20 pontos. Essa saturação está associada ao acúmulo de erros numéricos do método pelo uso da quadratura, indicando que o aumento indiscriminado do número de pontos pode ser prejudicial ao método.

Comparando os resultados com o caso de referência, tem-se que apesar da boa aproximação do método, o único caso que se conseguiu alcançar a mesma acurácia do caso de referência usando a comparação de 40 com 80 pontos é o monomodal ideal. Os demais casos, apesar de valores baixos e inferiores a 1%, não foram capazes de se aproximar tanto do caso de referência, devido à saturação dos resultados.

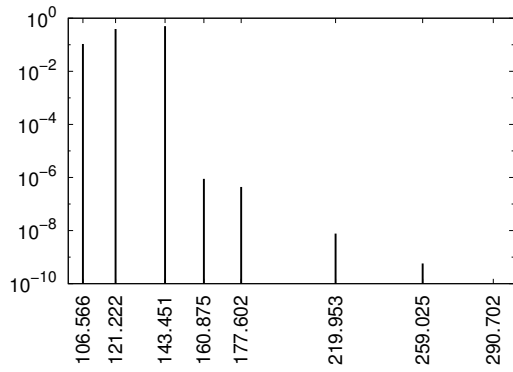
Vale ressaltar que os maiores desvios estão associados, de uma forma geral, à pressão de orvalho no topo e à pressão de bolha no fundo. Esses são casos extremos e que apresentam uma maior tendência de apresentar grandes desvios, uma vez que a corrente de topo não tem uma forte caracterização em pesados e a corrente de fundo não caracteriza com tanta precisão a fração de leves.

Sendo assim, os casos escolhidos pela melhor representação dos resultados são os de 14 e 16 pontos, respectivamente, para os casos monomodal ideal e não ideal e de 20 e 14 pontos, respectivamente, para os casos bimodal ideal e não ideal. Vale ressaltar que o caso bimodal ideal atinge um valor mínimo da média das variáveis com 10 pontos, oscilando o resultado médio ao redor de 1%, até cair para 0,3567% com 20 pontos. Apesar da aparente saturação ao partir de 10 pontos, o caso com 20 pontos foi considerado como referência para a comparação do método, por se aproximar mais da referência usando a quadratura fixa.

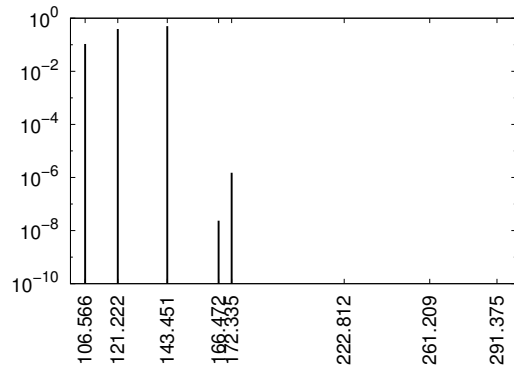
Pode-se concluir que a metodologia proposta atinge boa convergência, pois é capaz de aproximar os valores das variáveis ao caso de referência usado. Além disso, poucos pontos de quadratura representam com boa acurácia 80 pontos do caso de referência, mostrando que a metodologia permite a redução de ordem do problema.

5.3 Adaptabilidade de abscissas

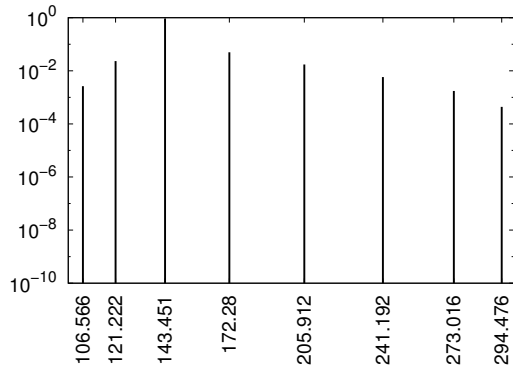
Um dos intuitos do uso do DQMoM é obter abscissas que se adaptam à distribuição de cada estágio e, dessa forma, representar com maior acurácia as propriedades da corrente. As frações molares das correntes com relação à massa molar de suas abscissas estão nas Figuras 5.11 e 5.12, para os casos monomodais e bimodais, respectivamente.



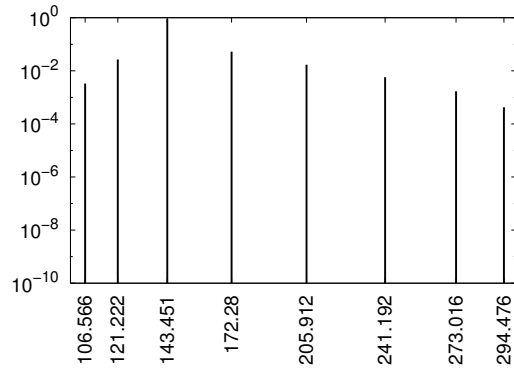
(a)



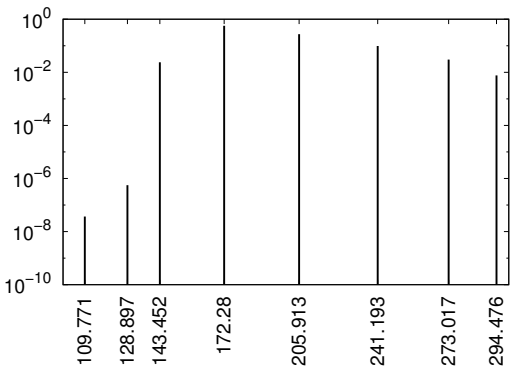
(b)



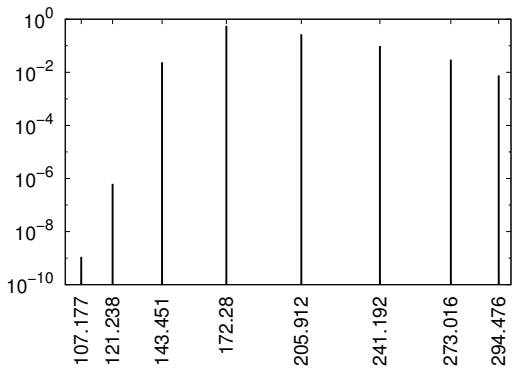
(c)



(d)

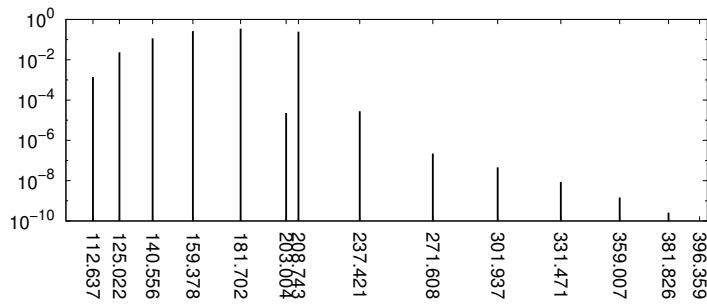


(e)



(f)

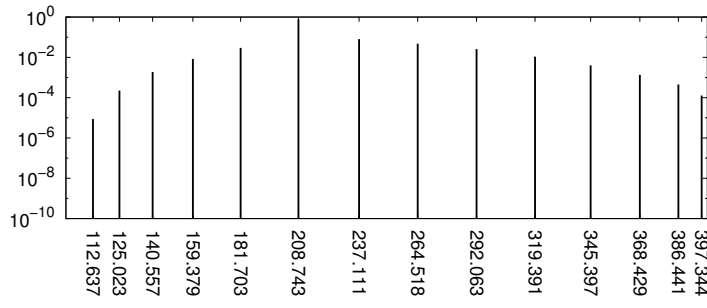
Figura 5.11: Quadraturas geradas para os casos monomodais com 8 pontos considerando caso ideal para as correntes de vapor no topo (a), líquido na alimentação (c) e líquido no fundo (e) e considerando o caso não ideal para as correntes de vapor no topo (b), líquido na alimentação (d) e líquido no fundo (f).



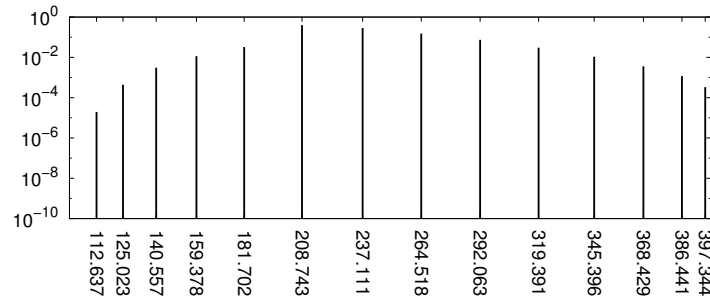
(a)



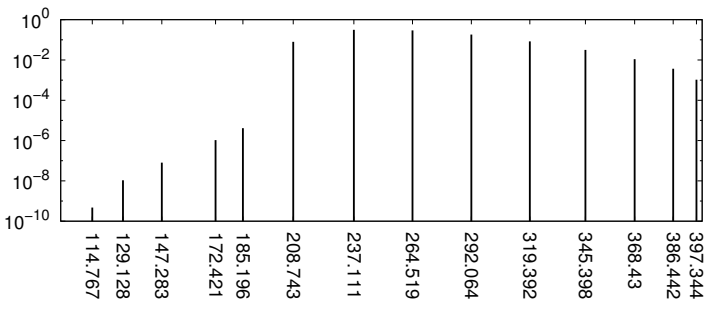
(b)



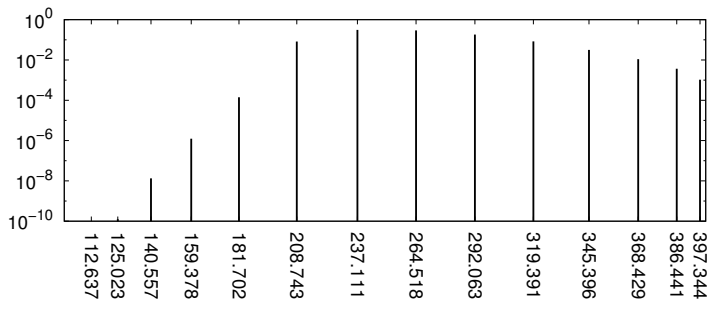
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.12: Quadraturas geradas para os casos bimodais com 14 pontos considerando caso ideal para as correntes de vapor no topo (a), líquido na alimentação (c) e líquido no fundo (e) e considerando o caso não ideal para as correntes de vapor no topo (b), líquido na alimentação (d) e líquido no fundo (f).

As correntes de vapor no topo da coluna são mais concentradas nas frações leves, fazendo com que as abscissas mais pesadas caminhem levemente para valores menores. No caso das correntes de líquido no fundo da coluna, as abscissas dos leves é que tendem a aumentar um pouco. Vale ressaltar que por mais sutil que seja essa movimentação das abscissas, ela tem um efeito de aumentar consideravelmente a ordem de grandeza das frações molares dos componentes de menor concentração, aumentando a estabilidade do método.

Ao se deparar com frações molares abaixo de 10^{-7} , entende-se que há pseudo-componentes demais e que a corrente poderia ser igualmente bem representada com menos pontos de quadratura. No entanto, com a metodologia usada considerando o mesmo número de pontos em todos os estágios, a redução do número de pontos impacta severamente os estágios do meio da coluna, conforme pode-se observar na corrente do estágio de alimentação. Os 8 pontos de quadratura geram uma corrente, cuja menor fração molar está na ordem de 10^{-4} . A retirada de um ponto de quadratura, nessa corrente, impactaria consideravelmente sua representação.

Comparando os casos ideais e não ideais, temos que as frações molares resultantes do método são menores para os componentes de baixa concentração para os casos não ideais. Isso se deve à menor adaptabilidade das abscissas para estes casos. Para o caso bimodal, esse efeito é mais considerado, sendo a massa molar dos componentes chegando a variar em mais de 10 unidades entre os casos ideal e não ideal. De novo, uma explicação para isso é a maior amarração do modelo SRK com relação aos componentes escolhidos, o que pode dificultar a adaptabilidade das abscissas.

Vale ressaltar que os casos monomodal não-ideal e bimodal ideal apresentaram um par de abscissas muito próximas. Esse efeito foi identificado apenas nas correntes de vapor de topo e pode ser explicado devido ao aumento dos erros numéricos associados à quadratura nessas correntes, que apresentam os pseudocomponentes pesados com frações molares muito baixas. Este efeito também foi identificado no trabalho de RODRIGUES *et al.* (2012) para as correntes de topo, indicando uma particularidade no método adaptativo de representar essa corrente com muitos pontos. As simulações foram reexecutadas usando um critério de convergência mais rígido, diminuindo de 10^{-4} para 10^{-5} para identificar se essa abscissa deslocada com baixo peso era resultado da simulação não ter alcançado a convergência. Apesar do critério mais rígido, o mesmo comportamento foi encontrado, indicando que não é uma falha de convergência da simulação. Como os pesos são realmente baixos (na ordem de 10^{-6}) quando comparados com as frações de leves dessas correntes, o impacto numérico para a simulação é pouco sentido, uma vez que a contribuição deste pseudocomponente para os momentos da distribuição é baixa.

5.4 Ganho computacional

O intuito de se reduzir a ordem do problema é ganhar tempo nas simulações, ou seja, ter um menor custo computacional. Os resultados associados ao tempo de execução de cada simulação e o número de iterações necessárias até a convergência estão na Tabela 5.7.

Naturalmente, o tempo de execução aumenta quanto maior for o número de pontos de quadratura. Com os resultados obtidos, não se pode concluir um padrão específico do tempo de simulação ou número de iterações com relação ao número de pontos de quadratura. De modo geral, as simulações com mais pontos necessitam de um número maior de iterações. Isso se dá devido ao maior número de equações e variáveis e também ao fato de se obter maior quantidade de pseudocomponentes que apresentam baixa fração molar, podendo diminuir a estabilidade do método.

Os casos não ideais também tendem a ter maior número de iterações. Isso está associado principalmente à aproximação da matriz jacobiana, que torna a convergência um pouco mais lenta que o caso ideal. Com relação ao caso de referência, é natural que as simulações convirjam mais rápido do que usando a MESH-DQMoM usando o mesmo número de pontos de quadratura, como evidenciado nas simulações com $n = 10$ e 20 . No entanto, as simulações usando a quadratura de Gauss-Christoffel aproximam o caso de referência usando Gauss-Legendre com menos pontos, conforme discutido na Seção 5.2.

No caso monomodal ideal, o caso com 14 pontos apresentou um maior tempo computacional que os casos com maior número de pontos. Isso aconteceu devido à oscilação do método nessa simulação, que caminhou mais lentamente em direção ao critério de convergência, resultando em um número de iterações que seriam o dobro dos demais casos.

Comparando os casos escolhidos na Seção 5.2 com a referência de 40 pontos, tem-se que o ganho computacional é de 18,3, 32,0, 7,2 e 33,6 vezes para os casos monomodal ideal, monomodal não ideal, bimodal ideal e bimodal não ideal, respectivamente. Além disso, usando o critério de 1% nas variáveis médias, a simulações do caso bimodal ideal passa a ter um ganho computacional de 18,2.

5.5 Polinômios ortogonais

Foram realizados testes variando a família de polinômios ortogonais, usados na definição dos momentos generalizados, conforme descrito na Tabela 5.8. No entanto, os resultados foram idênticos aos mostrados nas seções anteriores deste capítulo, indicando que não houve interferência da família de polinômios ortogonais com a metodologia usada.

Tabela 5.7: Comparação do custo computacional para execução das simulações para cada caso simulado.

Monomodal Ideal	Quadratura de Gauss-Christoffel							
	n	8	10	12	14	16	18	20
	Tempo (s)	11	23	46	287	129	207	381
	Iterações	140	139	158	299	149	162	204
	Quadratura fixa							
	n	10	20	40	80			
Monomodal Não Ideal	Quadratura de Gauss-Christoffel							
	n	8	10	12	14	16	18	20
	Tempo (s)	15	32	65	182	209	324	1039
	Iterações	194	188	212	242	229	237	553
	Quadratura fixa							
	n	10	20	40	80			
Bimodal Ideal	Quadratura de Gauss-Christoffel							
	n	8	10	12	14	16	18	20
	Tempo (s)	13	38	72	107	157	252	639
	Iterações	132	171	143	163	150	146	240
	Quadratura fixa							
	n	10	20	40	80			
Bimodal Não Ideal	Quadratura de Gauss-Christoffel							
	n	8	10	12	14	16	18	20
	Tempo (s)	37	90	186	292	500	762	1218
	Iterações	350	302	482	455	452	457	470
	Quadratura fixa							
	n	10	20	40	80			
Bimodal Não Ideal	Tempo (s)	34	421	9808	$1,7 \cdot 10^5$			
	Iterações	218	243	297	550			

Tabela 5.8: Coeficientes do polinômio de Jacobi das famílias de polinômio ortogonal testadas.

	α	β
Teste 1	2	2
Teste 2	1	1
Teste 3	1	0
Teste 4	0	1
Teste 5	0	0

Este resultado está de acordo com o encontrado no Capítulo 3, onde a família de polinômios ortogonais só teve algum efeito no limite máximo de pontos de quadratura usados, acima de 80 pontos.

Capítulo 6

Conclusão e Sugestões

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que a utilização da quadratura de Gauss-Christoffel para resolução de problemas usando misturas contínuas é válida e vantajosa. No Capítulo 3, essa quadratura foi analisada para a resolução de um *flash* adiabático, mostrando bons resultados com apenas 8 pontos de quadratura. Além disso, os algoritmos para cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel foram analisados em robustez e custo computacional, indicando que os métodos que usam momentos generalizados são mais vantajosos que os usando momentos regulares, pois são capazes de alcançar até 80 pontos de quadratura, enquanto que os demais métodos não ultrapassam 12. Esse resultado se manteve válido mesmo alterando a mudança da variável de distribuição e a família de polinômios ortogonais usada no cálculo dos momentos generalizados.

Após o desenvolvimento do método MESH-DQMoM, conforme o Capítulo 4, os resultados apresentados no Capítulo 5 permitem a conclusão que essa metodologia de resolução das equações de uma coluna de destilação é válida. O problema foi resolvido com erros relativos inferiores a 5% em relação ao caso de referência com 80 pontos, usando apenas 8 pontos de quadratura para os casos testados. Além disso, os testes de custo computacional demonstraram que o ganho em simulação é enorme, reduzindo o tempo computacional de horas para poucos segundos.

Ao usar o DQMoM para se obter uma adaptabilidade das abscissas ao longo da coluna, encontrou-se que as abscissas se deslocam levemente dando uma variação na quadratura encontrada.

Observando os resultados e os problemas encontrados, alguns trabalhos podem ser sugeridos:

- simulação da dinâmica da coluna, considerando a variação das distribuições no tempo;
- variação do número de pontos de quadratura em cada corrente, permitindo que as distribuições de topo e fundo tenham menos pontos, diminuindo os erros de

quadratura e o custo computacional;

- uso e análise de diferentes inicializações da coluna;
- aumento da complexidade da coluna, simulando casos com mais de uma entrada e saídas laterais, conforme o funcionamento de uma coluna de fracionamento de petróleo;
- uso de misturas contínuas com mais de uma variável de distribuição ou representada por mais de uma distribuição monovariada;
- expansão da modelagem e método simultâneo para resolver misturas semicontínuas;
- união da abordagem de redução de ordem deste trabalho com o método de redução de ordem de colunas de destilação via aproximação polinomial discreta.

Referências Bibliográficas

- ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I., 1965, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications.
- AHMED, T., 1989, *Hydrocarbon phase behavior*. Contributions in petroleum geology & engineering. Gulf Pub. Co. ISBN: 9780872015890. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Vr1TAAAAMAAJ>>.
- BEHRENBRUCH, P., DEDIGAMA, T., 2007, “Classification and characterization of crude oils based on distillation properties”, *Journal of Petroleum, Science & Engineering*, v. 57, pp. 166–180.
- BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2003, “An adaptative multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixtures separation processes”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 42, pp. 2334–2348.
- CHEBYSHEV, P. L., 1858, “Sur les fractions continues”, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, v. 3, pp. 289–323.
- CHOU, G., PRAUSNITZ, J., 1986, “Adiabatic flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 75–82.
- COTTERMAN, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1985, “Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, 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 and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, pp. 194–203.

- D-2892, A., 2003, “Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)”, *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM.*, n. ASTM D-2892.
- DUAN, J., WANG, W., LIU, H., 2013, “Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 345, pp. 1–10.
- ECKERT, E., VANECK, T., 2005, “New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 30, pp. 343–356.
- EDMISTER, W. C., 1955, “Improved integral technique for petroleum distillation calculations”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, pp. 1685–1690.
- 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.
- FELDER, R. M., ROUSSEAU, R., 2000, *Elementary principles of chemical processes*. Wiley series in chemical engineering. John Wiley. ISBN: 9780471534785. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=06pTAAAAMAAJ>>.
- GAUTSCHI, W., 1994, “Algorithm 726: ORTHPOL - A Package of Routines for Generating Orthogonal Polynomials and Gauss-Type Quadrature Rules”, *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 20, pp. 21–62.
- GAUTSCHI, W., 2006, “Orthogonal Polynomials, Quadrature, and Approximation: Computational Methods and Software (in Matlab)”, *Lecture Notes in Mathematics*, v. 1883, pp. 1–77.
- GOLUB, G. H., WELSCH, J. H., 1969, “Calculation of Gauss Quadrature Rules”, *Mathematics of Computation*, v. 23, pp. 221–230.
- GORDON, R., 1968, “Error bounds in equilibrium statistical mechanics”, *Journal of Mathematical Physics*, v. 9, pp. 655–663.
- HAYNES, H. W., MATTHEWS, M. A., 1991, “Continuous-mixture vapor-liquid equilibria computations based on true boiling point distillations.” *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 30, pp. 1911–1915.
- HENLEY, E., SEADER, J., ROPER, D., 2011, *Separation Process Principles*. Wiley. ISBN: 9780470646113. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CUo8bwaACAAJ>>.

- HOFFMAN, E. J., 1968, “Flash calculations for petroleum fractions”, *Chemical Engineering Science*, v. 23, pp. 957–964.
- HUANG, S. H., RADOSZ, M., 1991a, “Phase behavior of reservoir fluids III: Molecular lumping and characterization”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, pp. 1–21.
- HUANG, S. H., RADOSZ, M., 1991b, “Phase behavior of reservoir fluids IV: Molecular weight distributions for the thermodynamic modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, pp. 23–40.
- JATOBA, L. F. C., LAGE, P. L. C., SILVA, L. F. L. R., 2014, “Simulation of the compressible flow with mass transfer of semi-continuous mixtures using the direct quadrature method of moments”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 64, pp. 153–166.
- JOHN, V., THEIN, F., 2012, “On the efficiency and robustness of the core routine of the quadrature method of moments (QMOM)”, *Chemical Engineering Science*, v. 75, pp. 327–333.
- KEHLEN, H., RÄTZSCH, M. T., 1987, “Complex multicomponent distillation calculations by continuous thermodynamics”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, pp. 221–232.
- KEHLEN, H., RÄTZSCH, M. T., BERGMANN, J., 1985, “Continuous Thermodynamics of Multicomponent Systems”, *AIChE Journal*, v. 31, pp. 1136–1148.
- KESLER, M., LEE, B., 1976, “Improve prediction of enthalpy of fractions”, *Hydrocarbon Processing*, v. 55, pp. 153–158.
- KUNDERT, K. S., VINCENTELLI, A. L. S., 1988, “A sparse linear equation solver - user’s guide”, *Technical report, Dept. of EE and CS, Univers. of California Berkeley, Berkeley*.
- LAGE, P. L. C., 2007, “The quadrature method of moments for continuous thermodynamics”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, pp. 782–799.
- LIU, J. L., WONG, D. S. H., 1997, “Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, pp. 113–127.

- MARANO, J., HOLDER, G., 1997, “A general equation for correlating the thermophysical properties of n-parafins, n-olefins, and other homologous series. 3. Asymptotic behavior correlations for thermal and transport properties”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 2399–2408.
- MARCHISIO, D. L., FOX, R. O., 2005, “Solution of populational balance equations using the direct quadrature method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, pp. 43–73.
- MARCHISIO, D. L., VIGIL, R., D., FOX, R. O., 2003, “Quadrature methos of momentos for aggregation-breakage processes”, *Journal of Colloid Interface Science*, v. 258, pp. 322–334.
- MCGRAW, R., 1997, “Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments”, *Aerosol Science and Technology*, v. 27, pp. 255–265.
- NICHITA, D. V., MINESCU, F., CRETU, I., 2001, “Regression analysis and C7+ description for accurate PVT data calculations with equations of state”, *Petroleum Geoscience*, v. 7, pp. 181–189.
- PEDERSEN, K. S., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A., 1985, “Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, pp. 948–954.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976, “A new two-constant equation of state”, *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, v. 15, pp. 59–64.
- PERRY, R., GREEN, D., MALONEY, J., 1997, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. N. v. 1-3, Chemical Engineering Series. McGraw-Hill Professional Publishing. ISBN: 9780070498419. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=n8B7QgAACAAJ>>.
- PETITFRERE, M., NICHITA, D. V., MONTEL, F., 2014, “Multiphase equilibrium calculations using the semicontinuous thermodynamics of hydrocarbon mistures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, pp. 365–378.
- PRAUSNITZ, J. M., 1983, “Phase equilibria for complex fluid mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 1–18.
- PRESS, W., 1992, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. N. bk. 4. Cambridge University Press. ISBN: 9780521437202. Disponível em: <<https://books.google.co.kr/books?id=4t-sybVuoqoC>>.

- RADOSZ, M., COTTERMAN, R. L., PRAUSNITSZ, J. M., 1987, “Phase equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 26, pp. 731–737.
- ROCHOCZ, G. L., CASTIER, M., SANDLER, S. I., 1997, “Critical point calculations for semi-continuous mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, pp. 137–153.
- RODRIGUES, R. C., AHON, V. R. R., LAGE, P. L. C., 2012, “An adaptative characterization scheme for the simulaion of multistage separation of continuous mixtures using the quadrature method of moments”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 318, pp. 1–12.
- RODRIGUES, R. C., 2010, *Simulação da destilação de misturas contínuas utilizando o método dos momentos fechado por quadratura*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro.
- RÄTZSCH, M. T., KEHLEN, H., 1983, “Continuous thermodynamics of complex mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 225–234.
- SACK, R. A., DONOVAN, A. F., 1972, “An Algorithm for Gaussian Quadrature given Modified Moments”, *Numerische Mathematik*, v. 18, pp. 465–478.
- SANCET, G. F., 2007, “Heavy fraction C7+ characterization for PR-EOS”, *The SPE International Student Paper Contest at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.
- 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., RODRIGUES, R. C., MITRE, J. F., 2010, “Comparison of the accuracy and performance of quadrature-based methods for populational balance problems with simultaneous breakage and aggregation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 34, pp. 286–297.
- SMITH, J., VAN NESS, H., ABBOTT, M., 1996, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Chemical engineering series. McGraw-Hill. ISBN: 9780070592391. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=J8pTAAAAMAAJ>>.

- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1197–1203.
- TWU, C. H., 1983, “Prediction of thermodynamic properties of normal paraffins using only normal boiling point”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 11, pp. 65–81.
- TWU, C. H., 1984, “An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, pp. 137–150.
- UPADHYAY, R. R., 2012, “Evaluation of the use of the Chebyshev algorithm with the quadrature method of moments for simulating aerosol dynamics”, *Journal of Aerosol Science*, v. 44, pp. 11–23.
- VLIEGHE, M., COUFORT-SAUDEJAUD, C., LINÉ, A., 2016, “QMOM-based population balance model involving a fractal dimension for the flocculation of latex particles”, *Chemical Engineering Science*, v. 155, pp. 65–82.
- VON WATZDORF, R., MARQUARDT, W., 1997, “Fully adaptative model size reduction for multicomponent separation problems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, pp. 811–816.
- WAN, B., RING, T. A., DHANASEKHARAN, K. M., 2005, “Comparison of analytical solutions for cmsmpr crystallizer with QMoM population balance modeling fluent”, *China Particulate Science*, v. 3, pp. 213–218.
- WANG, J. C., HENKE, G. E., 1966, “Tridiagonal Matrix for Distillation”, *Hydrocarbon Processing*, v. 45, pp. 155–163.
- WHEELER, J. C., 1974, “Modified Moments and Gaussian Quadratures”, *Journal of Mathematics*, v. 4, pp. 287–296.
- WHITSON, C., BRULÉ, M. (Eds.), 2000, *Phase Behavior*. Texas, SPE.
- YUAN, C., LAURENT, F., FOX, R. O., 2012, “An extended quadrature method of moments for population balance equations”, *Journal of Aerosol Science*, v. 51, pp. 1–23.

Apêndice A

Algoritmos para geração da quadratura de Gauss-Christoffel

Neste apêndice, os métodos usados para o estudo preliminar da quadratura de Gauss-Christoffel estão descritos de forma resumida. Maiores detalhes podem ser encontrados nos trabalhos originais.

A.1 PDA

Em seu trabalho, GORDON (1968) desenvolveu o PDA para resolução da integral:

$$I(z) = \int_0^\infty \frac{f(E)}{z + E} dE \approx \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j}{z + E_j} \quad (\text{A.1})$$

Ao final do desenvolvimento, no entanto, conclui-se que o método é válido também para $g(E) \neq (z + E)^{-1}$.

O termo $(z + E)^{-1}$ foi substituído por sua expansão em z^{-1} e, após isso, sua forma em fração continuada. Os coeficientes usados no algoritmo são encontrados comparando essas duas formas.

O método consiste em montar uma matriz G de forma recursiva pelo produto e diferença dos termos das colunas anteriores e, após montada esta matriz, usar seus termos para montar um vetor b , usado para montar a matriz A_n , conforme as etapas abaixo.

Inicialmente, a matriz G de tamanho $2n \times 2n + 1$ é construída, de modo que os momentos da distribuição são usados em sua construção pela seguinte forma:

$$\begin{aligned}
G_{i,1} &= \delta_{i,1}, & i &= 1, \dots, 2n \\
G_{i,2} &= (-1)^{i-1} \mu_{i-1}, & i &= 1, \dots, 2n \\
G_{i,j} &= \begin{cases} G_{1,j-1} G_{i+1,j-2} - G_{1,j-2} G_{i+1,j-1}, & j = 3, \dots, 2n+1; i = 1, \dots, 2n+2-j \\ 0, & \text{c.c.} \end{cases}
\end{aligned} \tag{A.2}$$

Com a matriz G montada, o vetor b de tamanho $2n$ é construído, pela seguinte forma:

$$b_i = \frac{G_{1,i+1}}{G_{1,i} G_{1,i-1}}, i = 1, \dots, 2n \tag{A.3}$$

onde $G_{1,0} = 1$.

Montado o vetor b , os termos de recorrência do polinômio ortogonal desejado são:

$$\begin{aligned}
\eta_i &= -\sqrt{b_{2i} b_{2i+1}}, & i &= 1, \dots, n-1 \\
\theta_i &= \begin{cases} b_2, & i = 0 \\ b_{2i+2} + b_{2i+1}, & i = 1, \dots, n-1 \end{cases}
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Portanto, a matriz A_n se torna:

$$A_n = \begin{pmatrix} b_2 & -\sqrt{b_2 b_3} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -\sqrt{b_2 b_3} & b_3 + b_4 & -\sqrt{b_4 b_5} & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & -\sqrt{b_{2n-4} b_{2n-3}} & b_{2n-3} + b_{2n-2} & -\sqrt{b_{2n-2} b_{2n-1}} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -\sqrt{b_{2n-2} b_{2n-1}} & b_{2n-1} + b_{2n} \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

Conhecida a matriz A_n , as abscissas da quadratura são os valores característicos desta matriz e os pesos da quadratura são calculados através dos vetores característicos, conforme a Equação 2.32.

Este método foi empregado na primeira utilização do QMoM (MCGRAW, 1997). No entanto, ele apresenta alguns problemas quanto à estabilidade numérica. Isso se dá, principalmente, pela grande variação da ordem de grandeza entre os momentos de baixa e alta ordem. Os cálculos envolvendo esses termos na construção da matriz G acumulam erros de truncamento por atingirem a precisão da máquina, fazendo o método parar de funcionar. Outro problema é a perda de realização, ou seja, não se conseguir gerar uma quadratura cujas abscissas estejam no intervalo determinado.

Isso acontece quando os momentos reconstruídos não satisfazem as propriedades dos determinantes de Hankel (YUAN *et al.*, 2012).

A alternativa proposta por LAGE (2007) é de separar os termos em suas mantis-
sas e expoentes. Isso diminui consideravelmente os erros associados à manipulação
dos termos da matriz G e do vetor b , permitindo que o PDA seja usado para um
número maior de pontos.

Vale ressaltar que a informação da distribuição é passada ao algoritmo na forma
de momentos regulares, não sendo possível o uso de momentos generalizados.

A.2 GWA

Este método foi desenvolvido por GOLUB e WELSCH (1969). Considerando o
produto escalar definido pela Equação 2.18, pode-se construir a matriz de Gram,
denotada por W , de modo que:

$$W_{i,j} = \langle x^{i-1}, x^{j-1} \rangle, i = 1, \dots, n + 1; j = 1, \dots, n + 1 \quad (\text{A.6})$$

Pela definição de momentos de potência pela Equação 2.12 , tem-se que:

$$W_{i,j} = \int_a^b x^{i-1} x^{j-1} f(x) dx = \int_a^b x^{i+j-2} f(x) dx = \mu_{i+j-2} \quad (\text{A.7})$$

Portanto, a matriz M é:

$$W = \begin{pmatrix} \mu_0 & \mu_1 & \dots & \mu_n \\ \mu_1 & \mu_2 & \dots & \mu_{n+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_n & \mu_{n+1} & \dots & \mu_{2n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Como toda matriz de Gram é positiva definida, há uma matriz triangular superior
 R que permite a decomposição de Cholesky:

$$W = R^T R \quad (\text{A.9})$$

Assim, essa matriz R pode ser encontrada pela decomposição matricial desejada.
Os termos são calculados por:

$$\begin{aligned} r_{i,i} &= \left(W_{i,i} - \sum_{k=1}^{i-1} r_{k,i}^2 \right)^{1/2}, \quad i = 1, \dots, n + 1 \\ r_{i,j} &= \frac{W_{i,j} - \sum_{k=1}^{i-1} r_{k,i} r_{k,j}}{r_{i,i}}, \quad i < j, j = 1, \dots, n + 1 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

A inversa da matriz R pode ser escrita como:

$$R^T = \begin{pmatrix} s_{1,1} & s_{1,2} & \dots & s_{1,n+1} \\ 0 & s_{2,2} & \dots & s_{2,n+1} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & s_{n+1,n+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

GOLUB e WELSCH (1969) consideraram a família de polinômios:

$$p_{j-1} = \sum_{i=1}^j s_{i,j} x^{i-1}, j = 1, \dots, n+1 \quad (\text{A.12})$$

que satisfazem a relação de recorrência:

$$xp_{j-1}(x) = \eta_{j-1}p_{j-2}(x) + \theta_j p_{j-1}(x) + \eta_j p_j(x) \quad (\text{A.13})$$

com $p_{-1}(x) = 0$ e $p_0(x) = 1$.

Comparando as duas maiores potências dos polinômios formados pelas equações A.12 e A.13, tem-se:

$$\begin{aligned} \eta_j &= \frac{s_{j,j}}{s_{j+1,j+1}} & j = 1, \dots, n \\ \theta_j &= \frac{s_{j-1,j}}{s_{j,j}} - \frac{s_{j,j+1}}{s_{j+1,j+1}} & j = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Relacionando os termos $s_{i,j}$ com $r_{i,j}$, pode-se tirar as relações:

$$\begin{aligned} \eta_j &= \frac{r_{j+1,j+1}}{r_{j,j}} & j = 1, \dots, n-1 \\ \theta_{j-1} &= \frac{r_{j,j+1}}{r_{j,j}} - \frac{r_{j-1,j}}{r_{j-1,j-1}} & j = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

com $r_{0,0} = 1$ e $r_{0,1} = 0$.

O grande problema deste método é que ele requer um momento adicional, μ_{2n} além de só aceitar o uso de momentos regulares. Como a quadratura é de n pontos, apenas os primeiros $2n$ momentos são mantidos com grande acurácia e este momento adicional pode ser responsável pelo acúmulo de erros. Com um número alto de pontos, a matriz W , pode perder sua positividade, devido aos erros associados ao método numérico usado na integração (JOHN e THEIN, 2012). Quando isso acontecer, o método para de funcionar.

A.3 LQMDA

O desenvolvimento deste método pode ser encontrado detalhadamente em SACK e DONOVAN (1972). Este método consiste na utilização de momentos modificados conforme a Equação 2.13.

Após algumas etapas de manipulação matemática, omitidas neste trabalho e em detalhes em SACK e DONOVAN (1972), os coeficientes necessários para montar a matriz A_n são dados por:

$$\begin{aligned}\eta_j &= \sqrt{\rho_{j-1}\tau_j} \quad j = 1, \dots, n-1 \\ \theta_j &= \sigma_j \quad j = 0, \dots, n-1\end{aligned}\tag{A.16}$$

em que os termos ρ_j , σ_j e τ_j são os termos de recorrência da família de polinômios ortogonais $S_i(x)$:

$$S_{i+1}(x) = \rho_i^{-1}[(x - \sigma_i)S_i(x) - \tau_i S_{i-1}(x)]\tag{A.17}$$

Para computar esses termos de recorrência, calculam-se os termos de uma matriz triangular superior de diagonal unitária, S_n , cujos elementos $s_{i,j}$ são dados por:

$$s_{i,j} = \langle S_i(x), p_j(x) \rangle = \int_a^b S_i(x)p_j(x)f(x)dx\tag{A.18}$$

Usando a Equação 2.14 para explicitar o termo em x , substituindo na Equação A.17 e aplicando à Equação A.18, esses termos podem ser calculados pela seguinte relação:

$$s_{i+1,j} = \rho_i^{-1}[(b_j - \sigma_i)s_{i,j} + a_j s_{i,j+1} + c_j s_{i,j-1} - \tau_i s_{i-1,j}]\tag{A.19}$$

Assim, os elementos da linha $i+1$ podem ser calculados a partir dos elementos das linhas i e $i-1$. Para isso, duas linhas iniciais devem ser fornecidas ao algoritmo, de forma que:

$$\begin{aligned}s_{-1,j} &= 0 \\ s_{0,j} &= \mu_j^P / \mu_0^P\end{aligned}\tag{A.20}$$

Como a matriz S_n é triangular superior com diagonal unitária, os coeficientes ρ_i , σ_i e τ_i podem ser calculados recursivamente pelas relações abaixo:

$$\begin{aligned}s_{i+1,i-1} = 0 &\rightarrow \tau_i = a_{i-1} \\ s_{i+1,i} = 0 &\rightarrow \sigma_i = a_i s_{i,i+1} + b_i - a_{i-1} s_{i-1,i} \\ s_{i+1,i+1} = 1 &\rightarrow \rho_i = (b_{i+1} - \sigma_i) s_{i,i+1} + a_{i+1} s_{i,i+2} - a_{i-1} s_{i-1,i+1} + c_{i+1}\end{aligned}\tag{A.21}$$

Para que se possa obter, ao final do algoritmo, uma matriz $n \times n$ triangular superior, são necessários $2n$ momentos. Isso se dá pelo fato de que a cada linha da matriz S_n que o algoritmo calcula, a linha possui um termo a menos conhecido com acurácia, uma vez que o termo $s_{i+1,j}$ é função de $s_{i,j+1}$.

Ao final deste processo, a matriz S_n e os coeficientes ρ_i , σ_i e τ_i são conhecidos e

os coeficientes da matriz A_n são calculados pela equação A.16.

A vantagem deste método frente ao PDA e ao GWA está na possível escolha do polinômio ortogonal para o cálculo dos momentos generalizados. Além disso, os momentos regulares tendem a variar mais rapidamente que os momentos generalizados, provocando instabilidades nos métodos usados. Estas instabilidades são as principais razões pelas quais os métodos que usam os momentos regulares não podem ser usados para um número alto de pontos de quadratura.

A.4 Algoritmo de Chebyshev

Este algoritmo é muito próximo ao LQMDA e está com seu desenvolvimento mais detalhado em UPADHYAY (2012).

Este método consiste em montar uma matriz Y , valendo a seguinte relação:

$$Y_{i,j} = \int_{\Delta x} P_j(x) p_j(x) f(x) dx \quad (\text{A.22})$$

Assim como a matriz S_n do LQMDA, A matriz Y também deve ser triangular superior. Sua dedução é análoga ao caso do LQMDA e a relação de recorrência pode ser modificada da dedução de UPADHYAY (2012), considerando o polinômio ortogonal da forma descrita pela Equação 2.14, resultando em:

$$Y_{i+1,j} = (b_j - \theta_i) Y_{i,j} + a_j Y_{i,j+1} + c_j Y_{i,j-1} - \eta_i^2 Y_{i-1,j} \quad (\text{A.23})$$

em que as primeiras duas linhas são:

$$\begin{aligned} Y_{-1,j} &= 0 \\ Y_{0,j} &= \mu_j^P \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Os coeficientes α_j e β_j podem ser calculados por:

$$\begin{aligned} \eta_{i-1} &= \left(a_{i-2} \frac{Y_{i,i-1}}{Y_{i-1,i-2}} \right)^{1/2} & i = 2, \dots, n \\ \theta_{i-1} &= b_{i-1} + a_{i-1} \frac{Y_{i-1,i}}{Y_{i-1,i-1}} - a_{i-2} \frac{Y_{i-2,i-1}}{Y_{i-2,i-2}} & i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Ao fim da construção de Y , os coeficientes η_j e θ_j estão determinados e a matriz A_n pode ser formada. Vale ressaltar que a matriz Y diferencia-se da matriz S_n do LQMDA simplesmente pelo fato de que, na matriz S_n , a diagonal principal possui todos os termos unitários, enquanto que a matriz Y não. Caso as linhas da matriz Y fossem normalizadas pelo termo da diagonal principal, a matriz S_n seria obtida. Portanto, a relação entre essas matrizes é $s_{i,j} = Y_{i,j}/Y_{i,i}$.

Apêndice B

Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico consiste na junção das condições de equilíbrio de fases, térmico e mecânico entre as fases, de modo que (SMITH *et al.*, 1996):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (\text{B.1})$$

$$T^L = T^V \quad (\text{B.2})$$

$$P^L = P^V \quad (\text{B.3})$$

B.1 Mistura não ideal

As fugacidades das fases líquido e vapor podem ser calculadas usando o conceito de coeficiente de fugacidade, de modo que (SMITH *et al.*, 1996):

$$\hat{f}_i^G = x_i^G \hat{\phi}_i^G P \quad (\text{B.4})$$

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado por meio da seguinte relação termodinâmica (SMITH *et al.*, 1996):

$$\ln(\hat{\phi}_i^G) = \int_0^P (Z_i^G - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{B.5})$$

Essa integral pode ser resolvida analiticamente para equações de estado cúbicas na forma da Equação F.1, de modo a chegar a:

$$\ln(\hat{\phi}_i^G) = \frac{b_i}{b}(Z^G - 1) - \ln(Z^G - B) - \frac{A}{B\sqrt{u^2 - 4v}} \left(\frac{2\sum_j^n a_{i,j}x_j^G}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{2Z^G + B(u + \sqrt{u^2 - 4v})}{2Z^G + B(u - \sqrt{u^2 - 4v})} \right) \quad (\text{B.6})$$

A compressibilidade da fase G , Z^G , é obtido resolvendo a Equação F.2. Caso $G = L$, a compressibilidade é a menor das três raízes da Equação F.2. Caso $G = V$, a compressibilidade é o maior das raízes.

B.2 Mistura ideal

Para o caso de mistura ideal, as caracterizações das fugacidades de líquido e vapor são feitas de modo distinto. A fugacidade da fase vapor, \hat{f}_i^V é escrito conforme a Equação B.4. Para a fase líquida, no entanto, a fugacidade é definida usando o coeficiente de atividade, de modo que:

$$\hat{f}_i^L = x_i^L \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{B.7})$$

Dessa forma, a condição de equilíbrio de fases se torna:

$$x_i^V \hat{\phi}_i^V P = x_i^L \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{B.8})$$

A condição de mistura ideal para ambas as fases permite escrever que ambos o coeficiente de fugacidade para a fase vapor e o coeficiente de atividade para a fase líquida são iguais à unidade. Assim, a Equação B.8 é simplificada para:

$$x_i^V P = x_i^L P_i^{sat} \quad (\text{B.9})$$

A Equação B.9 consiste na Lei de Raoult. Essa equação pode ser escrita em função da constante de equilíbrio, $K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$:

$$x_i^V = K_i x_i^L \quad (\text{B.10})$$

Essa constante de equilíbrio de fases é calculada usando a pressão do sistema e a pressão de saturação do componente i , que é uma função da temperatura.

Para misturas de hidrocarbonetos, HUANG e RADOSZ (1991a) desenvolveram uma correlação para calcular a pressão de saturação do componente i , dada sua massa molar M , conforme a equação abaixo:

$$P^{sat}(M) = 100000 \exp\left(B_1(M) - \frac{B_2(M)}{T}\right) \quad (\text{B.11})$$

em que $[P^{sat}] = Pa$, e $[T] = K$.

Os termos $B_1(M)$ e $B_2(M)$ são:

$$B_1(M) = 9,5046 + 0,016104M \quad (\text{B.12})$$

$$B_2(M) = \exp(5,0237 + 0,72702 \ln(M)) \quad (\text{B.13})$$

Apêndice C

Cálculo da entalpia

A entalpia da fase G pode ser dividida em duas partes. A primeira parte considera a entalpia de gás ideal e a segunda parte considera a entalpia residual, conforme a Equação C.1 (SMITH *et al.*, 1996).

$$H^G = H^{G,id} + H^{G,res} \quad (C.1)$$

A entalpia de gás ideal consiste na soma ponderada das entalpias parciais de todos os componentes da mistura. Assim:

$$H^{G,id} = \sum_{i=1}^n x_i^G \widehat{H}_i^{G,id} \quad (C.2)$$

C.1 Caso ideal

A entalpia parcial dos componentes no estado de gás ideal independe dos demais componentes e, por isso, são calculadas para o componente puro, sendo dependente apenas da entalpia de formação e da capacidade calorífica do componente. Usando as condições de gás ideal, tal propriedade pode ser descrita conforme a equação:

$$\widehat{H}_i^{V,id} = h_{f,i}^{gi}(T_0) + \int_{T_0}^T C_P^{gi} dT \quad (C.3)$$

Para o caso ideal, a entalpia residual é nula e, para que se possa encontrar a entalpia da fase líquida, deve-se adicionar o termo associado à entalpia de vaporização do componente, conforme a equação abaixo:

$$\widehat{H}_i^{L,id} = h_{f,i}^{gi}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P,i}^{gi}(T) dT - \Delta H_{vap,i}(T) \quad (C.4)$$

As correlações desenvolvidas por MARANO e HOLDER (1997) para o cálculo destas propriedades estão nas Equações C.5 - C.7.

$$Cp_i^{gi} = (-0,0919055 + 0,011308T - 6,3792010^{-6}T^2 + 1,4060510^{-9}T^3) \\ (N_{c,i} + 0,284370)R \quad (C.5)$$

$$h_i^{gi} = -8,3206(N_{c,i} + 2,111890)RT_0 \quad (C.6)$$

$$\Delta H_{vap,i} = [812,14 + 3080,98 \exp(-1,293274(N_{c,i} + 8,051557)^{0,0156185})]RT_0 \quad (C.7)$$

Em que $N_{c,i} = (M_i - 2)/14$, R é a constante universal dos gases, $[Cp_i^{gi}] = [R]$, $[h_i^{GI}] = [\Delta H_{vap,i}] = [R][T_0]$, $[T] = K$ e $T_0 = 298,15K$.

C.2 Caso não-ideal

Considerando a mistura não ideal, a entalpia residual é justamente o desvio da condição de gás ideal. Assim, ao aplicar essa condição para a fase líquida, a entalpia residual já leva em consideração o termo de vaporização e, por isso, a Equação C.3 é usada. Desse modo, o sobrescrito V na Equação C.3 pode ser substituído para L considerando o caso da fase líquida não ideal.

Para esse caso, a entalpia residual não é nula e é calculada a partir da equação de estado cúbica. A equação usada para tal é (SMITH *et al.*, 1996):

$$H^{G,res} = RT(Z^G - 1) + \frac{T \frac{da}{dT} - a}{b\sqrt{u^2 - 4v}} \ln \left(\frac{2Z^G + B(u + \sqrt{u^2 - 4v})}{2Z^G + B(u - \sqrt{u^2 - 4v})} \right) \quad (C.8)$$

Considerando a regra de mistura da Equação F.4, a derivada da Equação C.8 é escrita como:

$$\frac{da}{dT} = 0,5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^G x_j^G (a_i a_j)^{-1/2} \left[a_j \frac{da_i}{dT} + a_i \frac{da_j}{dT} \right] \quad (C.9)$$

Sendo a propriedade a_i definida pela Equação F.7, sua derivada em relação à temperatura é:

$$\frac{da_i}{dT} = -Rm_i \sqrt{\frac{\Omega_A a_i T_c}{P_c T}} \quad (C.10)$$

Apêndice D

Polinômios ortogonais de Jacobi

Para se computar os polinômios de Jacobi usados na abordagem MESH-DQMoM, o polinômio $p_k(x) = P_k^{(\alpha,\beta)}$ foi calculado através de sua forma recursiva, conforme a Equação 2.14. Essa forma de calcular o polinômio requer, portanto, que sejam conhecidas os coeficientes de recursão, a_k , b_k e c_k . Esses coeficientes foram computados conforme apresentado para a seguinte forma de recursão, presente em PRESS (1992).

$$g_j P_{j+1}^{(\alpha,\beta)} = (d_j + e_j x) P_j^{(\alpha,\beta)} - f_j P_{j-1}^{(\alpha,\beta)} \quad (\text{D.1})$$

em que os coeficientes são:

$$\begin{aligned} g_j &= 2(j+1)(j+\alpha+\beta+1)(2j+\alpha+\beta) \\ d_j &= (2j+\alpha+\beta+1)(\alpha^2-\beta^2) \\ e_j &= (2j+\alpha+\beta)(2j+\alpha+\beta+1)(2j+\alpha+\beta+2) \\ f_j &= 2(j+\alpha)(j+\beta)(2j+\alpha+\beta+2) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Assim, os coeficientes de recursão que são usados no LQMDA e no algoritmo de Chebyshev, conforme descrito no Apêndice A são dados por:

$$\begin{aligned} a_j &= \frac{g_j}{e_j} \\ b_j &= \frac{-d_j}{e_j} \\ c_j &= \frac{f_j}{e_j} \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Essas equações são válidas para a variável x no intervalo entre $[-1, 1]$. Como foi feita a mudança de variável de modo que $I = \frac{C}{2}(x+1)$, para tornar a variável $I \in [0, C]$, é necessário que se adapte tais coeficientes, conforme a dedução abaixo.

Considerando a mudança de variável $x = \frac{2}{C}I - 1$, tem-se:

$$\left(\frac{2}{C}I - 1\right) p_k \left(\frac{2}{C}I - 1\right) = a_k p_{k+1} \left(\frac{2}{C}I - 1\right) + b_k p_k \left(\frac{2}{C}I - 1\right) + c_k p_{k-1} \left(\frac{2}{C}I - 1\right) \quad (\text{D.4})$$

Sendo a família $\bar{p}_k(I) = p_k\left(\frac{2}{C}I - 1\right)$, definida pela equação:

$$I\bar{p}_k(I) = \bar{a}_k \bar{p}_{k+1}(I) + \bar{b}_k \bar{p}_k(I) + \bar{c}_k \bar{p}_{k-1}(I) \quad (\text{D.5})$$

pode-se modificar a Equação D.4 para encontrar os coeficientes \bar{a}_k , \bar{b}_k e \bar{c}_k .

$$\frac{2}{C}I\bar{p}_k(I) = a_k \bar{p}_{k+1}(I) + (b_k + 1)\bar{p}_k(I) + c_k \bar{p}_{k-1}(I) \quad (\text{D.6})$$

$$I\bar{p}_k(I) = \frac{C}{2}a_k \bar{p}_{k+1}(I) + \frac{C}{2}(b_k + 1)\bar{p}_k(I) + \frac{C}{2}c_k \bar{p}_{k-1}(I) \quad (\text{D.7})$$

tem-se que os coeficientes de recursão \bar{a}_k , \bar{b}_k e \bar{c}_k podem ser dados em função de a_k , b_k e c_k por:

$$\begin{aligned} \bar{a}_k &= \frac{C}{2}a_k \\ \bar{b}_k &= \frac{C}{2}(b_k + 1) \\ \bar{c}_k &= \frac{C}{2}c_k \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Esses são os coeficientes usados no LQMDA e no algoritmo de Chebyshev.

Para o cômputo da Jacobiana, a derivada dos polinômios de Jacobi foi feita também de forma analítica, conforme a expressão abaixo (ABRAMOWITZ e STEGUN, 1965):

$$p'_k(x) = \frac{1}{(2k + \alpha + \beta)(1 - x^2)} [k(\alpha - \beta - (2n + \alpha + \beta)x)p_k(x) + 2(k + \alpha)(k + \beta)p_{k-1}(x)] \quad (\text{D.9})$$

Como a mudança de variáveis é $x = \frac{2}{C}I - 1$, as derivadas em I são:

$$p'_k(I) = \frac{2}{C}p'_k(x) \quad (\text{D.10})$$

Apêndice E

Cálculos de equilíbrio de fases

Neste trabalho, as rotinas usadas para o equilíbrio de fases foram as rotinas para encontrar as temperaturas de bolha e de orvalho. O procedimento para estas rotinas são detalhadas nesta seção.

E.1 Algoritmo de temperatura de bolha

O fluxograma da sequência de cálculos para se encontrar a temperatura de bolha está na Figura E.1.

Conhecidas a pressão de bolha e a composição do sistema, que corresponde com a da fase líquida, um valor de temperatura é escolhido. A constante de equilíbrio é calculada considerando comportamento ideal do sistema, seguido do cálculo da composição da fase vapor. O critério de convergência é o somatório das composições da fase vapor ser igual à unidade. Caso esse critério seja satisfeito, o algoritmo finaliza. Caso contrário, é feita uma correção na temperatura.

Para o caso ideal, a constante de equilíbrio depende apenas da temperatura e, por isso, ela só precisa ser calculada uma vez para cada temperatura. No entanto, para o caso não ideal, a constante de equilíbrio depende dos coeficientes de fugacidade, que são função também das composições. Assim, é necessário um *loop* interno pra cada temperatura para que as composições e a constante de equilíbrio convirjam para o valor associado à temperatura da iteração.

E.2 Algoritmo de temperatura de orvalho

Este algoritmo é análogo ao de temperatura de bolha, estando representado na Figura E.2.

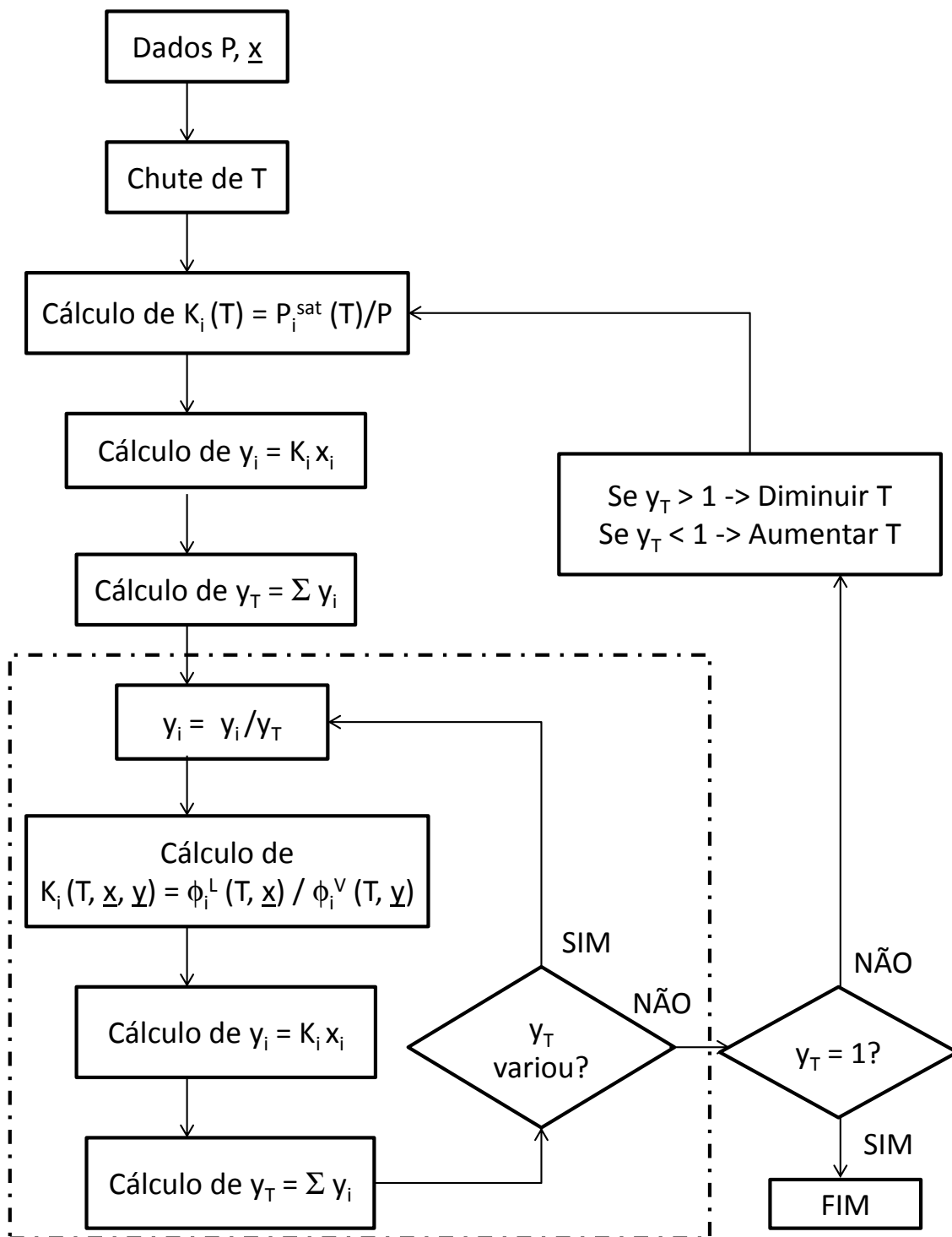


Figura E.1: Fluxograma para o cálculo da temperatura de bolha.

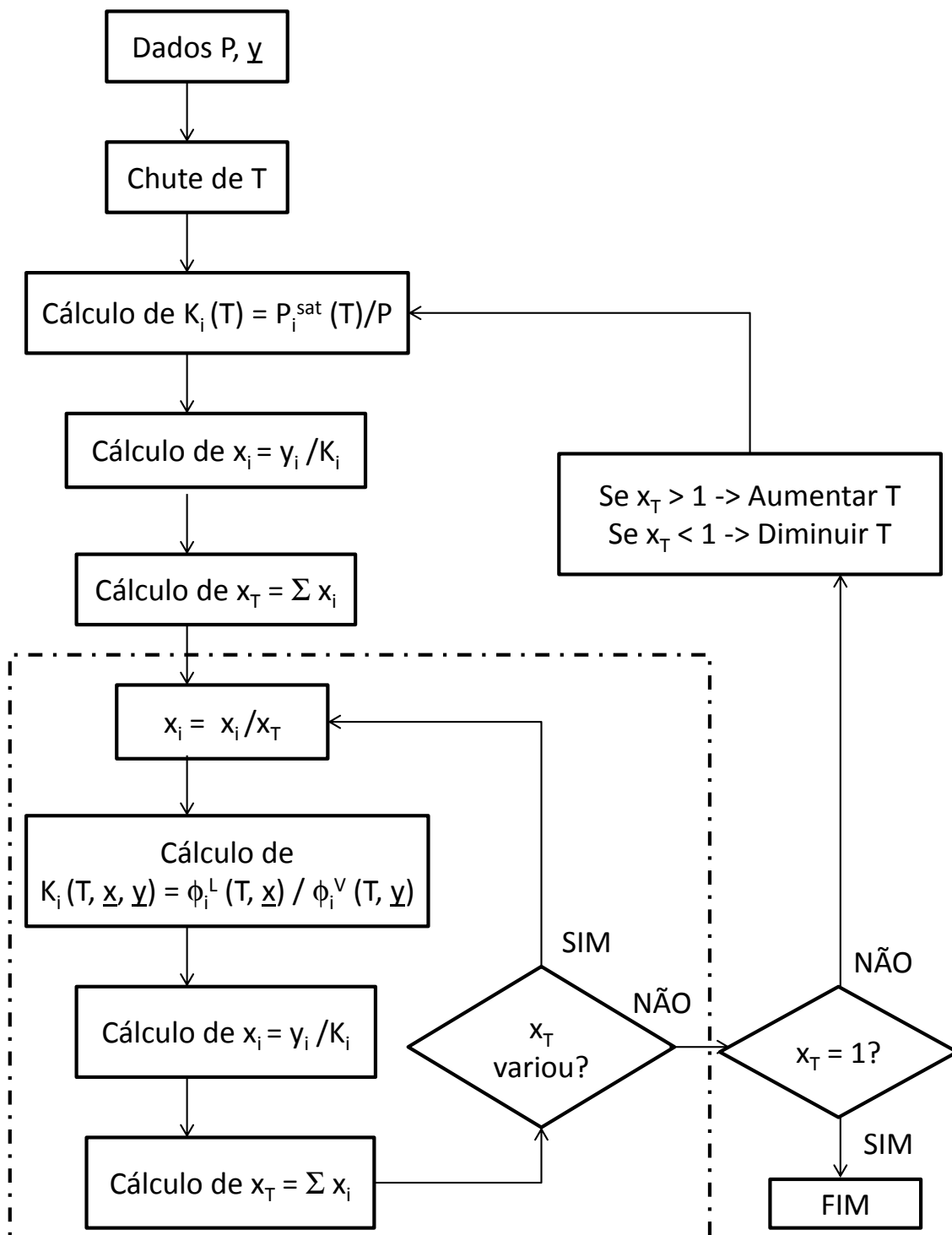


Figura E.2: Fluxograma para o cálculo da temperatura de orvalho.

Apêndice F

Equações de estado cúbicas

De uma forma geral, conforme a dedução das equações feitas em SMITH *et al.* (1996), as equações de estado cúbicas no volume são aquelas que propõe uma relação dentre as propriedades físicas dos componentes pela seguinte expressão:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + vb^2} \quad (\text{F.1})$$

em que a e b dependem do componente usado e u e v são parâmetros específicos da equação de estado.

Essa equação é cúbica no volume, o que permite que, dada uma condição de temperatura e pressão, a equação cúbica no volume pode ser resolvida. A resolução desta equação em sua forma cúbica, no entanto, é normalmente modificada para ser resolvida em função do fator de compressibilidade, $Z = \frac{PV}{RT}$, de modo que, com algumas manipulações algébricas, obtém-se:

$$Z^3 + (uB - B - 1)Z^2 + (vB^2 - uB^2 - uB + A)Z - (vB^3 + vB^2 + AB) = 0 \quad (\text{F.2})$$

em que as variáveis A e B são as seguintes modificações de a e b , de modo a torná-las adimensionais:

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{F.3})$$
$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

Portanto, é necessário que se tenha os valores das propriedades a e b . Essas propriedades podem ser expressas em termos da mistura, levando em consideração a concentração de cada componente e sua propriedade na condição de espécie pura. Para tal, usam-se as seguintes regras de mistura:

Tabela F.1: Parâmetros para as equações de estado.

	SRK	Peng-Robinson
u	1	2
v	0	-1
Ω_A	0,42748	0,45724
Ω_B	0,08664	0,007780
m_0	0,48508	0,37464
m_1	1,55171	1,54226
m_2	- 0,17613	- 0,26992

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{i,j} \quad (\text{F.4})$$

em que o termo $a_{i,j}$ é descrito por:

$$a_{i,j} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{i,j}) \quad (\text{F.5})$$

Assumindo que os componentes da mistura não interagem entre si, o coeficiente de interação binária, $k_{i,j}$ pode ser considerado 0.

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{F.6})$$

Os termos a_i e b_i dependem de cada espécie e são, portanto, calculados de acordo com as propriedades críticas do componentes i .

$$a_i = \Omega_A \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (\text{F.7})$$

$$b_i = \Omega_B R \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{F.8})$$

A variável m_i é calculada pela seguinte expressão:

$$m_i = m_0 + m_1 \omega_i + m_2 \omega_i^2 \quad (\text{F.9})$$

As propriedades críticas dos pseudocomponentes gerados no método proposto são calculadas usando as correlação do Apêndice G.

Os parâmetros u , v , Ω_A , Ω_B , m_0 , m_1 e m_2 são dependentes da equação de estado escolhida. A Tabela F.1 mostra os valores destes parâmetros para as equações de estado SRK e Peng-Robinson (SMITH *et al.*, 1996).

Apêndice G

Correlações para as propriedades dos pseudocomponentes

Neste apêndice, estão listadas as correlações usadas para as propriedades dos pseudocomponentes necessárias para as equações de estado.

As propriedades críticas necessárias para as equações de estado foram tiradas do trabalho de TWU (1984), onde há as correlações para temperatura de ebulição e densidade. Conforme citado na Seção 2.1.2, estas correlações são as mais validadas na literatura para um grande intervalo de massas molares.

Temperatura de Ebulição (TWU, 1984)

$$T_{eb} = \frac{1}{1,8} \frac{10,44M}{1 + 0,0052M} \quad (\text{G.1})$$

$$[T_{eb}] = K.$$

Temperatura Crítica (TWU, 1984)

$$T_c = \frac{1}{1,8} T_{eb} (0,533272 + 0,19101710^{-3} T_{eb} + 0,77968110^{-7} T_{eb}^2 - 0,28437610^{-10} T_{eb}^3 + 0,95946810^{28} T_{eb}^{-13})^{-1} \quad (\text{G.2})$$

$$[T_c] = K, [T_{eb}] = {}^\circ R.$$

Pressão Crítica (TWU, 1984)

$$P_c = \frac{100000}{14,5038} (3,83354 + 1,19629\sqrt{\alpha} + 34,8888\alpha + 36,1952\alpha^2 + 104,193\alpha^4)^2 \quad (\text{G.3})$$

onde $\alpha = 1 - \frac{T_{eb}}{T_c}$ e $[P_c] = Pa$.

Peso Específico (TWU, 1984)

$$SG = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,36159\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (G.4)$$

em que $\alpha = 1 - \frac{T_{eb}}{T_c}$.

Fator Acêntrico (KESLER e LEE, 1976)

Para $T_{br} < 0,8$

$$\omega = \frac{\log(P_{br}) - 5,92714 + 6,09648/T_{br} + 1,28862\log(T_{br}) - 0,169347T_{br}^6}{15,2518 - 15,6875/T_{br} - 13,4721\log(T_{br}) + 0,43577T_{br}^6} \quad (G.5)$$

Para $T_{br} > 0,8$

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + (1,408 - 0,01063K_w)/T_{br} \quad (G.6)$$

Em que $T_{br} = \frac{T_{eb}}{T_c}$, $P_{br} = \frac{P_{eb}}{P_c}$ e $K_w = \frac{T_{eb}^{1/3}}{SG}$.

Apêndice H

Cômputo da matriz jacobiana para o método simultâneo

Conforme definido no Capítulo 4, a matriz jacobiana é definida por:

$$\mathbf{J} = [J_{l,m}] \quad (\text{H.1})$$

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \quad (\text{H.2})$$

De modo que:

$$J_{l,m} = \frac{\partial F_l}{\partial x_m} \quad (\text{H.3})$$

em que $l, m = 1, \dots, (4n + 3)N + 2$.

É necessário o cômputo destes termos para a resolução do problema. No entanto, grande parte dos termos da matriz é nula, o que facilita sua montagem.

A possibilidade de se computar a jacobiana de forma analítica envolve ganhos em custo computacional de dois tipos. Primeiro, o cálculo da matriz é mais rápido, pois o cálculo da derivada da função de forma numérica requer a chamada da função várias vezes, sendo mais custoso. Segundo, uma jacobiana calculada de forma analítica é mais acurada do que uma calculada por perturbação numérica. Isso faz com que as direções encontradas em cada passo do método sejam melhores, reduzindo o número de iterações.

Assim, neste apêndice, são apresentadas as derivadas analíticas associadas aos termos não nulos da jacobiana. As derivadas associadas ao caso ideal são desenvolvidas. Os casos em que não há como se calcular as derivadas de forma analítica são mostradas ao final.

H.1 Equações analíticas para o cômputo da jacobiana considerando o caso de mistura ideal

H.1.1 Derivadas com relação às abscissas

Seguem as derivadas das funções objetivo em função das abscissas da quadratura, I . As derivadas do polinômio ortogonal em relação a essa variável foram feitas analiticamente e se encontram em detalhes no Apêndice D.

Equações de Balanço de Massa

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial I_{j,i}^V} = -V_j p'_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V \quad (\text{H.4})$$

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial I_{j,i}^L} = -L_j p'_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L \quad (\text{H.5})$$

para $k = 0, \dots, 2n - 1$, $j = 1, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial I_{j+1,i}^V} = V_{j+1} p'_k(I_{j+1,i}^V) \omega_{j+1,i}^V \quad (\text{H.6})$$

para $k = 0, \dots, 2n - 1$, $j = 1, \dots, N - 1$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial I_{j-1,i}^L} = L_{j-1} p'_k(I_{j-1,i}^L) \omega_{j-1,i}^L \quad (\text{H.7})$$

para $k = 0, \dots, 2n - 1$, $j = 2, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Equilíbrio

Para o caso ideal:

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial I_{j,i}^V} = p'_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V \quad (\text{H.8})$$

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial I_{j,i}^L} = -p'_k(I_{j,i}^L) K(I_{j,i}^L, T_j, P_j) \omega_{j,i}^L - p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L \frac{\partial K(I_{j,i}^L, T_j, P_j)}{\partial I_{j,i}^L} \quad (\text{H.9})$$

para $j = 1, \dots, N$, $k = 0, \dots, 2n - 1$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Fechamento

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial I_{l,i}^G} = \frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial I_{l,i}^G} = 0 \quad (\text{H.10})$$

para $j = 1, \dots, N$, $l = 1, \dots, N$, $i = 1, \dots, n$ e $G = L, V$.

Equações de Balanço de Energia

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial I_{j,i}^V} = -V_j \omega_{j,i}^V \frac{\partial \widehat{H}_{j,i}^V}{\partial I_{j,i}^V} \quad (\text{H.11})$$

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial I_{j,i}^L} = -L_j \omega_{j,i}^L \frac{\partial \widehat{H}_{j,i}^L}{\partial I_{j,i}^L} \quad (\text{H.12})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial I_{j+1,i}^V} = V_{j+1} \omega_{j+1,i}^V \frac{\partial \widehat{H}_{j+1,i}^V}{\partial I_{j+1,i}^V} \quad (\text{H.13})$$

para $j = 1, \dots, N-1$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial I_{j-1,i}^L} = L_{j-1} \omega_{j-1,i}^L \frac{\partial \widehat{H}_{j-1,i}^L}{\partial I_{j-1,i}^L} \quad (\text{H.14})$$

para $j = 2, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Restrição

$$\frac{\partial F_L^{(R)}}{\partial I_{l,i}^G} = \frac{\partial F_V^{(R)}}{\partial I_{l,i}^G} = 0 \quad (\text{H.15})$$

para $j = 1, \dots, N$, $l = 1, \dots, N$, $i = 1, \dots, n$ e $G = L, V$.

H.1.2 Derivadas com relação aos pesos

Equações de Balanço de Massa

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial \omega_{j,i}^V} = -V_j p_k(I_{j,i}^V) \quad (\text{H.16})$$

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial \omega_{j,i}^L} = -L_j p_k(I_{j,i}^L) \quad (\text{H.17})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial \omega_{j+1,i}^V} = V_{j+1} p_k(I_{j+1,i}^V) \quad (\text{H.18})$$

para $j = 1, \dots, N-1$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial \omega_{j-1,i}^L} = L_{j-1} p_k(I_{j-1,i}^L) \quad (\text{H.19})$$

para $j = 2, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Equilíbrio

Para o caso ideal:

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial \omega_{j,i}^V} = p_k(I_{j,i}^V) \quad (\text{H.20})$$

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial \omega_{j,i}^L} = -p_k(I_{j,i}^L)K(I_{j,i}^L, T_j, P_j) \quad (\text{H.21})$$

para $j = 1, \dots, N$, $k = 0, \dots, 2n - 1$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Fechamento

$$\frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial \omega_{j,i}^V} = 1 \quad (\text{H.22})$$

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial \omega_{j,i}^L} = 1 \quad (\text{H.23})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Balanço de Energia

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial \omega_{j,i}^V} = -V_j \widehat{H}_{j,i}^V \quad (\text{H.24})$$

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial \omega_{j,i}^L} = -L_j \widehat{H}_{j,i}^L \quad (\text{H.25})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial \omega_{j+1,i}^V} = V_{j+1} \widehat{H}_{j+1,i}^V \quad (\text{H.26})$$

para $j = 1, \dots, N - 1$ e $i = 1, \dots, n$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial \omega_{j-1,i}^L} = L_{j-1} \widehat{H}_{j-1,i}^L \quad (\text{H.27})$$

para $j = 2, \dots, N$ e $i = 1, \dots, n$.

Equações de Restrição

$$\frac{\partial F_L^{(R)}}{\partial \omega_{l,i}^G} = \frac{\partial F_V^{(R)}}{\partial \omega_{l,i}^G} = 0 \quad (\text{H.28})$$

para $j = 1, \dots, N$, $l = 1, \dots, N$, $i = 1, \dots, n$ e $G = L, V$.

H.1.3 Derivadas com relação às temperaturas

Equações de Balanço de Massa

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial T_l} = 0 \quad (\text{H.29})$$

para $j = 1, \dots, N$, $k = 0, \dots, 2n - 1$ e $l = 1, \dots, N$.

Equações de Equilíbrio

Para o caso ideal:

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial T_j} = - \sum_{i=1}^n [p_k(I_{j,i}^L) \frac{\partial K(I_{j,i}^L, T_j, P_j)}{\partial T_j} \omega_{j,i}^L] \quad (\text{H.30})$$

Equações de Fechamento

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial T_l} = \frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial T_l} = 0 \quad (\text{H.31})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $l = 1, \dots, N$.

Equações de Balanço de Energia

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial T_j} = \sum_{i=1}^n [-V_j \omega_{j,i}^V \frac{\partial \widehat{H}_{j,i}^V}{\partial T_j} - L_j \omega_{j,i}^L \frac{\partial \widehat{H}_{j,i}^L}{\partial T_j}] \quad (\text{H.32})$$

para $j = 1, \dots, N$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial T_{j+1}} = \sum_{i=1}^n [V_{j+1} \omega_{j+1,i}^V \frac{\partial \widehat{H}_{j+1,i}^V}{\partial T_{j+1}}] \quad (\text{H.33})$$

para $j = 1, \dots, N - 1$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial T_{j-1}} = \sum_{i=1}^n [L_{j-1} \omega_{j-1,i}^L \frac{\partial \widehat{H}_{j-1,i}^L}{\partial T_{j-1}}] \quad (\text{H.34})$$

para $j = 2, \dots, N$.

Equações de Restrição

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial T_l} = \frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial T_l} = 0 \quad (\text{H.35})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $l = 1, \dots, N$.

H.1.4 Derivadas com relação às vazões molares

Equações de Balanço de Massa

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial V_j} = - \sum_{i=1}^n p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V \quad (\text{H.36})$$

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial L_j} = - \sum_{i=1}^n p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L \quad (\text{H.37})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial V_{j+1}} = \sum_{i=1}^n p_k(I_{j+1,i}^V) \omega_{j+1,i}^V \quad (\text{H.38})$$

para $j = 1, \dots, N - 1$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$.

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(M)}}{\partial L_{j-1}} = \sum_{i=1}^n p_k(I_{j-1,i}^L) \omega_{j-1,i}^L \quad (\text{H.39})$$

para $j = 2, \dots, N$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$.

Equações de Equilíbrio

$$\frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial V_l} = \frac{\partial F_{j,k}^{(E)}}{\partial L_l} = 0 \quad (\text{H.40})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $k = 0, \dots, 2n - 1$ e $l = 1, \dots, N$.

Equações de Fechamento

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial V_l} = \frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial V_l} = 0 \quad (\text{H.41})$$

$$\frac{\partial F_{j,L}^{(S)}}{\partial L_l} = \frac{\partial F_{j,V}^{(S)}}{\partial L_l} = 0 \quad (\text{H.42})$$

para $j = 1, \dots, N$ e $l = 1, \dots, N$.

Equações de Balanço de Energia

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial V_j} = -H_j^V \quad (\text{H.43})$$

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial L_j} = -H_j^L \quad (\text{H.44})$$

para $j = 1, \dots, N$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial V_{j+1}} = H_{j+1}^V \quad (\text{H.45})$$

para $j = 1, \dots, N - 1$.

$$\frac{\partial F_j^{(H)}}{\partial L_{j-1}} = H_{j-1}^L \quad (\text{H.46})$$

para $j = 2, \dots, N$.

Equações de Restrição

$$\frac{\partial F_L^{(R)}}{\partial L_1} = \frac{1}{D} \quad (\text{H.47})$$

$$\frac{\partial F_V^{(R)}}{\partial V_1} = \frac{1}{D} \quad (\text{H.48})$$

H.1.5 Derivadas com relação às cargas térmicas

As únicas funções que tem derivadas não nulas com relação às cargas térmicas são:

$$\frac{\partial F_1^{(H)}}{\partial Q_C} = 1 \quad (\text{H.49})$$

$$\frac{\partial F_N^{(H)}}{\partial Q_R} = 1 \quad (\text{H.50})$$

H.2 Modificação para o caso não ideal

A matriz jacobiana não precisa ser computada com grande acurácia para que o método simultâneo funcione corretamente e, por isso, as derivadas computadas para o caso ideal foram usadas como uma aproximação da Jacobiana para o caso não ideal. A única derivada modificada foi a das equações de equilíbrio com relação à temperatura. Como a forma da equação de equilíbrio é diferente entre um caso e outro, o coeficiente de fugacidade se mostrou bastante sensível à temperatura e, por isso, suas derivadas foram necessárias para que o método convergisse corretamente. Assim:

$$F_{j,k}^{(E)} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \phi_j^V(I_{j,i}^V)}{\partial T_j} p_k(I_{j,i}^V) \omega_{j,i}^V - \left[\frac{\partial \phi_j^L(I_{j,i}^L)}{\partial T_j} p_k(I_{j,i}^L) \omega_{j,i}^L \right] \right] \quad (\text{H.51})$$

As derivadas dos coeficientes de fugacidade foram calculados usando uma perturbação na temperatura de 0,001% o valor da mesma.

As demais derivadas foram mantidas conforme o caso ideal.

H.3 Computo de derivadas

Derivadas da constante de equilíbrio e da entalpia em relação às abscissas

A relação entre as massas molares e a variável I é conforme a Equação 4.8. Como as entalpias e a constante de equilíbrio possuem correlações apenas para a massa molar (HUANG e RADOSZ, 1991a; MARANO e HOLDER, 1997) (presentes nos Apêndices C e B, respectivamente), tais derivadas foram computadas analiticamente e a derivada em relação às abscissas foi computada como:

$$\frac{\widehat{H}_{j,m}^G}{\partial I_{j,m}^G} = \frac{\partial \widehat{H}_{j,m}^G}{\partial M_{j,m}^G} \frac{\partial M_{j,m}^G}{\partial I_{j,m}^G} = \left(\frac{M_f - M_0}{C} \right) \frac{\partial \widehat{H}_{j,m}^G}{\partial M_{j,m}^G} \quad (\text{H.52})$$

De forma análoga para a constante de equilíbrio:

$$\frac{K_{j,m}}{\partial I_{j,m}^G} = \frac{\partial K_{j,m}}{\partial M_{j,m}^G} \frac{\partial M_{j,m}^G}{\partial I_{j,m}^G} = \left(\frac{M_f - M_0}{C} \right) \frac{\partial K_{j,m}}{\partial M_{j,m}^G} \quad (\text{H.53})$$