



DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTOS MULTIFÁSICOS COM FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Luiz Fernando Lopes Rodrigues
Silva

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA SIMULAÇÃO DE
ESCOAMENTOS MULTIFÁSICOS COM FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

TESE 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 DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

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

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Mônica Feijó Naccache, D.Sc.

Prof. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, D.Sc.

Dr. Flávio Barboza Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Ferreira, Gabriel Gonçalves da Silva

Desenvolvimento de Metodologias para Simulação de Escoamentos Multifásicos com Formação de Hidratos /Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXI, 230 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 103 – 115.

1. hidratos. 2. fluidodinâmica computacional. 3. acoplamento pressão-velocidade implícito. 4. balanço populacional multivariado. 5. crescimento. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Eu gostaria de expressar minha sincera gratidão aos meus orientadores Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, por toda a confiança depositada e pela excelente orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também aos membros da banca, Argimiro Resende Secchi, Mônica Feijó Naccache, Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales e Flávio Barboza Campos, por terem aceito o convite, se colocando a disposição para avaliar e contribuir com este trabalho.

Gostaria de agradecer também ao suporte da financeiro da Petrobras, do CNPq e da CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas do LTFD que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Gostaria de deixar registrada minha gratidão àqueles que me acompanharam desde os tempos de iniciação científica, Fábio, João Mitre, Jovani, Lívia e Thais, aos contemporâneos do mestrado e doutorado Antônio Samel, Amanda, Ana, André, Diogo, Julliana, Luiz Felipe, Sérgio, Tatiana, Thainá, Yuri, e aos recém chegados do grupo Denis, Flávio, Eric e Andressa. Agradeço também ao Antônio por todo apoio técnico e pelos sábios conselhos.

Quero agradecer também a todos os meus amigos: os que fiz durante o período do ensino médio, durante a faculdade e aos agregados que a vida nos trás. Mesmo indiretamente, vocês contribuíram imensamente com este trabalho.

Não posso deixar de agradecer à minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Finalmente, agradeço especialmente à Luciana, por todo o carinho, companheirismo, paciência e pelos excelentes momentos que compartilhamos ao longo desses anos. Muito obrigado!

Gabriel G. S. Ferreira

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

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTOS MULTIFÁSICOS COM FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Fevereiro/2018

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Programa: Engenharia Química

A formação de hidratos é responsável por diversos problemas operacionais na produção *off-shore* de petróleo. Estes compostos são formados a partir de água e moléculas apolares em condições de altas pressões e baixas temperaturas. Nesse trabalho foi desenvolvido um código computacional para a simulação da formação de hidratos em escoamentos multifásicos óleo-dominantes usando o pacote de fluidodinâmica computacional de código livre OpenFOAM[®]. A modelagem Euleriana multi-fluido foi aplicada a um sistema composto por uma fase óleo contínua com bolhas de gás dispersas e uma população polidispersa de gotas de água, que são convertidas em partículas de hidrato. Um modelo de balanço populacional trivariado foi desenvolvido para descrever a população de gotas/partículas, utilizando como variáveis internas o volume, a massa de hidrato e a energia da partícula. Foi observada a influência das frações de água e gás no aumento da perda de carga devido a formação de hidratos, com aumentos entre 1,8% e 170%. Além disso, foram desenvolvidas metodologias numéricas para a solução das equações que compõe o modelo. Foram propostas modificações ao método DQST (*Direct Quadrature Spanning Tree*), um método numérico para a solução da equação de balanço populacional, sendo desenvolvidas metodologias de inicialização, integração temporal e de suavização, reduzindo os erros no momento de segunda ordem em várias ordens de grandeza, quando comparado à formulação original. Além disso, foi desenvolvido um método de solução simultânea e implicitamente acoplada da pressão e das velocidades das fases na modelagem Euleriana multi-fluido, capaz de resolver problemas em que o acoplamento da quantidade de movimento entre as fases é forte, e com uma redução no custo computacional de até 30% quando comparado à solução segregada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF METHODOLOGIES FOR THE SIMULATION OF
MULTIPHASE FLOWS WITH HYDRATE FORMATION

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

February/2018

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Program: Chemical Engineering

Hydrates are responsible for several operational issues during off-shore oil production. These solid compounds are formed by water and nonpolar molecules under high pressure and low temperature conditions. This work aims on the development of a computational code for the simulation of hydrate formation in oil-dominated multiphase flows using the open-source computational fluid dynamics software OpenFOAM[®]. The Eulerian multi-fluid model was applied to a system composed of a continuous oil phase with dispersed gas bubbles and a polydispersed population of water droplets that are converted into hydrate particles. Then, a trivariate population balance model is developed to describe the droplet/particle population, based on the particle volume, hydrate mass and energy as internal variables. It was observed the effect of the water and gas phase fractions in the increase of the pressure drop due to hydrate formation, that varied between 1.8% e 170%. Besides that, several enhancements in the numerical methods used for the solution of the model equations were performed. We proposed enhancements to the DQST (*Direct Quadrature Spanning Tree*), a method for the solution of the population balance equation, including new initialization, numerical integration and smoothing methodologies, which reduced the second order moment errors by several orders of magnitude when compared to the original DQST formulation. We also developed a simultaneous and implicitly coupled method for the solution of the pressure and velocity fields in the Eulerian multi-fluid model, which is capable to solve problems where the inter-phase momentum coupling is strong, with a reduction in the computational cost of up to 30% when compared to the segregated solution.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Contexto e motivação	1
1.2 Histórico do grupo de pesquisa	2
1.3 Objetivos	3
1.4 Escopo do trabalho e organização do texto	4
2 Revisão da literatura	6
2.1 Modelagem da formação de hidratos	6
2.1.1 Termodinâmica de hidratos	6
2.1.1.1 Abordagem empírica	8
2.1.1.2 Abordagem fenomenológica	9
2.1.2 Modelagem da cinética de formação dos hidratos	11
2.1.2.1 Modelagem da nucleação	11
2.1.2.2 Modelagem do crescimento	13
2.1.2.3 Crescimento do hidrato em gotas	14
2.1.3 Modelagem de problemas de garantia de escoamento	26
2.2 Modelagem de escoamentos multifásicos	29
2.2.1 Modelo Euleriano multi-fluido	30
2.2.2 Leis de fechamento	32
2.2.2.1 Modelagem do tensor tensão laminar médio	32
2.2.2.2 Modelagem da turbulência	33
2.2.2.3 Modelagem da transferência de <i>momentum</i> interfacial	36
2.2.2.4 Modelagem do fluxo de calor	38
2.2.2.5 Modelagem da transferência de calor interfacial	38
2.2.3 Formulação Numérica e o <i>Software</i> OpenFOAM	39
2.2.3.1 Método dos Volumes Finitos no OpenFOAM	39
2.2.3.2 Metodologia de acoplamento	42

2.3	Balço Populacional	45
2.3.1	A equação de balanço populacional	46
2.3.2	Métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional	49
3	Análise numérica do método DQST	51
3.1	Introdução	51
3.2	Integração temporal de segunda ordem	52
3.3	Resultados e discussão	53
3.4	Conclusão	56
4	Desenvolvimento do acoplamento multifásico implícito	60
4.1	Introdução	60
4.2	Formulação numérica	61
4.2.1	Equação de conservação do <i>momentum</i>	61
4.2.2	Metodologia de interpolação de <i>momentum</i>	62
4.2.3	Equação da pressão multifásica	62
4.2.4	Equação da fração de fase	63
4.2.5	Solução do sistema de equações	63
4.2.5.1	Acoplamento pressão-velocidade	63
4.2.5.2	Frações de fase	65
4.2.5.3	Algoritmo de solução	65
4.3	Descrição dos casos teste	65
4.4	Resultados	66
4.4.1	Canal com expansão abrupta	66
4.4.2	Segregação de fases no canal horizontal	68
4.4.2.1	Casos bifásicos	68
4.4.2.2	Casos com quatro fases	70
4.4.3	Comparação dos tempos computacionais	73
4.5	Conclusão	73
5	Desenvolvimento da modelagem para formação e reologia de hidratos	75
5.1	Introdução	75
5.2	Modelagem e metodologia numérica do escoamento multifásico	76
5.3	Desenvolvimento da modelagem para formação de hidratos	76
5.3.1	Modelagem de crescimento do hidrato	76
5.3.2	Modelagem reológica da mistura	79
5.3.3	Algoritmo de solução	85
5.4	Descrição dos casos teste	86

5.5	Resultados	89
5.6	Conclusão	97
6	Conclusões e Sugestões	99
6.1	Conclusões	99
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	101
	Referências Bibliográficas	103
	Apêndice A	116
	Apêndice B	151
	Apêndice C	191

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases simplificado para um sistema água-metano. Adaptado de SLOAN e KOH (2008).	7
2.2	Diagrama de fases simplificado para um sistema água-etano com proporção de 0,5/0,5. Adaptado de SEGTOVICH (2014).	8
2.3	Representação do <i>Inward Growing Shell Model</i> (IGSM). Adaptado de TURNER (2005).	16
2.4	Discretização dos domínios espacial e temporal. Adaptado de RUSCHE (2002).	39
2.5	Volume de controle genérico. Adaptado de RUSCHE (2002).	40
3.1	Erros relativos do momento de segunda ordem para o procedimento de inicialização usando a quadratura de Gauss-Christoffel para discretização da NDF e considerando o algoritmo de suavização original e o proposto.	53
3.2	Erros de inicialização (a) para μ_2 usando o método de inicialização M1, e (b) para μ_3 usando os métodos de inicialização M1 e M2. Erros de inicialização para M2 não são mostrado em (a) uma vez que são virtualmente nulos.	54
3.3	Análise da convergência dos casos 5 e 6 com relação aos valores de M usados na discretização do termo de nascimento por quebra: (a) Erros no diâmetro médio de Sauter e (b) Tempos computacionais usando os diferentes métodos de discretização. $\Delta t = 10^{-4}$ e $N = 150$ foram usados em ambos os casos, que forneceram erros similares.	57
3.4	Análise da convergência dos momentos de segunda (a) e terceira (b) ordem como função de N para os diferentes casos.	58
3.5	Análise da convergência do erro no diâmetro médio de Sauter como função de N para os diferentes casos.	59
4.1	Casos teste: (a) canal com expansão abrupta e (b) canal horizontal.	67
4.2	Linhas usadas na avaliação dos perfis obtidos: (a) canal com expansão abrupta e (b) canal horizontal.	68

4.3	ResultMonophase	69
4.4	Perfis de fração das fases para os casos bifásicos considerando os sistemas $g - o$ (a), $w1 - o$ (b) e $w2 - o$ (c) e perfis de velocidade no meio do canal para os sistemas $w1 - o$ e $w2 - o$ (d).	71
4.5	Perfis de fração das fases para os casos envolvendo quatro fases $w2 - g - s - o$ para as fases g (a), $w2$ (b) e s (c) e perfis de velocidade no meio do canal para a fase o (d).	72
5.1	Fator de limitação térmica L_T em função da temperatura da gota/partícula, T_P	78
5.2	Fator de conversão B_α em função da conversão da gota/partícula, χ_α , para diversos fatores de transição da conversão, L_H	80
5.3	Modelagem da topologia das fases considerada na modelagem reológica.	81
5.4	Viscosidade da mistura água-óleo-gás, μ_m , para diferentes cortes de água, r_w^* , em função da fração volumétrica de gás, r_g	85
5.5	Esquema conceitual dos casos simulados com as dimensões geométricas do canal.	86
5.6	Evolução transiente da perda de carga no canal durante a formação do hidrato para os casos (a) 1, (b) 2 e (c) 3.	90
5.7	Valores de estado estacionário para a viscosidade da mistura sem formação de hidratos nos casos base, usando uma escala de 1×100	91
5.8	Valores de estado estacionário para uma linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento sem formação de hidratos dos casos 1, 2 e 3. A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) mostra a fração volumétrica de gás e (d) a fração volumétrica de água.	92
5.9	Resultados para o caso 1 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.	93
5.10	Resultados para o caso 2 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.	95

5.11	Resultados para o caso 3 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.	96
5.12	Detalhe da formação das estruturas semelhantes a dunas e a distância entre as mesmas para os casos 2a e 2b em $t = 60$ s usando uma escala 1×50	96
5.13	Razão entre a viscosidade da mistura, μ_m , e a viscosidade turbulenta da mistura, μ_m^t , em $t = 60$ s para os casos 2a, 2b, e 2c usando uma escala 1×100	97

Lista de Tabelas

3.1	Logaritmos dos erros de segunda ordem e tempos computacionais nos casos transientes para dado t , usando $N = 16$. No caso 4, a quadratura de Gauss-Christoffel foi usada para a discretização da distribuição de partículas filhas com $M = 4$	55
4.1	Propriedades das fases consideradas no caso do canal horizontal.	67
4.2	Termos de correção considerados nas diferentes formulações da metodologia MIC.	67
4.3	Aceleração ($S^{\text{MS/MIC}}$) obtida com o método MIC para uma dada tolerância baseada no desvio do estado estacionário para o caso teste $w1 - g - s - o$	73
5.1	Propriedades termofísicas das fases.	85
5.2	summary	88
5.3	Parâmetros usados no modelo de crescimento do hidrato descrito na Seção 5.3.1	88
5.4	Perda de carga calculada para cada caso teste e o aumento percentual associado devido à formação do hidrato.	89

Nomenclatura

Capítulo 2

A	área
a	taxa de agregação
b	taxa de quebra
C	concentração molar
C_d	coeficiente de arrasto
c_p	capacidade calorífica média
d	diâmetro
\mathbf{D}	tensor taxa de deformação
D	coeficiente de difusão molar
\tilde{D}	coeficiente de difusão da partícula
e	entalpia
f	função de densidade numérica média de partículas
f^c	fator de correção
f_i	fugacidade
\mathbf{F}	força
\mathbf{g}	campo gravitacional
G	número de graus de liberdade
\mathcal{H}	constante de Henry
h	coeficiente de transferência de calor
H	hidrato
I	gelo
J	fluxo molar
k_m	energia cinética turbulenta da mistura
k, K	constante cinética
L	fase líquida aquosa
m	massa
M	massa molar
N	número de mols
N_t	número total de fases

Nu	número de Nusselt
p	pressão
P	probabilidade condicional de partículas filhas geradas na quebra
Pr	Prandtl number
\mathbf{q}	fluxo de calor
Q	calor
r_c	raio interno
r_d	raio externo
r_α	fração volumétrica
r	coordenada radial
Re	número de Reynolds
\mathbf{S}	vetor área da face
t	tempo
T	temperatura
\mathbf{T}	tensor tensão
\mathbf{u}	velocidade
V	vapor

Letras Gregas

Γ	coeficiente difusivo
ΔH^{h-l}	calor de formação do hidrato por mol de metano
ϕ	fluxo
ϵ	porosidade
ϵ_m	taxa de dissipação da energia cinética turbulenta da mistura
κ	condutividade térmica
μ	viscosidade dinâmica
ν	viscosidade cinemática
ν_H	número de hidratação
ρ	massa específica
Ω	parâmetro de concentração
ς	número de partículas filhas geradas na quebra

Subscritos

d	arrasto
G	gás
H	hidrato
H_2O	água
I	interfacial
l	sustentação
p	partícula

vm massa virtual

Sobrescritos

eff efetivo

(h) hidrato

(h/w) interface hidrato/água

int interno

L-H-V equilíbrio trifásico líquido-hidrato-gás

l laminar

m molecular

nuc nucleação

(o/h) interface óleo/hidrato

s casca de hidrato

t turbulento

(w) fase líquida aquosa

Siglas

CFD *Computational Fluid Dynamics*

DQMOM-FC *Direct Quadrature Method of Moments-Fully Conservative*

DQST *Direct Quadrature Spanning Tree Method*

IGSM *Inward Growing Shell Model*

OLGA *Oil and Gas Simulator*

PBE *Population Balance Equation*

Capítulo 3

a frequência de agregação

b frequência de quebra

D_1, \dots, D_4 distribuições

E erro absoluto

f função de densidade numérica

g taxa de crescimento

H termo fonte da PBE

N número de pontos de discretização

M número de pontos de discretização usados no termo de nascimento por quebra

M_1, M_2 métodos de inicialização

P distribuição condicional de partículas filhas geradas na quebra

w peso

x variável interna

Letras Gregas

ϵ	erro relativo
μ	momento
ξ	abscissa
ς	abscissa ponderada

Siglas

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DQMOM	<i>Direct Quadrature Method of Moments</i>
DQST	<i>Direct Quadrature Spanning Tree Method</i>
NDF	<i>Number Density Function</i>
PB	<i>Population Balance</i>
PBE	<i>Population Balance Equation</i>

Capítulo 4

A	área projetada da partícula dividida pelo volume
\mathbf{A}	contribuição à diagonal principal da matriz
d	diâmetro
D^c	coeficiente da equação da pressão
\mathbf{F}_B	força de corpo
\mathbf{g}	campo gravitacional
g	gás
K	coeficiente de arrasto generalizado
o	óleo
\mathbf{M}	termo de transferência de <i>momentum</i> interfacial
N	número de fases
n	número de volumes de controle na malha
r	fração volumétrica
Re	número de Reynolds
S	<i>speedup</i> (redução no tempo computacional)
\mathbf{S}_f	vetor área da face
t	tempo
\mathbf{u}	velocidade
w	<i>water</i> (água)
\mathbf{x}	coordenada espacial

Letras Gregas

γ	temporal correction empirical factor
----------	--------------------------------------

Θ	razão entre coeficientes numéricos
μ	viscosidade dinâmica
ν	viscosidade cinemática
ρ	densidade
$\boldsymbol{\tau}$	tensor tensão viscosa
ϕ	fluxo volumétrico nas faces dos volumes de controle
Φ	termo de correção
ψ	variável de campo genérica

Subescritos

α	relativo a fase α
β	relativo a fase β
D	relativo ao termo de arrasto
f	face value
$()_f$	valor interpolado dos centros dos volumes para a face
m	relativo a mistura
r	grandeza relativa
T	relativo ao termo temporal

Sobrescritos

*	modificada
C	correção
(n)	valor obtido na interação mais recente
(o)	valor obtido na interação anterior

Siglas

BFS	<i>Backward-facing step</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CMI	<i>Consistent Momentum Interpolation</i>
HC	<i>Horizontal channel</i> (Canal Horizontal)
IPSA	<i>Inter-phase slip algorithm</i>
MIC	<i>Solver</i> multifásico implicitamente acoplado
MS	<i>Solver</i> multifásico segregado
OpenFOAM	<i>Open Field Operator and Manipulator</i>
pUC	<i>Solver</i> pUCoupledFoam

Capítulo 5

C	concentração molar
-----	--------------------

c_p	capacidade calorífica média
d	diâmetro
D	tensor taxa de deformação
D	coeficiente de difusão molar
\tilde{D}	coeficiente de difusão da partícula
e	entalpia
f	função de densidade numérica média
F	força
g	campo gravitacional
\dot{G}	taxa de crescimento
L_T	fator de limitação térmica
m	massa
M	massa molar
\mathcal{M}	momentos da função de densidade numérica média de partículas
N_d	número de variáveis internas da função de densidade numérica média de partículas
N_p	número de pontos de quadratura
N_t	número total de fases
\dot{N}	fluxo molar
p	pressão
Pr	Prandtl number
r	fração volumétrica
R	raio da gota/partícula
Re	número de Reynolds
Sc^t	número de Schmidt turbulento
t	tempo
T	temperatura
T	tensor tensão
\mathcal{T}_{dA}	tempo de relaxação dos agregados
u	velocidade
V	volume
w	peso da quadratura
x	coordenada do espaço de variáveis internas
z	coordenada espacial

Letras Gregas

ΔH^{h-l}	calor de formação do hidrato por mol de metano
ϵ	taxa de dissipação da energia cinética turbulenta
η	viscosidade relativa

κ	condutividade térmica
μ	viscosidade dinâmica
ν	viscosidade cinemática
ν_H	número de hidratação
ξ	abscissa da quadratura
ρ	massa específica
σ	tensão coesiva
χ	conversão da gota em hidrato

Subescritos

α	relativo a fase α
β	relativo a fase β
A	relativo aos agregados
CH_4	metano
es	relativo a emulsão/suspensão
g	gás
H	hidrato
H_2O	água
m	mistura
o	óleo
P	partícula
r	grandeza relativa
w	fase água polidispersa

Sobrescritos

*	modificada
eff	efetiva
eq	equilíbrio
hyd	relativo ao hidrato
IN	relativo a entrada
inert	inercial
inf	inferior
iter	iteração
l	laminar
lim	limitado
m	molecular
max	máximo
ref	referência

s	relativo a casca de hidrato
sup	superior
trans	transição
visc	viscoso
WALL	relativo a parede

Siglas

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DQMOM-FC	<i>Direct Quadrature Method of Moments-Fully Conservative</i>
NDF	<i>Number Density Function</i>
IGSM	<i>Inward Growing Shell Model</i>
PBE	<i>Population Balance Equation</i>

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contexto e motivação

Hidratos são sólidos cristalinos com aparência semelhante a do gelo, mas com uma estrutura cristalina completamente diferente, em que as moléculas de água formam cavidades que são preenchidas por moléculas hóspedes. Durante o processo de exploração, produção e transporte de petróleo e gás, hidrocarbonetos leves e gases como CO_2 e N_2 se misturam à água produzida, havendo risco de formação destes compostos. Conforme a idade de um determinado poço de petróleo aumenta, a fração de água associada ao óleo produzido também tende a aumentar. Em condições de exploração em águas ultraprofundas, a combinação de altas pressões com baixas temperaturas e alta fração de água produzida aumentam significativamente o risco de obstrução da tubulação por hidratos, diminuindo a produtividade e a segurança da operação.

A solução comumente empregada pela indústria para contornar este problema em paradas programadas da produção é a injeção de inibidores termodinâmicos, tais como metanol, etanol ou monoetilenoglicol. Esses inibidores têm como objetivo o deslocamento da curva de formação de hidratos para condições de formação severas (pressões mais altas e temperaturas mais baixas), de forma que os hidratos não sejam formados. Entretanto, esta estratégia pode ser extremamente cara, uma vez que a quantidade de inibidor necessária depende tanto das condições termodinâmicas quanto da quantidade de água produzida.

Com isso, a indústria tem utilizado como alternativa à estratégia de garantia de escoamento de inibição completa o gerenciamento quantitativo do risco de formação das obstruções. Deste modo, em vez dos inibidores termodinâmicos, temos um foco crescente no desenvolvimento e aplicação de inibidores cinéticos e anti-aglomerantes. Os inibidores cinéticos tem por objetivo retardar a formação de hidrato para tempos característicos superiores ao tempo de residência do fluido produzido na região da

tubulação em que o hidrato é termodinamicamente estável. Esses inibidores têm a vantagem de serem ativos mesmo a baixas concentrações, da ordem de (0,5–1% p/p), diminuindo os custos de recuperação e armazenamento. Já os anti-aglomerantes são surfactantes que mantêm as partículas de hidrato formadas dispersas no óleo, diminuindo a intensidade das forças de adesão entre as mesmas, o que diminui a viscosidade aparente da mistura formada por gás, óleo, água e hidratos. Essa estratégia também é baseada em uma baixa concentração de inibidor, mas não é aplicável a condições com alta fração de água (acima de 50%).

Paralelamente ao desenvolvimento das estratégias acima há o desenvolvimento de simuladores capazes de prever a formação de hidratos durante a produção. Esses simuladores auxiliam na utilização dos recursos durante a aplicação de uma determinada técnica, de forma que os mesmos sejam gastos de forma racional. Atualmente, podemos encontrar simuladores termodinâmicos de hidratos bastante gerais e robustos, de forma que a aplicação dos inibidores termodinâmicos é realizada pela indústria de forma razoavelmente otimizada. Entretanto, devido à complexidade na modelagem de um problema que envolve a termodinâmica, a cinética e a transportabilidade da suspensão, não existem simuladores capazes de prever o comportamento de sistemas contendo inibidores cinéticos e anti-aglomerantes (e combinações dos mesmos com inibidores termodinâmicos) de maneira geral e satisfatória. Um passo importante na compreensão destes sistemas é o desenvolvimento de metodologias de modelagem e simulação que considerem simultaneamente o escoamento multifásico, a cinética de formação dos hidratos e a dinâmica da formação dos agregados de forma fenomenologicamente detalhada.

1.2 Histórico do grupo de pesquisa

O presente trabalho está inserido em uma linha de pesquisa de intensa atividade do Laboratório de Termofluidodinâmica, relativa à modelagem de processos multifásicos através do acoplamento entre fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD) e a modelagem por balanço populacional (*Population Balance*, PB).

Um dos trabalhos pioneiros nessa linha foi o trabalho de DAMIAN (2007), que realizou a implementação de uma metodologia de solução da equação de balanço populacional (*Population Balance Equation*, PBE) em um código CFD comercial, que foi aplicada à simulação de escoamentos multifásicos. Posteriormente, os trabalhos de SILVA (2008), SILVA *et al.* (2008) e SILVA e LAGE (2011) seguiram para o desenvolvimento e implementação dos modelos e métodos numéricos usando o *software* CFD de código livre e aberto OpenFOAM[®] (ESI, 2018; WELLER *et al.*, 1998). Paralelamente, outros trabalhos foram desenvolvidos com a finalidade

de se obter modelos realísticos para os processos físicos envolvidos. Nos trabalhos desenvolvidos por MITRE (2010) e MITRE *et al.* (2014) foi realizada uma revisão detalhada dos modelos para quebra e coalescência de gotas, sendo proposta uma nova modelagem, que foi desenvolvida e validada a partir de resultados experimentais para emulsões de água-em-óleo. Em seguida, FAVERO (2014) e FAVERO *et al.* (2015) estenderam a aplicabilidade das metodologias desenvolvidas por SILVA (2008), organizando o código computacional de forma a facilitar a implementação e teste de novos modelos de quebra e coalescência, como o desenvolvido por MITRE (2010) e de novos métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional. A modelagem desenvolvida foi aplicada ao problema de mistura de uma emulsão de água-em-óleo contendo sal dissolvido.

Além disso, o grupo possui alguns trabalhos tratando da modelagem da formação de hidratos. RIBEIRO e LAGE (2008) realizaram uma ampla revisão dos modelos existentes para a cinética de formação de hidratos, envolvendo nucleação e crescimento. No entanto, o escopo da revisão estava limitado a sistemas formados por gás e água, de forma que os modelos desenvolvidos não se aplicam ao problema de garantia de escoamento, em que a fase óleo se faz presente em abundância. SAMPAIO (2014) e SAMPAIO *et al.* (2017) desenvolveram um simulador para a formação de hidratos em um tanque agitado também contendo gás e água. Foi utilizada uma modelagem de parâmetros concentrados acoplada ao balanço populacional multivariado para os cristais de hidrato, em que foram resolvidas equações para o tamanho e a energia da distribuição de densidade numérica média de partículas.

Com isso, o presente trabalho é o primeiro do grupo a reunir a modelagem CFD de escoamento multifásicos polidispersos à modelagem da formação de hidratos.

1.3 Objetivos

Esse trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de um simulador CFD para a previsão da formação de hidratos em escoamentos multifásicos óleo-dominantes, com o objetivo de se prever a tendência de deposição e o aumento da perda de carga devido à formação dos hidratos.

O trabalho possui um escopo bastante amplo, explorando diversos aspectos relativos à modelagem fenomenológica, desenvolvimento de metodologias numéricas e a implementação destas metodologias, e tem os seguintes objetivos:

- Desenvolver e implementar modelos para o crescimento de hidratos em escoamentos óleo-dominantes.
- Desenvolver e implementar modelos para a reologia da mistura multifásica contendo partículas de hidrato.

- Desenvolver e implementar métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional multivariada aplicada a problemas envolvendo hidratos.
- Desenvolver e implementar metodologias numéricas para a solução da modelagem proposta, utilizando o OpenFOAM[®].

1.4 Escopo do trabalho e organização do texto

O desenvolvimento de uma plataforma de modelagem e simulação da formação de hidratos em escoamentos multifásicos é uma tarefa complexa, por diversos fatores. Primeiramente, não existe consenso sobre os mecanismos físicos envolvidos na conversão das gotas em partículas de hidratos, na agregação destas partículas de hidratos e na consequente formação dos bloqueios, o que dificulta a elaboração de modelos físico-matemáticos para descrever estes fenômenos. Além disso, por si só, a modelagem de escoamentos multifásicos com um número grande de fases também é um assunto com diversas questões em aberto, tanto do ponto de vista da modelagem quanto das metodologias numéricas para solução das equações resultantes.

Com isso, dada a multiplicidade de temas abordados durante o desenvolvimento da tese, optou-se por escrever este documento baseado em artigos. Os desenvolvimentos realizados foram separados em três capítulos, que por serem basicamente versões resumidas e traduzidas dos artigos anexados possuem uma nomenclatura própria, e não são autocontidos, se limitando a pontuar os principais desenvolvimentos, resultados e conclusões de cada trabalho.

Estes capítulos abordam os seguintes temas:

- Análise numérica e extensão do método DQST (*Direct Quadrature Spanning Tree*) monovariado para a solução da equação de balanço populacional.
- Desenvolvimento de uma metodologia de solução CFD implicitamente acoplada dos campos de pressão e velocidade das fases na modelagem Euleriana multi-fluido.
- Implementação no OpenFOAM[®] da modelagem CFD da formação e reologia de hidratos em escoamentos multifásicos óleo-dominantes.

Assim, o presente trabalho foi dividido da seguinte forma:

Capítulo 1 O presente capítulo, que introduz o trabalho.

Capítulo 2 Consiste numa revisão ampla da literatura, tratando dos diversos campos de conhecimento envolvidos no desenvolvimento da tese e mostrando como os temas abordados nos capítulos seguintes estão conectados.

Capítulo 3 Trata da análise e extensão do método DQST para a solução da equação de balanço populacional monovariada. Este método foi analisado por ser uma abordagem bastante diferente das alternativas encontradas na literatura para a solução da equação de balanço populacional multivariada. No entanto, durante a análise e aplicação do método a problemas de balanço populacional monovariado, foram encontrados alguns problemas em aberto no desenvolvimento da metodologia que não foram considerados pelos autores originais. O capítulo é basicamente uma versão reduzida do artigo FERREIRA *et al.* (2017), e não contém os detalhes das melhorias propostas à metodologia, focando principalmente nos testes numéricos, nos resultados e nas conclusões obtidas. Para maiores detalhes do desenvolvimento da metodologia o leitor é convidado a consultar a versão final publicada do artigo (FERREIRA *et al.*, 2017), ou a versão *preprint* do mesmo, que se encontra anexada no Apêndice A.

Capítulo 4 Trata do desenvolvimento da metodologia de acoplamento implícito para o escoamento multifásico com um número qualquer de fases. Este tópico foi explorado com a finalidade de aumentar a robustez da metodologia numérica de solução do escoamento multifásico utilizada, já que a mesma possui limitações de convergência em casos em que o diâmetro da fase dispersa é pequeno. Este problema surge na simulação de escoamentos óleo-dominantes, já que o diâmetro das gotas em emulsões de água-em-óleo é da ordem de micrômetros. O capítulo contém de forma resumida alguns aspectos do equacionamento utilizado no desenvolvimento da metodologia, bem como os resultados e conclusões obtidos. Esse desenvolvimento resultou num artigo recentemente submetido para publicação, cujo manuscrito se encontra anexado no Apêndice B, onde maiores detalhes relativos ao passo a passo do desenvolvimento da metodologia podem ser obtidos.

Capítulo 5 Trata das modelagens utilizadas para o crescimento do hidrato, para a reologia da mistura e sua implementação no OpenFOAM[®]. Diversos aspectos ligados ao desenvolvimento e implementação desses modelos são discutidos, o que inclui a descrição dos modelos de crescimento do hidrato em gotas e dos modelos para a reologia da mistura multifásica composta por bolhas de gás, gotas de água e partículas de hidrato dispersas em óleo. Em seguida, é apresentada uma análise de sensibilidade da metodologia proposta. Este desenvolvimento também deu origem a um artigo que se encontra em preparação, anexado no Apêndice C.

Capítulo 6 Trata das conclusões gerais do trabalho e das sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão da literatura

2.1 Modelagem da formação de hidratos

Nesta seção será feita uma revisão histórica dos principais modelos usados na previsão da estabilidade termodinâmica dos hidratos. Em seguida, são apresentados alguns conceitos gerais relativos à modelagem dos processos de nucleação e crescimento de cristais de hidratos, incluindo uma revisão detalhada dos modelos para o crescimento de hidratos em gotas de água dispersas em óleo. Por fim, são apresentadas e discutidas as principais abordagens encontradas na literatura para a modelagem de problemas de garantia de escoamento envolvendo hidratos.

2.1.1 Termodinâmica de hidratos

O primeiro passo na análise das condições de formação de hidratos é a aplicação da regra das fases de Gibbs. A mesma estabelece uma relação quantitativa entre o número de fases, o número de componentes e o número de graus de liberdade do sistema, sendo útil na interpretação de diagramas de fase e imprescindível para se efetuar cálculos de equilíbrio de fases, tanto através de modelos teóricos quanto de modelos empíricos (SMITH *et al.*, 2005).

Considerando a igualdade de potencial químico para cada espécie em todas as fases como critério de equilíbrio termodinâmico, Gibbs chegou à seguinte equação:

$$G = C - F + 2 \quad (2.1)$$

onde G é o número de graus de liberdade (ou variância) do sistema, C é o número de componentes e F é o número de fases. O número de graus de liberdade estabelece quantas variáveis intensivas (tais como temperatura, pressão e fração molar de um determinado componente, por exemplo) devem ser especificadas para que o estado termodinâmico do sistema seja completamente determinado.

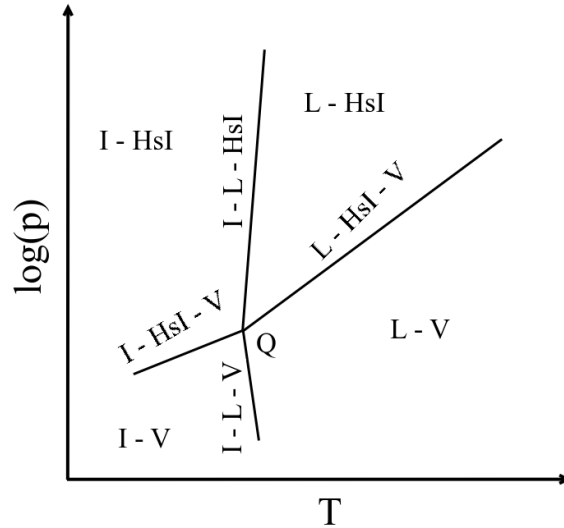


Figura 2.1: Diagrama de fases simplificado para um sistema água-metano. Adaptado de SLOAN e KOH (2008).

Um diagrama de fases simplificado para um sistema contendo metano e água é mostrado na Figura 2.1. Aplicando a regra das fases ao diagrama mostrado na Figura 2.1, onde o número de componentes está especificado ($C = 2$), podemos estabelecer uma relação direta entre o número de fases e a variância, pois $G = 2 - F + 2$, ou $F = 4 - G$.

Assim, no diagrama de pressão *versus* temperatura ($p \times T$), pode-se observar superfícies planas ($G = 2$) que representam as regiões em que duas fases estão presentes. Estas fases podem ser gelo (I), hidrato de estrutura sI (HsI), líquido aquoso (L) ou vapor (V). As linhas de contorno destes planos ($G = 1$) são regiões com três fases presentes, e a interseção destas linhas é o ponto quádruplo (Q), um ponto invariante onde as quatro fases estão presentes. Assim, com o conhecimento do diagrama de fases é possível saber a temperatura a partir do qual haverá formação de hidratos, dada uma pressão de referência. Esta informação é extremamente importante tanto do ponto de vista de garantia de escoamento quanto na caracterização de reservas naturais de hidrato. Deste modo, o levantamento experimental do diagrama de fases é o primeiro passo no estudo sistemático do comportamento termodinâmico dos hidratos. O desenvolvimento de metodologias para o cálculo da curva de equilíbrio trifásico líquido-hidrato-gás ($L - H - V$) foi a grande motivação para um estudo abrangente da termodinâmica dos hidratos, a partir dos quais diversos avanços na descrição científica destes compostos foram realizados. Com isso, foi possível levantar diagramas de fases para diversos componentes, onde se observam diferentes fronteiras de fases de acordo com a composição do sistema. A Figura 2.2 mostra o diagrama de fases para um sistema água-etano. Nas condições de pressões médias a moderadas, as fronteiras entre as fases são similares à do metano, estando presentes

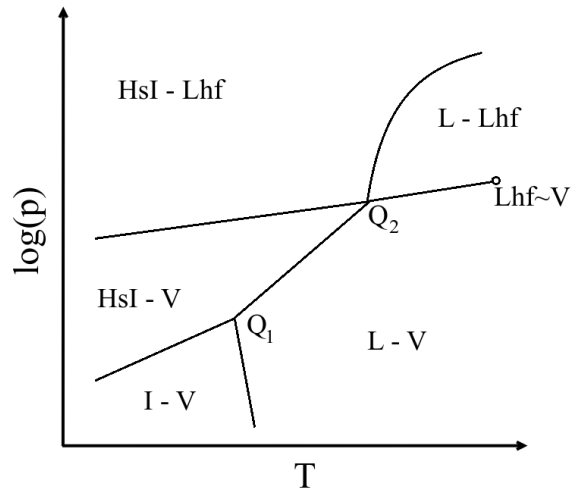


Figura 2.2: Diagrama de fases simplificado para um sistema água-etano com proporção de 0,5/0,5. Adaptado de SEGTOVICH (2014).

gelo, hidrato de estrutura sI, vapor e líquido aquoso. No entanto, em condições de altas pressões, há a condensação do etano, formando uma fase fluida rica em hidrocarboneto (*Lhf*). A complexidade das fronteiras presentes no diagrama de fases aumenta com a presença de outras moléculas hóspedes, o que é o caso de sistemas envolvendo gás natural, por exemplo, em que podem ser formadas diferentes estruturas de hidrato (sI ou sII) dependendo das condições de temperatura e pressão (BALLARD, 2002; SEGTOVICH, 2014). Sistemas contendo CO₂ também envolvem uma complicação adicional, já que existe a possibilidade de formação de uma fase sólida rica neste composto. Na próxima seção são apresentados os principais experimentos, metodologias empíricas e modelos fenomenológicos desenvolvidos, desde quando os hidratos eram tratados como mera curiosidade científica, até os dias atuais.

2.1.1.1 Abordagem empírica

Os hidratos foram descobertos por DAVY (1811), que observou a capacidade do gás cloro formar compostos cristalinos junto com a água. Deste então, diversas outras moléculas foram identificadas como possíveis formadores de hidrato, tais como o dióxido de carbono, o acetileno, ácido sulfídrico, até que VILLARD (1888) reportou a formação de hidratos a partir de hidrocarbonetos leves, como metano, etano e propano.

Entretanto, foi somente mais tarde que HAMMERSCHIMIDT (1934) reconheceu os hidratos como sendo responsáveis pelo entupimento de linhas transportadoras de gás natural. Até o momento da descoberta, a formação do que pareciam ser bloqueios de gelo era atribuída à existência de regiões com temperatura abaixo do ponto de congelamento da água. No entanto, HAMMERSCHIMIDT (1934) fez uma série de experimentos e observou que quando vapor d'água e gás natural eram pressurizados à

uma pressão de 800 lbf/in² (55,2 bar) o ponto de congelamento desta mistura estava acima da temperatura normal de fusão da água. Assim, HAMMERSCHIMIDT (1934) desenvolveu a primeira expressão empírica para a pressão de dissociação do hidrato, ajustando a mesma para um gás natural de composição conhecida, contendo hidrocarbonetos leves ($C_1 - C_5$), dióxido de carbono e nitrogênio.

A descoberta de HAMMERSCHIMIDT (1934) deu origem a uma série de pesquisas pelo *United States Bureau of Mines*, onde DEATON e FROST (1937) investigaram experimentalmente a formação de hidratos de metano, etano e propano, tanto como componentes puros quanto em misturas, incluindo também nesses casos outros hidrocarbonetos mais pesados. Baseando-se no aparato desenvolvido por DEATON e FROST (1937), outros pesquisadores realizaram experimentos e os dados obtidos foram utilizados na calibração de métodos empíricos clássicos para a determinação da curva de estabilidade do hidrato, como o método do coeficiente de distribuição (CARSON e KATZ, 1942; WILCOX *et al.*, 1941) e o método da densidade (*Specific Gravity Method*) (KATZ, 1945). Além do levantamento de curvas de equilíbrio trifásico $L - H - V$ para diversos componentes puros e misturas, estes estudos levaram à análise e desenvolvimento dos primeiros inibidores termodinâmicos, tendo como início o trabalho de HAMMERSCHIMIDT (1939), que avaliou o efeito de etilenoglicol e uréia, além de sais, na inibição da formação dos hidratos.

Com o aumento do conhecimento da estrutura microscópica dos hidratos, o aprimoramento dos modelos termodinâmicos e o advento dos computadores, o desenvolvimento de correlações empíricas para a análise da estabilidade dos hidratos se torna cada vez menos comum. No entanto, ainda hoje existem trabalhos, como o de LU *et al.* (2008), apresentando correlações para misturas de hidrocarbonetos considerando diferentes composições, presença de sais e a diminuição da pressão de saturação pela existência de uma matriz porosa dentro da qual o hidrato é formado. A persistência das correlações empíricas é justificada pela rapidez e praticidade dos cálculos, sendo usada em situações onde uma resposta rápida é necessária, ou na validação dos algoritmos termodinâmicos modernos, quando os dados experimentais brutos não estão disponíveis (SLOAN e KOH, 2008).

2.1.1.2 Abordagem fenomenológica

O conhecimento da estrutura microscópica do hidrato combinado com a mecânica estatística tornou possível o desenvolvimento de modelos fenomenológicos para a descrição de propriedades termodinâmicas desses cristais. A descoberta das diferentes estruturas e cavidades presentes na rede cristalina foi realizada por VON STACKELBERG e JAHNS (1954). Foi possível observar a existência de duas estruturas possíveis para o hidrato, chamadas sI e sII. Posteriormente, foi descoberta a existência da estrutura sH.

O conhecimento da estrutura cristalina dos hidratos foi essencial para a concepção do modelo de VAN DER WAALS e PLATTEUW (1959), onde foi desenvolvida uma expressão para o potencial químico da água na rede cristalina do hidrato como função da ocupação das cavidades pelas moléculas hóspedes, em uma analogia com a dedução mecânica-estatística do modelo de adsorção de Langmuir, realizada por FOWLER (1935). No entanto, quando comparado às metodologias empíricas disponíveis na época, a complexidade do modelo inviabilizava a aplicação do mesmo, já que era comum a efetuação de cálculos à mão. Ainda assim, o modelo foi continuamente testado e aprimorado por outros autores (MARSHALL *et al.*, 1964; MCKOY e SINANOGLU, 1963; SAITO e KOBAYASHI, 1964; SAITO *et al.*, 1964), até que PARRISH e PRAUSNITZ (1972) estabeleceram uma metodologia para o cálculo da curva de equilíbrio trifásico $L - H - V$ para hidratos multicomponentes, desenvolvendo um algoritmo para determinação da estrutura estável. A metodologia de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) permaneceu como a principal utilizada pela indústria (SLOAN e KOH, 2008), até que as demandas da mesma começaram a mudar. Entre as deficiências do algoritmo de solução proposto por PARRISH e PRAUSNITZ (1972) está o fato do mesmo só ser capaz de prever a estrutura estável do hidrato na condição incipiente (BALLARD, 2002; SLOAN *et al.*, 2011), ou seja, na curva de equilíbrio trifásico $L - H - V$, sendo incapaz de prever a estrutura estável na região de equilíbrio bifásico $L - H$. Isto tem implicações diretas na dosagem de inibidores cinéticos, uma vez que a efetividade de uma determinada molécula como inibidor resulta da interação da mesma com a estrutura do hidrato formado (BALLARD, 2002). Inibidores cinéticos funcionam melhor em estruturas do tipo sII, que possuem cavidades maiores e interagem facilmente com as cabeças polares dos inibidores (BALLARD, 2002). Além disso, as formações de hidratos encontradas nos reservatórios naturais estão em sua maior parte em condições diferentes do equilíbrio trifásico, de forma que um método geral deve ser desenvolvido a fim de se calcular as suas propriedades termodinâmicas.

Além disso, o cálculo de propriedades termodinâmicas do sistema em condições diferentes do equilíbrio trifásico $L - H - V$ é essencial no estudo da cinética de formação dos hidratos. Conforme mostrado por TAYLOR (2006), uma possível força motriz utilizada no modelo cinético seria a diferença de solubilidade hipotética da molécula hóspede em água na ausência de hidrato e a solubilidade real, na presença de hidrato. Esta última requer o cálculo do equilíbrio bifásico hidrato-líquido para qualquer condição de temperatura e pressão.

Deste modo, o trabalho de BALLARD (2002) aprimorou a modelagem fenomenológica de VAN DER WAALS e PLATTEUW (1959), e utilizou um algoritmo de solução baseado na minimização da energia livre de Gibbs do sistema, sendo capaz de prever o estado de equilíbrio do sistema não somente na curva de equilíbrio trifásico, mas

em toda a região de estabilidade do hidrato. A metodologia desenvolvida é geral o suficiente para considerar, além da presença de várias substâncias formadoras de hidratos, a presença de íons e álcoois na fase aquosa, sendo inclusive testada em sistemas óleo-dominantes.

Recentemente, SEGTOVICH *et al.* (2016a) implementaram um algoritmo para cálculo de um *flash* multifásico com análise de estabilidade de fases em sistemas envolvendo fases gás, líquido aquoso, líquido apolar, gelo e hidratos com estruturas sI e sII. Esta metodologia foi utilizada para calcular diagramas de fases complexos usualmente encontrados em sistemas gás-dominante (SEGTOVICH *et al.*, 2016b), o que inclui a coexistência de diferentes estruturas de hidratos, fenômenos de dissociação retrógrada do hidrato, efeitos de inibidores termodinâmicos e etc. No entanto, essa metodologia não foi testada em sistemas óleo-dominantes, de forma que não é possível avaliar se a modelagem apresentada se aplica ou não à condição de interesse do presente trabalho.

2.1.2 Modelagem da cinética de formação dos hidratos

Conforme discutido anteriormente, a principal motivação para o estudo de modelos termodinâmicos para a predição das condições de estabilidade dos hidratos foi o reconhecimento dos mesmos como sendo os responsáveis pelo entupimento de tubulações de transporte de gás natural. De maneira semelhante, os potenciais usos dos hidratos como forma de transportar gás natural, em processos de dessalinização de água e a potencial exploração das reservas naturais foram a motivação inicial para um estudo teórico aprofundado das cinéticas de nucleação, crescimento e dissociação destes cristais. Mais recentemente, outra fonte de estudos é a efetividade dos inibidores cinéticos, que têm tido uso crescente pela indústria de produção de petróleo.

2.1.2.1 Modelagem da nucleação

A nucleação é o processo de formação de um núcleo cristalino que dá origem a uma nova fase, surgindo uma interface. O processo de nucleação e posterior crescimento requer a supersaturação do meio, a qual pode ser alcançada através de mudanças na temperatura, remoção de solvente ou transferência de massa de soluto de outra fase. No processo de formação de hidratos em uma fase líquida aquosa, a nucleação ocorre a partir do ponto em que a energia livre do sistema contendo a molécula hóspede em solução na fase líquida é maior que a energia livre do sistema após a formação do núcleo de hidrato (SLOAN e KOH, 2008).

O processo de formação e estabilização do núcleo cristalino pode ocorrer de diferentes formas. A nucleação é dita homogênea quando ocorre no seio da fase, sem

interferência de interfaces pré-existentes. Quando a nucleação ocorre em interfaces, como por exemplo líquido/gás ou líquido/sólido (seja nas paredes que contêm o fluido ou devido à presença de partículas sólidas em suspensão), a mesma é dita heterogênea.

Em ambos os casos, a modelagem da taxa de nucleação parte da definição da força motriz apropriada. SKOVBORG *et al.* (1993) obtiveram dados experimentais do processo de nucleação em sistemas contendo metano puro, etano puro e misturas com 90% de etano e 10% de metano. A força motriz utilizada na análise dos resultados foi a diferença da energia livre de Gibbs da água na formação do hidrato. Os resultados obtidos para o tempo de indução mostraram uma variação exponencial com a força motriz. Posteriormente, NATARAJAN *et al.* (1994) analisaram a cinética de nucleação baseando-se na diferença de fugacidade das moléculas hóspedes na fase líquida nas condições do sistema e no equilíbrio trifásico, e os tempos de indução também apresentaram um comportamento exponencial com a força motriz. Outra força motriz comumente usada é o subresfriamento do sistema, que é a diferença entre a temperatura de equilíbrio trifásico na pressão do sistema e a temperatura do sistema, usada em diversos trabalhos (HANGI *et al.*, 2006; KNOX *et al.*, 1961; PANGBORN e J., 1970; VYSNIAUSKAS e BISHNOI, 1983).

No entanto, é possível mostrar que essas três forças motrizes são casos particulares de uma forma mais geral, em que a mesma é expressa através da variação no potencial químico do sistema (KASHCHIEV e FIROOZABADI, 2002a,b, 2003). Um desenvolvimento semelhante é apresentado por SLOAN e KOH (2008), que utiliza uma abordagem termodinâmica baseada na teoria de reações químicas (SMITH *et al.*, 2005), em que a água usada na formação do hidrato e as moléculas hóspedes são tratadas como reagentes e o hidrato formado é o produto, e a força motriz é a variação na energia livre de Gibbs total do sistema.

Embora a análise puramente termodinâmica faça a nucleação parecer um processo a princípio simples de ser modelado, a definição exata do início do processo é um desafio tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Os primeiros núcleos formados em geral são indetectáveis pelas metodologias experimentais existentes, e os seus tamanhos estão na fronteira entre a escala molecular e o contínuo. Esta variedade de escalas envolvidas na nucleação faz com que a mesma seja observada como um processo estocástico (FANDINO e RUFFINE, 2014; SUN *et al.*, 2017). Um parâmetro que apresenta comportamento estocástico bastante importante na descrição da nucleação é o tempo de indução, que é o tempo necessário para a formação dos primeiros cristais, a partir do instante em que o sistema se encontra na região de estabilidade termodinâmica do hidrato. Entretanto, o caráter estocástico da nucleação faz com que o desenvolvimento de modelos satisfatórios para o tempo de indução seja um assunto ainda em aberto.

2.1.2.2 Modelagem do crescimento

Conceitualmente, a cinética intrínseca de crescimento do hidrato pode ser modelada de forma semelhante ao processo de nucleação, em que flutuações locais de densidade e composição levam à formação dos embriões, ou estruturas precursoras, na fase líquida *bulk* (ELWELL e SCHEEL, 1975). Estas estruturas possuem um tempo de vida curto, mas possuem alta afinidade com a superfície do cristal já formado. Assim, quando estas estruturas se chocam com a superfície acabam aderindo à mesma.

Assumindo a existência deste mecanismo, é possível formular um modelo para o processo cinético do crescimento na superfície do cristal, uma vez que é necessário o choque e a incorporação das estruturas pré-formadas à superfície do hidrato. Entretanto, resta ainda o acoplamento da cinética intrínseca à modelagem da transferência de calor e massa na interface entre o cristal e a solução. Os modelos desenvolvidos consideram a transferência de massa das moléculas hóspedes da fase *bulk* até o hidrato através da teoria da camada limite (BIRD *et al.*, 1960), que considera a existência de uma camada não misturada próxima à interface entre a partícula sólida e a solução.

Diferentes autores utilizaram estes conceitos para estudar a cinética da formação de partículas de hidratos em meio aquoso.

VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983) analisaram a formação de hidratos em um reator semi-batelada, obtendo o perfil temporal de consumo de gás para condições de operação entre $274 \leq T(K) \leq 284$ e $3 \leq P(\text{MPa}) \leq 10$, sendo considerado um mecanismo reacional em três etapas. Este modelo foi o primeiro a tratar especificamente da cinética de formação de hidratos de hidrocarbonetos.

Posteriormente, ENGLEZOS *et al.* (1987) realizaram experimentos a fim de se obter um modelo cinético para a formação de hidratos de metano e etano a partir do aparato experimental desenvolvido por VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983), utilizando a teoria de cristalização de VALETON (1924) e modelos de transferência de massa na interface gás/líquido. Neste modelo, assume-se que o processo de crescimento do cristal de hidrato em meio aquoso ocorre na interface entre a solução e o cristal, e a taxa na qual ele ocorre depende de três processos que acontecem simultaneamente:

- A cinética intrínseca de crescimento do cristal na interface sólido/líquido.
- A difusão mássica dos componentes formadores (moléculas hóspedes) da solução *bulk* até a interface.
- Transferência de calor entre a superfície do cristal e a solução, uma vez que a formação do hidrato é exotérmica.

O modelo cinético utilizou como força motriz a diferença de fugacidade da molécula hóspede, sendo expresso por:

$$\frac{dN}{dt} = K^* A_p (f - f^{L-H-V}) \quad (2.2)$$

onde N é o número total de mols de gás consumidos na formação do hidrato, K^* é a constante cinética que considera os processos de transferência de calor e massa na camada limite dos cristais e a cinética intrínseca, f é a fugacidade do soluto na fase aquosa, f^{L-H-V} é a fugacidade do soluto na condição de equilíbrio trifásico $L - H - V$ na temperatura do sistema e A_p é a área da partícula. As constantes deste modelo podem ser relacionadas às do modelo de cristalização de VALETON (1924) através da utilização da lei de Henry no cálculo da fugacidade das moléculas hóspedes, já que:

$$f \approx \mathcal{H} \frac{C}{C^{tot}} \quad (2.3)$$

onde \mathcal{H} é a constante de Henry do soluto e C^{tot} é a concentração molar total da solução. Assim, a relação entre as constantes cinéticas do modelo de cristalização de VALETON (1924) e ENGLEZOS *et al.* (1987) se torna:

$$K' = \frac{C^{tot}}{\mathcal{H}} K^* \quad (2.4)$$

Este modelo foi utilizado para analisar o crescimento do hidrato em partículas sólidas imersas numa fase aquosa em contato com gás, em condições de alta agitação. No entanto, quando o hidrato é formado em sistemas em que a fase líquida aquosa se encontra dispersa, o crescimento do cristal elimina o contato entre a fase aquosa e a fase rica na molécula hóspede, surgindo limitações adicionais à transferência de calor e massa. Na próxima seção serão discutidos os modelos para a formação de hidratos em gotas de emulsões de água-em-óleo, que foram desenvolvidos especificamente para aplicações de garantia de escoamento.

2.1.2.3 Crescimento do hidrato em gotas

O primeiro trabalho a tratar do crescimento de hidratos em escoamentos óleo-dominantes foi o de TURNER (2005). Nesse trabalho foram realizados experimentos num reator do tipo célula de autoclave que resultaram no desenvolvimento do primeiro modelo fenomenológico para a formação de hidratos em gotas de emulsões de água-em-óleo. Foram investigados os efeitos da supersaturação (pressão), taxa de cisalhamento (frequência de rotação do impelidor) e da fração volumétrica de água na taxa de formação de hidratos de metano.

Os resultados mostraram que a distribuição de tamanho de gotas permanece

aproximadamente constante durante a cristalização, sendo quase igual à da suspensão formada após a conversão em hidrato. Este comportamento é explicado pelo modelo “casca de hidrato” (*hydrate shell model*), em que se assume que o hidrato se forma inicialmente na interface da gota, formando uma camada sólida que separa a fase aquosa do óleo, de forma que o crescimento ocorre na superfície interna da casca (*Inward Growing Shell Model*, IGSM).

Os experimentos realizados foram de três tipos. Primeiramente, a formação de hidratos em um sistema contendo água e metano foi realizada, a fim de se verificar a reprodutibilidade dos resultados de VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983) e obter dados para a taxa de crescimento em sistemas água-dominante. Os resultados obtidos foram de mesma ordem de grandeza dos obtidos por VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983), embora não possam ser diretamente comparados devido às diferenças no aparato experimental utilizado, como a geometria do impelidor, que podem levar a diferenças significativas nos coeficientes de transferência de massa. Em seguida, a fim de se avaliar o comportamento da emulsão em escoamentos óleo-dominantes, foi avaliada a influência da agitação e da fração volumétrica de água no diâmetro médio das gotas de água num sistema composto apenas por água e óleo. Por fim, estudou-se a taxa de crescimento dos hidratos no sistema contendo água, óleo e metano. Durante o planejamento experimental foram considerados os efeitos da taxa de cisalhamento (agitação entre 400 – 500 rpm), da fração volumétrica de água (entre 35% e 100%), e da força motriz (pressão do metano entre 4,35 e 4,92 MPa) nos perfis transientes de consumo de metano no sistema. Foi utilizada uma temperatura de 277 K (3,8 °C), condizente com a temperatura média do fundo do oceano.

A modelagem de TURNER (2005) considera que a nucleação do hidrato ocorre inicialmente na interface água/óleo. Como esta interface é rica em metano, é formada rapidamente uma casca de hidrato que envolve o núcleo contendo água não convertida. A partir deste ponto, assume-se que o metano deve se difundir através da casca de hidrato para o crescimento prosseguir. Assim, o posterior crescimento do hidrato ocorre lentamente na face interna da casca, com a taxa de difusão molecular de metano através da mesma controlando o processo. Esta modelagem é representada na Figura 2.3 (TURNER, 2005).

No desenvolvimento da modelagem para os experimentos, considerou-se que a fase óleo se encontra permanentemente saturada de metano, com concentração $C_{CH_4}^{(o)}$. A hipótese de que a difusão mássica de metano através da casca de hidrato é a etapa limitante do processo é baseada no conhecimento de que a difusão em sólidos é tipicamente 5 ordens de grandeza menor que em líquidos (PERRY e GREEN, 2008). Assim, o modelo é desenvolvido considerando que o processo difusivo controla o crescimento, de forma que todo o metano que chega à parte interior da casca, r_c , é consumido.

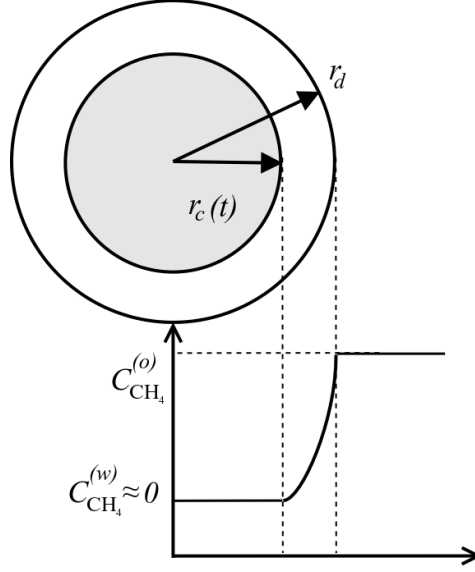


Figura 2.3: Representação do *Inward Growing Shell Model* (IGSM). Adaptado de TURNER (2005).

O processo é descrito pela equação de conservação de massa e pela lei de Fick:

$$\frac{d\left(J_{CH_4}^{(s)} r^2\right)}{dr} = 0 \quad (2.5)$$

$$J_{CH_4}^{(s)} = -D_{CH_4}^{(s),eff} \frac{dC_{CH_4}^{(s)}}{dr} \quad (2.6)$$

onde $J_{CH_4}^{(s)}$ é o fluxo de metano através da casca, $C_{CH_4}^{(s)}$ é o perfil de concentração de metano na casca e $D_{CH_4}^{(s),eff}$ é a difusividade efetiva do metano na casca.

Combinando as duas equações acima obtém-se uma equação diferencial para o perfil de concentração de metano:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_{CH_4}^{(s)}}{dr} \right) = 0 \quad (2.7)$$

Utilizando como condições de contorno $r = r_d$, $C_{CH_4}^{(s)} = C_{CH_4}^{(o)}(t)$; $r = r_c$, $C_{CH_4}^{(s)} \approx 0$ e integrando a equação acima obtemos o perfil de concentração na casca de hidrato.

$$C_{CH_4}^{(s)}(r) = \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} C_{CH_4}^{(o)} \quad (2.8)$$

Note que a condição de contorno especificada é fisicamente inconsistente, uma vez que os valores de concentração usados para cada interface da casca de hidrato são as concentrações de metano no óleo (em $r = r_d$) e na fase aquosa (em $r = r_c$). A especificação de igualdade de concentração em fases diferentes constitui um erro conceitual do ponto de vista da termodinâmica de soluções. Uma formulação ter-

modinamicamente consistente utilizaria a igualdade de fugacidade do componente na interface como condição de contorno.

Usando a Equação (2.8), pode-se calcular o fluxo de metano na partícula utilizando a Lei de Fick, obtendo-se:

$$J_{CH_4}^{(s)}(r) = -D_{CH_4}^{(s),eff} C_{CH_4}^{(o)} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} \left(\frac{1}{r} \right)^2 \quad (2.9)$$

Considerando que todo o metano é consumido podemos escrever a seguinte expressão para a taxa de crescimento do hidrato na partícula:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{4}{3} \frac{\rho_H}{M_H} \pi (r_d^3 - r_c^3) \right] = [J_{CH_4}^{(s)} A]_{r_d} \quad (2.10)$$

onde $N_{CH_4}^{(h)}$, ρ_H e M_H são o número de mols de metano na fase hidrato, a massa específica do hidrato e a massa molar do hidrato, respectivamente.

A observação experimental de que a distribuição de tamanho das gotas originalmente presentes e das partículas de hidratos finais eram similares levou à hipótese que o raio externo da gota sendo convertida em hidrato, r_d , é uma constante, e portanto:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{M_H D_{CH_4}^{(s),eff} C_{CH_4}^{(o)}}{\rho_H r_c^2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

ou, equivalentemente:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = 4\pi D_{CH_4}^{(s),eff} C_{CH_4}^{(o)} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Considerando $C_{CH_4}^{(o)}$ constante no tempo, a Equação (2.11) pode ser resolvida para se obter o tempo necessário para se atingir uma espessura r_c , considerando $r_c(t=0) = r_d$:

$$t = \frac{\rho_H r_d^2}{6M_H D_{CH_4}^{(s),eff} C_{CH_4}^{(o)}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_d} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_d} \right)^3 \right] \quad (2.13)$$

Como o número de mols de metano na casca é dado por $N_{CH_4}^{(h)} = 4\pi\rho_H(r_d^3 - r_c^3)/3M_H$, a seguinte expressão pode ser obtida para o tempo necessário para se obter uma casca contendo $N_{CH_4}^{(h)}$ mols de metano:

$$t = \frac{\rho_H r_d^2}{6M_H D_{CH_4}^{(s),eff} C_{CH_4}^{(o)}} \left\{ 1 - 3 \left[\frac{1}{r_d} \left(r_d^3 - \frac{3M_H N_{CH_4}^{(h)}}{4\pi\rho_H} \right)^{1/3} \right]^2 + 2 \left[\frac{1}{r_d} \left(r_d^3 - \frac{3M_H N_{CH_4}^{(h)}}{4\pi\rho_H} \right)^{1/3} \right]^3 \right\} \quad (2.14)$$

Os experimentos reportados por TURNER *et al.* (2009a) mediram a distribuição de tamanho das gotas através de FBRM (*Focused Beam Reflectance Method*), de onde se pode calcular o diâmetro médio das gotas. Com isso, o único parâmetro ajustável do modelo é a difusividade efetiva do metano na casca de hidrato, $D_{CH_4}^{(s),eff}$, sendo obtido um valor médio ajustado igual a $1,4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$.

BOXALL *et al.* (2008) utilizaram um modelo baseado na cinética intrínseca para calcular a taxa de crescimento do hidrato em gotas. O modelo utilizado é baseado no modelo cinético proposto por VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983), onde a taxa de crescimento do hidrato é proporcional ao subresfriamento do sistema:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = kA^{(w)}(T^{L-H-V} - T) \quad (2.15)$$

onde k é o coeficiente cinético, $A^{(w)}$ é a área superficial da fase aquosa, T é a temperatura do sistema e T^{L-H-V} é a temperatura de equilíbrio trifásico $L-H-V$ na pressão do sistema.

No modelo utilizado, surgem dois parâmetros para ajuste. O primeiro é a temperatura de nucleação ΔT^{nuc} , que corresponde ao subresfriamento necessário para a formação dos primeiros núcleos estáveis de hidrato. O segundo é um parâmetro de ajuste utilizado para incorporar os efeitos de restrição à transferência de calor e de massa ao modelo. Assim, o parâmetro cinético efetivamente usado em BOXALL *et al.* (2008) é dado por:

$$k' = uk \quad (2.16)$$

onde u é um parâmetro de correção para o modelo de cinética intrínseca. Assim, o modelo cinético resultante é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} &= 0, \quad \text{se } (T^{L-H-V} - T) \leq \Delta T^{nuc} \\ \frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} &= ukA^{(h/w)}(T^{L-H-V} - T), \quad \text{se } (T^{L-H-V} - T) > \Delta T^{nuc} \end{aligned} \quad (2.17)$$

BOXALL *et al.* (2008) realizaram experimentos em um *loop* de escoamento para um sistema gás-água-óleo, considerando no planejamento experimental a velocidade de rotação da bomba (300 – 500 rpm), a fração volumétrica de gás (5 – 46%), o corte de água (5 – 35%), a pressão do sistema (735 – 900 psig = 50,7 – 62,0 bar) e a viscosidade do óleo (5 – 100 cp). O parâmetro u foi ajustado minimizando o erro entre a fração de hidrato predita pelo modelo e a experimental após 1 h do início da nucleação. O valor final obtido no ajuste foi $u = 0,002$, mostrando que o crescimento é controlado pela transferência de calor ou de massa.

O modelo descrito por DAVIES *et al.* (2010) e posteriormente detalhado por ZERPA *et al.* (2012b) se baseia no IGSM de TURNER (2005), mas inclui as limi-

tações à transferência de calor internas e externas à partícula e de massa externa à partícula. Entretanto, este modelo não foi deduzido levando em conta a ocorrência simultânea dos processos, se restringindo aos casos limites onde uma das resistências é a dominante, de forma que as outras resistências são consideradas desprezíveis. Assim, a estratégia usada se baseia no cálculo das taxas de crescimento considerando que a mesma é limitada por cada um dos mecanismos abaixo:

- transferência de calor externa à partícula,
- difusão térmica no interior da casca,
- transferência de massa externa à partícula e
- difusão mássica no interior da casca.

Após o cálculo das taxas de crescimento considerando as hipóteses acima, o valor considerado é o menor obtido entre os calculados, o que define a etapa limitante do processo.

A equação para a taxa de consumo de metano considerando a restrição à transferência de massa externa à partícula como etapa limitante é desenvolvida considerando que a difusão interna é rápida, de forma que o perfil de concentração em todo o interior da partícula é uniforme. Como a cinética intrínseca também é considerada rápida, a concentração de metano no interior do núcleo aquoso, na casca e na superfície externa da partícula é considerada igual à concentração no equilíbrio trifásico líquido-hidrato-gás na pressão do sistema, $C_{CH_4}^{(w),L-H-V}$. Com isso, obtém-se a seguinte expressão para a taxa de difusão molar do metano:

$$\left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{ext, mass} = k^{(o/h)} A^{(o/h)} \left(C_{CH_4}^{(o)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.18)$$

onde $k^{(o/h)}$ é o coeficiente de transferência de massa externo à partícula. Considerando a hipótese de estado pseudo-estacionário, a taxa de difusão é igual à taxa de crescimento do hidrato. Note que, assim como o modelo de TURNER (2005), este modelo é inconsistente do ponto de vista da termodinâmica de soluções, já que considera que a concentração de metano dos dois lados da interface líquido/hidrato, na casca de hidrato, e na interface hidrato/óleo são iguais. Esta mesma inconsistência ocorre no equacionamento que considera a transferência de massa interna à casca como a etapa limitante, que será visto mais adiante.

Analogamente, no desenvolvimento da expressão para a taxa de crescimento limitada pela transferência de calor externa à partícula, considera-se que o perfil interno de temperatura é uniforme. Desta forma, a temperatura em toda a partícula é igual à temperatura do equilíbrio trifásico $L - H - V$ na pressão do sistema

(T^{L-H-V}) . Assim, a taxa de transferência de calor externa à partícula (q^{ext}) é dada por:

$$q^{ext} = h^{(o/h)} A^{(o/h)} (T^{L-H-V} - T) \quad (2.19)$$

onde $h^{(o/h)}$ é o coeficiente de transferência de calor externo à partícula e T é a temperatura do óleo *bulk*. Utilizando a hipótese de estado pseudo-estacionário, não há acúmulo de energia na partícula, de forma que todo o calor gerado pela formação do hidrato é dissipado. Logo,

$$q^{ext} = \left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{ext,heat} \Delta H_{CH_4}^{(h-l)} \quad (2.20)$$

onde $\Delta H_{CH_4}^{(h-l)}$ é a entalpia de formação do hidrato por mol de metano. Utilizando as Equações (2.19) e (2.20) chega-se à:

$$\left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{ext,heat} = \frac{h^{(o/h)} A^{(o/h)}}{\Delta H_{CH_4}^{(h-l)}} (T^{L-H-V} - T) \quad (2.21)$$

A taxa de crescimento considerando como limitante a transferência de massa interna à partícula é calculada considerando o processo de difusão mássica na casca, descrito pelas Equações (2.5) e (2.6):

$$\frac{d(J_{CH_4}^{(s)} r^2)}{dr} = 0$$

$$J_{CH_4}^{(s)} = -D_{CH_4}^{(s),eff} \frac{dC_{CH_4}^{(s)}}{dr}$$

Como o transporte de massa externo à partícula é rápido, a concentração de metano na superfície externa da casca é considerada igual a do óleo *bulk*. Na superfície interna, considera-se que a cinética é rápida, e a concentração de metano é igual a do equilíbrio trifásico na pressão do sistema. Resolvendo as Equações (2.5) e (2.6) com as condições de contorno acima, chega-se a seguinte expressão para a taxa de crescimento limitada pela difusão interna:

$$\left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{int,mass} = \frac{r_d D_{CH_4}^{(s),eff} A^{(h/w)}}{r_c (r_d - r_c)} (C_{CH_4}^{(o)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V}) \quad (2.22)$$

A taxa de crescimento limitada pela transferência de calor interna é desenvolvida de maneira análoga. Neste caso, aplica-se a conservação de energia e a lei de Fourier na casca de hidrato (BIRD *et al.*, 1960). A temperatura da superfície interna é considerada igual a do equilíbrio trifásico $L - H - V$, e a externa igual à do óleo *bulk*. A partir da solução do perfil térmico, obtém-se a seguinte expressão para o

fluxo de calor na casca:

$$q^{int} = \frac{r_d \kappa^{(s),eff} A^{(h/w)}}{r_c (r_d - r_c)} (T^{L-H-V} - T) \quad (2.23)$$

onde $\kappa^{(s),eff}$ é a condutividade térmica efetiva da casca. Pela hipótese de estado pseudo-estacionário, não há acúmulo de energia na partícula. Assim,

$$q^{int} = \left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{int,heat} \Delta H_{CH_4}^{(h-l)} \quad (2.24)$$

Utilizando as Equações (2.23) e (2.24) chega-se à

$$\left(\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \right)_{int,heat} = \frac{r_d \kappa^{(s),eff} A^{(h/w)}}{r_c (r_d - r_c) \Delta H_{CH_4}^{(h-l)}} (T^{L-H-V} - T) \quad (2.25)$$

A condutividade térmica efetiva da casca é calculada considerando a porosidade da casca ϵ , dado que os poros são preenchidos com água:

$$\kappa^{(s),eff} = \epsilon \kappa_{H_2O} + (1 - \epsilon) \kappa_H \quad (2.26)$$

O valor da condutividade térmica efetiva considerado foi de 0,68 W/mK (GUPTA *et al.*, 2006).

O diferencial do modelo desenvolvido por GONG *et al.* (2010) é que o mesmo considera as limitações à transferência de massa interna à casca e a cinética intrínseca de maneira acoplada. O perfil de concentração de metano na casca é obtido por um equacionamento fundamentalmente bastante similar aos desenvolvimentos de TURNER (2005) e de ZERPA *et al.* (2012b) para a taxa de crescimento limitada pela difusão interna, com o raio externo da casca, r_d , assumido constante. O modelo parte das Equações (2.5) e (2.6), considerando a concentração interna à casca igual à concentração de metano na fase aquosa, $C_{CH_4}^{(w)}$, e a concentração na superfície externa igual a $C_{CH_4}^{(s),(o/h)}$. Com isso, obtém-se a seguinte expressão para a taxa molar de difusão de metano na superfície externa da casca:

$$\left[J_{CH_4}^{(s)} A \right]_{r_d} = 4\pi D_{CH_4}^{(s),eff} \left(C_{CH_4}^{(s),(o/h)} - C_{CH_4}^{(w)} \right) \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} \quad (2.27)$$

Considera-se que o crescimento na face interna da casca é controlado por um modelo de cinética intrínseca baseado no de ENGLEZOS *et al.* (1987), sendo dado por:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = k A^{(h/w)} \left(f_{CH_4}^{(w)} - f_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.28)$$

onde $A^{(h/w)}$ é a área superficial da interface hidrato/fase aquosa, k é o coeficiente cinético, $f_{CH_4}^{(w)}$ é a fugacidade do metano no núcleo aquoso e $f_{CH_4}^{(w),L-H-V}$ é a fugacidade do metano na fase aquosa no equilíbrio líquido-hidrato-gás na pressão do sistema. A fugacidade do metano na fase aquosa é calculada através da Lei de Henry:

$$f_{CH_4}^{(w)} = \mathcal{H}_{CH_4}^{(w)} \frac{C_{CH_4}^{(w)}}{C_{H_2O}^{(w)} + C_{CH_4}^{(w)}} \approx \mathcal{H}_{CH_4}^{(w)} \frac{C_{CH_4}^{(w)}}{C_{H_2O}^{(w)}} \quad (2.29)$$

onde $\mathcal{H}_{CH_4}^{(w)}$ é a constante de Henry do metano em água, e $C_{CH_4}^{(w)}$ e $C_{H_2O}^{(w)}$ são as concentrações molares de metano e água na fase aquosa, respectivamente. Assim, substituindo as relações acima na Equação (2.28), a taxa de formação de hidrato é dada por:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 k \mathcal{H}_{CH_4}^{(w)}}{C_{H_2O}^{(w)}} \left(C_{CH_4}^{(w)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.30)$$

Utilizando a hipótese de estado pseudo-estacionário, a taxa de consumo de metano dada pelo modelo cinético é igualada à taxa de difusão, fornecendo:

$$4\pi D_{CH_4}^{(s),eff} \left(C_{CH_4}^{(s),(o/h)} - C_{CH_4}^{(w)} \right) \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right)^{-1} = \frac{4\pi r_c^2 k \mathcal{H}_{CH_4}^{(w)}}{C_{H_2O}^{(w)}} \left(C_{CH_4}^{(w)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.31)$$

A partir da equação acima é possível obter uma expressão analítica para o valor de $C_{CH_4}^{(w)}$. Substituindo a expressão obtida na equação da taxa cinética chega-se a:

$$\frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 D_{CH_4}^{(s),eff}}{\left[\frac{D_{CH_4}^{(s),eff} C_{H_2O}^{(w)}}{k \mathcal{H}_{CH_4}^{(w)}} + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right) r_c^2 \right]} \left(C_{CH_4}^{(s),(o/h)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.32)$$

Resta ainda especificar o valor da concentração de metano na superfície externa da casca, $C_{CH_4}^{(s),(o/h)}$. Neste ponto, este modelo apresenta a mesma inconsistência relativa à termodinâmica de soluções que os desenvolvimentos de TURNER (2005) e ZERPA *et al.* (2012b). De maneira semelhante à modelagem do crescimento limitado por transferência de massa interna, mostrado na Equação (2.22), a limitação à transferência de massa externa à partícula e o equilíbrio na interface são desconsiderados, de forma que a concentração de metano na interface da casca de hidrato é igualada à concentração no óleo *bulk*, $C_{CH_4}^{(o)}$.

O balanço de massa de água é relacionado ao balanço molar de metano por:

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = -\nu_H M_{H_2O} \frac{dN_{CH_4}^{(h)}}{dt} \quad (2.33)$$

onde m_{H_2O} é a massa de água líquida na partícula, ν_H é o número de hidratação do hidrato e M_{H_2O} é a massa molar da água. Considerando que o volume ocupado

pelo metano dissolvido no núcleo aquoso é desprezível, obtém-se a seguinte relação entre o raio do núcleo aquoso e a massa total de água:

$$m_{H_2O} = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_{H_2O} \quad (2.34)$$

Utilizando as Equações (2.32), (2.33) e (2.34), GONG *et al.* (2010) obtiveram a seguinte expressão para a evolução transiente do raio do núcleo aquoso (r_c):

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{\nu_H M_{H_2O} D_{CH_4}^{(s),eff}}{\rho_{H_2O} \left[\frac{D_{CH_4}^{(s),eff} C_{H_2O}^{(w)}}{k\mathcal{H}_{CH_4}^{(w)}} + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right) r_c^2 \right]} \left(C_{CH_4}^{(o)} - C_{CH_4}^{(w),L-H-V} \right) \quad (2.35)$$

O modelo apresentado por SHI *et al.* (2011) é o primeiro a considerar a formação de hidratos em gotas a partir de uma mistura de gases. Além disso, considera as resistências à transferência de massa, cinética intrínseca e o crescimento interno e externo à partícula, decorrente da percolação de água através da casca de hidrato até a superfície externa da mesma.

Os perfis de concentração de metano e de temperatura na partícula continuam sendo estimados a partir de um balanço estacionário, em que todo o gás difundido é consumido, e todo o calor gerado durante a formação do hidrato é removido do sistema. A taxa de crescimento na superfície interna da casca é determinada considerando como força motriz da cinética a diferença de fugacidade do gás na fase aquosa na condição do sistema e na condição de equilíbrio trifásico. Conforme comentado pelos autores, a determinação da constante de Henry é um fator crucial para se determinar a taxa de consumo de gás na modelagem da cinética de formação proposta por ENGLEZOS *et al.* (1987). Entretanto, SHI *et al.* (2011) comentam uma grande dificuldade em se estimar a constante de Henry de cada componente da mistura gasosa presente no óleo. Isso torna a expressão das fugacidades $f_i^{(w)}$ em termos das concentrações $C_i^{(w)}$ uma tarefa mais difícil. Este problema foi contornado utilizando uma formulação alternativa baseada na definição de um parâmetro de concentração, Ω_i , tal que:

$$\Omega_i = \frac{\phi_i^{(g)} y_i P}{C_i^{(o)}} \quad (2.36)$$

de forma que a fugacidade do componente i na fase aquosa é estimada por:

$$f_i^{(w)} = \frac{\phi_i^{(g)} y_i P}{C_i^{(o)}} C_i^{(w)} = \Omega_i C_i^{(w)} \quad (2.37)$$

Desta forma, SHI *et al.* (2011) obtiveram a seguinte equação para a taxa de incor-

poração de gases na forma de hidrato interna à partícula:

$$\frac{dN_G^{(h)}}{dt} = 4\pi r_c^2 \sum_{i=1}^N \left[k_i \left(\Omega_i C_i^{(w)} - \Omega_i^{L-H-V} C_i^{(w),L-H-V} \right) \right] \quad (2.38)$$

onde $N_G^{(h)}$ é o número total de mols de gás no hidrato, Ω_i é o parâmetro de concentração do gás i , definido como $\Omega_i = \phi_i^{(g)} y_i P / C_i^{(o)}$, com $\phi_i^{(g)}$ e $C_i^{(o)}$ sendo o coeficiente de fugacidade e a concentração do componente i no óleo, y_i é a fração molar do componente i na fase gás e k_i é o coeficiente cinético do componente i . Já Ω_i^{L-H-V} e $C_i^{(w),L-H-V}$ são os valores do parâmetro de concentração e da concentração molar do componente i na condição de equilíbrio trifásico $L-H-V$ da mistura.

Utilizando um desenvolvimento semelhante ao realizado nas Equações (2.27), (2.28), (2.31) e (2.32) do modelo de GONG *et al.* (2010), é possível acoplar a resistência à transferência de massa na casca ao modelo cinético, chegando-se à seguinte equação para a evolução do número de mols de gás na fase hidrato:

$$\frac{dN_G^{(h)}}{dt} = 4\pi r_c^2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{\Omega_i C_i^{(s),(o/h)} - \Omega_i^{L-H-V} C_i^{(w),L-H-V}}{\frac{1}{k_i} + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right) \frac{\Omega_i}{D_i^{(h),eff}} r_c^2}} \right] \quad (2.39)$$

SHI *et al.* (2011) consideram que o número de hidratação é o mesmo para todas as espécies, obtendo a taxa de consumo de água devido ao crescimento na superfície interna da casca multiplicando a equação acima por $-\nu_H$:

$$\left(\frac{dN_{H_2O}^{(w)}}{dt} \right)^{(int)} = -4\pi r_c^2 \nu_H \sum_{i=1}^N \left[\frac{\Omega_i C_i^{(s),(o/h)} - \Omega_i^{L-H-V} C_i^{(w),L-H-V}}{\frac{1}{k_i} + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right) \frac{\Omega_i}{D_i^{(h),eff}} r_c^2}} \right] \quad (2.40)$$

E de maneira semelhante ao desenvolvido em GONG *et al.* (2010), utilizando a equação acima obtém-se a seguinte expressão para o raio do núcleo, r_c :

$$\frac{dr_c}{dt} = -4\pi r_c^2 \frac{\nu_H \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\Omega_i C_i^{(s),(o/h)} - \Omega_i^{L-H-V} C_i^{(w),L-H-V}}{\frac{1}{k_i} + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_d} \right) \frac{\Omega_i}{D_i^{(s),eff}} r_c^2}} \right] \quad (2.41)$$

O modelo de SHI *et al.* (2011) considera a existência de uma estrutura de capilares conectando as regiões internas e externas da casca, através da qual a água percola. Considerando que toda a água que chega à superfície externa da partícula é convertida instantaneamente em hidrato, SHI *et al.* (2011) desenvolveu a seguinte equação para o consumo de água pelo crescimento na superfície externa:

$$\left(\frac{dN_{H_2O}^{(w)}}{dt} \right)^{(ext)} = - \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \frac{\pi \beta \gamma}{4\mu_{H_2O} (r_d - r_c)} \quad (2.42)$$

onde $N_{H_2O}^{(w)}$ é número de mols de água líquida na partícula, γ é a tensão interfacial água-óleo, μ_{H_2O} é a viscosidade da água e β é um parâmetro de permeabilidade da casca de hidrato, definido como:

$$\beta = \frac{n_0 r_c^3 \cos(\theta)}{\tau} \quad (2.43)$$

onde n_0 é a densidade numérica por unidade de área de capilares na casca, θ é o ângulo de contato da água na interface com o hidrato e o óleo e τ é a tortuosidade dos capilares.

As constantes cinéticas e as difusividades dos componentes formadores de hidratos são difíceis de serem obtidas individualmente, sendo utilizados valores iguais para os três componentes formadores de hidrato considerados (metano, etano e propano). A constante cinética ajustada tem o valor $k = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ MPa s})$. Os parâmetros de transferência de massa ajustados nas diversas condições experimentais avaliadas foram diferentes, com valores variando entre $D^{(s),eff} = 1,59 \times 10^{-12}$ e $6,45 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Analisando os modelos apresentados, observa-se a inexistência de um modelo de crescimento de hidratos em gotas que considere as restrições cinéticas, de transferência de calor e de massa de forma geral e simultânea. Assim, visando o desenvolvimento futuro de uma modelagem de crescimento do hidratos que seja genérica, é importante avaliar criticamente as principais características dos modelos mais desenvolvidos de cada grupo de pesquisa, que são os modelos de ZERPA *et al.* (2012b) e SHI *et al.* (2011).

- Ambos os modelos consideram que o crescimento do hidrato ocorre principalmente na superfície interna da casca de hidrato, e utilizam uma modelagem do tipo cinética intrínseca para o cálculo dessa taxa. O modelo de ZERPA *et al.* (2012b) utiliza o grau de subresfriamento do sistema, enquanto o modelo de SHI *et al.* (2011) utiliza a diferença de fugacidade como força motriz. Neste ponto, o modelo de SHI *et al.* (2011) é superior, já que a fugacidade é uma grandeza termodinâmica mais geral na avaliação da taxa cinética, pois representa a diferença de potencial químico entre o estado atual do sistema e o estado de equilíbrio. Além disso, o uso da fugacidade é matematicamente mais versátil, pois é facilmente expressa em termos de concentração molar, permitindo o acoplamento entre a taxa cinética e as limitações de transferência de massa.
- Quanto às limitações de transferência de massa, a vantagem do modelo de SHI *et al.* (2011) está no acoplamento entre a transferência de massa interna à casca e a cinética intrínseca, de forma que o modelo identifica automaticamente

qual a etapa limitante do processo. Já a vantagem do modelo de ZERPA *et al.* (2012b) é o fato do mesmo levar em consideração as limitações à transferência de massa interna e externa à partícula, porém o mesmo o faz de forma desacoplada. Neste ponto ambos os modelos são insuficientemente gerais. Um modelo robusto para aplicações em fluidodinâmica computacional deve ser capaz de considerar as três limitações (cinética, transferência de massa interna à casca e externa à partícula) de forma simultânea, uma vez que as condições de supersaturação e hidrodinâmicas da partícula variam espacialmente.

- O modelo para a transferência de calor na partícula de ZERPA *et al.* (2012b) considera estado pseudo-estacionário para a transferência de calor interna e externa, de forma que não é possível calcular o comportamento transiente da temperatura da partícula. Já o modelo de SHI *et al.* (2011) possui um equacionamento para o balanço de energia na partícula pouco claro, e não especifica que tipo de equacionamento é utilizado na modelagem multifásica. Assim, ambos os modelos não são genéricos o suficiente para aplicações CFD, já que o mesmo deve ser capaz de considerar o termo transiente no balanço de energia para a fase dispersa, além da difusão térmica através da casca e externa à partícula.

2.1.3 Modelagem de problemas de garantia de escoamento

Na modelagem de escoamentos óleo-dominantes, assume-se que os hidratos são formados através da conversão das gotas de água emulsificadas na fase óleo em partículas de hidrato (SLOAN *et al.*, 2011; TURNER, 2005; TURNER *et al.*, 2009a). Uma vez que estas partículas são formadas, as forças de adesão entre as mesmas leva à formação de agregados, aumentando a viscosidade aparente da mistura multifásica. Dependendo das condições de escoamento pode ocorrer a obstrução da linha, levando à parada da produção.

Com o passar dos anos, a indústria de produção de petróleo desenvolveu diversas estratégias para evitar a formação de hidratos, tais como isolamento térmico, aquecimento das linhas e injeção de inibidores termodinâmicos. Tornou-se prática comum na indústria prever o envelope de fases usando simuladores termodinâmicos, (tais como CSMGeM, BALLARD, 2002), e utilizar esta informação em conjunto com simuladores de escoamentos multifásicos para avaliar qual o melhor método para se evitar a formação do hidrato, dados os requisitos técnico-econômicos da operação (SLOAN e KOH, 2008).

No entanto, a indústria de exploração de petróleo tem evoluído para um cenário com linhas de produção cada vez mais longas e incertezas econômicas crescentes, que colaboram para uma mudança de paradigma na estratégia de gerenciamento

de hidratos. Com esta mudança, em vez de se evitar totalmente a formação do hidrato, utiliza-se uma estratégia baseada na avaliação quantitativa dos riscos e das condições para formação das obstruções (PALERMO *et al.*, 2017). Dentro deste contexto, diferentes ferramentas de modelagem vêm sendo desenvolvidas e aplicadas na descrição de escoamentos multifásicos envolvendo hidratos.

DAVIES *et al.* (2010) utilizaram modelos termodinâmicos, de crescimento e reológicos dentro do pacote CSMHyK, acoplado a modelagem resultante ao simulador de escoamentos multifásicos unidimensional e transiente OLGA[®] (BENDIKSEN *et al.*, 1991). O modelo reológico da mistura é baseado numa equação algébrica para o diâmetro médio dos agregados, sendo utilizado o modelo de CAMARGO e PALERMO (2002), onde se aplica um balanço estacionário entre as forças de cisalhamento laminar e as forças de adesividade entre as partículas para prever o diâmetro máximo dos agregados. Em seguida, o modelo reológico de MILLS (1985) é usado para descrever a viscosidade da suspensão.

O uso do pacote CSMHyK associado ao simulador OLGA possui a vantagem de fornecer resultados para a indústria de forma rápida, mas o seu desenvolvimento é baseado numa quantidade grande de dados experimentais e modelos empíricos que nem sempre são consistentes (BALAKIN *et al.*, 2016). Apesar da ausência de um modelo físico universal para prever a formação do hidrato e a consequente obstrução da linha, o uso de ferramentas CFD para descrever diferentes processos de deposição de hidratos a partir de modelos com base fenomenológica mais forte tem ganhado um interesse crescente.

O processo de deposição de partículas de hidratos em escoamentos gás-dominantes foi avaliado por JASSIM (2008). O modelo numérico utilizou um acoplamento de uma via (*one-way coupled*), utilizando a descrição Euleriana da fase gás, cuja velocidade, pressão e turbulência foram calculadas usando o *software* CFD comercial FLUENT[®], e a descrição Lagrangeana das partículas de hidrato, baseada num código próprio que considerava os diversos mecanismos de deposição possíveis a partir de modelos algébricos para descrever o comportamento da partícula na região próxima da parede. Foi verificado que as partículas que estavam na região plenamente turbulenta do escoamento tinham seu movimento definido pelo balanço entre a velocidade da fase gás, a intensidade das flutuações turbulentas e a força de corpo. Por outro lado, conforme a partícula se aproxima da parede, a mesma entra na sub-camada laminar, onde o processo de deposição das partículas menores é controlado pelo movimento Browniano, enquanto as partículas maiores possuem a sua deposição controlada por efeitos gravitacionais e inerciais.

BALAKIN *et al.* (2010) realizaram a análise experimental e via CFD da transportabilidade de partículas de hidratos de THF dispersas em água em um *loop* de escoamento sob condições de escoamento turbulento. A modelagem Euleriana de

dois fluidos foi aplicada para descrever o escoamento da suspensão. A modelagem constitutiva do tensor tensão da fase sólida foi baseada na abordagem de “viscosidade de sólidos” (GIDASPOW, 1994), em que se manipula a viscosidade da fase sólida de forma que a viscosidade efetiva da suspensão seja igualada àquela fornecida por um modelo reológico empírico. O modelo CFD foi validado através da comparação dos resultados experimentais da perda de carga, com uma discrepância inferior a 8%. Este modelo foi posteriormente melhorado pelo mesmo grupo (BALAKIN *et al.*, 2011), usando um modelo para a viscosidade da suspensão baseado na modelagem de MILLS (1985), com o diâmetro médio dos agregados sendo calculado a partir de um modelo de balanço populacional homogêneo e transiente, cuja solução era feita de forma desacoplada da solução do escoamento. Apesar da boa concordância com os resultados experimentais, estes modelos foram validados em sistemas água-dominantes, e não podem ser aplicados diretamente para prever a deposição dos hidratos em sistemas óleo-dominantes, já que os mecanismos fundamentais de crescimento do hidrato e adesão de partículas em cada caso são bastante diferentes.

LO (2011) realizou a modelagem do crescimento de hidratos em um sistema óleo-dominante utilizando um modelo Euleriano trifásico. A formulação numérica foi baseada na modelagem multi-fluido implementada no software Star-CCM (CD-ADAPCO, 2006), onde bolhas de gás e gotas/partículas de água/hidrato são consideradas dispersas numa fase óleo contínua. As equações de conservação de *momentum*, massa e energia de cada fase são resolvidas de forma conjunta com o balanço de massa de metano, que é transferido da fase gás para a fase óleo, e então convertido em hidrato nas gotas. A taxa de formação de hidrato foi calculada considerando o modelo de BOXALL *et al.* (2008). Esta modelagem foi recentemente melhorada no trabalho de BALAKIN *et al.* (2016), sendo incluído um modelo de balanço populacional simplificado para calcular o diâmetro médio dos agregados formados pelas partículas de hidrato, considerando o mesmo no cálculo da viscosidade aparente da mistura e do diâmetro médio representativo da fase dispersa. A modelagem de balanço populacional simplificada foi baseada na conservação de dois momentos da função de densidade numérica média dos agregados, que usa o diâmetro dos agregados como variável interna. Os momentos conservados foram o de ordem zero, que representa o número médio de agregados por unidade de volume, e o momento de terceira ordem, que representa a fração volumétrica. Com estes parâmetros foi possível estimar o diâmetro médio dos agregados e as respectivas taxas de aglomeração e quebra. O modelo de SNABRE e MILLS (1996) foi usado para se estimar a viscosidade aparente da suspensão.

Estes trabalhos mostram um aumento recente na sofisticação teórica usada na modelagem de escoamentos multifásicos envolvendo a formação de hidratos. Nas próximas seções será abordada a modelagem CFD de escoamentos multifásicos, as

metodologias numéricas de solução, os algoritmos associados e a modelagem por balanço populacional.

2.2 Modelagem de escoamentos multifásicos

A fluidodinâmica computacional é uma ferramenta versátil na análise de problemas de engenharia e um dos assuntos de grande relevância nesta área é o desenvolvimento de metodologias para o estudo de escoamentos multifásicos, já que este tópico possui aplicações nas mais diversas indústrias. As abordagens predominantemente utilizadas na modelagem de escoamentos multifásicos dispersos em CFD são a Euleriana-Euleriana (E-E) e a Euleriana-Lagrangeana (E-L) (RUSCHE, 2002).

Na aplicação da modelagem E-L, a fase dispersa é tratada como um conjunto de partículas representativas, sendo a trajetória de cada uma destas partículas modelada individualmente. Com isso, esta abordagem requer um número de partículas simuladas suficientemente grande para representar o comportamento do sistema real. Assim, este tipo de modelagem é mais comumente aplicado a situações em que o número de partículas é pequeno (sistemas diluídos), já que o custo computacional em sistemas com elevada densidade numérica de partículas é muito alto, tornando esta metodologia inviável em diversas aplicações práticas.

Por outro lado, a modelagem E-E é baseada na promediação volumétrica, temporal ou amostral (DREW e PASSMAN, 1998) das equações de conservação de massa e *momentum* para descrever os perfis médios das fases envolvidas. Neste processo, as informações relativas à posição e topologia da interface se perdem, de forma que as fases passam a ser modeladas como fluidos interpenetrantes, ocupando a mesma posição no espaço. Com isso, a fração de fase, r , que representa a probabilidade média amostral da fase estar presente num dado ponto do espaço e instante de tempo, é introduzida ao conjunto de variáveis que descrevem o sistema. O processo de promediação permite aplicar essa metodologia em casos com elevada densidade numérica de partículas (DREW e PASSMAN, 1998), desde que modelos de fechamento para os termos de interação na interface apropriados sejam utilizados. Estes modelos de fechamento podem ser deduzidos de forma analítica ou empírica e, dependendo do nível de simplificação usado, podemos dividir a modelagem E-E em duas abordagens principais: o modelo multi-fluido e o modelo de mistura.

O modelo multi-fluido é a formulação E-E mais geral, sendo baseado na formulação das equações para a conservação de massa e *momentum* para cada uma das fases. Por outro lado, o modelo de mistura pode ser entendido como uma simplificação do modelo multi-fluido, em que a equação de conservação de quantidade de movimento da mistura é resolvida, em substituição às equações de conservação de quantidade de movimento para cada fase. No entanto, equações algébricas extras

devem ser formuladas a fim de se calcular a velocidade de escorregamento (*slip velocity*) entre as fases (ISHII e HIBIKI, 2006), considerando a hipótese de equilíbrio local entre elas. Com isso, o modelo de mistura fica restrito a aplicações em que o tempo de resposta hidrodinâmico da partícula é pequeno frente às escalas de tempo de interesse (MANNINEN *et al.*, 1996).

Devido ao seu caráter mais geral, a abordagem Euleriana multi-fluido foi a escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, sendo descrita em detalhes na próxima seção.

2.2.1 Modelo Euleriano multi-fluido

No modelo Euleriano multi-fluido são obtidas equações de conservação de massa e *momentum* médias para cada fase. Neste trabalho será considerada a modelagem Euleriana multi-fluido para um sistema multifásico com M fases com propriedades físicas diferentes. Além disso, cada uma das M fases pode ser decomposta em N_γ fases discretizadas, que representam grupos de entidades discretas (bolhas, gotas ou partículas) com diferentes propriedades (tamanho, temperatura, composição, etc). Assim, são desenvolvidas equações de conservação para $N_t = \sum_{\gamma=1}^M N_\gamma$ fases distintas, designadas pelo subscrito $\alpha = 1, \dots, N_t$. Desta forma, as equações de conservação de massa e *momentum* para uma fase α são descritas por (HILL, 1998):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = 0 \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = \nabla \cdot (r_\alpha \mathbf{T}_\alpha) + r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{g} + \mathbf{F}_{I,\alpha} \quad (2.45)$$

onde ρ_α , \mathbf{u}_α e \mathbf{T}_α são a massa específica média, a velocidade média e o tensor tensão efetivo médio da fase α , respectivamente. Este último termo é decomposto numa parcela laminar e outra turbulenta, de forma que $\mathbf{T}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha^l + \mathbf{T}_\alpha^t$. A grandeza r_α é a fração da fase α , e representa a probabilidade de ocorrência de uma dada fase em certo instante de tempo e ponto no espaço. O termo $\mathbf{F}_{I,\alpha}$ é o termo de troca de quantidade de movimento pela interface da fase α (DREW e PASSMAN, 1998; HILL, 1998; ISHII e HIBIKI, 2006). Este termo considera as forças que atuam nas interfaces das fases, sendo muito comum em escoamentos dispersos separar a sua modelagem nas forças de arrasto, sustentação, massa virtual e dispersão turbulenta (ISHII e HIBIKI, 2006; SILVA, 2008).

Embora nas aplicações de garantia de escoamento exista gás escoando junto ao óleo e à água, a modelagem utilizada neste trabalho considera todas as fases como incompressíveis. Neste ponto é importante salientar que o custo computacional da simulação de uma linha transportando uma mistura multifásica do poço até a plataforma usando CFD é proibitivo, de forma que a ferramenta desenvolvida

se aplica à análise de trechos relativamente curtos da tubulação, onde a formação ou deposição de hidratos é esperada. Com isso, a aproximação da fase gás como incompressível é justificada pelo fato da pressão de operação da linha ser alta, de forma que a perda de carga no trecho simulado é relativamente baixa, e a hipótese de massa específica constante do gás poderia ser considerada razoável em uma primeira análise. Além disso, para fins de simplificação da modelagem, o balanço de massa das moléculas hóspedes não foi considerado, de forma que se assume que o óleo se encontra permanentemente saturado com gás a uma dada concentração constante e pré-determinada. Assim, a formação do hidrato não provoca nenhum efeito de redução de pressão ou redução no volume ocupado pela fase gás.

Considerando um sistema não-isotérmico, a temperatura de cada fase pode ser obtida a partir da equação de conservação da energia total. Em sistemas onde os efeitos de transferência de calor são dominantes perante os efeitos mecânicos de geração de energia, apresentando baixas velocidades e compressibilidades (sem ondas de choque) e na ausência de transferência de massa entre as fases, pode-se simplificar a equação de conservação de energia. Neste caso, subtraindo a energia mecânica da energia total e desprezando o calor gerado pela dissipação viscosa podemos assumir a seguinte equação para a entalpia da fase α (ISHII e HIBIKI, 2006):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha e_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha e_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = \nabla \cdot (r_\alpha \mathbf{q}_\alpha) + Q_{I,\alpha} \quad (2.46)$$

onde e_α representa a entalpia média da fase α , $Q_{I,\alpha}$ é o termo de transferência de calor pela interface da fase α e \mathbf{q}_α é o fluxo de calor médio. A entalpia é calculada baseada numa temperatura de referência T^{ref} , tal que $e_\alpha = c_{p\alpha} (T_\alpha - T^{ref})$, onde $c_{p\alpha}$ é uma capacidade calorífica constante média e T_α é a temperatura média da fase. Com isso, é possível formular a seguinte equação de transporte para a temperatura (ISHII e HIBIKI, 2006):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha c_{p\alpha} T_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha c_{p\alpha} T_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = \nabla \cdot (r_\alpha \mathbf{q}_\alpha) + Q_{I,\alpha} \quad (2.47)$$

O fluxo de calor médio \mathbf{q}_α pode ser decomposto em uma parcela molecular e outra turbulenta, tal que $\mathbf{q}_\alpha = \mathbf{q}_\alpha^m + \mathbf{q}_\alpha^t$.

A princípio, a modelagem Euleriana multi-fluido é aplicável a qualquer regime de escoamento, já que durante a sua formulação não há qualquer restrição quanto à topologia da interface (DREW e PASSMAN, 1998; ISHII e HIBIKI, 2006). No entanto, a perda das informações locais e instantâneas durante o processo de promediação leva à necessidade de modelagem de alguns termos adicionais que aparecem nas equações de conservação, responsáveis por efeitos de interação entre as fases e da turbulência. Estes modelos adicionais são chamados de leis de fechamento, e são

descritos na próxima seção.

2.2.2 Leis de fechamento

As equações de *momentum* e energia médias (Equações (2.45) e (2.47)) possuem diversos termos ainda não definidos. A formulação matemática desses termos é obtida através de leis de fechamento, que podem ser de três tipos: topológicas, constitutivas e de transferência (ENWALD *et al.*, 1996). As leis topológicas são usadas para se descrever a distribuição espacial de uma dada fase. Por exemplo, considerar que uma dada fase dispersa é formada por esferas com diâmetro d prescrito é um tipo de lei de fechamento topológica. Já as leis constitutivas definem as propriedades físicas médias da fase a partir de dados experimentais ou axiomas. Por fim, as leis de transferência são equações que descrevem a interação das fases através da interface. Embora a separação acima faça sentido do ponto de vista físico (HETSRONI, 2002), usualmente várias destas leis são consideradas durante a proposição de um determinado modelo que descreve um termo específico, e a equação resultante acaba sendo chamada simplesmente de lei constitutiva, lei de fechamento ou modelo de fechamento.

2.2.2.1 Modelagem do tensor tensão laminar médio

O tensor tensão laminar médio, \mathbf{T}_α^l , é decomposto em duas parcelas. A primeira correspondente às componentes normais da força, e a segunda correspondente à tensão viscosa.

Na modelagem de escoamentos multifásicos é bastante comum considerar que o tensor tensão laminar é expresso de forma similar a um fluido Newtoniano (BIRD *et al.*, 1960), porém, com as viscosidades usadas em cada fase substituídas por um valor efetivo (ENWALD *et al.*, 1996). Com isso, a equação usada para o tensor tensão laminar médio de cada fase é dada por:

$$\mathbf{T}_\alpha^l = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_\alpha^l \quad (2.48)$$

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha^l = 2\mu_\alpha^{eff}\mathbf{D}_\alpha - \frac{2}{3}\mu_\alpha^{eff}(\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha)\mathbf{I} \quad (2.49)$$

$$\mathbf{D}_\alpha = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{u}_\alpha + (\nabla\mathbf{u}_\alpha)^T] \quad (2.50)$$

onde \mathbf{I} é o tensor identidade, e μ_α^{eff} , e \mathbf{D}_α são, respectivamente, a viscosidade dinâmica laminar efetiva e o tensor taxa de deformação da fase α . A viscosidade dinâmica laminar efetiva de cada fase, μ_α^{eff} , é calculada por:

$$\mu_\alpha^{eff} = f_\alpha^c\mu_\alpha \quad (2.51)$$

onde f_α^c é o parâmetro de correção da viscosidade da fase α , determinado através de um modelo reológico para a mistura multifásica, e μ_α é a viscosidade dinâmica da fase α . O cálculo desse parâmetro é descrito na Seção 5.3.2 do Capítulo 5.

2.2.2.2 Modelagem da turbulência

Em geral, o desenvolvimento de modelos de turbulência parte da decomposição de Reynolds, em que a velocidade instantânea é dividida entre uma velocidade média $\bar{\mathbf{u}}$, e uma velocidade flutuante, \mathbf{u}' . O segundo passo é a aplicação da média de Reynolds, que gera um termo adicional na equação de quantidade de movimento chamado de tensor de Reynolds ($\mathbf{T}_\alpha^t = -\rho_\alpha \overline{\mathbf{u}'_\alpha \mathbf{u}'_\alpha}$) (POPE, 2000). Este termo é responsável pelos efeitos associados à turbulência, e a sua modelagem é indispensável para uma descrição correta de escoamentos multifásicos em simulações usando CFD.

As abordagens mais simples para a modelagem do tensor de Reynolds partem da hipótese de Boussinesq (BOUSSINESQ, 1877), que considera que as tensões turbulentas são proporcionais ao tensor taxa de deformação da velocidade média do escoamento. Baseando-se na viscosidade molecular, BOUSSINESQ (1877) introduziu o conceito de viscosidade turbulenta, que não é uma propriedade do fluido, mas uma grandeza cujo valor varia espacialmente, sendo dependente do padrão do escoamento. Desta forma, o modelo de turbulência é desenvolvido relacionando a viscosidade turbulenta às variáveis do escoamento médio e outras variáveis da turbulência que são definidas por expressões explícitas ou pela solução de equações de transporte adicionais.

Ao longo do tempo, diversos modelos de turbulência foram desenvolvidos para a modelagem de escoamentos monofásicos, mas apenas alguns destes foram adaptados para o caso multifásico (HILL, 1998; RUSCHE, 2002). Entre eles, o modelo $k - \epsilon$ se destaca como sendo o mais usado em escoamentos multifásicos turbulentos (SOKOLICHIN e EIGENBERGER, 1999). Este modelo parte da hipótese de isotropia, caracterizando a turbulência local através de um escalar, que representa uma escala de comprimento do tamanho dos turbilhões ou vórtices turbulentos, introduzindo equações de transporte para a energia cinética turbulenta, k , e para a taxa de dissipação de energia turbulenta, ϵ , a partir dos quais se calcula a viscosidade turbulenta local. Contudo, a hipótese de isotropia gera limitações, e a modelagem desenvolvida não produz bons resultados em escoamentos sob ação de rotação, recirculações ou gradientes adversos de pressão.

A presença de outras fases torna a modelagem da turbulência ainda mais complicada, de forma que a modelagem da turbulência em escoamentos multifásicos ainda é um assunto com vários pontos em aberto. Uma das formulações mais comumente empregadas é baseada na formulação de um modelo de turbulência somente para a fase contínua, obtendo-se a viscosidade turbulenta para a mesma, seguida do cál-

culo da viscosidade turbulenta da fase dispersa usando um modelo algébrico (HILL, 1998). Entretanto, esta abordagem requer a definição das fases contínuas e dispersas *a priori*, o que pode ser um problema em casos em que a topologia da interface entre as fases muda ao longo do domínio. Assim, a formulação que será descrita a seguir é baseada na modelagem da turbulência da mistura multifásica, sendo aplicável a escoamentos multifásicos com um grande número de fases presentes, e em casos em que não existe uma fase contínua bem definida (BEHZADI *et al.*, 2004).

A base da modelagem da turbulência descrita nessa seção é o modelo $k-\epsilon$ padrão de LAUNDER e SPALDING (1974) generalizado para uma mistura multifásica. O tensor tensão turbulenta é dado por:

$$\mathbf{T}_\alpha^t = -\frac{2}{3}\rho_\alpha k_m \mathbf{I} + 2\mu_\alpha^t \mathbf{D}_\alpha \quad (2.52)$$

onde k_m é a energia cinética turbulenta da mistura e μ_α^t é a viscosidade turbulenta da fase α . As equações de conservação para a energia cinética turbulenta da mistura, k_m , e para a sua taxa de dissipação, ϵ_m , são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_m k_m)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m k_m) - \nabla \cdot \left[\left(\mu_m + \frac{\mu_m^t}{\sigma_k} \right) \nabla k_m \right] \\ = \Psi_m - \rho_m \epsilon_m \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_m \epsilon_m)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m \epsilon_m) - \nabla \cdot \left[\left(\mu_m + \frac{\mu_m^t}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon_m \right] \\ = \frac{\epsilon_m}{k_m} (C_{\epsilon 1} \Psi_m - C_{\epsilon 2} \rho_m \epsilon_m) \end{aligned} \quad (2.54)$$

onde Ψ_m é o termo de produção de energia cinética turbulenta, dado por $\Psi_m = \mu_m^t D_m^2 / \rho_m$ e $D_m = \sqrt{2\mathbf{D}_m \bullet \mathbf{D}_m}$. A viscosidade e as velocidades da mistura multifásica são determinadas pelas respectivas médias mássicas:

$$\rho_m = \sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha; \quad \mu_m = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha \mu_\alpha^{eff}}{\rho_m}; \quad \mathbf{u}_m = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha}{\rho_m}, \quad (2.55)$$

e as constantes do modelo $k-\epsilon$ padrão são dadas por $C_{\epsilon 1} = 1,44$, $C_{\epsilon 2} = 1,92$, $\sigma_k = 1,0$ e $\sigma_\epsilon = 1,3$ (LAUNDER e SPALDING, 1974). A viscosidade turbulenta da mistura e de cada fase são calculadas por:

$$\mu_m^t = C_\mu \rho_m \frac{k_m^2}{\epsilon_m}; \quad \mu_\alpha^t = C_t^2 \frac{\rho_\alpha}{\rho_m} \mu_m^t, \quad \alpha = 1, \dots, N_t \quad (2.56)$$

com a constante C_μ possuindo valor de 0,09 e o parâmetro C_t é usado para definir quanto da turbulência gerada pelo modelo de mistura é transmitida às fases dispersas.

O modelo $k - \epsilon$ padrão é um modelo para altos números de Reynolds (*High Reynolds Number*, HRN), o que significa que as suas equações não predizem de forma satisfatória as variáveis de turbulência nas regiões laminar e de transição, próximas da parede. Na literatura relativa a modelagem da turbulência, o parâmetro y^+ corresponde a uma distância adimensional de um ponto à parede mais próxima, sendo definido por (LAUNDER e SPALDING, 1972, 1974; POPE, 2000):

$$y^+ \equiv \frac{y}{\nu_m} \sqrt{\nu_m \left(\frac{\partial u_m}{\partial y} \right)_{y=0}} \quad (2.57)$$

onde y é a distância do ponto à parede mais próxima, ν_m é a viscosidade cinemática da mistura e $(\partial u_m / \partial y)_{y=0}$ é a taxa de cisalhamento na parede. O modelo $k - \epsilon$ (LAUNDER e SPALDING, 1974) foi desenvolvido para a região plenamente turbulenta, onde $y^+ > 30$, sendo utilizado em conjunto com leis de parede, que descrevem o comportamento médio das variáveis da turbulência para o elemento adjacente à parede. Por outro lado, modelos de baixos Reynolds são aplicáveis ao caso onde $y^+ \approx 1$.

Ainda assim, a adaptação do modelo $k - \epsilon$ para uma modelagem de baixos Reynolds já foi realizada através da aplicação de uma abordagem do tipo duas camadas (*two-layer*). Basicamente, os modelos de duas camadas misturam um modelo algébrico para a região próxima à parede e um modelo diferencial, como o próprio $k - \epsilon$ por exemplo, para a região distante da parede. Essa modelagem foi proposta no trabalho de CHEN e PATEL (1988) mas encontram-se várias versões de modelos de dupla-camada na literatura, combinando diferentes tipos de modelos algébricos e diferenciais. Uma comparação entre duas versões de modelos de dupla-camada, usando diferentes modelos algébricos juntamente com o modelo $k - \epsilon$, pode ser encontrada no trabalho de LAKEHAL e RODI (1997).

O modelo de dupla-camada aplicado aqui corresponde a adaptação para o caso multifásico do modelo descrito no trabalho de VOLKOV (2007). A ideia desse modelo de dupla-camada consiste em se usar o modelo $k - \epsilon$ padrão e suas leis de parede para resolver a turbulência na região distante da parede (região de escoamento turbulento plenamente desenvolvido) e aplicar o modelo de uma equação de Wolfshtein (WOLFSHTEIN, 1969) na região de escoamento laminar próximo à parede. Dessa forma, obtém-se um modelo híbrido $k - \epsilon - W$.

Nesta abordagem, a Equação (2.53) continua válida para o cálculo de k_m em todo o domínio, mas diferentes equações são usadas para ϵ_m e μ_m^t na região próxima da parede, sendo dadas por:

$$\epsilon_{mW} = \frac{k_m^{3/2}}{l_\epsilon}; \quad \mu_{mW}^t = \rho C_\mu l_\mu \sqrt{k_m} \quad (2.58)$$

onde as escalas de turbulência l_ϵ e l_μ são dadas por:

$$l_\epsilon = C_l y \left[1 - \exp\left(-\frac{\text{Re}_y^L}{A_\epsilon}\right) \right]; \quad l_\mu = C_l y \left[1 - \exp\left(-\frac{\text{Re}_y^L}{A_\mu}\right) \right], \quad (2.59)$$

onde o valor das constantes do modelo usadas são $A_\mu = 70$, $A_\epsilon = 2C_l$ e $C_l = 2,495$. O número de Reynolds local, Re_y^L é definido por:

$$\text{Re}_y^L = \frac{\rho_m k_m^{1/2} y}{\mu_m} \quad (2.60)$$

A transição entre os modelos é determinada de acordo com o número local de Reynolds, sendo assumido um valor de corte $\text{Re}_y^{L*} = 180$ e definindo-se a seguinte função de suavização numérica.

$$\lambda_\epsilon = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(\frac{\text{Re}_y^L - \text{Re}_y^{L*}}{A}\right) \right] \quad (2.61)$$

com o parâmetro A controlando o grau de suavização na transição entre os dois modelos. Foi assumido $A = |\Delta \text{Re}_y| / \tanh(0,98)$ com $\Delta \text{Re}_y = 0,1 \text{Re}_y^{L*}$. Por fim, os valores de ϵ_m e μ_m^t obtidos a partir da solução das equações do modelo $k - \epsilon$, dados por $\epsilon_{m,k-\epsilon}$ e $\mu_{m,k-\epsilon}^t$, são combinados aos retornados pelo modelo de Wolfshtein de acordo com as seguintes equações:

$$\mu_m^t = \lambda_\epsilon \mu_{m,k-\epsilon}^t + (1 - \lambda_\epsilon) \mu_{mW}^t; \quad \epsilon_m = \lambda_\epsilon \epsilon_{m,k-\epsilon} + (1 - \lambda_\epsilon) \epsilon_{mW} \quad (2.62)$$

2.2.2.3 Modelagem da transferência de *momentum* interfacial

O termo de transferência de *momentum* entre as fases é decomposto de acordo com a origem fenomenológica das forças atuantes na interface. Usualmente, o termo de troca de *momentum* é decomposto nas forças de arrasto ($\mathbf{F}_{d,\alpha\beta}$), sustentação ($\mathbf{F}_{l,\alpha\beta}$) e massa virtual ($\mathbf{F}_{vm,\alpha\beta}$), sendo expresso por:

$$\mathbf{F}_{I,\alpha} = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\mathbf{F}_{d,\alpha\beta} + \mathbf{F}_{l,\alpha\beta} + \mathbf{F}_{vm,\alpha\beta}) = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{F}_{I,\alpha\beta} \quad (2.63)$$

onde $\mathbf{F}_{I,\alpha\beta}$ é o termo de troca de *momentum* entre as fases α e β . Pela terceira lei de Newton, $\mathbf{F}_{I,\alpha\beta} = -\mathbf{F}_{I,\beta\alpha}$.

Para um escoamento disperso, a força de arrasto é uma força exercida pela fase contínua sobre a fase dispersa na direção da velocidade relativa das fases. Ela é usualmente modelada por:

$$\mathbf{F}_{d,\alpha\beta} = \frac{1}{2} \rho_\beta r_\alpha A_\alpha C_{d,\alpha\beta} |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \quad (2.64)$$

onde $C_{d,\alpha\beta}$ é o coeficiente de arrasto da fase α dispersa na fase β , $\mathbf{u}_{r,\alpha\beta} = \mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}_\alpha$ é a velocidade relativa entre as fases e A_α é a área projetada da partícula normal à velocidade relativa.

Enquanto a força de arrasto atua na direção da velocidade relativa, a força de sustentação atua na direção normal à velocidade relativa entre o fluido e a partícula. AUTON (1987) mostrou que esta força é proporcional ao produto vetorial da vorticidade da fase contínua com a velocidade relativa entre as fases, ou seja:

$$\mathbf{F}_{l,\alpha\beta} = -C_{l,\alpha\beta}\rho_\beta\mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \times (\nabla \times \mathbf{u}_\beta) \quad (2.65)$$

onde $C_{l,\alpha\beta}$ é o coeficiente de sustentação

A força de massa virtual é a força necessária para acelerar a quantidade de fluido da fase contínua que é deslocada durante o movimento da partícula. Assim, o termo de massa virtual é modelado por:

$$\mathbf{F}_{vm,\alpha\beta} = C_{vm}\rho_\beta r_\alpha \left(\frac{D_\beta \mathbf{u}_\beta}{Dt} - \frac{D_\alpha \mathbf{u}_\alpha}{Dt} \right) \quad (2.66)$$

onde C_{vm} é o coeficiente de massa virtual e o operador $D_\alpha(\cdot)/Dt$ é a chamada derivada material, ou derivada substantiva, sendo definida por:

$$\frac{D_\alpha(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla(\cdot) \quad (2.67)$$

Em geral, a força de arrasto é a força dominante em escoamentos multifásicos, sendo muitas vezes a única força considerada na modelagem (ENWALD *et al.*, 1996). Com isso, neste trabalho, o termo de transferência de *momentum* entre as fases foi modelado considerando apenas a força de arrasto entre as fases, de forma que $\mathbf{F}_{I,\alpha\beta} = \mathbf{F}_{d,\alpha\beta}$. A possibilidade de inversão das fases foi considerada utilizando uma formulação simétrica para a força de arrasto entre as fases, conforme definido em WELLER (2002), porém generalizada para uma mistura multifásica com um número qualquer de fases, aplicando a seguinte equação para o cálculo do arrasto entre duas fases:

$$\mathbf{F}_{d,\alpha\beta} = \frac{3}{4}r_\alpha r_\beta \left(r_\beta \rho_\beta \frac{C_{d,\alpha\beta}}{d_\alpha} + r_\alpha \rho_\alpha \frac{C_{d,\beta\alpha}}{d_\beta} \right) |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \quad (2.68)$$

onde d_α é o diâmetro representativo da fase, e o coeficiente de arrasto $C_{d,\alpha\beta}$ é calculado considerando que a fase α se encontra dispersa na fase β , usando a correlação de (SCHILLER e NAUMANN, 1933), de forma que:

$$C_{d,\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{24}{\text{Re}_{\alpha\beta}} \left(1 + 0,15\text{Re}_{\alpha\beta}^{0,687} \right), & \text{se } \text{Re}_{\alpha\beta} \leq 1000; \\ 0,44, & \text{se } \text{Re}_{\alpha\beta} > 1000. \end{cases} \quad (2.69)$$

onde o número de Reynolds da partícula $Re_{\alpha\beta}$ é dado por:

$$Re_{\alpha\beta} = \frac{\rho_\beta |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| d_\alpha}{\mu_\beta} \quad (2.70)$$

2.2.2.4 Modelagem do fluxo de calor

A equação de fechamento usada para o fluxo de calor molecular foi a lei de Fourier (BIRD *et al.*, 1960), sendo dada por:

$$\mathbf{q}_\alpha^m = \kappa_\alpha \nabla T_\alpha \quad (2.71)$$

onde κ_α é a condutividade térmica da fase α . O fluxo de calor devido à turbulência é modelado de forma análoga, em que a condutividade térmica turbulenta é estimada a partir da viscosidade turbulenta e do número de Prandtl turbulento da fase, tal que:

$$\mathbf{q}_\alpha^t = \frac{c_{p\alpha} \mu_\alpha^t}{Pr_\alpha^t} \nabla T_\alpha \quad (2.72)$$

O número de Prandtl turbulento pode ser estimado a partir do número de Prandtl do fluido utilizando correlações empíricas, como a proposta por MALHOTRA e KANG (1984) para o número de Prandtl turbulento em tubos circulares, que é válida para fluidos com número de Prandtl entre 1 e 12500.

2.2.2.5 Modelagem da transferência de calor interfacial

Assim como o termo de transferência de *momentum* interfacial, o termo de transferência de calor interfacial também é calculado baseado numa regra simétrica, tal que:

$$Q_{I,\alpha} = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N Q_{\alpha\beta}; \quad Q_{\alpha\beta} = 6r_\alpha r_\beta \left(\frac{r_\beta h_{\alpha\beta}}{d_\alpha} + \frac{r_\alpha h_{\beta\alpha}}{d_\beta} \right) (T_\alpha - T_\beta) \quad (2.73)$$

onde o coeficiente de transferência de calor para a fase α dispersa na fase β , $h_{\alpha\beta}$, é definido por:

$$h_{\alpha\beta} = \frac{\kappa_\beta Nu_{\alpha\beta}}{d_\alpha} \quad (2.74)$$

com o número de Nusselt sendo calculado, por exemplo, usando a correlação de RANZ e MARSHALL (1952):

$$Nu_{\alpha\beta} = 2,0 + 0,6 Re_{\alpha\beta}^{1/2} Pr_\beta^{1/3}; \quad Pr_\beta = \frac{\rho_\beta \nu_\beta c_{p\beta}}{\kappa_\beta}, \quad (2.75)$$

onde Pr_β é o número de Prandtl da fase β .

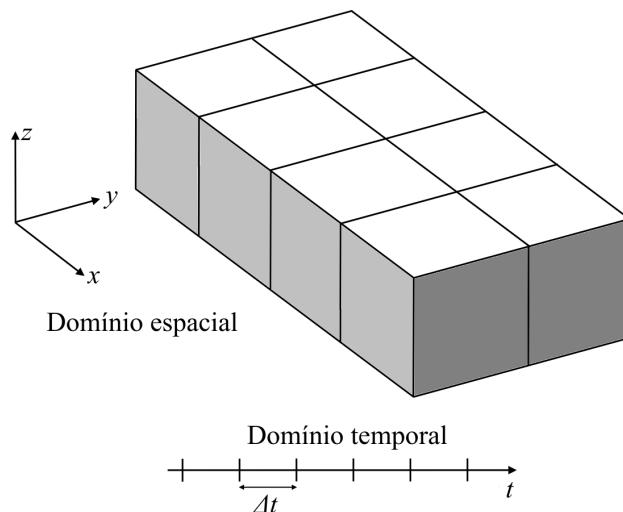


Figura 2.4: Discretização dos domínios espacial e temporal. Adaptado de RUSCHE (2002).

2.2.3 Formulação Numérica e o *Software* OpenFOAM

O OpenFOAM[®] é um pacote CFD livre e de código aberto, gerenciado, mantido e distribuído pela OpenFOAM[®] *Foundation*. O pacote é constituído de *solvers* e utilitários para os mais variados problemas de escoamento, envolvendo reações químicas, turbulência, transferência de calor, interação fluido-estrutura, eletromagnetismo, entre outras aplicações. Por ser um pacote de código aberto, ele oferece total liberdade para a customização e extensão das suas funcionalidades.

2.2.3.1 Método dos Volumes Finitos no OpenFOAM

O OpenFOAM[®] possui uma série de bibliotecas implementadas para discretização e solução de equações diferenciais parciais. A principal metodologia de discretização espacial e temporal usada no desenvolvimento das aplicações do OpenFOAM[®] é o método dos volumes finitos. Neste método, a discretização do domínio espacial é obtida pela subdivisão do mesmo em volumes de controle contíguos, dando origem à chamada malha computacional. A discretização temporal é aplicada a problemas transientes, partindo de uma condição inicial, e é utilizada para subdividir o domínio temporal em intervalos finitos de tempo, chamados também de passos de tempo (JASAK, 1996; PATANKAR, 1980). Este procedimento é ilustrado na Figura 2.4.

A Figura 2.5 mostra dois volumes de controle interconectados (P, e o seu vizinho, N), e as variáveis de interesse na formulação do método dos volumes finitos. O vetor \mathbf{S}_f é o chamado vetor de área da face, possuindo direção normal à face f e magnitude igual à área da mesma, e o vetor \mathbf{d} é a distância entre os centros dos volumes. O objetivo do processo de discretização por volumes finitos é a transformação das

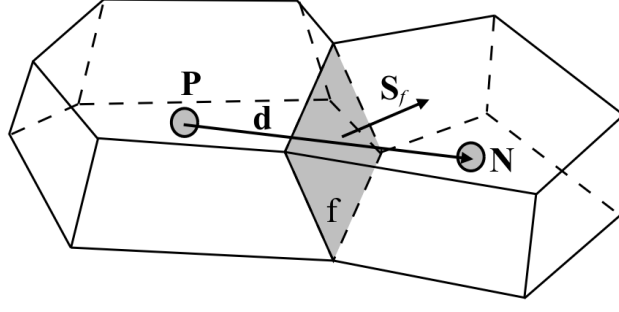


Figura 2.5: Volume de controle genérico. Adaptado de RUSCHE (2002).

equações diferenciais parciais de variáveis contínuas em um sistema de equações algébricas. A equação de transporte genérica para uma variável escalar intensiva φ é dada por:

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi) = \nabla \cdot (\Gamma_\varphi \nabla \varphi) + S_\varphi(\varphi) \quad (2.76)$$

onde ρ é a massa específica, Γ_φ é a difusividade da grandeza conservada, considerada aqui como uma grandeza escalar e $S_\varphi(\varphi)$ é um termo fonte genérico da equação de transporte.

A discretização por volumes finitos desta equação é ilustrada considerando a integral no volume de controle P, de volume V_P , e um intervalo de tempo Δt (JASAK, 1996):

$$\int_{V_P} \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} dV + \int_{V_P} \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi) dV = \int_{V_P} \nabla \cdot (\Gamma_\varphi \nabla \varphi) dV + \int_{V_P} S_\varphi(\varphi) dV \quad (2.77)$$

O próximo passo é a aplicação do Teorema de Gauss na Equação (2.77), convertendo as integrais em volume das derivadas no espaço em integrais na superfície ∂V_P dos volumes de controle.

$$\int_{V_P} (\nabla \cdot \varphi) dV = \int_{\partial V_P} d\mathbf{S} \cdot \varphi \quad (2.78)$$

Desta forma, os termos da Equação (2.77) são aproximados pelos valores nas faces dos volumes de controle após a conversão das integrais de volume em integrais de superfície pelo teorema de Gauss. O termo convectivo $\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi)$, por exemplo, é aproximado por:

$$\int_{V_P} \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi) dV = \int_{\partial V_P} d\mathbf{S} \cdot (\rho\mathbf{u}\varphi) \approx \sum_f \mathbf{S}_f \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f \varphi_f) \quad (2.79)$$

onde o subscrito f representa o valor da variável avaliada na face do volume de controle. A metodologia numérica implementada no OpenFOAM[®] utiliza um arranjo co-localizado, em que as equações de transporte são discretizadas e resolvidas para os valores das variáveis nos centros dos volumes de controle. Assim, os valores das variáveis nas faces são obtidos a partir da interpolação dos valores dos centros dos

volumes de controle vizinhos à face. Com isso, o último termo do lado esquerdo da Equação (2.79) é aproximado por:

$$\sum_f \mathbf{S}_f \cdot (\rho_f \mathbf{u}_f \varphi_f) \approx \sum_f \phi(\varphi)_f \quad (2.80)$$

onde $(\varphi)_f$ é o valor de φ_f aproximado por interpolação dos valores nos centros dos volumes vizinhos, e ϕ é o fluxo mássico através da face, dado por $\phi = \mathbf{S}_f \cdot [(\rho)_f(\mathbf{u})_f + (\langle \rho \mathbf{u} \rangle)_f]$, onde $\langle \rho \mathbf{u} \rangle$ é um termo de correção da interpolação do *momentum*. Esta correção foi introduzida por RHIE e CHOW (1983) para resolver problemas numéricos oriundos do arranjo co-localizado e a sua fundamentação será melhor explicada na Seção 2.2.3.2.

O termo difusivo também é aproximado após a aplicação do teorema de Gauss, fornecendo (JASAK, 1996):

$$\int_{V_P} \nabla \cdot (\Gamma_\varphi \nabla \varphi) dV = \int_{\partial V_P} d\mathbf{S} \cdot (\Gamma_\varphi \nabla \varphi) \approx \sum_f (\Gamma_\varphi)_f (\mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \varphi) \quad (2.81)$$

Em malhas ortogonais, o termo $(\mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \varphi)$, que representa o gradiente normal à face, é dado por:

$$\mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \varphi = \frac{\varphi_N - \varphi_P}{|\mathbf{d}|} |\mathbf{S}_f| \quad (2.82)$$

No entanto, para malhas não-ortogonais, um termo adicional calculado explicitamente é adicionado à Equação (2.82). O cálculo deste termo envolve a interpolação dos gradientes avaliados nos centros dos volumes para as faces (FERZIGER e PERIC, 2002).

O termo fonte $S_\varphi(\varphi)$ é uma função genérica de φ , sendo linearizada da seguinte forma:

$$S_\varphi(\varphi) = S_I \varphi + S_E \quad (2.83)$$

onde S_I e S_E podem ser dependentes de φ . Após integrarmos este termo no volume de controle P obtemos:

$$\int_{V_P} S_\varphi(\varphi) dV \approx S_I \varphi_P V_P + S_E V_P \quad (2.84)$$

O termo temporal pode ser discretizado usando diferentes métodos. Neste trabalho, foi utilizado o método de Euler implícito de primeira ordem, dado por:

$$\int_{V_P} \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} dV \approx \frac{(\rho\varphi_P V_P)^t - (\rho\varphi_P V_P)^{t-1}}{\Delta t} \quad (2.85)$$

onde os sobrescritos t e $t - 1$ representam o valor da variável no passo de tempo atual e anterior, respectivamente.

A discretização dos termos da equação de transporte pode ser feita de forma explícita ou implícita. WELLER (2002) (*apud* RUSCHE (2002)) apresentou uma notação útil na representação do processo de discretização dos operadores pelo método dos volumes finitos. Dado um operador Ω , a discretização do mesmo é representada por $[\Omega[\varphi]]$, onde a variável entre colchetes possui tratamento implícito. Com isso, pode-se escrever a discretização implícita em φ da Equação (2.76) como:

$$\left[\frac{\partial(\rho[\varphi])}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\phi[\varphi])] - [\nabla \cdot (\Gamma_\varphi \nabla[\varphi])] - [S_I[\varphi]] - S_E = 0 \quad (2.86)$$

2.2.3.2 Metodologia de acoplamento

Uma das etapas mais importantes na implementação de um código CFD é o algoritmo usado na solução do sistema de equações diferenciais parciais que descrevem o problema físico. Para fins de ilustração, considere as equações de Navier-Stokes (BIRD *et al.*, 1960), que representam as equações de conservação de massa e *momentum* de um escoamento monofásico e incompressível, sendo dadas por:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) - \nabla \cdot (\nu \nabla \mathbf{u}) &= -\frac{\nabla p}{\rho} \end{aligned} \quad (2.87)$$

A solução do sistema de equações acima é determinada pelos campos \mathbf{u} e p que satisfazem o mesmo para um determinado domínio espacial e temporal, dado um conjunto de condições de contorno e iniciais. Entretanto, existem poucas soluções analíticas conhecidas para as equações de Navier-Stokes, e o desenvolvimento de algoritmos numéricos e outras metodologias para resolver o sistema de equações acima é um campo de pesquisa bastante ativo. Assim, a discussão apresentada nessa seção se restringe a uma revisão qualitativa do que dentro da literatura de CFD é comumente chamado de algoritmos de acoplamento pressão-velocidade.

Geralmente, a predição do campo de velocidades é obtida a partir da solução da equação de conservação de *momentum*, enquanto uma equação para o cálculo do campo de pressão é deduzida a partir da combinação das equações de conservação de *momentum* e da continuidade (PATANKAR e SPALDING, 1972). No entanto, um dos aspectos fundamentais do desenvolvimento dos algoritmos de acoplamento pressão-velocidade está relacionado à forma de armazenamento das variáveis, existindo duas possibilidades. No arranjo do tipo co-localizado, todas as variáveis são armazenadas nos centros dos volumes de controle. Já no arranjo desencontrado, as variáveis podem ser armazenadas em posições diferentes dos volumes de controle. Este tipo de arranjo foi bastante utilizado nos primeiros códigos CFD, onde o campo de pressão era armazenado nos centros dos volumes de controle, enquanto as veloci-

dades eram armazenadas nas faces (PATANKAR, 1980). A vantagem deste arranjo é o melhor acoplamento dos campos de pressão e velocidade durante a solução, uma vez que foi observado que as soluções obtidas utilizando o arranjo co-localizado apresentavam oscilações numéricas nos campos de pressão. Essas oscilações são comumente comparadas a “padrões de tabuleiro de damas” (*checkerboard patterns*).

Entretanto, este problema foi resolvido por RHIE e CHOW (1983) para o caso de escoamentos monofásicos incompressíveis e estacionários, que utilizou um termo de correção para o fluxo nas faces, comumente referenciada como “interpolação de Rhie-Chow”, cuja generalização posterior deu origem às diversas metodologias de interpolação de *momentum*. Com isso, o arranjo co-localizado ganhou rápida popularidade, dadas as suas diversas vantagens frente ao arranjo desconstruído, como o menor uso de memória computacional, facilidades de generalização da topologia dos volumes de controle da malha e maior eficiência no emprego de técnicas de solução de malhas múltiplas (*multigrid*) (PERIC *et al.*, 1988). Este tipo de arranjo é o atualmente utilizado pelo OpenFOAM[®].

Assim, ao longo dos anos, a interpolação de Rhie-Chow foi estendida e modificada para várias outras aplicações. Foi mostrado que os resultados obtidos pela metodologia de RHIE e CHOW (1983) eram dependentes dos fatores de relaxação, e a extensão direta para problemas transientes gerava resultados dependentes do passo de tempo empregado (CHOI, 1991; KAWAGUCHI *et al.*, 2002; YU *et al.*, 2002). O problema foi resolvido por CUBERO e FUEYO (2007), que desenvolveram a chamada metodologia de interpolação de *momentum* compacta (*Compact Momentum Interpolation*, CMI), que fornecia soluções convergidas independentes do valor do passo de tempo e dos coeficientes de relaxação empregados. Esta metodologia é baseada num tratamento diferenciado para os coeficientes numéricos que surgem na discretização do termo transiente, e uma nova equação para a correção do fluxo nas faces é deduzida, considerando efeitos do gradiente de pressão, do termo temporal e da relaxação.

Outro aspecto relevante no desenvolvimento do algoritmo numérico é a formulação das equações de Navier-Stokes. Durante anos, os algoritmos de solução mais populares eram aqueles baseados no método SIMPLE (PATANKAR e SPALDING, 1972). Esta classe de métodos é comumente referida como algoritmos segregados, e são normalmente baseados na solução separada das equações para cálculo da velocidade e da pressão, que serão resolvidas iterativamente até ambas atingirem a convergência.

No entanto, conforme apontado por DARWISH *et al.* (2009), com o aumento da disponibilidade de memória nos computadores modernos e a existência de problemas de escalabilidade nos algoritmos segregados, os métodos implicitamente acoplados ganharam crescente interesse nas últimas duas décadas. DARWISH *et al.* (2009) im-

plementaram um esquema implicitamente acoplado para a solução de escoamentos monofásicos estacionários, mostrando que os tempos computacionais relacionados à metodologia acoplada são substancialmente reduzidas quando comparados à abordagem segregada, com os ganhos de velocidade sendo ainda maiores em malhas mais refinadas.

No caso de escoamentos multifásicos, não só o algoritmo de acoplamento pressão-velocidade deve ser observado, mas também a metodologia de acoplamento do termo de troca de *momentum* entre as fases. Uma prática comum é aplicar uma correção semelhante à desenvolvida por RHIE e CHOW (1983) para o termo de gradiente de pressão aos termos de arrasto e de força de corpo (MOUKALLED e DARWISH, 2009). CUBERO *et al.* (2014) estenderam a formulação CMI para escoamentos bifásicos transientes usando uma metodologia de interpolação de *momentum* que inclui uma correção relativa ao termo de arrasto para os fluxos volumétricos nas faces. Foi mostrado que a ausência do termo de correção do arrasto levou a velocidades relativas espúrias, que criam oscilações não físicas nos campos de fração de fase. A metodologia de solução do sistema de equações usada por CUBERO *et al.* (2014) foi baseada no algoritmo mais popular para a solução de escoamentos bifásico, o *Inter-Phase Slip Algorithm* (IPSA). Este método pode ser visto como uma generalização do método SIMPLE monofásico para o caso bifásico (SPALDING, 1980), utilizando a equação da continuidade global para desenvolver a equação da pressão e resolvendo as equações do movimento de cada fase de forma sequencial. No entanto, esta metodologia apresenta algumas desvantagens, já que converge lentamente em casos em que o termo de transferência de *momentum* é dominante. Este problema foi resolvido com o desenvolvimento do algoritmo de eliminação parcial (*Partial Elimination Algorithm*, PEA) (SPALDING, 1983), que cria aproximações explícitas para as velocidades das fases, que são substituídas nas equações de conservação de *momentum* da outra fase, aumentando o acoplamento entre ambas. Entretanto, este método não é facilmente generalizável para um sistema com um número N_t qualquer de fases, podendo ser aplicado apenas para desacoplar um par de fases por vez (PASSALACQUA e FOX, 2011).

Uma alternativa geral para a solução deste problema é o desenvolvimento de um método de solução que resolva de forma simultânea as equações de conservação de *momentum* de todas as fases, com um tratamento implícito dos termos de transferência de *momentum* na interface. Recentemente, DARWISH e MOUKALLED (2015) implementaram uma metodologia para a solução de escoamentos bifásicos estacionários baseada na solução simultânea e implicitamente acoplada das equações da velocidade das fases e da pressão, sendo obtidas acelerações em termos dos custos computacionais entre 1,3 e 4,6 quando comparado à solução segregada.

Analisando a Equação (2.68) observa-se que a diminuição do diâmetro da partí-

cula da fase dispersa aumenta o coeficiente multiplicativo relativo à força de arrasto, que é proporcional ao recíproco do diâmetro elevado ao quadrado. Com isso, o problema do acoplamento dos termos de troca de *momentum* interfacial se torna crítico em diversas aplicações práticas, como em escoamentos gás-sólido (VENIER *et al.*, 2016) e no escoamentos de emulsões (FAVERO *et al.*, 2015). Assim, um dos focos deste trabalho foi o desenvolvimento de um método baseado na solução simultânea e implicitamente acoplada dos campos de velocidade e pressão do modelo Euleriano multi-fluido com um número qualquer de fases, tópico que será abordado no Capítulo 4.

2.3 Balanço populacional

Nessa seção são abordados os conceitos fundamentais relativos à modelagem de balanço populacional e as metodologias numéricas usualmente aplicadas para a simulação de escoamentos multifásicos polidispersos em problemas de engenharia química.

O termo polidisperso é usado no contexto da modelagem de escoamentos multifásicos dispersos quando os elementos (gotas, bolhas, partículas) que compõe a fase dispersa possuem propriedades que diferem entre si (massa, *momentum*, energia, etc). A partir dessas características, definimos o vetor de estado das partículas, $\mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_h)$, que descreve a partícula através das h variáveis internas. Com isso, o sistema disperso pode ser descrito pela função densidade numérica de partículas, $q(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t)$, que quantifica o número de partículas por unidade de volume com propriedade \mathbf{x} ocupando a posição \mathbf{z} num dado instante de tempo t para uma dada realização do processo.

A partir da função de densidade numérica de partículas, postula-se a existência da função de densidade numérica média (*Number Density Function*, NDF), $f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t)$:

$$E[q(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t)] \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t), \quad \mathbf{x} \in \Omega_{\mathbf{x}} \quad \text{e} \quad \mathbf{z} \in \Omega_{\mathbf{z}} \quad (2.88)$$

onde $E(\cdot)$ é o operador expectativa, compatível com a média amostral e Ω representa domínios genéricos nos espaços das variáveis de estado (\mathbf{x} e \mathbf{z}).

O número médio total de partículas no sistema é dado por:

$$\bar{N}(t) = \int_{\Omega_{\mathbf{x}}} \int_{\Omega_{\mathbf{z}}} f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) d\mathbf{V}_{\mathbf{z}} d\mathbf{V}_{\mathbf{x}} \quad (2.89)$$

onde $d\mathbf{V}_{\mathbf{x}}$ e $d\mathbf{V}_{\mathbf{z}}$ são os volumes diferenciais no espaço das variáveis internas (propriedades da partícula) e externas (o espaço físico), respectivamente.

2.3.1 A equação de balanço populacional

A Equação de Balanço Populacional (*Population Balance Equation*, PBE) é a equação de conservação da função de densidade numérica média de partículas e, semelhantemente a outras equações de conservação da mecânica do contínuo, a sua dedução pode ser obtida através da aplicação do teorema do transporte de Reynolds a um hipervolume de controle deformável no espaço das variáveis internas e externas (RAMKRISHNA, 2000). Com isso, torna-se possível descrever a evolução temporal da distribuição numérica de uma população de partículas, distribuídas em uma ou mais de suas propriedades.

Assim, a PBE vem sendo empregada em diferentes campos de estudo, como cristalização, precipitação, culturas celulares em biorreatores, etc. Os modelos desenvolvidos podem receber diferentes classificações, dependendo do grau de complexidade do mesmo. Quando é desprezada a dependência espacial da função de densidade numérica média de partículas, o modelo obtido é dito homogêneo. Por outro lado, quando esta dependência é considerada, o modelo é dito heterogêneo. Quando é considerada uma única variável interna no vetor de estado das partículas a distribuição é dita monovariada, e se mais de uma variável é usada na descrição da distribuição a mesma é dita multivariada.

Nota-se ainda que a PBE pode receber diferentes nomes dependendo do campo de estudo em que a mesma é aplicada (MARCHISIO e FOX, 2013). No campo de modelagem de sprays, o problema geralmente é formulado em termos da área superficial da partícula, e a equação utilizada é normalmente referida como Equação de *Williams-Boltzmann*. Já no estudo de aerossóis e partículas ultra-finas, a distribuição é escrita em termos da massa das partículas, e a equação obtida é chamada de Equação de Dinâmica das Partículas (*Particle Dynamics Equation*). No estudo de sistemas particulados envolvendo escoamentos granulares, a variável interna considerada é a velocidade das partículas, e a equação utilizada é a extensão da equação de Boltzmann (*Boltzmann Equation*) para sistemas multifásicos. As diferentes formulações encontradas em cada campo podem ser vistas como casos particulares da chamada Equação de Balanço Populacional Generalizada (*Generalized Population Balance Equation*, GPBE), uma vez que a fundamentação teórica usada no desenvolvimento de cada modelo é a mesma (mecânica estatística) (MARCHISIO e FOX, 2013).

Entretanto, a formulação para a PBE usada neste trabalho é baseada na apresentada por RAMKRISHNA (2000), já que a mesma é geral o suficiente para o escopo do mesmo. Neste caso, a PBE é dada por (RAMKRISHNA, 2000):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{z}} \cdot (\dot{\mathbf{Z}}f) - \nabla_{\mathbf{z}} \cdot \left\{ \mathbf{D}_z \cdot \left[\nabla_{\mathbf{z}} \cdot (\mathbf{D}_z^T f) \right] \right\} = H(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) \quad (2.90)$$

onde $\dot{\mathbf{Z}}$ é a taxa de variação determinística da variável externa, podendo ser associado a um campo de velocidades médio da partícula, e \mathbf{D}_z é um coeficiente de dispersão de partículas, associado à movimentação não-determinística, que pode ser anisotrópico. O vetor \mathbf{Y} é um vetor de variáveis da fase contínua (RAMKRISHNA, 2000).

Em escoamento turbulentos, a dispersão das partículas está associada às flutuações no campo de velocidades do escoamento, sendo o termo $\nabla_{\mathbf{z}} \cdot \{\mathbf{D}_z \cdot [\nabla_{\mathbf{z}} \cdot (\mathbf{D}_z^T f)]\}$ simplificado como $\nabla_{\mathbf{z}} \cdot \{\tilde{\mathbf{D}}_z \nabla_{\mathbf{z}} f\}$ (MARCHISIO, 2007). O termo fonte $H(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$ é dado por:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) = H_g(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) + H_a(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) + H_b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) + H_J(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) \quad (2.91)$$

Sendo responsável pela modelagem dos processos de crescimento, $H_g(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$, agregação, $H_a(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$, quebra, $H_b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$, e nucleação, $H_J(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$.

O termo de nucleação pode ser visto como uma taxa de geração de partículas no espaço de estado e a modelagem depende de cada processo (cristalização, solubilização, etc.), mas geralmente é tratado como um fluxo de partículas entrando no domínio do espaço de estado:

$$H_J(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) = J_o(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) \quad (2.92)$$

onde J_o é a taxa de formação de novas partículas por unidade de volume e de tempo, isto é, o surgimento de núcleos monodispersos com propriedades \mathbf{x}_o .

O termo de crescimento é representado por uma contribuição advectiva e outra difusiva no espaço de estado das variáveis internas:

$$H_g(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\dot{\mathbf{X}}f) + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \{\mathbf{D}_x \cdot [\nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\mathbf{D}_x^T f)]\} \quad (2.93)$$

onde $\dot{\mathbf{X}}$ é a taxa de variação determinística das variáveis internas, também conhecida como taxa de crescimento, e \mathbf{D}_x é o coeficiente associado à dispersão, ou seja, a movimentação randômica no espaço de estado das variáveis internas.

O termo fonte de agregação $H_a(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$ é dado por duas parcelas, correspondentes à morte e ao nascimento de partículas devido ao processo de agregação:

$$\begin{aligned} H_a(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) = & - \int_{\Omega_{\mathbf{x}'}} \int_{\Omega_{\mathbf{z}'}} a(\mathbf{x}, \mathbf{z}; \mathbf{x}', \mathbf{z}'; \mathbf{Y}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) f(\mathbf{x}', \mathbf{z}', t) d\mathbf{V}_{\mathbf{x}'} d\mathbf{V}_{\mathbf{z}'} \\ & + \frac{1}{\varrho} \int_{\Omega_{\mathbf{x}'}} \int_{\Omega_{\mathbf{z}'}} a(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}}; \mathbf{x}', \mathbf{z}'; \mathbf{Y}, t) f(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}}, t) \\ & \times f(\mathbf{x}', \mathbf{z}', t) \frac{\partial(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}})}{\partial(\mathbf{x}, \mathbf{z})} d\mathbf{V}_{\mathbf{x}'} d\mathbf{V}_{\mathbf{z}'} \end{aligned} \quad (2.94)$$

onde ϱ é um parâmetro que serve para corrigir a redundância gerada pela conta-

gem dos mesmos pares de partículas no intervalo de integração, $\partial(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}})/\partial(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ é o Jacobiano da transformação de coordenadas, $a(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}}; \mathbf{x}', \mathbf{z}'; \mathbf{Y}, t)$ é a frequência de agregação, que define a taxa com que duas partículas com propriedades $(\mathbf{x}', \mathbf{z}')$ e $(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}})$, existentes num instante de tempo t e com propriedades da fase contínua \mathbf{Y} , se agregam para formar uma partícula filha com propriedades (\mathbf{x}, \mathbf{z}) . As partículas de índice $(\mathbf{x}', \mathbf{z}')$ e $(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{z}})$ caracterizam as partículas-mãe que se agregam para gerar uma partícula-filha com estado (\mathbf{x}, \mathbf{z}) (RAMKRISHNA, 2000).

O termo fonte de quebra $H_b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$ também é dividido em duas parcelas, correspondentes à morte e ao nascimento de partículas pelo processo de quebra:

$$\begin{aligned} H_b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t) = & -b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) + \\ & + \int_{\Omega_{\mathbf{x}'}} \int_{\Omega_{\mathbf{z}'}} \vartheta(\mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)b(\mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t) \quad (2.95) \\ & \times f(\mathbf{x}', \mathbf{z}', t) d\mathbf{V}_{\mathbf{x}'} d\mathbf{V}_{\mathbf{z}'} \end{aligned}$$

onde $b(\mathbf{x}, \mathbf{z}, \mathbf{Y}, t)$ é a frequência de quebra e $\vartheta(\mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)$ é o número médio de partículas filhas formadas pela quebra de uma partícula mãe de estado $(\mathbf{x}', \mathbf{z}')$.

O termo $P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)$ corresponde à função densidade de probabilidade condicional das partículas-filhas formadas pela quebra de uma partícula-mãe de estado $(\mathbf{x}', \mathbf{z}')$, em um instante t e no ambiente caracterizado por \mathbf{Y} , virem a possuir o estado (\mathbf{x}, \mathbf{z}) .

Para que a massa seja conservada na quebra das partículas, a função $P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)$ deve apresentar as seguintes propriedades listadas abaixo (RAMKRISHNA, 2000):

- Nenhuma partícula filha tem massa, m , maior que a partícula mãe ou geradora:

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t) = 0, \quad \forall m(\mathbf{x}) \geq m(\mathbf{x}') \quad (2.96)$$

- A probabilidade total de serem geradas partículas filhas em todo o espaço de estado é unitária:

$$\int_{\Omega_{\mathbf{z}}} \int_{\Omega_{\mathbf{x}}} P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t) d\mathbf{V}_{\mathbf{x}} d\mathbf{V}_{\mathbf{z}} = 1 \quad (2.97)$$

- Como a massa se conserva no processo de quebra, a soma das massas de todas as partículas filhas é exatamente igual a massa da partícula mãe:

$$\int_{\Omega_{\mathbf{z}}} \int_{\Omega_{\mathbf{x}}} m(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, \mathbf{z} | \mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t) d\mathbf{V}_{\mathbf{x}} d\mathbf{V}_{\mathbf{z}} = \frac{m(\mathbf{x}')}{\vartheta(\mathbf{x}', \mathbf{z}', \mathbf{Y}, t)} \quad (2.98)$$

2.3.2 Métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional

A equação de balanço populacional é uma equação íntegro-diferencial com dependência temporal e espacial, e poucas soluções analíticas são conhecidas (RAMKRISHNA, 2000). Isso torna necessária a utilização de metodologias numéricas para a maioria das aplicações práticas.

Vários métodos numéricos já foram desenvolvidos para a solução da equação de balanço populacional. Estes métodos são usualmente classificados como métodos estocásticos (ZHAO *et al.*, 2007), métodos de classes (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a), métodos de momentos fechados por quadratura (*Quadrature Based Moment Methods*, QBMM) (MARCHISIO e FOX, 2005; MCGRAW, 1997) e métodos de resíduos ponderados (HULBURT e AKIYAMA, 1969; RAMKRISHNA, 1971). Existem também os métodos híbridos (ATTARAKIH *et al.*, 2009; LAGE, 2011), que combinam características das diferentes categorias.

O primeiro representante dos QBMM's foi o *Quadrature Method of Moments* (QMOM) (MARCHISIO *et al.*, 2003; MCGRAW, 1997). Ele resolve um sistema de equações para os $2N_p$ momentos de ordem mais baixa da NDF, usando a quadratura de Gauss-Christoffel de N_p pontos para fechar o problema através da aproximação dos termos fonte integrais existentes. No entanto, a desvantagem deste método é a necessidade de calcular a quadratura em cada passo de tempo uma vez que as metodologias disponíveis para o cálculo da mesma, como o algoritmo produto diferença de GORDON (1968) ou o método de Chebyshev modificado de GAUTSCHI (2004), são bastante custosas. O método foi originalmente aplicado por MCGRAW (1997) para resolver problemas envolvendo crescimento e foi posteriormente generalizado por MARCHISIO *et al.* (2003) para tratar problemas envolvendo agregação e quebra de partículas.

Mais tarde, MARCHISIO e FOX (2005) desenvolveram o *Direct Quadrature Method of Moments* (DQMOM). A formulação do método é baseada em equações de evolução temporal dos pesos e abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel, em vez dos momentos. Com isso, o custo computacional é reduzido, já que não há necessidade de calcular a quadratura em cada passo de tempo. Por outro lado, os termos fonte para a evolução dos pesos e abscissas são calculados a partir da solução de um sistema linear cuja matriz de coeficientes se torna progressivamente mal-condicionada quando o número de pivôs usados na discretização da NDF aumenta. Além disso, o DQMOM herdou algumas deficiências do QMOM, como acurácia reduzida em casos com funções de agregação e quebra complexas, e incapacidade de representar taxas negativas de crescimento quando há um fluxo de partículas para fora do domínio. Estes problemas podem ser parcialmente resolvidos através de

métodos híbridos que reconstróem a função de densidade numérica média a partir de um conjunto finito de momentos, como o *Dual Quadrature Method of Generalized Moments* (DUQMOGEM) (LAGE, 2011) e o *Extended Quadrature Method of Moments* (EQMOM).

FAVERO (2014) avaliou os métodos numéricos existentes para a solução da PBE, comparando a robustez, acurácia, e o custo computacional, e analisando a viabilidade de implementação dos mesmos na solução da equação de balanço populacional multivariada heterogênea, considerando quebra, agregação, nucleação e crescimento. Considerando o custo/benefício relativo de cada método, o método DQMOM-FC (BUFFO *et al.*, 2013) foi escolhido como sendo a melhor alternativa disponível. Este método possui uma acurácia menor do que alguns métodos híbridos recentemente desenvolvidos, como o DUQMOGEM (LAGE, 2011) e o EQMOM (YUAN *et al.*, 2012), mas a mesma é aceitável diante do custo computacional mais baixo.

Por outro lado, um método aparentemente promissor para aplicações CFD que não foi incluído na análise de FAVERO (2014) é o método DQST (VIKHANSKY, 2013; VIKHANSKY e SPLAWSKI, 2015). Este método combina características do método DQMOM (MARCHISIO e FOX, 2005) e do método das classes de pivô móvel (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996b), mas evita a solução de um sistema linear com matriz mal condicionada, que ocorre no DQMOM, e utiliza uma metodologia de suavização que distribui as abscissas ponderadas igualmente entre os pontos da quadratura utilizando a árvore Euclidiana de extensão mínima (*Euclidean Minimum Spanning Tree*). Este método foi desenvolvido para tratar problemas multivariados com um número elevado de variáveis internas, mas em sua formulação original foi considerada apenas a agregação de partículas. Posteriormente, VIKHANSKY e SPLAWSKI (2015) implementaram o método DQST no *software* comercial CD-Adapco[®] para solução de problemas de acoplamento PB-CFD. Embora apenas problemas monovariados tenham sido tratados, o método foi estendido para o tratamento da quebra de partículas. Assim, um dos objetivos deste trabalho é realizar a generalização do método para incluir o termo de crescimento, e avaliar a performance numérica do método DQST, tendo em vista a possibilidade de sua aplicação futura na solução da PBE multivariada heterogênea.

Os dois métodos numéricos considerados durante o desenvolvimento da presente tese foram os métodos DQST (VIKHANSKY, 2013; VIKHANSKY e SPLAWSKI, 2015) e DQMOM-FC (BUFFO *et al.*, 2013; MARCHISIO e FOX, 2005). A extensão e análise numérica do método DQST são abordados no Capítulo 3, enquanto o método DQMOM-FC foi o método efetivamente utilizado no *solver* multifásico para a modelagem da formação de hidratos, cujos desenvolvimentos e resultados são apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 3

Análise numérica do método DQST

3.1 Introdução

Este capítulo trata da análise numérica do método DQST com respeito a sua acurácia e custo computacional, incluindo uma análise da discretização do termo de nascimento por quebra e da metodologia de suavização. Foram propostas diversas melhorias ao método, incluindo um novo método de inicialização, a extensão para casos envolvendo crescimento e o uso de um método de integração temporal de segunda ordem. É demonstrado que a metodologia original de suavização não conserva o momento de segunda ordem da distribuição, sendo proposta uma nova metodologia, que garante a conservação do momento de segunda ordem. O uso da metodologia de suavização proposta combinada à integração temporal de segunda ordem reduziu o erro relativo ao momento de segunda ordem em várias ordens de magnitude, com um aumento modesto do custo computacional. O detalhamento dos desenvolvimentos realizados neste trabalho são fornecidos no Apêndice A, se encontrando nas seguintes seções do artigo anexado:

- A dedução das equações do método de forma mais clara, incluído a formulação diferencial do mesmo, se encontra na Seção 3.1,
- O desenvolvimento e teste de duas metodologias de inicialização para o método DQST, chamadas de M1 e M2, são detalhadas na Seção 4.1,
- A extensão do método para o tratamento do termo de crescimento é desenvolvida na Seção 4.2.2,
- Uma nova metodologia de suavização, conservativa para o momento de segunda ordem é apresentada na Seção 4.3.

Outro desenvolvimento realizado foi a implementação de uma metodologia de integração temporal de segunda ordem, cujo desenvolvimento é detalhado na Seção 3.2 do presente capítulo. Assim, este capítulo inclui os desenvolvimentos e resultados que, por questão de direitos autorais, não puderam ser incluídos no Apêndice A, de forma que o conteúdo apresentado aqui é baseado na versão final publicada do artigo (FERREIRA *et al.*, 2017).

3.2 Integração temporal de segunda ordem

As equações para a evolução dos pesos w_i e abscissas ponderadas ς_i do método DQST podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = H_{0,i}(t), \quad \frac{d\varsigma_i(t)}{dt} = H_{1,i}(t) \quad (3.1)$$

onde $H_{0,i}(t)$ e $H_{1,i}(t)$ representam os termos fonte de nascimento e morte atribuídos ao peso e a abscissa ponderada i , respectivamente. O método DQST original é baseado no método de Euler explícito com acurácia de primeira ordem, de forma que as equações acima são integradas no tempo da seguinte forma:

$$w_i(t + \Delta t) = w_i(t) + H_{0,i}(t)\Delta t, \quad \varsigma_i(t + \Delta t) = \varsigma_i(t) + H_{1,i}(t)\Delta t \quad (3.2)$$

Entretanto, a formulação diferencial do método DQST permite a aplicação de métodos de integração de ordem mais alta. O método escolhido foi o método predictor-corrector de Euler explícito, que pode ser detalhado como:

1. Calcular $H_{0,i}(t)$ e $H_{1,i}(t)$ usando $w_i(t)$ e $\varsigma_i(t)$.
2. Aplicar o método de Euler de primeira ordem usando metade do passo de tempo para estimar $w_i(t + \Delta t/2)$ e $\varsigma_i(t + \Delta t/2)$:

$$w_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = w_i(t) + H_{0,i}(t)\frac{\Delta t}{2}, \quad \varsigma_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \varsigma_i(t) + H_{1,i}(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (3.3)$$

3. Usar $w_i(t + \Delta t/2)$ e $\varsigma_i(t + \Delta t/2)$ para calcular $H_{0,i}$ e $H_{1,i}$ em $(t + \Delta t/2)$.
4. Usar os termos fonte em $(t + \Delta t/2)$ para calcular os pesos e abscissas em $(t + \Delta t)$:

$$w_i(t + \Delta t) = w_i(t) + H_{0,i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (3.4)$$

$$\varsigma_i(t + \Delta t) = \varsigma_i(t) + H_{1,i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (3.5)$$

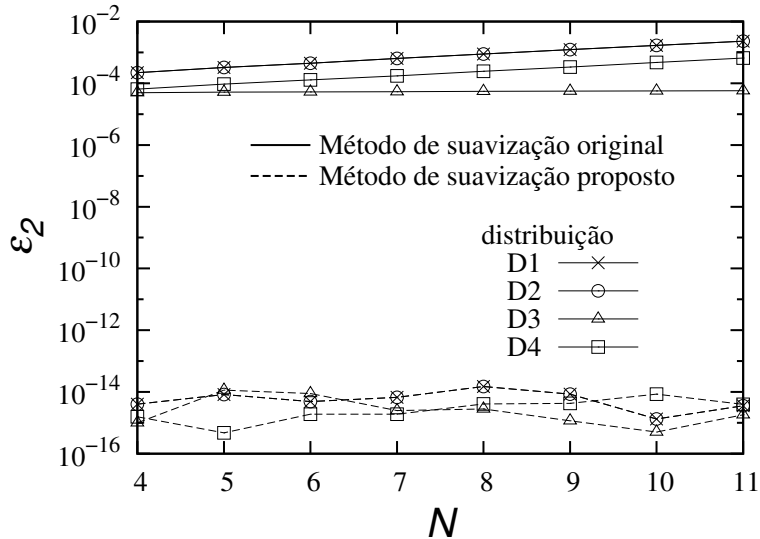


Figura 3.1: Erros relativos do momento de segunda ordem para o procedimento de inicialização usando a quadratura de Gauss-Christoffel para discretização da NDF e considerando o algoritmo de suavização original e o proposto.

3.3 Resultados e discussão

Foi comparado o uso da quadratura de Gauss-Christoffel às metodologias M1 e M2, desenvolvidas neste trabalho, na discretização de diferentes distribuições para fins de inicialização do método DQST. A Figura 3.1 mostra os erros para o momento de segunda ordem, ϵ_2 , obtidos usando a quadratura de Gauss-Christoffel para diferentes números de pontos de quadratura (N), considerando a metodologia de suavização original de VIKHANSKY (2013) e a desenvolvida neste trabalho.

O uso da metodologia de suavização original junto com a quadratura de Gauss-Christoffel gerou erros iniciais entre 0,01–0,1%, e que aumentam com N , enquanto a nova metodologia de suavização forneceu erros relativos abaixo de 10^{-13} para todos os casos. As Figuras 3.2(a) e 3.2(b) mostram os erros obtidos com os métodos M1 e M2 para os momentos de segunda e terceira ordem (ϵ_3), respectivamente. Os erros nos momentos de segunda ordem para o método M2 não são visíveis no gráfico, uma vez que estão abaixo da precisão de ponto flutuante da máquina, que é $\approx 10^{-16}$. Entretanto, observa-se que os erros diminuem com o aumento de N em todos os casos analisados. Ambos os métodos possuem ordem de convergência similar para uma mesma distribuição, mas o erro fornecido pelo método M2 é sempre menor.

Estes resultados mostram que o método de discretização M2 é a melhor escolha para a inicialização do método DQST, uma vez que o mesmo fornece uma distribuição inicial suave, conserva os momentos de interesse, e não possui restrições com o aumento de N .

A comparação dos resultados obtidos com o DQST original e a formulação que

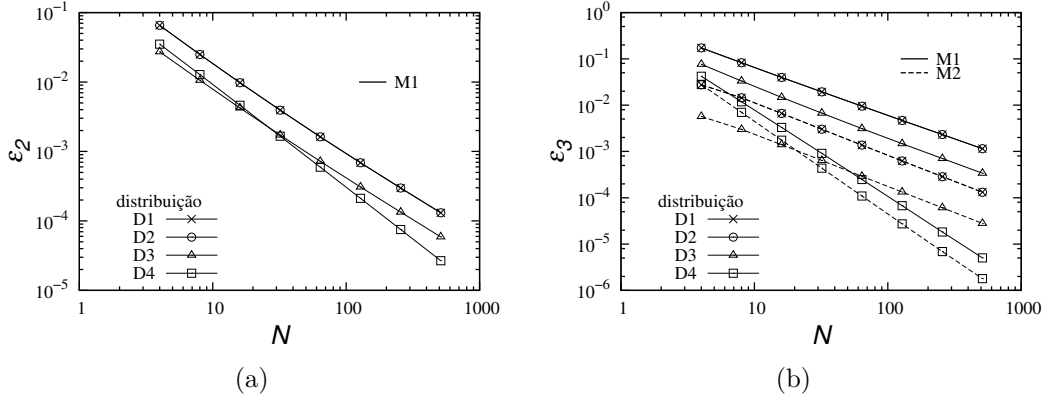


Figura 3.2: Erros de inicialização (a) para μ_2 usando o método de inicialização M1, e (b) para μ_3 usando os métodos de inicialização M1 e M2. Erros de inicialização para M2 não são mostrados em (a) uma vez que são virtualmente nulos.

incluir as melhorias propostas (chamado aqui de DQST proposto) foi realizada para diversos casos testes, incluindo problemas de agregação pura, quebra pura, quebra e agregação simultâneas e crescimento puro, conforme detalhado na Seção 5.2 do Apêndice A. Os resultados obtidos para estes casos são mostrados na Tabela 3.1, que lista o valor de $\log(\epsilon_2)$ e o tempo computacional obtido em cada caso até um dado valor de t . Na maioria dos casos, a diminuição nos erros do momento de segunda ordem foi de aproximadamente três ordens de grandeza, com um aumento no tempo computacional menor que 50%. A vantagem da versão melhorada do método DQST é mais evidente ao compararmos casos com erros ou tempos computacionais similares. Por exemplo, a simulação do caso 1 usando a metodologia original e $\Delta t = 10^{-4}$ é 66 vezes mais lenta e gera erros maiores que a nova formulação com $\Delta t = 10^{-2}$. A principal exceção é o caso 9, em que os erros no momento de segunda ordem são dominados pela discretização na NDF. Neste caso, a independência dos resultados com o passo de tempo é obtida com $\Delta t = 10^{-2}$ usando a versão proposta para o DQST, enquanto a versão original requer um passo de tempo de 10^{-4} , implicando que, para este caso, a formulação proposta é cerca de 80 vezes mais rápida que a original.

Também foi realizada uma comparação da utilização da quadratura de Gauss-Christoffel e do método M2 com diferentes números de pontos de discretização, M , para a distribuição de probabilidade condicional de partículas filhas geradas na quebra, sendo comparados os erros obtidos e o tempo computacional em cada caso. A Figura 3.3(a) mostra os erros no diâmetro médio de Sauter (d_{32}) para vários valores de M nos casos 5 e 6, onde foram obtidos erros similares. É mostrado que a quadratura de Gauss-Christoffel possui taxa de convergência muito mais alta que o método M2, com uma ordem de acurácia aparente de aproximadamente 2,5. Neste método, os resultados passam a ser dominados pela discretização da NDF para

Tabela 3.1: Logaritmos dos erros de segunda ordem e tempos computacionais nos casos transientes para dado t , usando $N = 16$. No caso 4, a quadratura de Gauss-Christoffel foi usada para a discretização da distribuição de partículas filhas com $M = 4$.

Condições	Problema	Δt	Método de solução	
			DQST Original	DQST Proposto
			log(ϵ_2) (Tempo computacional [s])	
Caso 1 $t = 10$	$f(x, 0) = e^{-x}$	10^{-2}	-2,7 ($6,5 \times 10^{-2}$)	-6,3 ($8,9 \times 10^{-2}$)
	$a(x, x') = 1$	10^{-3}	-3,7 ($5,1 \times 10^{-1}$)	-8,3 ($6,8 \times 10^{-1}$)
		10^{-4}	-4,7 ($5,0 \times 10^0$)	-10,3 ($6,6 \times 10^0$)
Caso 2 $t = 0,5$	$f(x, 0) = e^{-x}$	10^{-2}	-1,6 ($3,8 \times 10^{-3}$)	-4,2 ($7,1 \times 10^{-3}$)
	$a(x, x') = xx'$	10^{-3}	-2,6 ($3,2 \times 10^{-2}$)	-6,3 ($4,2 \times 10^{-2}$)
		10^{-4}	-3,6 ($2,9 \times 10^{-1}$)	-8,3 ($3,8 \times 10^{-1}$)
Caso 3 $t = 0,5$	$f(x, 0) = 4e^{-2x}$	10^{-2}	-1,6 ($3,7 \times 10^{-3}$)	-4,0 ($4,4 \times 10^{-3}$)
	$a(x, x') = x + x'$	10^{-3}	-2,6 ($3,4 \times 10^{-2}$)	-6,1 ($4,1 \times 10^{-2}$)
		10^{-4}	-3,6 ($2,9 \times 10^{-1}$)	-8,1 ($3,8 \times 10^{-1}$)
Caso 4 $t = 10$	$f(x, 0) = e^{-x}$	10^{-2}	-1,6 ($8,0 \times 10^{-2}$)	-4,0 ($1,2 \times 10^{-1}$)
	$b(x) = 1, P(x x') = 1/x'$	10^{-3}	-2,6 ($7,4 \times 10^{-1}$)	-6,1 ($1,2 \times 10^0$)
		10^{-4}	-3,6 ($7,3 \times 10^0$)	-8,1 ($1,2 \times 10^1$)
Caso 7 $t = 10$	$f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$	10^{-2}	-1,6 ($3,5 \times 10^{-1}$)	-4,4 ($4,0 \times 10^{-1}$)
	$g(x) = x$	10^{-3}	-2,6 ($3,4 \times 10^0$)	-6,4 ($3,6 \times 10^0$)
		10^{-4}	-3,6 ($3,6 \times 10^1$)	-8,4 ($3,7 \times 10^1$)
Caso 8 $t = 10$	$f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$	10^{-2}	-1,6 ($3,3 \times 10^{-1}$)	-4,4 ($3,9 \times 10^{-1}$)
	$g(x) = -x$	10^{-3}	-2,6 ($3,3 \times 10^0$)	-6,4 ($3,8 \times 10^0$)
		10^{-4}	-3,6 ($3,3 \times 10^1$)	-8,4 ($3,9 \times 10^1$)
Caso 9 $t = 2$	$f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$ $g(x) = -0,5x^{2/3}$	10^{-1}	-1,8 ($1,2 \times 10^{-2}$)	-3,6 ($1,8 \times 10^{-2}$)
		10^{-2}	-2,9 ($1,1 \times 10^{-1}$)	-3,8 ($1,4 \times 10^{-1}$)
		10^{-3}	-4,5 ($1,1 \times 10^0$)	-3,8 ($1,4 \times 10^0$)
		10^{-4}	-3,8 ($1,1 \times 10^1$)	-3,8 ($1,4 \times 10^1$)
		10^{-5}	-3,8 ($1,1 \times 10^2$)	-3,8 ($1,4 \times 10^2$)

$M > 5$. Por outro lado, o método M2 converge muito mais lentamente, apresentando uma ordem aparente de 0,7. O aumento no tempo computacional com M para cada método é mostrado na Figura 3.3(b).

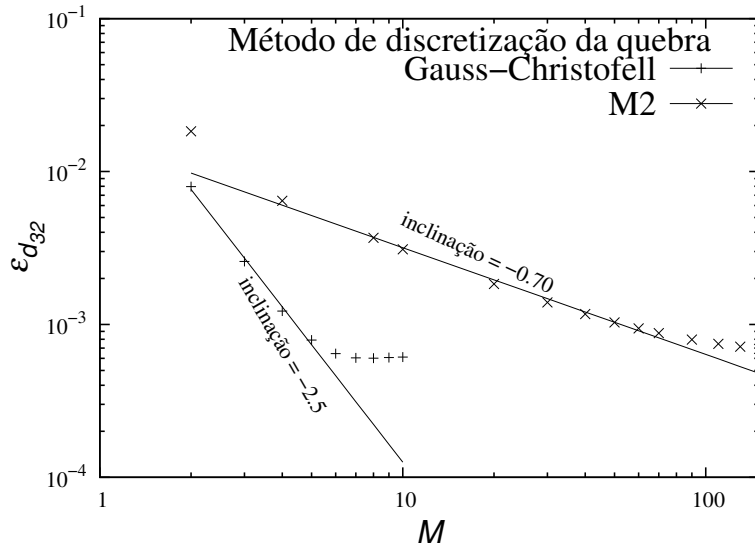
Apesar do custo computacional do método M2 aumentar mais lentamente com M , o método passa a se tornar inviável para $M > 10$, onde um tempo computacional muito maior é necessário para se obter a mesma acurácia que a discretização usando a quadratura de Gauss-Christoffel. Por exemplo, considerando um erro abaixo de 10^{-3} , o método M2 é 50% mais lento que a discretização usando a quadratura de Gauss-Christoffel, mostrando que, para este caso, o segundo é a abordagem mais efetiva para a discretização do termo de nascimento por quebra.

O comportamento dos erros dos momentos de segunda e terceira ordem e do diâmetro médio de Sauter com N também foi analisado, e estes resultados são mostrados nas Figuras 3.4(a), 3.4(b) e 3.5, respectivamente. A ordem de convergência do método DQST foi estimada ajustando uma reta aos valores obtidos para $\log(\varepsilon) \times \log(N)$ em cada caso. Observou-se que para o momento de segunda ordem, o método possui taxa de convergência aparente de pelo menos primeira ordem, enquanto para as propriedades não-conservadas a taxa de convergência observada pode ser tão baixa quanto 0,5.

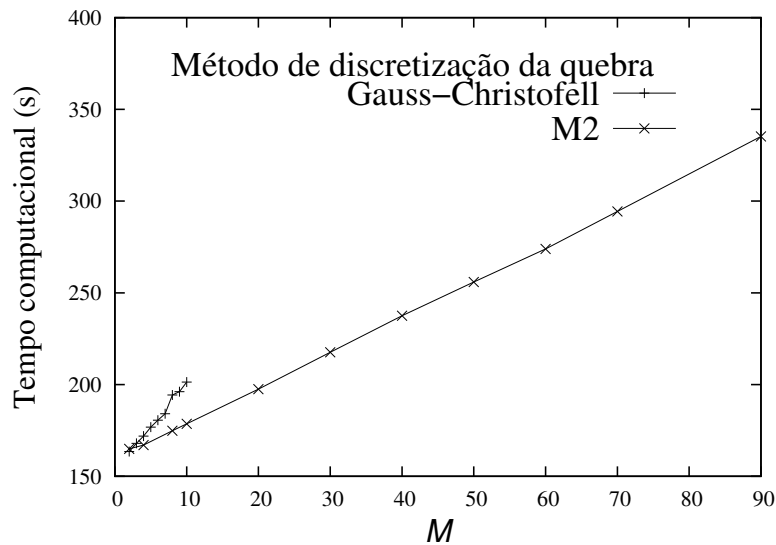
3.4 Conclusão

Neste capítulo foi apresentada uma análise da acurácia e convergência do método DQST para a solução da equação de balanço populacional univariada. Como nenhuma metodologia de inicialização foi reportada por VIKHANSKY (2013), um novo método de discretização foi desenvolvido e comparado à discretização pela quadratura de Gauss-Christoffel, que é o método mais comumente usado em métodos de momentos fechados por quadratura. Entretanto, as abscissas ponderadas calculadas pelo último não geram uma distribuição suave, levando a erros nos momentos de segunda ordem que aumentam com o número de pivôs, N . A metodologia de discretização proposta, M2, conserva os momentos de até segunda ordem e fornece uma discretização suave, sendo superior à quadratura de Gauss-Christoffel.

Diversos testes considerando condições iniciais não-suaves foram realizados, mostrando que a metodologia de suavização desenvolvida por VIKHANSKY (2013) não conserva o momento de segunda ordem, enquanto o novo algoritmo de suavização leva a erros relativos no momento de segunda ordem que são virtualmente nulos. Foi mostrado em diversos testes que o uso do novo algoritmo de suavização em conjunto com a metodologia de integração temporal de segunda ordem leva a uma redução no erros do momento de segunda ordem de até cinco ordens de magnitude, com uma aumento de menos de 50% no custo computacional.

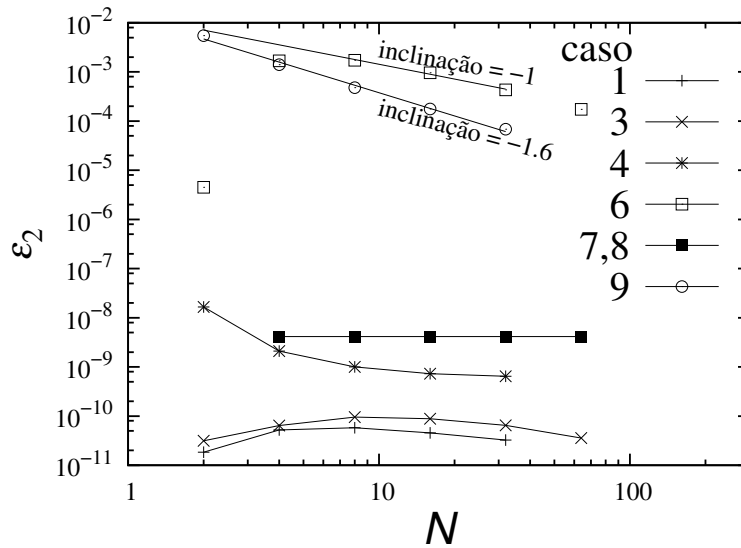


(a)

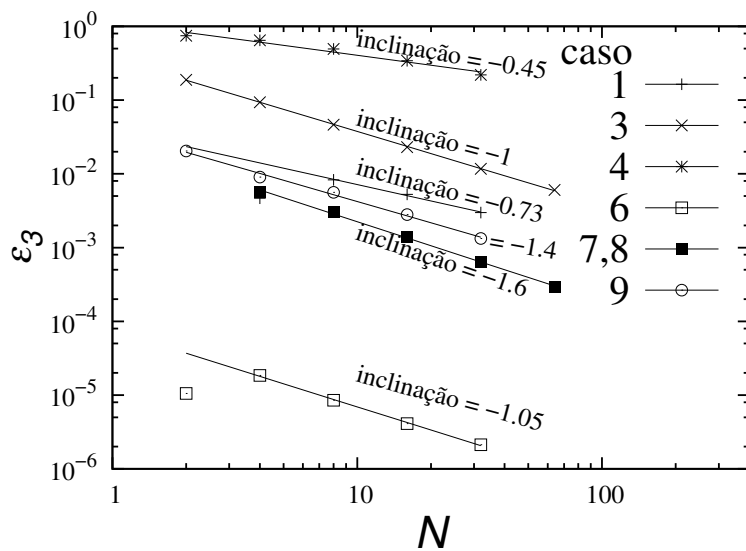


(b)

Figura 3.3: Análise da convergência dos casos 5 e 6 com relação aos valores de M usados na discretização do termo de nascimento por quebra: (a) Erros no diâmetro médio de Sauter e (b) Tempos computacionais usando os diferentes métodos de discretização. $\Delta t = 10^{-4}$ e $N = 150$ foram usados em ambos os casos, que forneceram erros similares.



(a)



(b)

Figura 3.4: Análise da convergência dos momentos de segunda (a) e terceira (b) ordem como função de N para os diferentes casos.

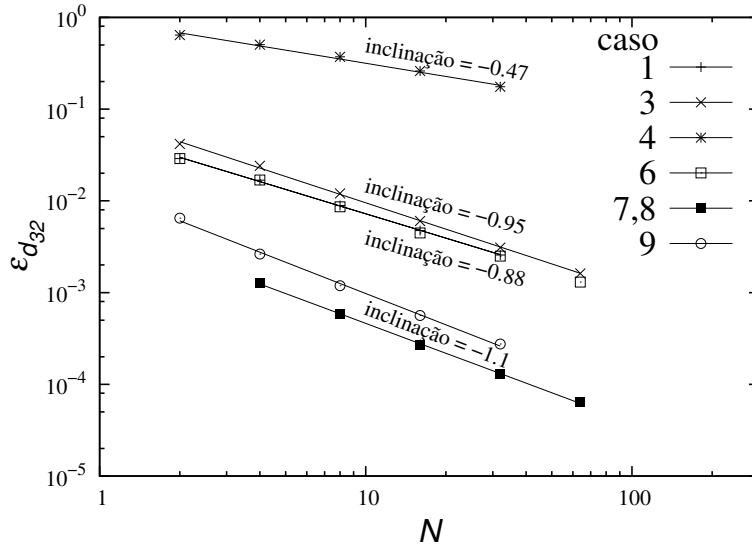


Figura 3.5: Análise da convergência do erro no diâmetro médio de Sauter como função de N para os diferentes casos.

Usando as melhorias acima no método DQST, foi realizada uma análise de convergência com relação ao número de pivôs usado para representar a NDF (N) e o termo de nascimento por quebra (M). A quadratura de Gauss-Christoffel se mostrou superior ao método M2 para a discretização da distribuição de partículas filhas gerada na quebra, com uma taxa de convergência maior e menor custo computacional para a mesma acurácia. A ordem de convergência com relação ao número de pivôs para representar a NDF foi entre 1 e 1,6 para o momento de segunda ordem, e entre 0,5 e 1,6 para as propriedades não conservadas. Apesar das melhorias apresentadas, o método fornece erros elevados para as propriedades não conservadas mesmo em problemas com *kernels* matematicamente simples.

Capítulo 4

Desenvolvimento do acoplamento multifásico implícito

4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentada a formulação desenvolvida neste trabalho para a solução acoplada em blocos dos campos de velocidade e pressão do modelo Euleriano multi-fluido com N fases, chamada de MIC (*Multiphase Implicitly Coupled*). A formulação resultante foi implementada utilizando a versão foam-extend 4.0 do pacote CFD de código livre OpenFOAM[®]. A metodologia numérica é baseada na formulação intensiva em fases (*phase intensive*) das equações de conservação de *momentum* das fases, e a equação da pressão é baseada numa formulação *deferred correction* usando a interpolação de Rhie-Chow (DARWISH *et al.*, 2009; RHIE e CHOW, 1983). Além disso, uma metodologia de interpolação de *momentum* melhorada é utilizada, baseada na extensão da metodologia CMI proposta por CUBERO *et al.* (2014) a um sistema com um número qualquer de fases. A metodologia MIC foi testada extensivamente e comparada ao *solver* multifásico de solução segregada baseada no método IPSA (SPALDING, 1980), `twoPhaseEulerFoam` (referenciada aqui como MS), e ao *solver* monofásico estacionário de acoplamento implícito, `pUCoupledFoam` (referenciada aqui como pUC), em casos teste envolvendo até quatro fases. A solução implicitamente acoplada se mostrou mais robusta e acurada que a segregada, sendo capaz de atingir a convergência mesmo em casos em que o coeficiente de arrasto é grande. Além disso, para um dado critério de convergência, o acoplamento implícito se mostrou 25 – 30% mais rápido que a solução segregada. O presente capítulo inclui os principais pontos da formulação numérica e dos resultados obtidos, e maiores detalhes do desenvolvimento e dos casos teste podem ser obtidos no Apêndice B.

4.2 Formulação numérica

4.2.1 Equação de conservação do *momentum*

A modelagem considerada neste capítulo é a Euleriana multi-fluido, detalhada na Seção 2 do artigo anexado no Apêndice B. A formulação escolhida para a solução da equação de conservação de *momentum* foi a intensiva em fase, utilizada por RUSCHE (2002) e SILVA e LAGE (2011). Ela é obtida ao se dividir a equação de conservação de *momentum*, Equação (2.45), por $r_\alpha \rho_\alpha$, obtendo-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) - \mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha) - \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \mathbf{u}_\alpha \right) + \mathbf{u}_\alpha \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \right) \\ - \nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla \mathbf{u}_\alpha) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C = \frac{\mathbf{M}_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p + \mathbf{g} \end{aligned} \quad (4.1)$$

A fim de se estabilizar o termo fonte relacionado à força gravitacional em casos em que o gradiente de massa específica é grande, é aplicada uma formulação modificada para o termo de gravidade e o gradiente de pressão (RUSCHE, 2002), baseada na definição de uma pressão modificada, p^* , dada por:

$$p^* = p + \rho_m \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \quad (4.2)$$

Substituindo esta relação do lado direito da Equação (4.1) obtém-se:

$$-\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p + \mathbf{g} = -\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p^* + \mathbf{F}_{B\alpha}^*, \quad (4.3)$$

onde a força de corpo modificada, $\mathbf{F}_{B\alpha}^*$, é dada por,

$$\mathbf{F}_{B\alpha}^* = -\frac{1}{\rho_\alpha} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho_m + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right) \mathbf{g} \quad (4.4)$$

De forma que a Equação (4.1) é reescrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) - \mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha) - \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \mathbf{u}_\alpha \right) \\ + \mathbf{u}_\alpha \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \right) - \nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla \mathbf{u}_\alpha) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C \\ = \frac{\mathbf{M}_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p^* + \mathbf{F}_{B\alpha}^* \end{aligned} \quad (4.5)$$

4.2.2 Metodologia de interpolação de *momentum*

O cálculo das velocidades nas faces dos volumes de controle, $\mathbf{u}_{\alpha,f}$, pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\mathbf{u}_{\alpha,f} = (\mathbf{u}_\alpha)_f + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle \quad (4.6)$$

onde $(\mathbf{u}_\alpha)_f$ é o valor do campo de velocidades interpolado linearmente dos centros dos volumes de controle para as faces, e $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle$ é o termo de correção das velocidades. Neste trabalho a metodologia de interpolação de *momentum* consistente (*Consistent Momentum Interpolation*, CMI) desenvolvida por CUBERO *et al.* (2014) foi generalizada para o caso multifásico. Este procedimento é descrito em detalhes na Seção 3.4.2 do Apêndice B. Neste procedimento, é obtida a seguinte equação para a correção das velocidades:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle = & \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f [\mathbf{u}_{\beta,f} - (\mathbf{u}_\beta)_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\mathbf{u}_{\alpha,f}^{t-1} - (\mathbf{u}_\alpha^{t-1})_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \\ & + \frac{\mathbf{F}_{B,f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_\alpha)_f} + \frac{(\nabla p^*)_f - \nabla_f p^*}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] \rho_\alpha (\mathbf{A}_\alpha)_f} \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde os termos do lado direito da Equação (4.7) são os termos de correção da força de arrasto, o termo de correção temporal, o termo de correção da força de corpo e o termo de correção do gradiente de pressão, respectivamente. Os termos $\Theta_{T\alpha}$, $\Theta_{D\alpha}$ e \mathbf{A}_α são calculados a partir de coeficientes numéricos obtidos da discretização da Equação (4.5), conforme descrito na Seção 3.4.1 do Apêndice B.

4.2.3 Equação da pressão multifásica

A equação da pressão multifásica é obtida a partir da equação da continuidade global, cuja discretização pelo método dos volumes finitos fornece:

$$\nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N (r_\alpha)_f \mathbf{u}_{\alpha,f} \cdot \mathbf{S}_f \right) = 0 \quad (4.8)$$

Substituindo as Equações (4.6) e (4.7) na Equação (4.8), obtém-se a seguinte equação para a pressão:

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c \nabla_f p^* \cdot \mathbf{S}_f] &= \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N (r_\alpha)_f (\mathbf{u}_\alpha)_f \cdot \mathbf{S}_f \right) + \nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c (\nabla p^*)_f \cdot \mathbf{S}_f] + \\
&+ \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N (r_\alpha)_f \left(\frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f [\phi_\beta - (\mathbf{u}_\beta)_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\phi_\alpha^{t-1} - (\mathbf{u}_\alpha^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \right. \right. \\
&\left. \left. + \frac{[\mathbf{F}_{B\alpha,f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha})_f] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_\alpha)_f} \right) \right] \quad (4.9)
\end{aligned}$$

4.2.4 Equação da fração de fase

A formulação usada para a equação da fração de fase, Equação (2.44), é baseada na introduzida por WELLER (2002) e posteriormente generalizada para uma mistura multifásica com um número qualquer de fases por SILVA e LAGE (2011), fornecendo:

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} r_\alpha) + \nabla \cdot \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N r_\beta r_\alpha \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \right) = 0 \quad (4.10)$$

onde $\bar{\mathbf{u}}$ é a velocidade média da mistura, definida por $\bar{\mathbf{u}} = \sum_{\alpha=1}^N r_\alpha \mathbf{u}_\alpha$.

4.2.5 Solução do sistema de equações

4.2.5.1 Acoplamento pressão-velocidade

A equação de conservação de *momentum*, Equação (4.5), é discretizada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial [\mathbf{u}_\alpha]}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha [\mathbf{u}_\alpha])] - [\mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot [\mathbf{u}_\alpha])] - \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} [\mathbf{u}_\alpha] \right) \right] - [\nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla [\mathbf{u}_\alpha])] \\
&+ \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \right) [\mathbf{u}_\alpha] \right] + \left[\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{r_\beta K_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} [\mathbf{u}_\alpha] \right] - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[\frac{r_\beta K_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} [\mathbf{u}_\beta] \right] + \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla [p^*] \right] \\
&= -\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \mathbf{F}_{B\alpha}^* \quad (4.11)
\end{aligned}$$

onde os termos escritos como $[[\psi]]$ são discretizados implicitamente com relação à variável ψ , enquanto os outros termos são discretizados de forma explícita. O termo $K_{\alpha\beta}$ representa o coeficiente de arrasto generalizado entre as fases α e β , e a variável δ representa um número real positivo pequeno, introduzido para evitar a divisão por zero. Note que os termos implícitos incluem os termos de arrasto, que envolvem as

velocidades das outras fases, e o gradiente da pressão modificada.

A equação da pressão, Equação (4.9), foi rearranjada e discretizada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& - \left[\nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(D_f^c \nabla_f [p^*] \cdot \mathbf{S}_f \right) \right] \\
& + \sum_{\alpha=1}^N \left[\nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \left[(r_{\alpha})_f - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{(r_{\beta})_f (\Theta_{D\beta,\alpha})_f}{1 + (\Theta_{T\beta})_f + (\Theta_{D\beta})_f} \right] ([\mathbf{u}_{\alpha}])_f \cdot \mathbf{S}_f \right\} \right] \\
& = - \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[D_f^c (\nabla p^*)_f \cdot \mathbf{S}_f \right] + \Phi_D + \Phi_T + \Phi_{FB} \tag{4.12}
\end{aligned}$$

onde,

$$\Phi_D = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{- \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f \phi_{\beta}}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \right] \tag{4.13}$$

$$\Phi_T = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [(\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f - \phi_{\alpha}^{t-1}]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \right\} \tag{4.14}$$

$$\Phi_{FB} = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{[(\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f - \mathbf{F}_{B\alpha,f}^*] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \right\} \tag{4.15}$$

Após a discretização, as Equações (4.11) e (4.12) são resolvidas simultaneamente, dentro do mesmo sistema linear. Para tal, foram utilizadas as facilidades desenvolvidas na versão foam-extend-4.0 do OpenFOAM[®] para a implementação e solução de sistemas lineares acoplados em blocos (JARETEG *et al.*, 2014). Note que a dimensão da matriz do sistema linear varia de acordo com o número de fases (N) a serem resolvidas, de forma que $(3N + 1) \times (3N + 1)$ coeficientes são armazenados para cada volume de controle da malha, relativos às três componentes da velocidade de cada fase e à pressão modificada.

Após a solução do sistema linear, os fluxos volumétricos nas faces, $\phi_{\alpha} = \mathbf{u}_{\alpha,f} \cdot \mathbf{S}_f$, são atualizados de acordo com a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
\phi_{\alpha} = (\mathbf{u}_{\alpha})_f \cdot \mathbf{S}_f & + \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f \left[\phi_{\beta}^{(o)} - (\mathbf{u}_{\beta}^{(n)})_f \cdot \mathbf{S}_f \right]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\phi_{\alpha}^{t-1} - (\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f] \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \\
& + \frac{[\mathbf{F}_{B,f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} + \frac{[(\nabla p^{*(o)})_f - \nabla_f p^{*(n)}] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] \rho_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \tag{4.16}
\end{aligned}$$

onde o sobrescrito (o) corresponde ao valor da variável na iteração passada, isto é, calculada de forma consistente com o valor explícito usado na discretização do lado direito da Equação (4.12), enquanto o sobrescrito (n) se refere ao valor mais atual

da variável, obtido após a solução do sistema linear.

4.2.5.2 Frações de fase

A equação de conservação da fração de fase, Equação (4.10), é discretizada da seguinte forma:

$$\left[\frac{\partial [r_\alpha]}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}}[r_\alpha])] + \left[\nabla \cdot \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} r_\beta [r_\alpha] \right) \right] = 0 \quad (4.17)$$

4.2.5.3 Algoritmo de solução

Para cada passo de tempo, o algoritmo de solução considerado é o seguinte:

1. Para um dado número de iterações $N_{\text{outer}}^{\text{iter}}$.
 - (a) Solução do acoplamento pressão-velocidade: Para um dado número de iterações N_{pU}^{iter} .
 - i. Montar a matriz do sistema bloco acoplado para $p^* - \mathbf{u}_\alpha$, com os coeficientes fornecidos na discretização das Equações (4.11) e (4.12).
 - ii. Resolver o sistema linear para uma dada tolerância.
 - iii. Atualizar os fluxos volumétricos nas faces usando a Equação (4.16).
 - (b) Resolver as equações das frações de fase (Equação 4.17).
2. Avançar o passo de tempo.

4.3 Descrição dos casos teste

As metodologias MIC e MS foram comparadas em dois grupos de casos diferentes, considerando geometrias bidimensionais, que consistem em um canal com expansão abrupta (*backward-facing step*, BFS) e um canal horizontal (*horizontal channel*, HC).

O canal com expansão abrupta é mostrado na Figura 4.1(a), e possui dimensões $L = 11H$, $l = H$, $h = H/2$ e $H = 0,01$ m (SILVA e LAGE, 2011). Os testes realizados nesta geometria foram separados em dois grupos: BFS1 e BFS2.

Nos testes BFS1, os resultados dos *solvers* MS e MIC são comparados ao *solver* monofásico estacionário `pUCoupledFoam` (pUC), com a finalidade de avaliar a consistência das metodologias de interpolação de *momentum* usadas em cada algoritmo. Nestes casos, os algoritmos multifásicos foram forçados a simular um escoamento monofásico ao se considerar um sistema bifásico com propriedades físicas idênticas para ambas as fases. Já os testes BFS2 foram realizados para verificar se a extensão

das metodologias MS e MIC para o caso multifásico foi feita de forma consistente. Estes testes consideram um caso bifásico com uma fase dispersa, a , e uma fase contínua, b , com $r_a = 0,1$ e $r_b = 0,9$ na entrada. Foram consideradas densidades diferentes para as fases, com $\rho_b = 900 \text{ kg/m}^3$ e $\rho_a = 1000 \text{ kg/m}^3$. Os resultados das simulações bifásicas foram comparados com os obtidos em um sistema trifásico com duas fases dispersas idênticas, $a1$ e $a2$, com metade da fração de fase original ($r_{a1} = r_{a2} = 0,05$ na entrada), também usando as formulações MIC e MS. A consistência temporal da metodologia de interpolação de *momentum* foi avaliada considerando-se dois números de Courant diferentes (0,2 e 0,4). Em ambos os casos não foi considerada a força gravitacional.

No canal horizontal, mostrado na Figura 4.1(b), foi considerado $L = 18 \text{ m}$ e $H = 0,25 \text{ m}$. As propriedades consideradas para cada fase são mostradas na Tabela 4.1. A fase o foi considerada como contínua em todos os casos, sendo a fase mais abundante. A gravidade foi alinhada com o eixo y , apontando para baixo com uma magnitude de $9,8 \text{ m/s}^2$. Os casos teste desta geometria também foram analisados em dois grupos: HC1 e HC2.

Os casos HC1 consistem em escoamentos bifásicos dispersos ($r_o = 0,8$ na entrada), e tem como objetivo avaliar o efeito dos diferentes termos de correção aplicados na metodologia MIC. Isto foi realizado desprezando-se alguns termos de correção das velocidades nas faces, mostrados na Equação (4.7), os termos associados presentes na equação dos fluxos volumétricos, Equação (4.16), e também os termos Φ que aparecem na equação da pressão, Equação (4.12). As três formulações diferentes testadas são descritas na Tabela 4.2. Três sistemas bifásicos foram considerados nesta análise: $g - o$, $w1 - o$ e $w2 - o$. Os dois casos HC2 testados consistem em um escoamento de quatro fases, considerando os sistemas $w1 - g - s - o$ e $w2 - g - s - o$. Nestes casos a condição inicial imposta para os perfis de velocidade de todas as fases foi um perfil já desenvolvido, obtido a partir da simulação deste caso desprezando-se a gravidade, de forma que não ocorre a segregação das fases. As frações de fase na entrada consideradas foram $r_{w1} = r_{w2} = 0,09$, $r_g = 0,1$, $r_s = 0,01$ e $r_o = 0,8$. Foi considerado que as fases $w1$, $w2$, g e s estavam dispersas na fase o , e a força de arrasto entre as fases dispersas não foi considerada.

4.4 Resultados

4.4.1 Canal com expansão abrupta

Essa seção apresenta os principais resultados obtidos no artigo anexado no Apêndice B, e maiores detalhes a respeito dos parâmetros físicos e numéricos usados nas simulações descritas nessa seção podem ser obtidos na Seção 5.1.1 do referido apên-

Tabela 4.1: Propriedades das fases consideradas no caso do canal horizontal.

Fase	Propriedades		
	ρ [kg m ⁻³]	ν [m ² /s]	d [m]
o	900	10 ⁻⁴	10 ⁻³
w1	1000	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴
w2	1000	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁵
g	700	10 ⁻⁴	10 ⁻³
s	1100	10 ⁻²	5 × 10 ⁻³

Tabela 4.2: Termos de correção considerados nas diferentes formulações da metodologia MIC.

Metodologia	Termos de correção considerados na interpolação de <i>momentum</i>
MIC1	Pressão, temporal, arrasto, força de corpo
MIC2	Pressão
MIC3	Pressão, temporal, arrasto

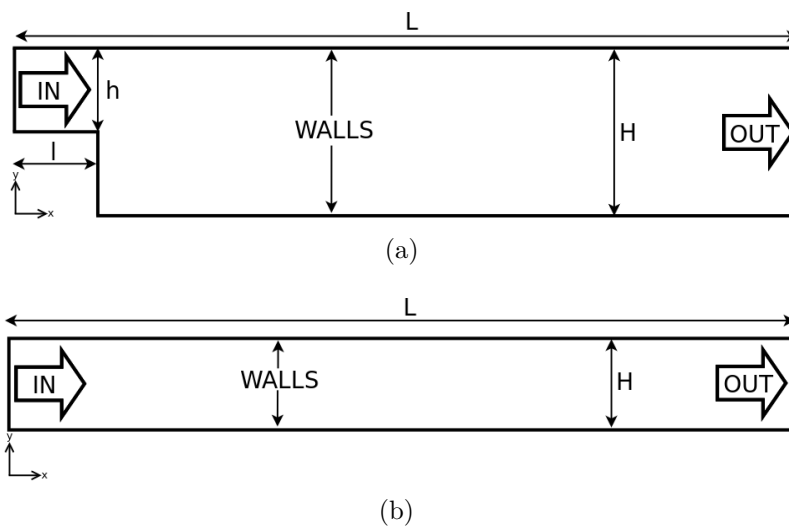


Figura 4.1: Casos teste: (a) canal com expansão abrupta e (b) canal horizontal.

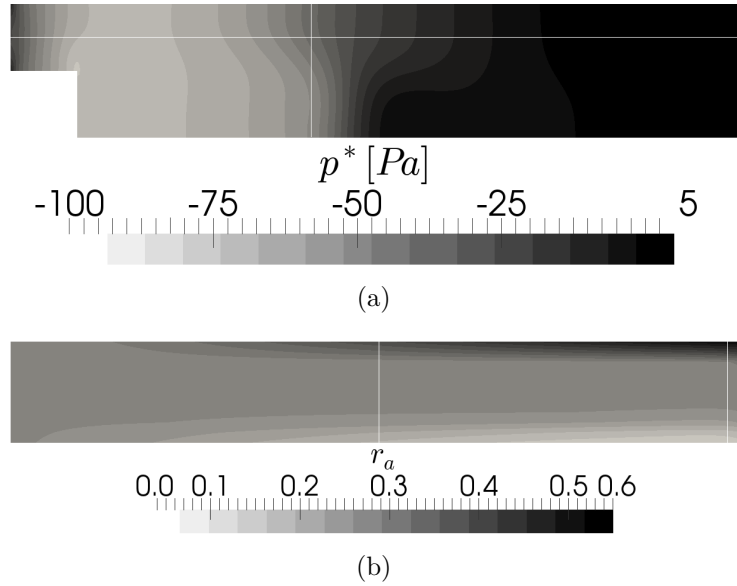


Figura 4.2: Linhas usadas na avaliação dos perfis obtidos: (a) canal com expansão abrupta e (b) canal horizontal.

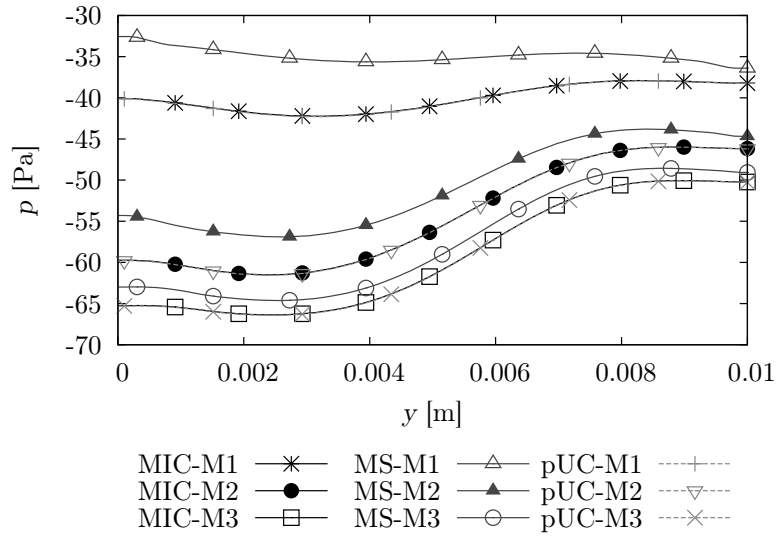
dice. A Figura 4.3 mostra os perfis estacionários da pressão em uma linha vertical da geometria BFS, mostrada na Figura 4.2(a). Na Figura 4.3(a) observa-se que os resultados obtidos com a metodologia MIC possuem uma excelente concordância com o *solver* pUC, de forma que a superposição dos perfis é visualmente exata. Por outro lado, a metodologia MS mostra desvios em relação à MIC, que podem ser atribuídos às várias diferenças na metodologia de interpolação de *momentum*, de forma que com o refino da malha a diferença entre os resultados das duas metodologias diminui. A influência do número de Courant na solução estacionária obtida com as metodologias MS e MIC é mostrada na Figura 4.3(b). Como esperado, observa-se que os resultados estacionários obtidos com a metodologia MS são dependentes do passo de tempo, enquanto os resultados fornecidos pela metodologia MIC são os mesmos para os dois números de Courant considerados.

4.4.2 Segregação de fases no canal horizontal

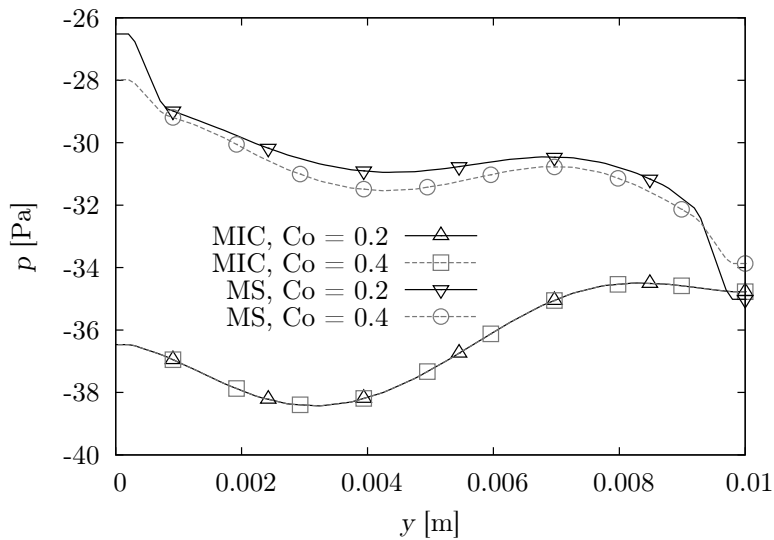
Maiores detalhes a respeito dos parâmetros físicos e numéricos usados nas simulações descritas nessa seção podem ser obtidas na Seção 5.1.2 do Apêndice B.

4.4.2.1 Casos bifásicos

Nestes testes foram avaliados os efeitos dos diferentes termos de correção implementados na metodologia MIC, comparando os resultados com os obtidos com a metodologia MS em casos bifásicos. Os perfis de velocidade mostrados foram obtidos em uma linha vertical no meio do canal, enquanto os perfis de fração de fase são para



(a)



(b)

Figura 4.3: Comparação dos perfis de pressão ao longo de uma linha vertical na geometria BFS usando as metodologias MS e MIC. Figura (a) mostra os resultados estacionários do *solver* pUC para diferentes malhas no caso BFS1, enquanto a Figura (b) mostra os resultados obtidos para diferentes números de Courant para o caso BFS2.

uma linha vertical próxima da saída do canal, conforme mostrado na Figura 4.2(b). A condição inicial imposta para os perfis de velocidade para estes casos foi um valor constante para todo o domínio. Os resultados gerados são mostrados na Figura 4.4, onde são apresentados os perfis de fração das fases g , $w1$ e $w2$ próximo à saída do canal em casos em que a fase o é a contínua, e o perfil de velocidade no meio do canal para os casos $w1 - o$ e $w2 - o$. As Figuras 4.4(a) e 4.4(b) mostram que as metodologias MIC1, MIC3 e MS apresentam resultados bastante similares para os sistemas $w1 - o$ e $g - o$. Por outro lado, nos casos usando a metodologia MIC2, surge um padrão diferente para a fração de fase na região próxima do topo do canal ($y = 0,25$ m). No caso $w1 - o$ observam-se oscilações no perfil de fração de fase por conta da ausência dos termos de correção do arrasto, conforme já descrito por CUBERO *et al.* (2014). A Figura 4.4(c) mostra os perfis de fração de fase para o caso $w2 - o$, onde se observa que a metodologia MS converge para um resultado diferente da MIC1 e MIC3. No caso $w2 - o$ usando a metodologia MIC2 as oscilações numéricas foram ainda maiores que no caso $w1 - o$, e levaram à divergência da solução. A Figura 4.4(d) compara a componente x dos perfis de velocidade no meio do canal para os casos $w1 - o$ e $w2 - o$ para as metodologias MIC1 e MS. Observa-se que nos casos $w1 - o$ ambas metodologias fornecem resultados similares, enquanto no caso $w2 - o$ a metodologia MS fornece um perfil de velocidades constante. Isto ocorre devido às limitações numéricas da metodologia MS em casos em que o coeficiente de arrasto entre as fases é grande, o que ocorre para o caso $w2 - o$ por conta do baixo valor usado para o diâmetro da fase dispersa. Por outro lado, a metodologia MIC1 fornece um perfil parabólico, conforme o esperado.

4.4.2.2 Casos com quatro fases

Os perfis de velocidade e fração usando as metodologias MIC e MS para o caso $w1 - g - s - o$ foram similares, e não serão discutidos nessa seção, sendo usado na Seção 4.4.3 para fins de comparação dos tempos computacionais.

A Figura 4.5 mostra os resultados para o sistema $w2 - g - s - o$, com os perfis de fração das fases g , $w2$, e s sendo mostrados nas Figuras 4.5(a), 4.5(b) e 4.5(c), respectivamente. Nestas figuras são observados pequenos desvios entre as metodologias MIC e MS, especialmente para a fração da fase s , que é a fase de menor quantidade. No entanto, foi verificado que a componente x do perfil de velocidades, mostrado na Figura 4.5, não sofre modificações na formulação MS. Este comportamento também foi observado no caso $w2 - o$ bifásico, e está relacionado às limitações da abordagem MS em casos em que o coeficiente de arrasto é grande. Por outro lado, na metodologia MIC a deflexão do máximo do perfil de velocidades na direção da parede superior do canal, que ocorre devido à deposição da fase s no fundo do canal, ocorre conforme esperado.

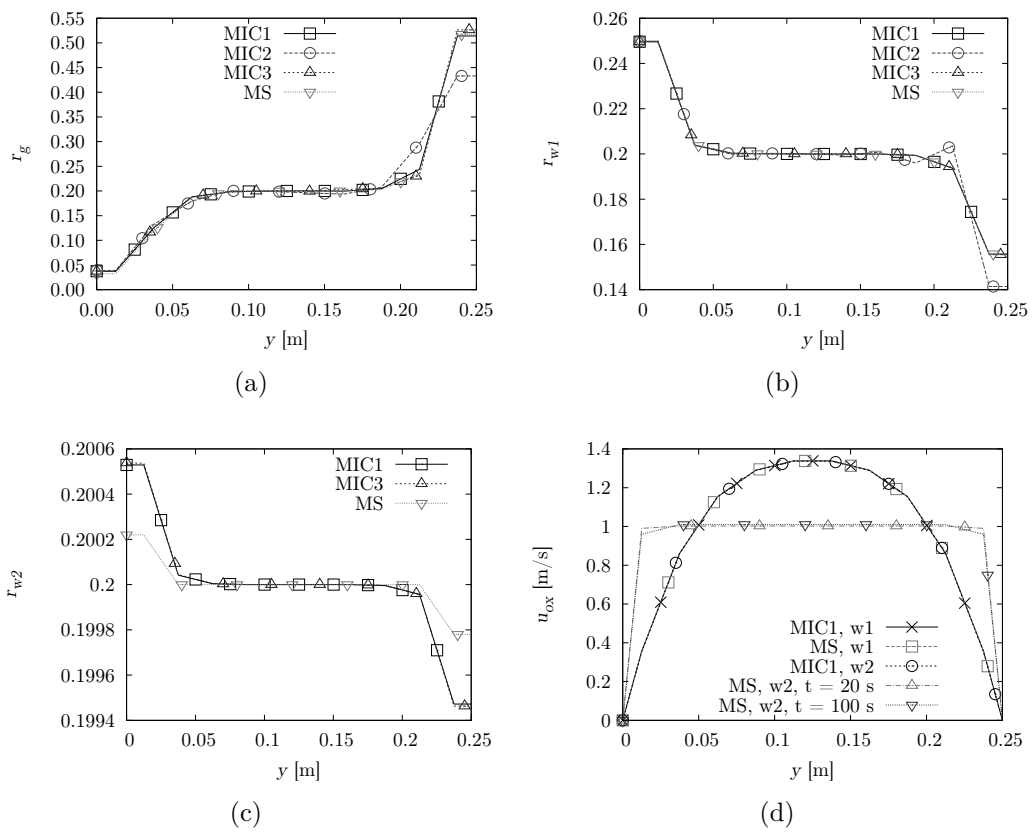


Figura 4.4: Perfis de fração das fases para os casos bifásicos considerando os sistemas $g - o$ (a), $w1 - o$ (b) e $w2 - o$ (c) e perfis de velocidade no meio do canal para os sistemas $w1 - o$ e $w2 - o$ (d).

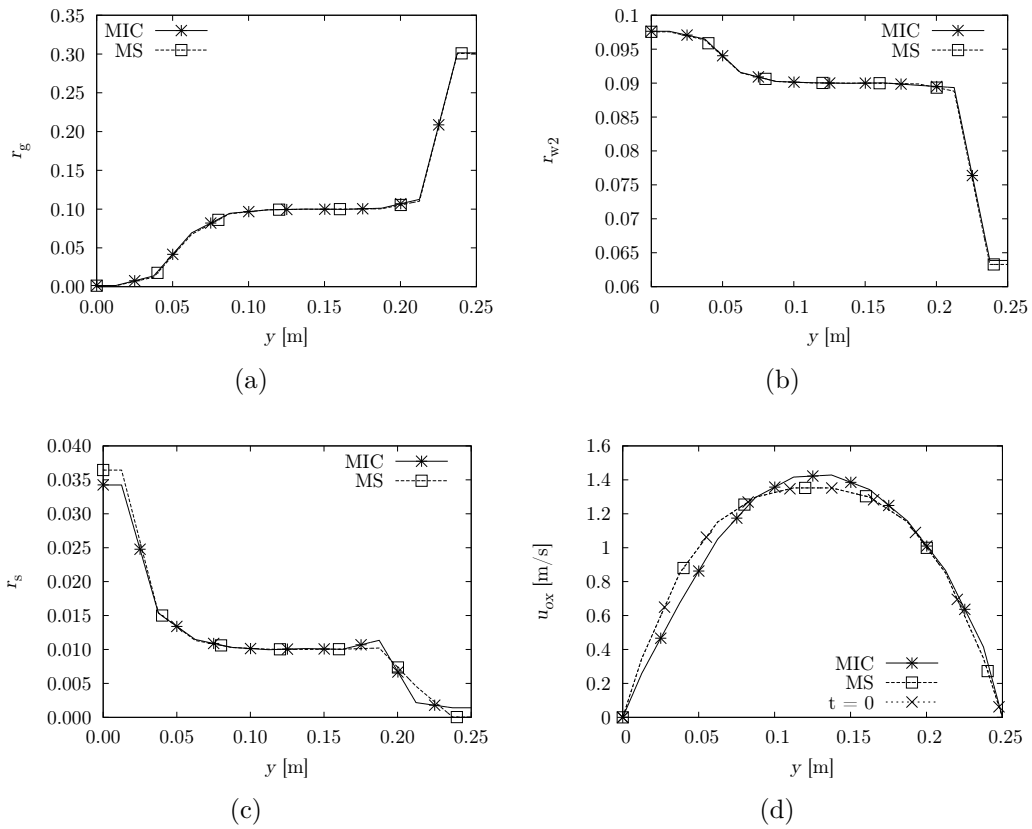


Figura 4.5: Perfis de fração das fases para os casos envolvendo quatro fases $w2 - g - s - o$ para as fases g (a), $w2$ (b) e s (c) e perfis de velocidade no meio do canal para a fase o (d).

Tabela 4.3: Aceleração ($S^{\text{MS/MIC}}$) obtida com o método MIC para uma dada tolerância baseada no desvio do estado estacionário para o caso teste $w1 - g - s - o$.

Critério de avaliação	MS		MIC		$S^{\text{MS/MIC}}$
	t [s]	tempo computacional [min]	t [s]	tempo computacional [min]	
$\epsilon^t(p) < 10^{-6}$	50,2	63,3	55,8	47,8	1,32
$\epsilon^t(p) < 10^{-7}$	63,9	66,9	63,2	52,8	1,27
$\epsilon^t(p) < 10^{-8}$	97,6	73,2	72,7	59,6	1,23
fim da simulação	100	73,6	100	80,8	0,91

4.4.3 Comparação dos tempos computacionais

A Tabela 4.3 mostra os tempos computacionais necessários para se chegar ao estado estacionário usando as metodologias MS e MIC, utilizando um critério baseado na variação média do campo de pressão entre dois passos de tempo adjacentes, $\epsilon^t(p)$. Observa-se que o método MIC chega a $\epsilon^t(p) = 10^{-6}$ cerca de 30% mais rápido que o método MS. O procedimento de cálculo de $\epsilon^t(p)$ é descrito na Seção 5.2 do Apêndice B. Entretanto, conforme $\epsilon^t(p)$ diminui, o número de iterações nos *loops* de correção pressão-velocidade necessários para o método MS chegar a uma dada tolerância diminui, e o tempo computacional gasto em cada passo de tempo se torna muito menor que no método MIC, onde o custo computacional de cada passo de tempo é praticamente constante durante toda a solução. Isto explica a diminuição no ganho de velocidade com o aumento do tempo de simulação, mostrado na Tabela 4.3.

4.5 Conclusão

Foi realizada a implementação e verificação de um *solver* implicitamente acoplado (MIC) para a modelagem Euleriana multi-fluido, baseada na solução simultânea das equações de conservação de *momentum* e pressão, podendo ser facilmente estendida para sistemas com um número qualquer de fases. O código computacional foi implementado em C++ usando as bibliotecas `foam-extend-4.0`, uma ramificação do *software* CFD de código aberto OpenFOAM[®]. A principal vantagem da metodologia é a capacidade de atingir a convergência mesmo em casos em que o coeficiente de arrasto é grande. Para estes casos, a metodologia de acoplamento MS falha, fornecendo resultados não físicos.

A metodologia CMI (CUBERO *et al.*, 2014) forneceu soluções de estado estacionário que são independentes do passo de tempo, conforme o esperado. Por outro lado, foi verificado que os resultados da metodologia usada no algoritmo MS

dependem do passo de tempo. Também foi mostrado que os termos de correção relacionados ao arrasto são necessários para se obter campos de fração de fase livres de oscilações numéricas quando a metodologia MIC é aplicada.

A análise dos tempos computacionais gastos pelas metodologias MS e MIC mostram que dentro do critério de convergência especificado o método MIC converge mais rápido para uma dada tolerância prescrita, com acelerações entre 20 – 30%.

Capítulo 5

Desenvolvimento da modelagem para formação e reologia de hidratos

5.1 Introdução

Neste capítulo será mostrado o desenvolvimento da modelagem CFD de escoamentos multifásicos óleo-dominantes com formação de hidratos. A modelagem por balanço populacional multivariado é usada para descrever a população de gotas e partículas, usando o volume, energia e massa de hidrato na gota como variáveis internas. Foi desenvolvido um modelo reológico para a mistura multifásica a fim de se prever o aumento da viscosidade aparente devido à formação de hidrato. Este modelo é baseado na combinação de modelos empíricos para a viscosidade de emulsões e suspensões e de um equacionamento algébrico para o diâmetro médio dos agregados de partículas de hidratos, cujo valor é obtido a partir de um equilíbrio local entre as tensões coesivas e as taxas de cisalhamento laminar e turbulentas, responsáveis pela quebra dos agregados. Uma análise de sensibilidade com relação à fração volumétrica de água e gás (5 – 20%) e às forças de adesividade entre partículas foi realizada. Os resultados das simulações concordam qualitativamente com o esperado, com a formação de hidratos acelerando a deposição da fase polidispersa na parede inferior do canal e aumento da perda de carga conforme a viscosidade da mistura multifásica aumenta. O aumento da perda de carga no canal devido à formação dos hidratos se mostrou altamente dependente das frações volumétricas de água e gás, e da tensão coesiva entre as partículas, sendo observados aumentos entre 1,8% e 170%. O presente capítulo inclui os principais pontos do desenvolvimento da modelagem e os resultados obtidos, e maiores detalhes do desenvolvimento podem ser obtidos no manuscrito anexado no Apêndice C.

5.2 Modelagem e metodologia numérica do escoamento multifásico

A modelagem considerada para o sistema multifásico é a Euleriana multi-fluido, que já foi descrita na Seção 2.2.1. A fase água polidispersa é modelada a partir da equação de balanço populacional (PBE), tema que foi apresentado na Seção 2.3.1. As fases envolvidas no modelo são as fases óleo (o), gás (g), e uma fase água/hidrato polidispersa (w), cuja modelagem por balanço populacional dá origem a N_p fases discretizadas.

Um modelo de balanço populacional trivariado é aplicado à fase água polidispersa, onde se considera que o vetor de variáveis internas da gota/partícula é dado por $\mathbf{x} = [V_P, e_P, m_H]^T$, onde V_P é o volume, e_P é a entalpia e m_H é a massa de hidrato. O método DQMOM-FC (BUFFO *et al.*, 2013; MARCHISIO e FOX, 2005) foi o escolhido para a solução da PBE, e o mesmo utiliza a seguinte forma discreta para representar a FDN, f :

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_p} w_{\alpha} \prod_{j=1}^{N_d} \delta(x_j - \xi_{j,\alpha}) \quad (5.1)$$

Com isso, cada abscissa representa uma fase discretizada α , que possui uma equação de conservação da quantidade de movimento própria, enquanto a conservação de massa e energia dessas fases é obtida através da solução da equação de balanço populacional. Maiores detalhes sobre a modelagem de balanço populacional e a metodologia numérica empregada podem ser obtidos na Seção 2.1.4 do Apêndice C.

5.3 Desenvolvimento da modelagem para formação de hidratos

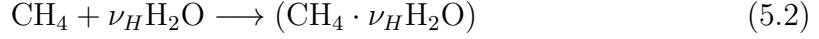
Nesta seção são detalhados os desenvolvimentos relativos à modelagem do crescimento do hidrato e à modelagem reológica da mistura multifásica.

5.3.1 Modelagem de crescimento do hidrato

Nesta seção, as equações de balanço de massa e de energia para uma gota/partícula são usadas para se deduzir as taxas de crescimento do modelo de balanço populacional.

No presente modelo, foi assumido que a única molécula hóspede formadora de hidrato presente no sistema é o metano, e o processo de crescimento do hidrato de metano é considerado como um processo pseudo-estequiométrico, descrito pela

seguinte equação:



onde ν_H é o número de hidratação do hidrato, que foi assumido constante e igual a 6. Entretanto, a modelagem proposta neste trabalho não considera as equações de balanço de massa das moléculas de metano. Na modelagem do crescimento do hidrato foi assumido que a fase óleo se encontra permanentemente saturada com uma concentração constante e pré-especificada de metano, e que a formação do hidrato não influencia a fase gás. Com isso, a fim de se evitar a geração de massa dentro do domínio assume-se que a massa molar do hidrato é relacionada à massa molar da água por $M_H = \nu_H M_{\text{H}_2\text{O}}$. Além disso, da mesma forma que no modelo IGSM de TURNER (2005), discutido na Seção 2.1.2.3, considera-se que a gota é convertida em hidrato com diâmetro externo constante. Assim, também para manter a consistência do balanço de massa, assume-se também que as fases hidrato e água possuem a mesma densidade, $\rho_H = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$.

Usando as considerações acima, os raios interno e externo da casca de hidrato podem ser expressos como função das variáveis internas como:

$$R_o = \left(\frac{3}{4\pi} V_P \right)^{1/3} ; \quad R_i = \left[\frac{3}{4\pi} \left(V_P - \frac{m_H}{\rho_H} \right) \right]^{1/3} . \quad (5.3)$$

A temperatura da gota/partícula, T_P , é calculada considerando um campo de temperatura homogêneo no interior da partícula. Com esta simplificação, a mesma pode ser calculada a partir da entalpia da partícula através da seguinte relação:

$$T_P - T^{\text{ref}} = \frac{e_P}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_P - m_H) c_{p\text{H}_2\text{O}} + m_H c_{pH}} \quad (5.4)$$

onde T^{ref} é a temperatura de referência usada para a entalpia, sendo assumido $T^{\text{ref}} = 0$ °C. Os raios internos e externos da casca de hidratos são usados no modelo de crescimento de TURNER (2005), onde a taxa de consumo de metano na superfície interna da casca, \dot{N}_{CH_4} , é dada por:

$$\dot{N}_{\text{CH}_4} = 4\pi D_{\text{CH}_4}^s \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_o} \right)^{-1} C_{\text{CH}_4}^o \quad (5.5)$$

onde $D_{\text{CH}_4}^s$ é a difusividade molar do metano através da casca de hidrato e $C_{\text{CH}_4}^o$ é a concentração molar de metano na fase óleo, que é assumida constante, uma vez que a modelagem da transferência de massa das moléculas formadoras de hidrato não foi considerada no presente trabalho. A fim de se considerar a limitação termodinâmica no crescimento do hidrato, foi introduzido o fator de limitação térmica, L_T , à Equação (5.5). Considera-se que o crescimento do hidrato ocorre caso a temperatura

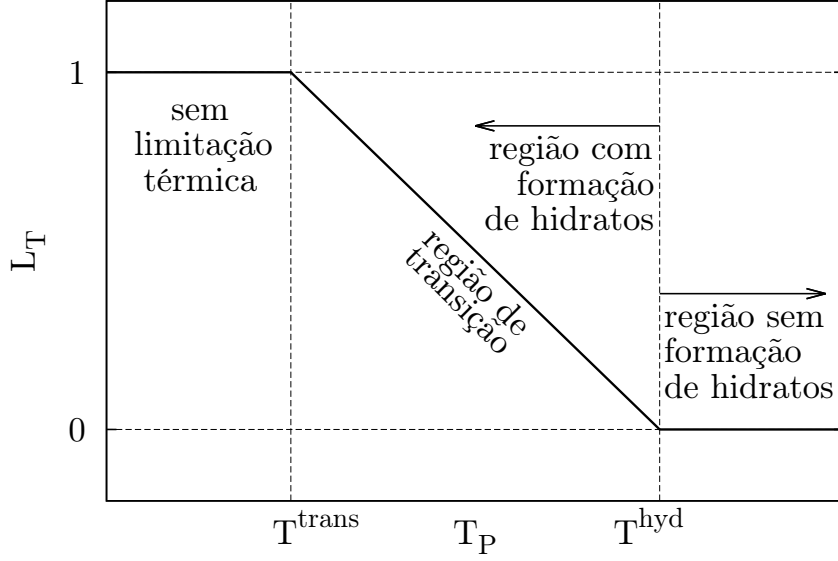


Figura 5.1: Fator de limitação térmica L_T em função da temperatura da gota/partícula, T_P .

da partícula esteja abaixo da temperatura de estabilidade do hidrato, T^{hyd} , que é estimada a partir da temperatura de equilíbrio trifásico gás/hidrato/líquido aquoso em uma dada pressão de referência. A possibilidade de dissociação do hidrato caso o mesmo se encontre em uma temperatura acima de T^{hyd} não foi modelada. O fator de limitação térmica é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$L_T = \begin{cases} 1, & \text{se } T_P < T^{\text{trans}} \\ \frac{T^{\text{hyd}} - T_P}{T^{\text{hyd}} - T^{\text{trans}}}, & \text{se } T^{\text{trans}} \leq T_P \leq T^{\text{hyd}} \\ 0 & \text{se } T_P > T^{\text{hyd}} \end{cases} \quad (5.6)$$

onde T^{trans} é uma temperatura de transição linear, introduzida com a finalidade de aumentar a estabilidade numérica da formulação, permitindo que a taxa de crescimento da energia, $\dot{G}_{e_P,\alpha}$, seja implementada de forma implícita na solução do DQMOM-FC. O comportamento de L_T em função da temperatura é ilustrado na Figura 5.1.

Com estas equações é possível descrever a dinâmica das variáveis internas da população de gotas/partículas. Pela hipótese de volume constante da gota/partícula, a taxa de crescimento desta variável se torna nula:

$$\frac{dV_P}{dt} = \dot{G}_{V_P,\alpha} = 0, \quad (5.7)$$

Considerando a relação estequiométrica dada na Equação (5.2) e utilizando o fator

de limitação térmica L_T , o balanço de massa de hidrato na gota/partícula fornece:

$$\frac{dm_H}{dt} = \dot{G}_{m_H,\alpha} = \nu_H M_{H_2O} \dot{N}_{CH_4} L_T \quad (5.8)$$

A equação de conservação da energia da gota/partícula é dada por:

$$\frac{de_P}{dt} = \dot{G}_{e_P,\alpha} = \dot{Q}_I + \dot{Q}_g \quad (5.9)$$

onde \dot{Q}_I é a taxa de transferência de calor interfacial da gota/partícula e \dot{Q}_g é o calor gerado na conversão em hidrato. O primeiro termo é calculado considerando a mesma abordagem simétrica descrita na Equação (2.73), enquanto o segundo é dado por:

$$\dot{Q}_g = \dot{N}_{CH_4} \Delta H_{CH_4}^{h-l} L_T \quad (5.10)$$

onde $\Delta H_{CH_4}^{h-l}$ é o calor de formação do hidrato por mol de metano, considerado constante.

5.3.2 Modelagem reológica da mistura

A viscosidade molecular aparente da mistura multifásica é calculada assumindo a seguinte relação:

$$\mu_m = \sum_{\alpha=1}^{N_d} r_\alpha f_\alpha \mu_\alpha \quad (5.11)$$

onde o fator de correção da viscosidade f_α deve ser determinado para cada fase a partir de um modelo reológico para a mistura multifásica. O primeiro passo na modelagem reológica da mistura é definir quais frações da fase polidispersa serão tratadas como gotas de água líquida ou partículas de hidrato. Considerando que a água e o hidrato possuem a mesma densidade, a massa residual de água na gota/partícula de índice α é dada por $m_{H_2O,\alpha} = V_{P,\alpha} \rho_{H,\alpha} - m_{H,\alpha}$, e a conversão em hidrato, χ_α , é calculada por:

$$\chi_\alpha = \frac{m_{H,\alpha}}{m_{H,\alpha} + m_{H_2O,\alpha}} \quad (5.12)$$

A partir da conversão, define-se o fator de conversão de cada pivô, B_α , tal que:

$$B_\alpha = \frac{1 + \tanh [L_H (\chi_\alpha - \chi^{\min})]}{2} \quad (5.13)$$

onde $\chi^{\min} = 0,01$ é a conversão mínima para a gota ser considerada uma partícula de hidrato e L_H é o fator de transição da conversão. O fator de conversão B_α representa a fração das gotas que são consideradas como partículas, e a dependência deste fator com a conversão para diversos valores de L_H é mostrada na Figura 5.2. Observa-se

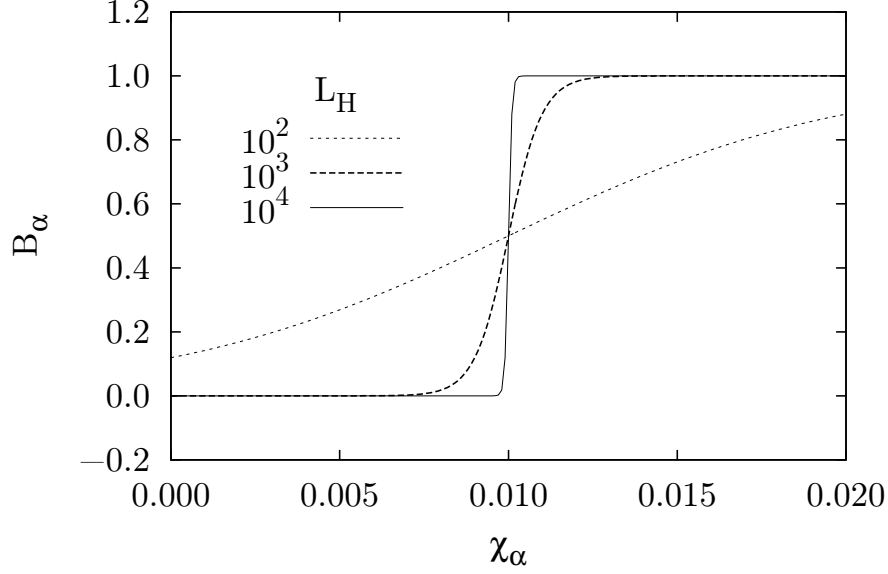


Figura 5.2: Fator de conversão B_α em função da conversão da gota/partícula, χ_α , para diversos fatores de transição da conversão, L_H .

que quanto maior L_H mais abrupta é a transição. Assim, as frações de gotas r_d e partículas r_p são calculadas por:

$$r_d = \sum_{\alpha=1}^{N_p} r_{w\alpha} (1 - B_\alpha); \quad r_p = \sum_{\alpha=1}^{N_p} r_{w\alpha} B_\alpha \quad (5.14)$$

com o diâmetro representativo das partículas primárias de hidratos sendo calculado por:

$$d_p = d_{32} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_p} w_\alpha B_\alpha d_{p,\alpha}^3}{\sum_{\alpha=1}^{N_p} w_\alpha B_\alpha d_{p,\alpha}^2} \quad (5.15)$$

onde o diâmetro representativo primário de cada pivô é calculado por:

$$d_{p,\alpha} = \left(\frac{6V_{P,\alpha}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (5.16)$$

A modelagem reológica da mistura multifásica usada neste trabalho é baseada na extensão do trabalho de MORADPOUR *et al.* (2011), que introduziu um modelo reológico para sistemas com corte de água elevados, onde se supõe que agregados de hidratos coexistem com gotas de água não convertidas. O modelo foi desenvolvido baseado na observação de FIDLERIS e WHITMORE (1961), que notou que a força viscosa experimentada por uma esfera caindo numa suspensão era similar à experimentada num líquido puro de mesma densidade e viscosidade aparente. Esta ideia foi mais tarde usada por FARRIS (1968), que desenvolveu um modelo teórico para prever a reologia de suspensões polidispersas, considerando que as partículas maiores

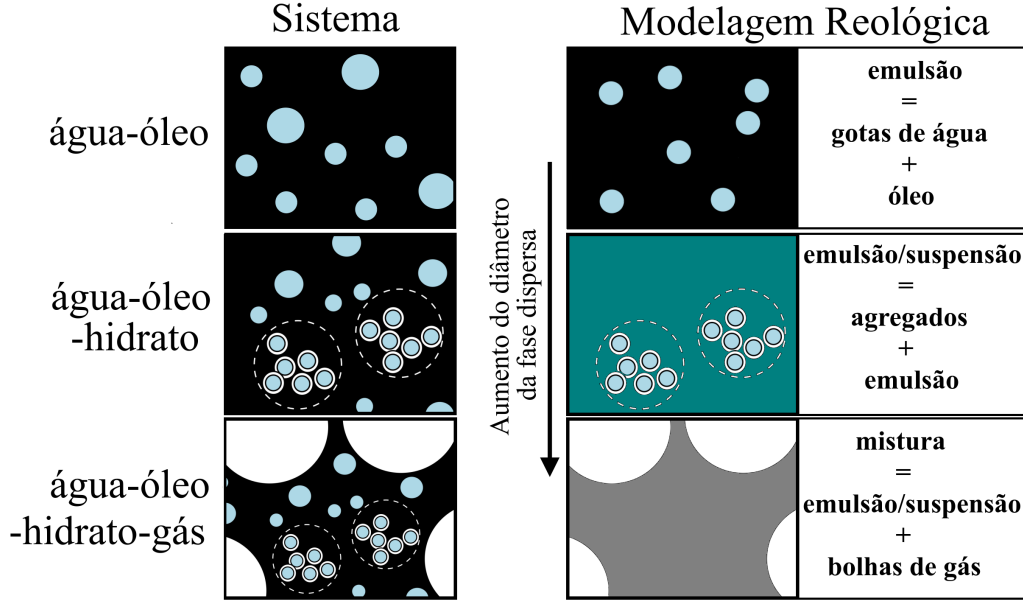


Figura 5.3: Modelagem da topologia das fases considerada na modelagem reológica.

interagem com as menores como se as mesmas fossem parte da fase contínua.

Esta mesma ideia foi utilizada no presente trabalho a fim de se estimar a viscosidade da mistura multifásica composta por bolhas de gás, agregados de partículas de hidratos e gotas de água dispersas na fase óleo. A modelagem topológica considerada para as fases é ilustrada na Figura 5.3.

A viscosidade relativa da emulsão é calculada usando o modelo de PAL e RHODES (1985), porém utilizando uma fração normalizada para as gotas, r_d^{**} , em que o volume ocupado pelas partículas de hidrato e pelas bolhas de gás não é considerado:

$$\eta_e(r_d^{**}) = \frac{\mu_e}{\mu_o} = \left(1 + \frac{K r_d^{**}}{1,187 - K r_d^{**}}\right)^{2,5}; \quad r_d^{**} = \frac{r_d}{r_d + r_o}, \quad (5.17)$$

com a constante K sendo dada por 1,351.

Seguindo MORADPOUR *et al.* (2011), a viscosidade efetiva da mistura composta por gotas de água, agregados de partículas de hidrato e óleo, chamada aqui de emulsão/suspensão, é calculada considerando que os agregados de partículas de hidratos estão dispersos na emulsão de água-em-óleo, de forma que a viscosidade relativa deste sistema pode ser calculada por:

$$\eta_{es} = \frac{\mu_{es}}{\mu_o} = \left(\frac{\mu_e}{\mu_o}\right) \left(\frac{\mu_{es}}{\mu_e}\right) = \eta_e \eta_s \quad (5.18)$$

Neste caso, $\eta_s = \eta_s(r_p^*, d_p, \dot{\gamma}, \epsilon)$ representa a viscosidade relativa da suspensão formada pelos agregados de partículas, que é função da fração das partículas primárias da suspensão, r_p^* , do diâmetro das partículas primárias, d_p , da taxa de cisalhamento

laminar, $\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D}_o:\mathbf{D}_o}$, e da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, ϵ . A fração das partículas primárias da suspensão desprezando o volume ocupado pelas bolhas de gás é dada por:

$$r_p^* = \frac{r_p}{r_p + r_d + r_o} \quad (5.19)$$

A viscosidade relativa da suspensão de partículas de hidratos dispersas na emulsão de água-em-óleo é calculada a partir do modelo de MILLS (1985):

$$\eta_s = \left(1 - r_p^{*(\text{eff})}\right) \left(1 - \frac{r_p^{*(\text{eff})}}{r_p^{\text{max}}}\right)^{-2} \quad (5.20)$$

onde $r_p^{\text{max}} = 4/7$ é a fração máxima de empacotamento. Entretanto, o comportamento reológico da suspensão com partículas adesivas é complexo, já que agregados de partículas estão sendo constantemente formados e destruídos devido às condições locais de cisalhamento laminar e turbulento. Para agregados fractais, a fração volumétrica efetiva, $r_p^{*(\text{eff})}$, pode ser estimada a partir do diâmetro médio dos agregados, d_A , e da dimensão sua fractal, L_f , usando-se (MUHLE, 1993):

$$r_p^{*(\text{eff})} = r_p^* \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{3-L_f} \quad (5.21)$$

O valor $L_f = 2,5$ foi aplicado, sendo baseado em valores típicos de agregados formados em condições de cisalhamento (HOEKSTRA *et al.*, 1992). O diâmetro médio dos agregados em condição de escoamento laminar é estimado baseado na abordagem usada por CAMARGO e PALERMO (2002) que utilizou o diâmetro máximo do agregado considerando um equilíbrio local entre as tensões coesivas e a taxa de cisalhamento provocada pelo escoamento. Neste caso, o diâmetro máximo obtido considerando a quebra por cisalhamento laminar é dado por:

$$d_A^{\text{max,lam}} = \left(\frac{F_a d_p^{2-L_f}}{\tau_l}\right)^{\frac{1}{4-L_f}} \quad (5.22)$$

onde F_a é a força de adesividade inter-partícula, e τ_l é a tensão laminar responsável pela quebra do agregado, que foi estimada utilizando a viscosidade do óleo e a magnitude da taxa de cisalhamento local, $\tau_l = \mu_o \dot{\gamma}$. Neste trabalho, a modelagem desenvolvida por CAMARGO e PALERMO (2002) foi estendida a escoamentos turbulentos considerando modelos adicionais para o diâmetro máximo dos agregados em condições de escoamento turbulento. LU *et al.* (1998) desenvolveram equações algébricas para o diâmetro máximo dos agregados considerando diversos mecanismos de quebra possíveis, dependendo da relação entre a escala de comprimento de Kolmogorov, l_k , e o diâmetro do agregado. Assumindo-se que os agregados se en-

contram dispersos na fase óleo, considera-se que $l_k = (\nu_o^3/\epsilon)^{1/4}$ e o equacionamento resultante é dado por:

1. Região viscosa: $d_A^{\max} < 10l_k$

$$d_A^{\max, \text{visc}} = 2\sqrt{\frac{F_a}{\rho_o}} (\epsilon\nu_o)^{-1/4} \quad (5.23)$$

2. Região de transição : $10l_k < d_A^{\max} < 25l_k$

$$d_A^{\max, \text{trans}} = \frac{1,5}{d_p} \sqrt{\left(\frac{F_a}{\rho_o}\right) \left(\frac{\nu_o}{\epsilon}\right)} \quad (5.24)$$

3. Região inercial: $25l_k \leq d_A^{\max}$

$$d_A^{\max, \text{inerc}} = \left(\frac{F_a\nu_o^{3/4}}{1,9\rho_o\epsilon^{11/12}d_p^2}\right)^{3/5} \quad (5.25)$$

Os quatro valores de d_A^{\max} associados a cada mecanismo de quebra possível são calculados e avaliados com relação à sua faixa de validade, e o menor valor válido é usado como o valor de equilíbrio local, d_A^{eq} . A fim de se suavizar as variações espaciais e temporais no campo de diâmetro dos agregados, a seguinte equação de transporte artificial foi introduzida:

$$\frac{\partial (r_w d_A)}{\partial t} + \nabla \cdot (r_w \mathbf{u}_m d_A) = r_w \frac{(d_A^{\text{eq}} - d_A)}{\mathcal{T}_{d_A}} \quad (5.26)$$

onde \mathcal{T}_{d_A} é um fator de relaxação transiente artificial. Verificou-se que o valor $\mathcal{T}_{d_A} = 0,1$ s forneceu soluções suaves para d_A sem grandes desvios do valor de equilíbrio d_A^{eq} . A solução da Equação (5.26) fornece os valores de d_A efetivamente utilizados no cálculo de $r_p^{*(\text{eff})}$ na Equação (5.21).

Em seguida, a viscosidade da emulsão/suspensão é limitada a um valor máximo η_{es}^{\max} para evitar problemas numéricos, uma vez que a viscosidade da mistura tende ao infinito quando a fração volumétrica se aproxima da fração máxima de empacotamento:

$$\eta_{es}^{\text{lim}} = \max(\eta_{es}, \eta_{es}^{\max}) \quad (5.27)$$

onde o valor $\eta_{es}^{\max} = 100$ foi considerado, já que valores mais altos resultaram em dificuldades de convergência no algoritmo de solução. Com isso, o próximo passo da modelagem reológica é considerar os efeitos da fase gás na viscosidade aparente da mistura. Até então assumiu-se que a fase gás está dispersa na forma de bolhas. No entanto, quando a fração de gás passa a ser maior que um dado valor de corte, a topologia de fases considerada na Figura 5.3 deixa de ser válida, já que o gás

pode ser a fase contínua. Com isso, uma correção adicional à viscosidade relativa da emulsão/suspensão deve ser feita a fim de considerar este efeito, de forma que foram assumidos valores de corte inferior e superior, suavizando o campo de viscosidade na região de transição, $r_g^{\text{inf}} < r_g < r_g^{\text{sup}}$. Abaixo do limite inferior, $r_g < r_g^{\text{inf}}$, considera-se que a modelagem da reologia da emulsão é válida, de forma que $\eta_{es}^{g,lim} = \eta_{es}^{lim}$. Por outro lado, acima do limite superior $r_g > r_g^{\text{sup}}$, assume-se que o modelo não é válido e a viscosidade relativa é considerada unitária, considerando-se $\eta_{es}^{g,lim} = 1$. Por fim, na região intermediária, $r_g^{\text{inf}} < r_g < r_g^{\text{sup}}$, utiliza-se uma interpolação linear entre os dois valores. Com isso, a viscosidade relativa da emulsão/suspensão na presença do gás, $\eta_{es}^{g,lim}$, é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\eta_{es}^{g,lim} = 1 + (1 - \eta_{es}^{lim}) \min \left[\max \left(\frac{r_g^{\text{sup}} - r_g}{r_g^{\text{sup}} - r_g^{\text{inf}}}, 0 \right), 1 \right] \quad (5.28)$$

Os fatores de correção das viscosidades da água e do óleo são calculados considerando a viscosidade dinâmica da emulsão/suspensão, dada por $\mu_{es} = \eta_{es}^{g,lim} \mu_o$, e a seguinte regra linear:

$$(r_o + r_w) \mu_{es} = r_w f_w \mu_w + r_o f_o \mu_o \quad (5.29)$$

Para fechar o sistema acima, impõe-se a seguinte regra adicional:

$$\frac{f_w - 1}{f_o - 1} = \frac{r_w}{r_o} \quad (5.30)$$

que faz com que f_α tenda a 1 quando r_α tende a 0. A substituição da Equação (5.30) na Equação (5.29) leva à seguinte equação:

$$f_w = \frac{(r_o + r_w) \mu_{es} + \frac{r_o^2}{r_w} \mu_o - r_o \mu_o}{r_w \mu_w + \frac{r_o^2}{r_w} \mu_o}; \quad f_o = \frac{r_o}{r_w} (f_w - 1) + 1 \quad (5.31)$$

Completando a modelagem reológica da emulsão/suspensão.

Na ausência de um modelo satisfatório para reologia do sistema composto pelas bolhas de gás dispersas na emulsão/suspensão, considera-se um fator de correção constante e unitário para a fase gás, ou seja, $f_g = 1$. Esta abordagem é a usualmente utilizada na simulação de escoamentos gás-líquido usando a modelagem Euleriana de dois fluidos, em que as viscosidades individuais de cada fase são mantidas no cálculo do tensor tensão viscosa, dado na Equação (2.49) (SOKOLICHIN *et al.*, 2004).

A fim de se ilustrar a modelagem reológica resultante, os efeitos da fração volumétrica de gás e do corte de água, $r_w^* = r_w / (r_o + r_w)$, são mostrados na Figura 5.4. As propriedades de transporte do sistema são mostradas na Tabela 5.1, com as propriedades do gás sendo estimadas considerando as propriedades do metano a 440 bar e 298,5 K (LEMMON *et al.*, 2013).

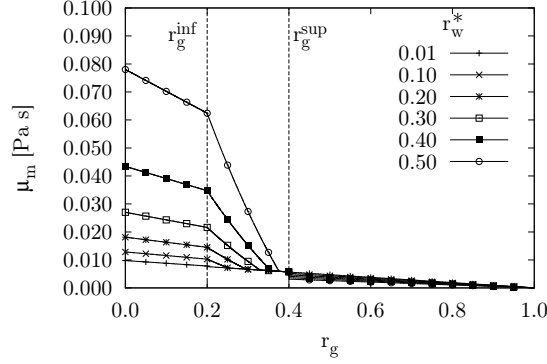


Figura 5.4: Viscosidade da mistura água-óleo-gás, μ_m , para diferentes cortes de água, r_w^* , em função da fração volumétrica de gás, r_g .

Tabela 5.1: Propriedades termofísicas das fases.

Fase	Óleo	Gás	Água/Hidrato
ρ [kg/m ³]	862,0	258,8	1015,8
ν [m ² /s]	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-7}$	$8,71 \times 10^{-7}$
c_p [J/kg/°C]	2103	3299	4074
κ [W/m/°C]	0,494	0,0922	0,627

5.3.3 Algoritmo de solução

Para cada passo de tempo, o algoritmo numérico para solução do sistema PB-CFD, é o seguinte:

1. Repetir para um dado número $n_{\text{outer}}^{\text{iter}}$ de iterações:
 - (a) Solução implicitamente acoplada da pressão-velocidade: Para um dado número n_{pu}^{iter} de iterações.
 - i. Montar a matriz bloco-acoplada e resolver para uma dada tolerância, conforme detalhado no Capítulo 4 e em FERREIRA *et al.* (2018), obtendo os campos de p e \mathbf{u}_α .
 - ii. Atualizar os campos de viscosidade e turbulência: Para um dado número $n_{k-\epsilon-\mu}^{\text{iter}}$ de iterações.
 - Atualizar o modelo de viscosidade da mistura e corrigir as viscosidades laminares das fases (conforme descrito na Seção 5.3.2).
 - Resolver as equações do modelo de turbulência e atualizar a viscosidade turbulenta da mistura (conforme descrito na Seção 2.1.5 do Apêndice C).
 - (b) Atualizar as propriedades das fases
 - i. Resolver as equações de conservação de massa (fração volumétrica) e energia (temperatura) das fases, conforme descrito nas Seções 2.1.2

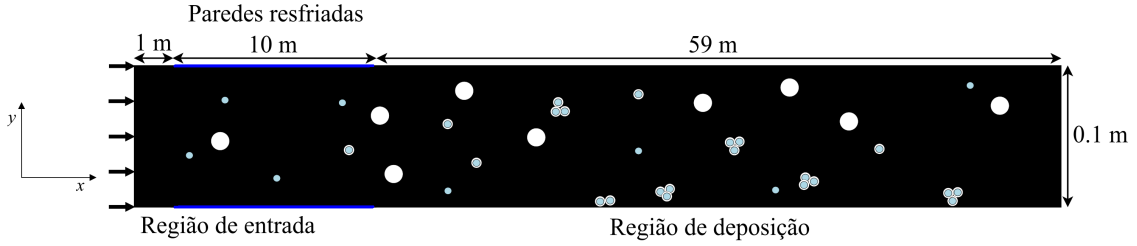


Figura 5.5: Esquema conceitual dos casos simulados com as dimensões geométricas do canal.

e 2.1.3 do Apêndice C, assim como a modelagem de balanço populacional, descrita na Seção 2.1.4 do Apêndice C.

5.4 Descrição dos casos teste

Os casos teste simulados neste capítulo consistem em um escoamento em um canal bidimensional com paredes parcialmente resfriadas. O canal possui altura $H = 0,1$ m e comprimento total de $L = 70$ m, sendo separado em três seções. A primeira seção é a região de entrada, com comprimento $L_1 = 10H$. Esta seção foi introduzida com o objetivo de desenvolver os campos de velocidade, turbulência e fração volumétrica das fases, e a temperatura das paredes nesta região é fixada igual ao valor de entrada, que é acima da temperatura de formação do hidrato considerada ($T^{\text{hyd}} = 25$ °C; $T^{\text{IN}} = 25,35$ °C). A segunda seção é a região com paredes resfriadas. Esta região possui comprimento $L_2 = 100H$ e a temperatura da parede é mantida em $T^{\text{WALL}} = 4$ °C, estando bem abaixo da temperatura de formação dos hidratos considerada neste caso. A última seção possui comprimento $L_3 = 590H$ e foi incluída para mostrar os efeitos de segregação das fases e deposição que ocorrem quando o hidrato é formado. A temperatura da parede nesta seção também é mantida igual à da entrada. Um perfil de velocidades uniforme $u^{\text{IN}} = 5$ m/s foi imposto na entrada, com uma intensidade turbulenta de 5%. A configuração dos casos teste, bem como as dimensões do canal são mostrados na Figura 5.5. Todos os casos teste consideram um sistema multifásico composto por óleo, gás e uma fase água/hidrato polidispersa, com $N_p = 2$ pontos de quadratura na solução da PBE. Foram consideradas frações volumétricas de água e gás de 5%, 10% e 20%, com as frações da fase óleo de 90%, 80% e 60%, respectivamente, sendo referenciadas como casos 1, 2 e 3, respectivamente. Foi realizada também uma análise de sensibilidade com relação à tensão coesiva inter-partícula, considerando três magnitudes diferentes, baseadas na hipótese de adesão inter-partícula por uma ponte capilar de água, com $\sigma_a = F_a/d_p = 12,5, 25$ e 50 mN/m (CAMARGO e PALERMO, 2002), sendo referenciados como casos a, b e c, respectivamente. Com isso, foram tota-

lizados 12 casos simulados. Três casos base com diferentes composições de fases e sem formação de hidratos (casos 1, 2 e 3), e nove casos considerando a formação de hidratos, mas com diferentes valores para a tensão coesiva (casos 1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c). As condições usadas em cada caso são mostradas na Tabela 5.2. O número de Reynolds considerado é calculado baseado nas propriedades da mistura nas condições de entrada:

$$\text{Re}^{\text{IN}} = \frac{\rho_m u^{\text{IN}} H}{\mu_m} \quad (5.32)$$

O conjunto de momentos usados na solução da equação de balanço populacional do sistema polidisperso usando o método DQMOM-FC consiste em $\{\mathcal{M}_{0,0,0}, \mathcal{M}_{\frac{1}{3},0,0}, \mathcal{M}_{\frac{2}{3},0,0}, \mathcal{M}_{1,0,0}, \mathcal{M}_{0,\frac{1}{3},0}, \mathcal{M}_{0,1,0}, \mathcal{M}_{0,0,\frac{1}{3}}, \mathcal{M}_{0,0,1}\}$. Os momentos de primeira ordem puros são incluídos a fim de garantir conservação de volume, energia e da massa de hidrato. Os momentos fracionários com relação ao volume da distribuição foram escolhidos a fim de se fornecer uma boa aproximação do diâmetro médio de Sauter da população de gotas/partículas primárias. Os pesos e abscissas da distribuição de gotas/partículas na entrada são calculadas considerando a correlação desenvolvida por TURNER *et al.* (2009a) para a distribuição de gotas em emulsões de água-em-óleo assumindo um diâmetro médio numérico de $100 \mu\text{m}$ e que todas as gotas possuem a mesma temperatura e uma conversão inicial em hidrato $\chi^{\text{IN}} = 10^{-3}$.

Os parâmetros usados no modelo de crescimento são mostrados na Tabela 5.3. Os valores considerados para $C_{\text{CH}_4}^o$ e $D_{\text{CH}_4}^s$ são baseados nos reportados por TURNER *et al.* (2009b). No entanto, a fim de se acelerar a formação dos hidratos, o valor do parâmetro $D_{\text{CH}_4}^s$ foi multiplicado por um fator de escala de 10^4 . Este ajuste foi necessário a fim de se observar a formação dos hidratos nos testes considerados, dado que o tempo médio de residência do fluido no canal é de 14 s. Nos experimentos realizados por TURNER *et al.* (2009b), foram necessárias várias horas para que uma quantidade substancial de hidratos fosse formada, e tal escala temporal não é adequada para se testar o modelo CFD desenvolvido neste trabalho, devido ao alto custo computacional. A temperatura de equilíbrio do hidrato foi calculada baseado no hidrato de estrutura sI formado por metano puro numa pressão de 440 bar (SLOAN e KOH, 2008). Os resultados numéricos foram obtidos de acordo com o seguinte procedimento: Primeiro, os três casos base foram executados por $t = 60$ s considerando um modelo adiabático, de forma que o crescimento do hidrato não ocorre. Em todos os casos analisados, foi possível atingir uma solução de estado estacionário com uma perda de carga estável. Em seguida, as soluções estacionárias obtidas foram usadas como condição inicial dos casos envolvendo troca de calor e crescimento de hidratos. Os nove casos teste considerados nesta etapa também foram executados durante $t = 60$ s.

Tabela 5.2: Resumo das condições usadas nos casos teste.

Caso	$r_w = r_g$	r_o	Re^{LN}	σ_a [mN/m]	T^{WALL} [°C]
1 base	0,05	0,90	$3,98 \times 10^4$	-	25,35
1a	0,05	0,90	$3,98 \times 10^4$	12,5	4
1b	0,05	0,90	$3,98 \times 10^4$	25,0	4
1c	0,05	0,90	$3,98 \times 10^4$	50,0	4
2 base	0,10	0,80	$3,41 \times 10^4$	-	25,35
2a	0,10	0,80	$3,41 \times 10^4$	12,5	4
2b	0,10	0,80	$3,41 \times 10^4$	25,0	4
2c	0,10	0,80	$3,41 \times 10^4$	50,0	4
3 base	0,20	0,60	$2,20 \times 10^4$	-	25,35
3a	0,20	0,60	$2,20 \times 10^4$	12,5	4
3b	0,20	0,60	$2,20 \times 10^4$	25,0	4
3c	0,20	0,60	$2,20 \times 10^4$	50,0	4

Tabela 5.3: Parâmetros usados no modelo de crescimento do hidrato descrito na Seção 5.3.1

Parâmetro	Valor
$D_{CH_4}^s$ [m ² /s]	$1,7 \times 10^{-12}$
$C_{CH_4}^o$ [mol/m ³]	$1,3 \times 10^3$
M_H [kg/mol]	0,12
T^{hyd} [°C]	25
T^{trans} [°C]	24,5
$\Delta H_{CH_4}^{h-l}$ [kJ/mol CH ₄]	54200

Tabela 5.4: Perda de carga calculada para cada caso teste e o aumento percentual associado devido à formação do hidrato.

Case	base	a	b	c
	Δp [bar], (aumento %)			
1	0,79, (–)	0,80, (1,8%)	0,81, (2,6%)	0,83, (5,9%)
2	0,78, (–)	0,92, (19%)	1,21, (55%)	1,89, (143%)
3	0,73, (–)	1,98, (171%)	1,98, (171%)	1,97, (170%)

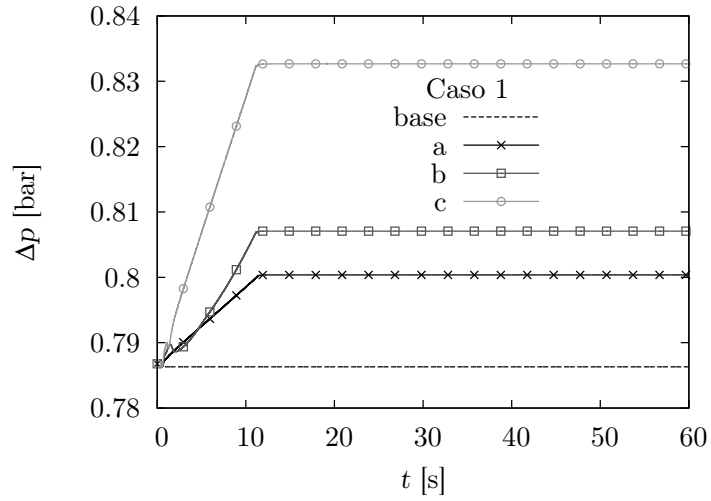
5.5 Resultados

A perda de carga entre a entrada e a saída do canal foi calculada para cada passo de tempo, e os perfis transientes obtidos para cada caso são mostrados na Figura 5.6. Nos casos 1 e 3 (Figuras 5.6(a) e 5.6(c), respectivamente), a perda de carga aumenta quase linearmente durante a formação do hidrato e então se estabiliza após aproximadamente 10 s de simulação, chegando ao valor de estado estacionário. Esta dinâmica relativamente rápida está associada à modelagem reológica simplificada, em que se considera que o diâmetro dos agregados chega ao seu valor de equilíbrio quase instantaneamente. Por outro lado, um comportamento mais complexo é observado no caso 2 (Figura 5.6(b)), especificamente no caso 2b, em que grandes oscilações no gradiente de pressão são observadas e um estado estacionário não é atingido.

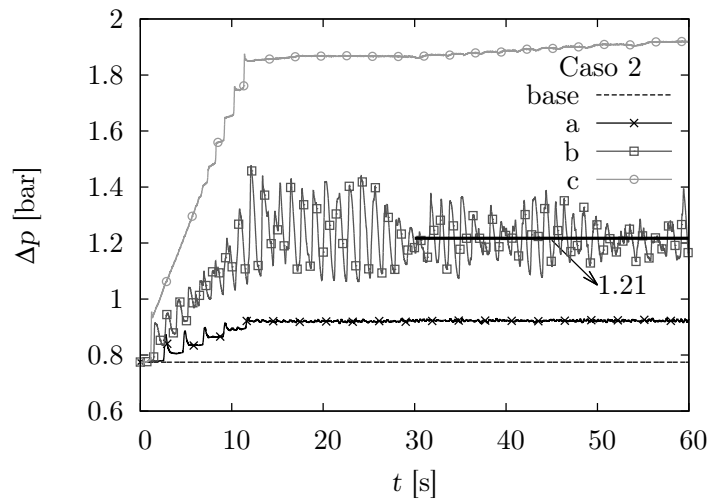
Os valores obtidos para a perda de carga e o aumento percentual associado à formação dos hidratos são mostrados na Tabela 5.4. Como no caso 2b não foi possível obter uma solução de estado estacionário, foi calculada a perda de carga média no intervalo $t = [30, 60]$ s. Nos casos sem a formação de hidratos, a perda de carga diminui com o aumento das frações volumétricas de água e gás. Nos casos com formação de hidratos, os casos 1 e 2 apresentam os comportamentos esperados de aumento da perda de carga com o aumento da tensão coesiva. Por outro lado, o caso 3 mostra praticamente o mesmo valor para a perda de carga independentemente da tensão coesiva usada. Estes comportamentos serão melhor explicados abaixo.

Os campos de viscosidade da mistura para os casos de 1 a 3 sem formação de hidratos são mostrados na Figura 5.7. Devido à elevada razão de aspecto da geometria, os resultados são apresentados numa escala de 1×100 . Os campos de viscosidade observados nos três casos são resultado da segregação das fases induzida pela força gravitacional. Conforme a mistura multifásica escoar através do canal, a parede superior se torna mais rica em gás, que possui viscosidade mais baixa, enquanto a parede inferior se torna mais rica em água, que aumenta a viscosidade da mistura.

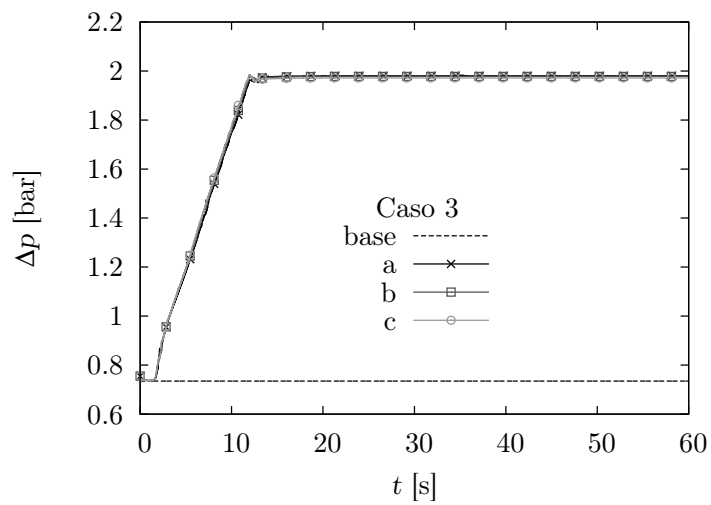
Os perfis numa linha vertical localizada em $x = 35$ m para as frações volumétricas de gás e de água, da viscosidade da mistura e da componente x da velocidade da



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: Evolução transiente da perda de carga no canal durante a formação do hidrato para os casos (a) 1, (b) 2 e (c) 3.

mistura são apresentadas na Figura 5.8. As Figuras 5.8(a) e 5.8(b) mostram que o aumento das frações de água e gás resultam em uma maior segregação das fases, resultando num campo de viscosidade menos homogêneo, conforme mostrado na Figura 5.8(c). O aumento da viscosidade na região próxima à parede inferior resulta no deslocamento do máximo do perfil de velocidades na direção da parede superior do canal, conforme mostrado na Figura 5.8(d). A diminuição da viscosidade da mistura próxima da parede superior do canal explica a diminuição da perda de carga quando as frações volumétricas de água e gás foram aumentadas, conforme mostrado na Tabela 5.4.

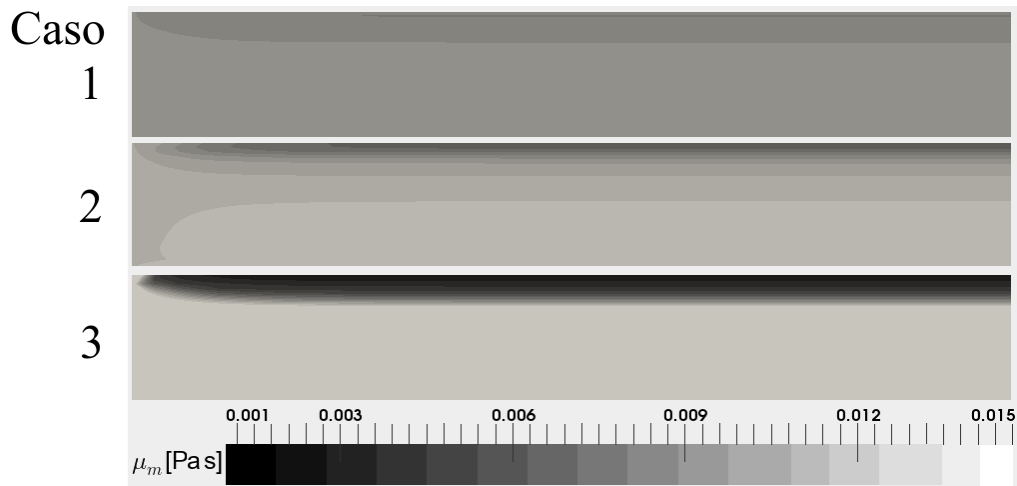


Figura 5.7: Valores de estado estacionário para a viscosidade da mistura sem formação de hidratos nos casos base, usando uma escala de 1×100 .

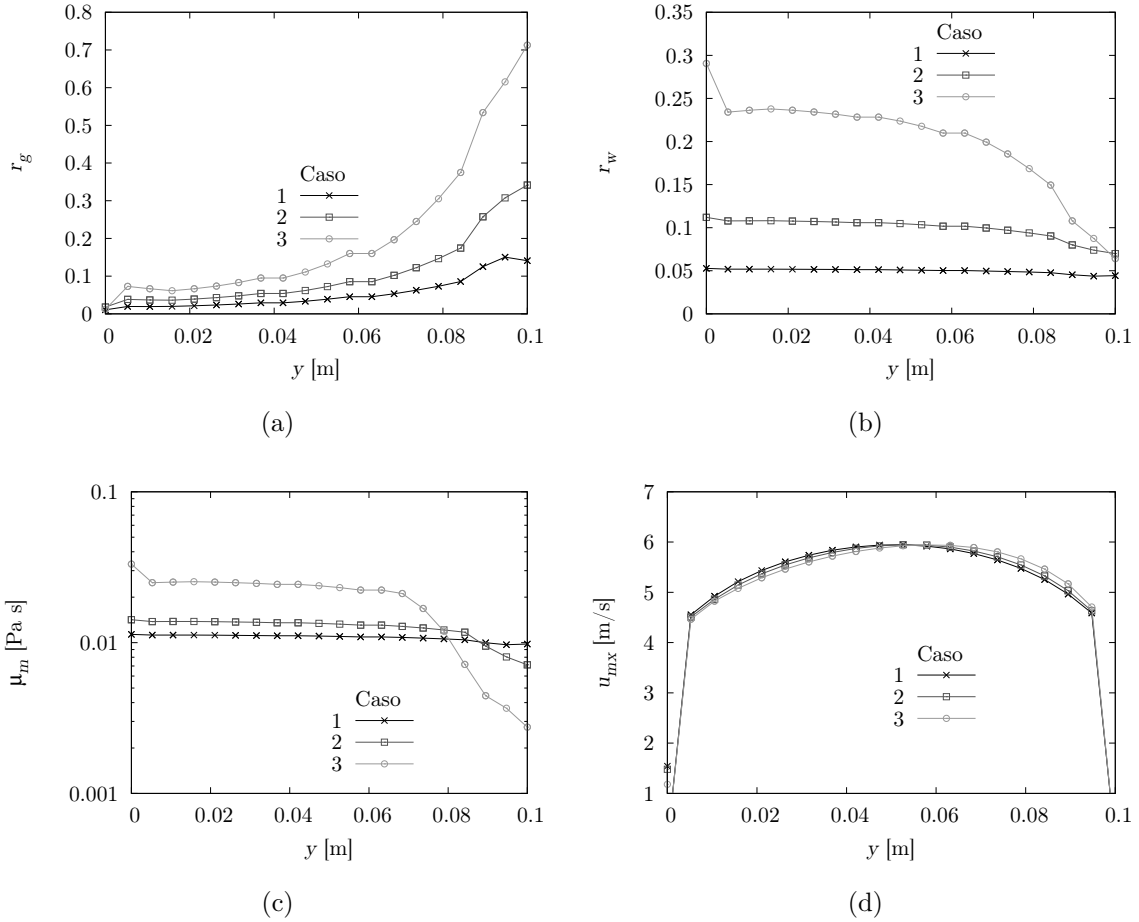


Figura 5.8: Valores de estado estacionário para uma linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento sem formação de hidratos dos casos 1, 2 e 3. A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) mostra a fração volumétrica de gás e (d) a fração volumétrica de água.

Os resultados para a formação dos hidratos nos casos 1, 2 e 3 são mostrados nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente. Os perfis de fração volumétrica de gás e água para o caso 1 são mostrados nas Figuras 5.9(a) e 5.9(b). O aumento de tensão coesiva resulta numa menor segregação das fases, já que o aumento da viscosidade provoca uma coeficiente de arrasto maior entre as fases. Os perfis de viscosidade da mistura mostrados na Figura 5.9(c) também apresentam os resultados esperados, com um aumento global na viscosidade da mistura com o aumento do valor de σ_a . É mostrado na Figura 5.9(d) que a formação de hidratos possui pouco efeito no perfil de velocidade para este caso. As variáveis de campo obtidas para o caso 1 foram suaves e as simulações chegaram rapidamente ao estado estacionário. No entanto, um padrão bastante diferente é observado no caso 2, de forma que os resultados apresentados na Figura 5.10 são para $t = 60$ s. Avaliando os resultados para os casos 2a, 2b e 2c foi possível notar a existência de regiões com picos de viscosidade próximos

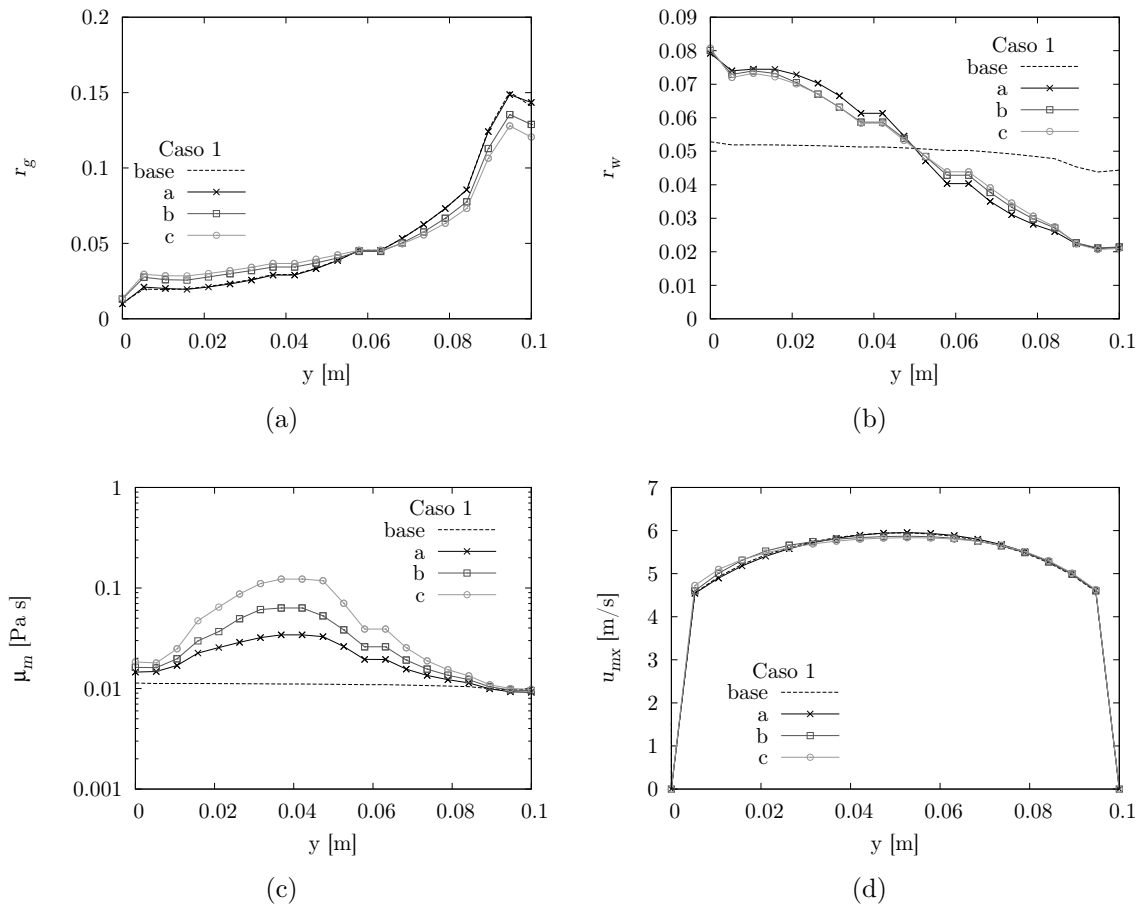


Figura 5.9: Resultados para o caso 1 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.

à parede inferior do canal, onde a fase polidispersa se acumulava, formando para os casos 2a e 2b estruturas semelhantes a dunas. Estas estruturas são mostradas na Figura 5.12. A formação destas dunas foi responsável pelos padrões oscilatórios nos campos de pressão mostrados na Figura 5.6(b). Aparentemente, estas dunas são formadas devido a um acoplamento complexo entre a viscosidade turbulenta e a viscosidade laminar da mistura, e a razão entre essas variáveis é mostrada na Figura 5.13. Quando a duna é formada, o perfil de velocidade da mistura é deslocado para cima, gerando turbulência. Esta turbulência é responsável pela quebra e dispersão dos agregados, fazendo com que a deposição seja menor na região a jusante da duna. Assim, sem o processo de deposição, os campos de velocidade e turbulência retornam aos valores originais, ou seja, antes de serem perturbados pela duna, e o processo se repete de forma periódica a jusante do canal. A comparação entre os casos 2a e 2b mostra que o aumento de σ_a resulta numa menor distância entre as dunas. Aparentemente, este padrão não ocorre mais quando σ_a é aumentado a ponto da distância entre as dunas cair abaixo de um valor crítico, já que o padrão não é observado no caso 2c. As frações de gás e água em $x = 35$ m são mostradas nas Figuras 5.10(a) e 5.10(b), e devido à formação das dunas os mesmos são mais irregulares que no caso 1. Os perfis de viscosidade do caso 2, mostrados na Figura 5.10(c) assumem um valor constante na região próxima do centro do canal. Este valor constante é consequência da limitação da viscosidade imposta pela Equação 5.27. A Figura 5.10(d) mostra que o deslocamento na componente x da velocidade é maior nos casos com maior tensão coesiva entre as partículas, o que está dentro do esperado, já que o aumento da viscosidade nestes casos também é maior.

Os perfis para o caso 3, apresentados na Figura 5.11 mostram os mesmos valores independentemente do valor de σ_a utilizado, explicando por que os resultados para a perda de carga apresentados na Tabela 5.4 foram semelhantes para este caso. A Figura 5.11(c) mostra que a viscosidade da mistura se encontra saturada no valor máximo na maior parte do domínio, com exceção da região próxima da parede superior, que é rica em gás. Apesar da viscosidade relativa máxima imposta pelo modelo de viscosidade ser um mero artifício numérico para se evitar problemas de convergência, estes resultados possuem alguma interpretação física, já que o surgimento de regiões com uma viscosidade relativa da ordem de 100 vezes pode caracterizar um alto risco de formação de *plugs* (ZERPA *et al.*, 2012a). No entanto, os casos teste realizados aqui não permitem a observação da formação de um bloqueio na linha, já que a condição de contorno na entrada do canal especifica a velocidade. Para que seja observada a formação de bloqueios na linha é necessário utilizar uma condição de contorno baseada em uma perda de carga fixa.

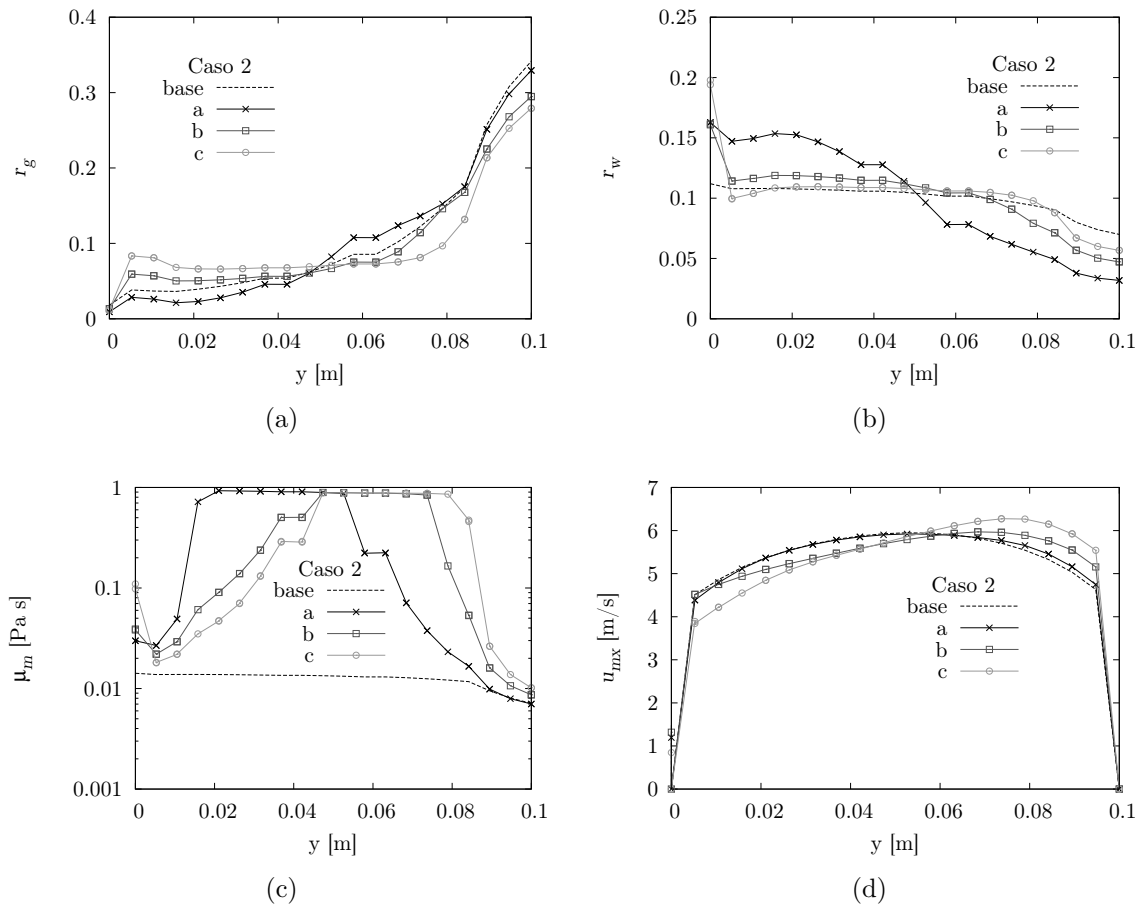


Figura 5.10: Resultados para o caso 2 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.

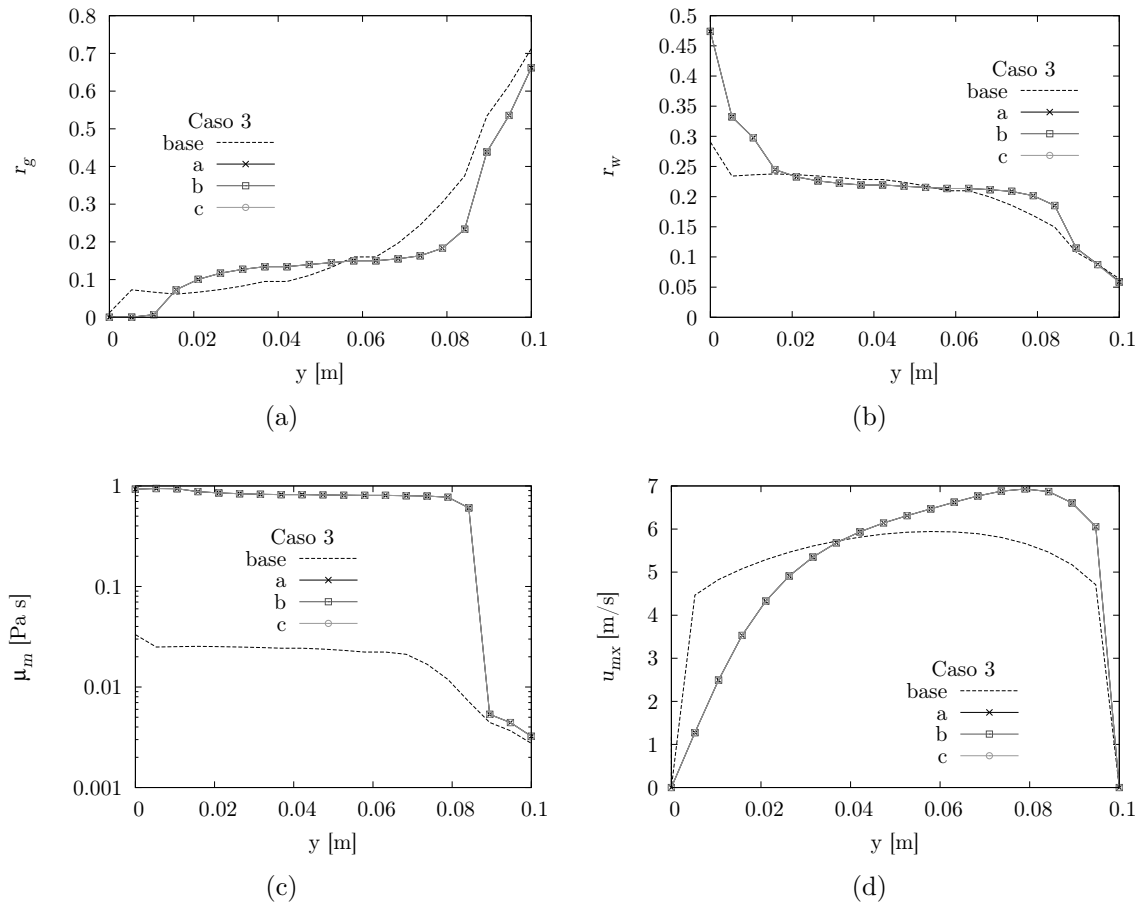


Figura 5.11: Resultados para o caso 3 em $t = 60$ s: linha vertical em $x = 35$ m para o escoamento com formação de hidratos para três valores diferentes da tensão coesiva inter-partícula, σ_a . A Figura (a) mostra a viscosidade da mistura, (b) mostra o perfil de velocidade, (c) é a fração volumétrica de gás e (d) é a fração volumétrica de água.

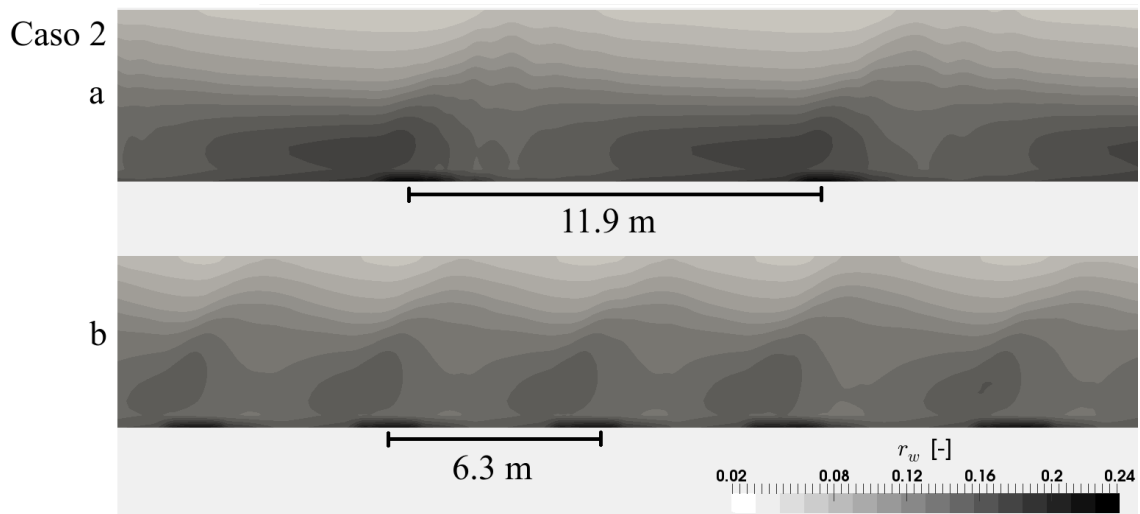


Figura 5.12: Detalhe da formação das estruturas semelhantes a dunas e a distância entre as mesmas para os casos 2a e 2b em $t = 60$ s usando uma escala 1×50 .

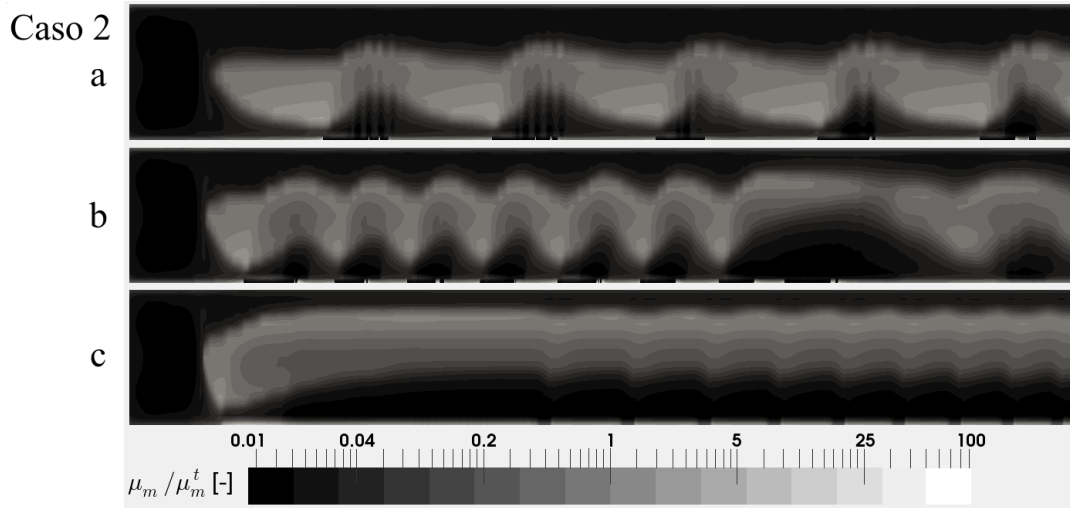


Figura 5.13: Razão entre a viscosidade da mistura, μ_m , e a viscosidade turbulenta da mistura, μ_m^t , em $t = 60$ s para os casos 2a, 2b, e 2c usando uma escala 1×100 .

5.6 Conclusão

Neste capítulo foi desenvolvida uma modelagem para a formação de hidratos em escoamentos óleo-dominantes utilizando fluidodinâmica computacional, em que se consideram os efeitos da conversão das gotas de água em partículas de hidratos na reologia da mistura multifásica. A modelagem desenvolvida foi testada em diversos casos testes, baseados no escoamento multifásico de uma mistura de gás, água e óleo através de um canal bidimensional horizontal. Os casos teste diferiram entre si com relação ao valor da tensão coesiva entre as partículas de hidrato, sendo considerados valores entre 12,5 to 50 mN/m, e as frações de água e hidrato, com valores entre 5% a 20%. O efeito da formação dos hidratos concordou qualitativamente com o esperado, provocando um aumento na perda de carga e acelerando a deposição da fase água/hidrato na parede inferior do canal.

O aumento da perda de carga devido a formação dos hidratos dependeu fortemente das frações volumétricas de gás e água e da força de adesividade, estando entre 1,8% e 170%. No entanto, foi observado que os resultados para o caso com maior fração volumétrica de água foram insensíveis ao valor da tensão coesiva considerado. Isto ocorreu devido à consideração de um valor máximo da viscosidade no modelo reológico da emulsão/suspensão, a fim de se evitar problemas numéricos, limitado a 100 vezes a viscosidade do óleo puro. Assim, apesar do aumento na tensão coesiva, a viscosidade da mistura foi limitada ao valor máximo para todos os casos na maior parte do domínio, de forma que os perfis obtidos foram semelhantes.

Em certas condições, a deposição dos agregados levou à formação de estruturas semelhantes a dunas. A estabilidade destas dunas foi diretamente influenciada pela tensão coesiva entre as partículas de hidratos, com as distâncias sendo reduzidas de

11,9 m para 6,3 m quando a tensão coesiva foi aumentada de 12,5 mN/m para 25,0 mN/m.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias numéricas e de uma modelagem CFD para simular a formação de hidratos em escoamentos multifásicos óleo-dominantes. O trabalho foi dividido em três frentes de desenvolvimento, sendo elas: (i) a análise de métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional, onde foi feita a extensão e análise numérica do método DQST, (ii) o desenvolvimento de metodologias numéricas para a solução das equações do modelo Euleriano multi-fluido com um número qualquer de fases, onde foi feito o desenvolvimento e implementação de uma metodologia de solução implicitamente acoplada para os campos de pressão e velocidade e (iii) o desenvolvimento e análise de uma modelagem fenomenológica para a formação dos hidratos usando CFD, em que foram desenvolvidos e implementados modelos para o crescimento de hidratos e para a reologia da mistura multifásica.

A análise numérica do método DQST identificou as possíveis fontes de erro dentro de cada etapa do método, algo que não foi discutido pelos autores originais do método. Foram apresentadas alternativas para diminuir os erros gerados nas etapas de inicialização, suavização, integração temporal e na discretização da distribuição condicional de partículas filhas geradas na quebra. Entretanto, mesmo com a diminuição da geração dos erros nas etapas supracitadas, a ordem de convergência aparente do método com o aumento do número de pontos de discretização foi baixa, estando entre 1 e 1,6 para o momento de segunda ordem e 0,5 e 1,6 para as propriedades não conservadas. Assim, embora tenham sido realizados diversos desenvolvimentos originais e relevantes, este trabalho não tratou da aplicação do método DQST ao problema de interesse, que é a modelagem CFD para formação dos hidratos. Para que isso seja feito, resta ainda realizar a extensão das melhorias propostas ao método DQST a problemas de balanço populacional multivariados, e

realizar a implementação da metodologia em um código CFD.

Foi realizado também o desenvolvimento da metodologia de acoplamento implícito para o modelo Euleriano multi-fluido, chamada de MIC, e a mesma foi comparada ao algoritmo segregado, baseado no método IPISA, e chamado aqui de MS. Os dois algoritmos foram avaliados com relação à consistência temporal, robustez em tratar problemas em que o acoplamento entre as fases é grande, e ao custo computacional. A metodologia MIC se mostrou superior à MS em todos estes pontos. O uso de uma metodologia de interpolação consistente de *momentum*, chamada de CMI (CUBERO *et al.*, 2014), fez com que a metodologia MIC fornecesse resultados estacionários independentes do passo de tempo utilizado, diferentemente da metodologia MS. Além da consistência temporal, o termo de correção da força de arrasto da metodologia CMI se mostrou necessário para se obter campos de fração volumétrica das fases livres de oscilações no algoritmo implicitamente acoplado. Tendo em vista o desenvolvimento de um simulador para a formação de hidratos, o principal benefício trazido pelo método MIC é a capacidade de tratar problemas em que o acoplamento entre as fases é grande, como no caso de gotas de uma emulsão de água-em-óleo, por exemplo.

Por fim, foi realizada a extensão de modelos existentes na literatura para o crescimento e a reologia da mistura multifásica contendo hidratos. Pela primeira vez, um modelo de balanço populacional multivariado foi usado para descrever a população de gotas de água parcialmente convertidas em hidrato, usando o volume, energia e massa de hidrato como variáveis internas. Além disso, foi desenvolvido um modelo reológico para a mistura multifásica, baseado na combinação de modelos empíricos para a viscosidade de emulsões e suspensões, em que foi usado um equacionamento algébrico para o diâmetro médio dos agregados de partículas de hidratos, cujo valor é obtido a partir de um equilíbrio local entre as tensões coesivas e as taxas de cisalhamento laminar e turbulentas, responsáveis pela quebra dos agregados. Estes modelos foram implementados num *solver* baseado na versão foam-extend-4.0 do OpenFOAM[®]. Uma análise de sensibilidade da modelagem desenvolvida com relação à composição das fases e da força de adesividade foi realizada, e os resultados obtidos concordam com o qualitativamente esperado, ocorrendo um aumento da segregação das fases devido a formação do hidrato e aumentos na perda de carga do sistema entre 1,8% e 170%, dependendo da tensão coesiva e da fração volumétrica de água e gás considerada. Sob certas condições, observou-se que a deposição dos hidratos levou à formação de estruturas semelhantes a dunas. A estabilidade destas dunas foi diretamente influenciada pela tensão coesiva entre as partículas de hidratos, e a distância entre as mesmas foi reduzida em aproximadamente a metade quando a tensão coesiva foi dobrada. No entanto, a análise realizada até então teve caráter majoritariamente exploratório, de forma que existem ainda diversos pontos

em aberto na modelagem da formação de hidratos que devem ser estudados em trabalhos futuros.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

No presente trabalho foram realizados diversos avanços no desenvolvimento de um modelo CFD para a formação de hidratos. Entretanto, dada a multidisciplinaridade do assunto, não foi possível desenvolver um modelo fenomenológico definitivo para o problema. Com isso, além dos desafios envolvidos na modelagem da formação de hidratos, neste trabalho também foram tratados problemas relativos ao estado-da-arte da modelagem e das metodologias numéricas para a simulação de escoamentos multifásicos, e dos métodos numéricos para a solução da equação de balanço populacional, surgindo diversos pontos que devem ser desenvolvidos em trabalhos futuros. Com relação às metodologias de solução da equação de balanço populacional, pode-se citar os seguintes temas:

- Extensão do método DQST para tratar problemas multivariados não-homogêneos.
- Comparação dos resultados e da ordem de acurácia do DQMOM-FC, do DQST e outros possíveis candidatos para a solução da PBE.

Existem também diversas questões da modelagem multifásica que devem ser consideradas, visando a validação da mesma em aplicações envolvendo hidratos, tais como resultados experimentais em *loops* de escoamento:

- Realização de simulações com condições de contorno de perda de carga imposta, em vez da velocidade imposta na entrada, a fim de se observar o processo de formação do *plug*.
- Utilização de uma modelagem compressível para a fase gás.
- Inclusão do balanço de massa das moléculas formadoras de hidrato, utilizando uma abordagem multicomponente.
- Desenvolvimento de modelos para descrever os efeitos reológicos das bolhas de gás na mistura multifásica, bem como uma modelagem de fechamento dos termos de transferência de *momentum* entre as fases que considere detalhadamente a inversão das fases, incluindo a possibilidade de mudança do regime disperso para o estratificado.

Sobre a modelagem da formação dos hidratos, os seguintes pontos devem ser considerados:

- Desenvolvimento e validação de modelos fenomenológicos mais gerais para o crescimento e dissociação do hidrato em gotas, utilizando uma base termodinâmica mais sólida, a fim de considerar a possibilidade de formação de hidratos multicomponentes e o efeito de inibidores, como sais e álcoois.
- Utilização de um modelo de balanço populacional para a formação dos agregados de hidratos, melhorando a modelagem reológica e a descrição do processo de deposição.

Existem ainda questões fundamentais relativas a modelagem de escoamentos multifásicos que exigem uma revisão mais profunda da literatura, tais como:

- Modelos de fechamento para as forças interfaciais e para o tensor tensão viscosa em escoamentos com um número elevado de fases.
- Desenvolvimento e validação de modelos de turbulência para escoamentos multifásicos.

Referências Bibliográficas

- ATTARAKIH, M. M., DRUMM, C., BART, H.-J., 2009, “Solution of the population balance equation using the sectional quadrature method of moments (SQMOM)”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 4, pp. 742–752. 3rd International Conference on Population Balance Modelling.
- AUTON, T. R., 1987, “The lift force on a spherical body in a rotational flow”, *Journal of Fluid Mechanics*, , n. 183, pp. 199–218.
- BALAKIN, B. V., LO, S., KOSINSKI, P., et al., 2016, “Modelling agglomeration and deposition of gas hydrates in industrial pipelines with combined CFD-PBM technique”, *Chemical Engineering Science*, v. 153, pp. 45–57.
- BALAKIN, B., HOFFMANN, A., KOSINSKI, P., 2010, “Population balance model for nucleation, growth, aggregation, and breakage of hydrate particles in turbulent flow”, *AIChE Journal*, v. 56, n. 8.
- BALAKIN, B., A.C. HOFFMANN, KOSINSKI, P., 2011, “Experimental study and computational fluid dynamics modeling of deposition of hydrate particles in a pipeline with turbulent water flow”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 4, pp. 755–765.
- BALLARD, A. L., 2002, *A Non-ideal hydrate solid solution model for a multiphase equilibria program*. Ph.d. thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, EUA.
- BEHZADI, A., ISSA, R., RUSCHE, H., 2004, “Modelling of dispersed bubble and droplet flow at high phase fractions”, *Chemical Engineering Science*, v. 59, pp. 759–770.
- BENDIKSEN, K., MAINES, D., MOE, R., et al., 1991, “The dynamic two-fluid model OLGA: theory and application”, *SPE Production Engineering*, v. 6, n. 2, pp. 171–180.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*. Nova York, John Wiley & Sons Inc.

- BOUSSINESQ, J., 1877, “Théorie de l’Écoulement Tourbillant”, *Mem. Présentés par Divers Savants Acad. Sci. Inst. Fr.*, v. 23, pp. 46 – 50.
- BOXALL, J., DAVIES, S., NICHOLAS, J., et al., 2008, “Hydrate blockage potential in an oil-dominated system studied using a four inch flow loop”. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Vancouver.
- BUFFO, A., VANNI, M., MARCHISIO, D., et al., 2013, “Multivariate Quadrature-Based Moments Methods for turbulent polydisperse gas-liquid systems”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 50, pp. 41–57.
- CAMARGO, R., PALERMO, T., 2002, “Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil”. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama.
- CARSON, D. B., KATZ, D. L., 1942, “Natural gas hydrates”, *Petrol. Trans. AIME*, v. 146, pp. 150–158.
- CD-ADAPCO, 2006. “Methodology, STAR-CD Version 4.02. 200 Shepherds Bush Rd. London”. .
- CHEN, C. J., PATEL, V. C., 1988, “Near wall turbulence model for complex flows including separation”, *AIAA Journal*, v. 26, pp. 641–648.
- CHOI, S. K., 1991, “Note on the use of momentum interpolation method for unsteady flows”, *Numerical Heat Transfer, Part A*, v. 36, pp. 545–550.
- CUBERO, A., FUEYO, N., 2007, “A Compact Momentum Interpolation Procedure for Unsteady Flows and Relaxation”, *Numerical Heat Transfer: Part B: Fundamentals*, v. 52, pp. 507–529.
- CUBERO, A., SÁNCHEZ-INSA, A., FUEYO, N., 2014, “A consistent momentum interpolation method for steady and unsteady multiphase flows”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 62, pp. 96–107.
- DAMIAN, R. B., 2007, *Simulação CFD de escoamentos multifásicos polidispersos usando balanço populacional*. Tese de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ.
- DARWISH, M., SRAJ, I., MOUKALLED, F., 2009, “A coupled finite volume solver for the solution of incompressible flows on unstructured grids”, *Journal of Computational Physics*, v. 228, n. 1, pp. 180–201.

- DARWISH, M., MOUKALLED, F., 2015, “A Coupled Pressure-Based Finite-Volume Solver for Incompressible Two-Phase Flow”, *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, v. 67, pp. 47–74.
- DAVIES, S. R., BOXALL, J., DIEKER, L. E., et al., 2010, “Predicting hydrate plug formation in oil-dominated flowlines”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 72, n. 3-4, pp. 302–309.
- DAVY, H., 1811, “The Bakerian Lecture: on some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene and on the chemical relations of these principles to inflammable bodies”, *Philosophical transactions of the royal society of london*, v. 101, pp. 1 – 35.
- DEATON, W. M., FROST, E. M., 1937, *Oil and gas journal*, v. 36, n. 1, pp. 75.
- DREW, D. A., PASSMAN, S. L., 1998, *Theory of Multicomponent Fluids*. 1 ed. Nova York, Springer.
- ELWELL, D., SCHEEL, H. J., 1975, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*. Academic Press, London.
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., et al., 1987, “Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, pp. 2659–2666.
- ENWALD, H., PEIRANO, E., ALMSTEDT, A.-E., 1996, “Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 22, Supplement, pp. 21 – 66.
- ESI, 2018. “Página oficial do OpenFOAM mantida pela ESI”. www.openfoam.com. Acessada dia 10/02/18, às 11:00.
- FANDINO, O., RUFFINE, L., 2014, “Methane hydrate nucleation and growth from the bulk phase: Further insights into their mechanisms”, *Fuel*, v. 117, part A, pp. 442–449.
- FARRIS, R. J., 1968, “Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data”, *Transactions of the society of rheology*, v. 12, n. 2, pp. 281–301.
- FAVERO, J. L., 2014, *Simulação de escoamentos multifásicos polidispersos multivariados*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- FAVERO, J. L., SILVA, L. F. L., LAGE, P. L., 2015, “Modeling and simulation of mixing in water-in-oil emulsion flow through a valve-like element using a population balance model”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 75, pp. 155 – 170. ISSN: 0098-1354.
- FERREIRA, G. G. S., SILVA, L. F. L. R., LAGE, P. L. C., et al., 2018, “Implementation of an implicit pressure-velocity coupling for the Eulerian multi-fluid model”, *Computers & Fluids (submitted)*.
- FERREIRA, G. G., LAGE, P. L., SILVA, L. F. L., 2017, “Extension and convergence analysis of the univariate direct quadrature spanning tree method”, *Powder Technology*, v. 322, n. Supplement C, pp. 301–313.
- FERZIGER, J. H., PERIC, M., 2002, *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3 ed. , Springer.
- FIDLERIS, V., WHITMORE, R. L., 1961, “The physical interaction of spherical particles in suspensions”, *Rheologica Acta*, v. 1, n. 4-6, pp. 573–580.
- FOWLER, R. H., 1935, “A Statistical Derivation of Langmuir’s Adsorption Isotherm”, *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, v. 31, n. 02, pp. 260–264.
- GAUTSCHI, W., 2004, *Orthogonal polynomials: computation and approximation*. Numerical Mathematics and Scientific Computation. Oxford, Great Britain, Oxford University Press.
- GIDASPOW, D., 1994, *Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions*. New York, Academic press.
- GONG, J., SHI, B., ZHAO, J., 2010, “Natural gas hydrate shell model in gas-slurry pipeline flow”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 19, n. 3, pp. 261–266.
- GORDON, R., 1968, “Error bounds in equilibrium statistical mechanics”, *Journal of Mathematical Physics*, v. 9, n. 5, pp. 655–663.
- GUPTA, A., KNEAFSEY, T. J., MORIDIS, G. J., et al., 2006, “Composite thermal conductivity in a large heterogeneous porous methane hydrate sample.” *The journal of physical chemistry. B*, v. 110, n. 33, pp. 16384–92.
- HAMMERSCHMIDT, E. G., 1934, “Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines”, *Industrial and engineering chemistry*, v. 26, n. 8, pp. 851 – 855.

- HAMMERSCHMIDT, E. G., 1939, “Gas Hydrate Formations, A Further Study On Their Prevention and Elimination from Natural Gas Pipe Lines”, *Gas*, v. 15, n. 5, pp. 30.
- HANGI, H., MANTEGHIAN, M., ZADEH, K. S., 2006, “A kinetic study on tetrahydrofuran crystallization”, *Journal of Chemical Engineering in Japan*, v. 39, pp. 401–408.
- HETSRONI, G., 2002, *Handbook of multiphase systems*. New York, McGraw-Hill.
- HILL, D. P., 1998, *The Computer Simulation of Dispersed Two-Phase Flows*. Tese de Doutorado, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido.
- HOEKSTRA, L., VREEKER, R., AGTEROF, W., 1992, “Aggregation of colloidal nickel hydroxycarbonate studied by light scattering”, *Journal of colloid and interface science*, v. 151, n. 1.
- HULBURT, H. M., AKIYAMA, T., 1969, “Liouville Equations for Agglomeration and Dispersion Processes”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 8, n. 2, pp. 319–324.
- ISHII, M., HIBIKI, T., 2006, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. 1 ed. Nova York, USA, Springer.
- JARETEG, K., VUKCEVIK, V., JASAK, H., 2014, “pUCoupledFoam - an open source coupled incompressible pressure-velocity solver based on foam-extend”, *9th OpenFOAM Workshop*.
- JASAK, H., 1996, *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Tese de Doutorado, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido.
- JASSIM, E., 2008, *Locating Hydrate Deposition in Multiphase Compressed Natural Gas Flow Lines Using Computational Fluid Dynamics Techniques*. Tese de Doutorado, Memorial University of Newfoundland, St. John’s, NL, Canada.
- KASHCHIEV, D., FIROOZABADI, A., 2002a, “Driving force for crystallization of gas hydrates”, *Journal of Crystal Growth*, v. 241, pp. 220–230.
- KASHCHIEV, D., FIROOZABADI, A., 2002b, “Nucleation of gas hydrates”, *Journal of Crystal Growth*, v. 243, pp. 476–489.

- KASHCHIEV, D., FIROOZABADI, A., 2003, “Induction time in crystallization of gas hydrates”, *Journal of Crystal Growth*, v. 250, pp. 499–515.
- KATZ, D. L., 1945, “Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases”, *Trans. AIME*, v. 160, pp. 140–149.
- KAWAGUCHI, Y., TAO, W.-Q., OZOE, H., 2002, “Checkerboard pressure predictions due to the underrelaxation factor and time step size for a nonstaggered grid with momentum method”, *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, v. 41, n. 1, pp. 85–94.
- KNOX, W. G., HESS, M., JONES, G. E., et al., 1961, “The hydrate process”, *Chemical Engineering Progress*, v. 57, pp. 66–71.
- KUMAR, S., RAMKRISHNA, D., 1996a, “On the solution of population balance equations by discretization–I. A fixed pivot technique”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 8, pp. 1311–1332.
- KUMAR, S., RAMKRISHNA, D., 1996b, “On the solution of population balance equations by discretization–II. A moving pivot technique”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 8, pp. 1333–1342.
- LAGE, P. L. C., 2011, “On the Representation of QMOM as a Weighted-Residual Method - The Dual-Quadrature Method of Generalized Moments”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, n. 11, pp. 2186–2203.
- LAKEHAL, D., RODI, W., 1997, “Calculation of the flow past a surface-mounted cube with two-layer turbulence models”, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, v. 67, pp. 65–78.
- LAUNDER, B. E., SPALDING, D. B., 1972, *Mathematical Models of Turbulence*. London, Academic Press.
- LAUNDER, B., SPALDING, D., 1974, “The numerical computation of turbulent flows”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 3, n. 2, pp. 269 – 289.
- LEMMON, E. W., HUBER, M. L., MCLINDEN, M. O., 2013. “NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology”. Disponível em: <<https://www.nist.gov/srd/refprop>>.
- LO, S., 2011, “CFD Modelling of Hydrate Formation in Oil-dominated Flows”. In: *Offshore Technology Conference*, n. May, pp. 2–5.

- LU, S., DING, Y., GUO, J., 1998, “Kinetics of fine particle aggregation in turbulence”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 78, n. 3, pp. 197–235.
- LU, W., CHOU, I. M., BURRUS, R. C., 2008, “Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sI methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 72, pp. 412–422.
- MALHOTRA, A., KANG, S. S., 1984, “Turbulent Prandtl number in circular pipes”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 27, pp. 2158–2161.
- MANNINEN, M., TAIASSALO, V., KALLIO, S., 1996, *On the mixture model for multiphase flow*. Relatório técnico, Technical research centre of Finland.
- MARCHISIO, D. L., FOX, R. O., 2013, *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*. Nova York, Cambridge University Press.
- MARCHISIO, D. L., 2007, *Quadrature Method of Moments for Poly-Disperse Flows*, v. 492, *CISM Courses and Lectures*. Springer.
- MARCHISIO, D. L., FOX, R. O., 2005, “Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 1, pp. 43–73.
- MARCHISIO, D. L., VIGIL, R. D., FOX, R. O., 2003, “Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 258, n. 2, pp. 322–334.
- MARSHALL, D. R., SAITO, S., KOBAYASHI, R., 1964, “Hydrates at high pressure: Part I. methane-water, argon-water and nitrogen-water systems”, *AIChE J.*, v. 10, n. 2, pp. 202–205.
- MCGRAW, R., 1997, “Description of the aerosol dynamics by the quadrature method of moments”, *Aerosol Science and Technology*, v. 27, pp. 255–265.
- MCKOY, V., SINANOGLU, O., 1963, “Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates”, *Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 12, pp. 2946.
- MILLS, P., 1985, “Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions”, *Journal de Physique Lettres*, v. 46, n. 1985, pp. 301–309.

- MITRE, J. F., LAGE, P. L. C., SOUZA, M. A., et al., 2014, “Droplet breakage and coalescence models for the flow of water-in-oil emulsions through a valve-like element”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, pp. 2493–2508.
- MITRE, J. F., 2010, *Modelos de Quebra e Coalescência de Gotas para o escoamento de Emulsões*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MORADPOUR, H., CHAPOY, A., TOHIDI, B., 2011, “Bimodal model for predicting the emulsion-hydrate mixture viscosity in high water cut systems”, *Fuel*, v. 90, n. 11, pp. 3343–3351.
- MOUKALLED, F., DARWISH, M., 2009, “Pressure Based Algorithms for Single-Fluid and Multifluid Flows”. In: *Handbook of Numerical Heat Transfer*.
- MUHLE, K., 1993, “Coagulation and Flocculation: theory and application”. In: *Lib. Congress Surfactant Sci. Ser*, v. 47, pp. 355–390.
- NATARAJAN, V., BISHNOI, P. R., KALOGERAKIS, K., 1994, “Induction phenomena in gas hydrate nucleation”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, pp. 2075–2087.
- PAL, R., RHODES, E., 1985, “A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions”, *Journal of colloid and interface science*, v. 107, n. 2 (out.), pp. 301–307.
- PALERMO, T., RIVIERE, L., BOIREAU, C., 2017, “Capex savings might raise flow assurance challenges”. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates*, Denver.
- PANGBORN, J. B., J., B. A., 1970, “The kinetics of methyl bromide hydrate formation”, *Desalination*, v. 8, pp. 35–68.
- PARRISH, W. R., PRAUSNITZ, J. M., 1972, “Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures”, *Trans. AIME*, v. 11, n. 1, pp. 26–35.
- PASSALACQUA, A., FOX, R., 2011, “Implementation of an iterative solution procedure for multi-fluid gas-particle flow models on unstructured grids”, *Powder Technology*, v. 213, n. 1-3 (nov.), pp. 174–187.
- PATANKAR, S. V., 1980, *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Publishing Corporation.

- PATANKAR, S. V., SPALDING, D. B., 1972, “A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows”, *Int. Heat and Mass Transfer*, v. 115, pp. 1787–1803.
- PERIC, M., KESSLER, R., SCHEURER, G., 1988, “Comparison of finite-volume numerical methods with staggered and colocated grids”, *Computers & Fluids*, v. 16(4), pp. 389–403.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., 2008, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. New York, McGraw-Hill professional.
- POPE, S. B., 2000, *Turbulent Flows*. Cambridge, UK, Cambridge University Press.
- RAMKRISHNA, D., 1971, “Solution of population balance equations”, *Chemical Engineering Science*, v. 26, n. 7, pp. 1134–1136.
- RAMKRISHNA, D., 2000, *Population Balances — Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. San Diego, Academic Press.
- RANZ, W. E., MARSHALL, W. R., 1952, “Evaporation from Drops, Part I.” *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, pp. 141 – 146.
- RHIE, C. M., CHOW, W. L., 1983, “Numerical Study of the Turbulent Flow Past an Airfoil with Trailing Edge Separation”, *AIAA Journal*, v. 21, n. 11, pp. 1523–1532.
- RIBEIRO, C. P., LAGE, P. L. C., 2008, “Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 8, pp. 2007–2034.
- RUSCHE, H., 2002, *Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fractions*. Tese de Doutorado, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido.
- SAITO, S., KOBAYASHI, R., 1964, “Hydrates at high pressure: Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen”, *AIChE J.*, v. 11, pp. 96.
- SAITO, S., MARSHALL, D. R., KOBAYASHI, R., 1964, “Hydrates at high pressure: Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen”, *AIChE J.*, v. 10, pp. 734–740.
- SAMPAIO, T. P., TAVAREZ, F. W., LAGE, P. L. C., 2017, “Non-isothermal population balance model of the formation and dissociation of gas hydrates”, *Chemical Engineering Science*, v. 163, pp. 234–254.

- SAMPAIO, T. P., 2014, *Modelo de Balanço Populacional Bivariado para a Simulação da Formação de Hidratos Considerando Limitações aos Transportes de Massa e de Energia*. Tese de Mestrado, TPQB, Escola de Química, UFRJ.
- SCHILLER, L., NAUMANN, A. Z., 1933, “Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung”, *Ver. Deut. Ing.*, v. 77, pp. 318–320.
- SEGTOVICH, I. S. V., JR., A. G. B., TAVARES, F. W., 2016a, “Simultaneous multiphase flash and stability analysis calculations including hydrates”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 413, pp. 196–208.
- SEGTOVICH, I. S. V., JR., A. G. B., TAVARES, F. W., 2016b, “Phase diagrams for hydrates beyond incipient condition - Complex behavior in methane/-propane and carbon dioxide/iso-butane hydrates”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 426, pp. 75–82.
- SEGTOVICH, I. S. V., 2014, *Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos*. Tese de Mestrado, TPQB, Escola de Química, UFRJ.
- SHI, B.-H., GONG, J., SUN, C.-Y., et al., 2011, “An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer”, *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, pp. 1308–1316.
- SILVA, L. F. L. R., 2008, *Desenvolvimento de Metodologias para Simulação de Escoamentos Polidispersos usando Código Livre*. Tese de D.Sc., PEQ/-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, L. F. L. R., DAMIAN, R. B., LAGE, P. L. C., 2008, “Implementation and analysis of numerical solution of the population balance equation in CFD packages”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, n. 12, pp. 2933–2945.
- SILVA, L., LAGE, P., 2011, “Development and implementation of a polydispersed multiphase flow model in OpenFOAM”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, n. 12, pp. 2653 – 2666.
- SKOVBORG, P., NG, H. J., RASMUSSEEN, P., et al., 1993, “Measurements of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 3, pp. 445–453.
- SLOAN, E. D., KOH, C., 2008, *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press.

- SLOAN, E. D., KOH, C., AMADEU, K. S., 2011, *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Gulf Professional Publishing.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2005, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York, McGraw Hill Education.
- SNABRE, P., MILLS, P., 1996, “I. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles”, *Journal de Physique III France*, v. 6, pp. 1811–1834.
- SOKOLICHIN, A., EIGENBERGER, G., 1999, “Applicability of the standard $k-\epsilon$ turbulence model to the dynamic simulation of bubble columns. Part I. Detailed numerical simulations”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 2273 – 2284.
- SOKOLICHIN, A., EIGENBERGER, G., LAPIN, A., 2004, “Simulation of Buoyancy Driven Bubbly Flow: Established Simplifications and Open Questions”, *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, v. 50, n. 1, pp. 24–45.
- SPALDING, D., 1980, “Numerical computation of multi-phase flow and heat transfer”. In: Taylor, C. (Ed.), *Recent Advances in Numerical Methods in Fluids*, Pineridge Press, cap. Numerical computation of multi-phase flow and heat transfer, p. 139–168.
- SPALDING, D., 1983, “Numerical Methodologies in Heat Transfer”. In: Shih, T. M. (Ed.), *Recent Advances in Numerical Methods in Fluids*, Hemisphere, cap. Developments of the IPSA Procedure for numerical computation of multi-phase flow phenomena with interphase slip, unequal temperatures, etc., pp. 421–436.
- SUN, S., PENG, X., ZHANG, Y., et al., 2017, “Stochastic nature of nucleation and growth kinetics of THF hydrate”, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 107, pp. 141–152.
- TAYLOR, C. J., 2006, *Adhesion force between hydrate particles and macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface*. Tese de Doutorado, Colorado School of Mines, Golden, CO, EUA.
- TURNER, D. J., 2005, *Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions*. Tese de Doutorado, Colorado School of Mines, CO.
- TURNER, D. J., MILLER, K. T., SLOAN, E. D., 2009a, “Direct conversion of water droplets to methane hydrate in crude oil”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 23, pp. 5066–5072.

- TURNER, D. J., MILLER, K. T., SLOAN, E. D., 2009b, “Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 18, pp. 3996–4004.
- VALETON, J., 1924, “Wachstum und Auflösung der Kristalle I.” *Zeit. für Kristallog.*, v. 59, n. 1, pp. 135–169.
- VAN DER WAALS, J. H., PLATTEUW, J. C., 1959, “Clathrate Solutions”, *Advances in Physical Chemistry*, v. 2, pp. 1–57.
- VENIER, C. M., DAMIAN, S. M., NIGRO, N. M., 2016, “Numerical aspects of Eulerian gas-particles flow formulations”, *Computers and Fluids*, v. 133, pp. 151–169.
- VIKHANSKY, A., 2013, “Direct quadrature spanning tree method for solution of the population balance equations”, *Journal of Aerosol Science*, v. 55, pp. 78–88.
- VIKHANSKY, A., SPLAWSKI, A., 2015, “Adaptative multiply size group method for CFD-population balance modelling of polydisperse flows”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. 78–88.
- VILLARD, P., 1888, “Sur quelques nouveaux hydrates de gaz”, *Comptes rendus de l’Académie des sciences*, v. 106, pp. 1602–1603.
- VOLKOV, K., 2007, “Near-wall modelling in computations of turbulent flows on unstructured grids”, *Thermophysics and Aeromechanics*, v. 14, pp. 107–123.
- VON STACKELBERG, M., JAHNS, W., 1954, “Fete Gashydrate II: Struktur and Raumchemie”, *Elektro-chemistry*, v. 58, pp. 162.
- VYSNIAUSKAS, A., BISHNOI, P. R., 1983, “A kinetic study of methane hydrate formation”, *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 7, pp. 1061–1072.
- WELLER, H. G., 2002. “Derivation, modelling and solution of the conditionally averaged two-phase flow equations”. Technical report TR/HGW/01.
- WELLER, H. G., TABOR, G., JASAK, H., et al., 1998, “A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques”, *Computers in Physics*, v. 12, n. 6, pp. 620–631.
- WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L., 1941, “Natural gas hydrates”, *Industrial and engineering chemistry*, v. 33, n. 5, pp. 662–665.

- WOLFSHTEIN, M., 1969, “The velocity and temperature distribution in one-dimensional flow with turbulence augmentation and pressure gradient”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 12, n. 3, pp. 301 – 318.
- YU, B., TAO, W.-Q., WEI, J.-J., et al., 2002, “Discussion on Momentum Interpolation Method for Collocated Grids of incompressible Flow”, *Numerical Heat Transfer*, v. 42, n. January, pp. 141–166.
- YUAN, C., , LAURENT, F., et al., 2012, “An extended quadrature method of moments for population balance equations”, *Journal of Aerosol Science*, v. 51, pp. 1 – 23.
- ZERPA, L. E., SLOAN, E. D., KOH, C. A., et al., 2012a, “Hydrate risk assessment and restart-procedure optimization of an offshore well using a transient hydrate prediction model”, *Oil and gas facilities*, v. 1, n. 5, pp. 49–56.
- ZERPA, L. E., SLOAN, E. D., SUM, A. K., et al., 2012b, “Overview of CSMHyK: A transient hydrate formation model”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 98-99, pp. 122–129.
- ZHAO, H., MAISELS, A., MATSOUKAS, T., et al., 2007, “Analysis of four Monte Carlo methods for the solution of population balances in dispersed system”, *Powder Technology*, v. 173, n. 1, pp. 38–50.

Apêndice A

Neste Apêndice se encontra anexado o seguinte artigo:

- G. G. S. FERREIRA ; P. L. C. LAGE ; L. F. L. R. SILVA . Extension and convergence analysis of the univariate direct quadrature spanning tree method. POWDER TECHNOLOGY, v. 322, p. 301-313, 2017.

No entanto, por motivos de direitos autorais, a versão mostrada aqui é o primeiro *preprint* submetido à *Powder Technology*.

Extension and Convergence Analysis of the Univariate Direct Quadrature Spanning Tree Method

G.G.S. Ferreira^a, P.L.C. Lage^{a,*}, L.F.L.R. Silva^b

^a*Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, P.O. Box 68502, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

^b*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil*

Abstract

The monovariate DQST method [1, 2] was evaluated with respect to accuracy and computational cost. This included a convergence analysis over the discretization of the breakage term and an accuracy analysis of the smoothing procedure. We also proposed many enhancements to the method, including a new initialization method and its extension for cases involving growth. We have shown that the original smoothing procedure does not conserve the second order moment of the distribution. In order to guarantee its conservation, a new smoothing method was proposed. The comparison of numerical errors and computational costs between the original and the proposed smoothing methods has shown that the new formulation provided much lower errors, with an increase of less than 5% in the computational cost.

Keywords: Population balance, Numerical methods, Aggregation, Breakage, Growth, Moving pivot

1. Introduction

Population balance is a versatile framework for the study of particulate systems and it has already been applied on the design and analysis of bubble column reactors, fluidized beds, liquid-liquid extraction, drying processes, etc. [3]. This mesoscale physical model describes the dynamics and spacial behavior of the particle number distribution function (NDF) using microscopic models for the interaction of the individual particles in order to characterize the average behavior of the population [4].

Many numerical methods have already been developed for the population balance equation solution, which are usually classified as Monte Carlo stochastic methods [5], methods of classes [6], quadrature based moment methods (QBMM) [7, 8] and weighted residual methods [9, 10]. There also exists hybrid methods [11, 12], which blends features from different categories.

*Corresponding author. Tel. +55 21 2562 8300. *E-mail address:* paulo@peq.coppe.ufrj.br (P. L. C. Lage).

19 The first representative of the QBMM methods was the quadrature method of moments (QMOM) [7, 13].
20 It solves a system of equations for the $2N$ lower order moments of the NDF, using the N -point Gauss-
21 Christoffel quadrature to close the problem by approximating the existing integral source terms. In this
22 method, the quadrature must be calculated at each time step, which makes it computationally expensive,
23 since the existing moment inversion methods (for instance, the Product-Difference Algorithm of Gordon [14]
24 or the modified Chebyshev algorithm of Gautschi [15]) are costly. The method was originally applied by
25 McGraw [7] to solve growth problems, and later was generalized by Marchisio et al. [13] to treat problems
26 involving aggregation and breakage of particles.

27 Later on, Marchisio and Fox [8] developed the direct quadrature method of moments (DQMOM). In this
28 method, the weights and abscissas of the Gauss-Christoffel quadrature are tracked *in lieu* of the moments.
29 Thus, the computational cost is reduced since there is no need to use the inversion algorithms to compute the
30 quadrature rule at every time step. On the other hand, the source terms of the equations for the evolution of
31 weights and abscissas are calculated from the solution of a linear system whose matrix becomes progressively
32 ill-conditioned when the number of pivots in the NDF discretization increases. Besides, DQMOM still
33 inherited some shortcomings from QMOM, like reduced accuracy in cases with complex aggregation and
34 breakage kernels and inability of representing negative growth rates, when there is an efflux of particles from
35 the domain [16].

36 While the DQMOM solution deteriorates for a large number of pivots, this does not happen for the
37 methods of classes. The fixed pivot method of Kumar and Ramkrishna [6] uses a fixed geometric grid to
38 resolve the population balance equation conserving up to two moments. Inside each interval of the grid
39 there is a pivot, which represents the average particle size. This method was later improved by letting the
40 pivot position vary within each discretization interval in order to improve the method accuracy, which was
41 named the moving pivot technique [17]. This method introduces equations for the dynamic movement of
42 the pivots and it has been applied to breakage and aggregation problems.

43 Kumar and Ramkrishna [18] applied the method of characteristics to develop a method of classes that
44 can consider particle growth, by letting the pivots to move accordingly to their growth rate. They considered
45 problems with aggregation, growth and nucleation, using the technique previously developed [6] to conserve
46 two moments in the discretization of the aggregation terms.

47 In order to fix some of the deficiencies of the DQMOM and inspired by the moving pivot method of
48 Kumar and Ramkrishna [17], Vikhansky [1] developed the direct quadrature spanning tree method (DQST),
49 which is an adaptive numerical method for the solution of the uni and multivariate PBE, and applied it

50 for pure aggregation problems. This hybrid method has characteristics from both the DQMOM [8] and
51 the moving pivot technique [17], but it does not require the inversion of an ill-conditioned matrix neither
52 a previous discretization of the domain of the internal variables. Both the DQMOM and DQST methods
53 start with a discrete approximation of the NDF, but the main differences arise in the treatment of the
54 source terms. In DQMOM, $2N$ moments of the PBE are used in order to calculate the source terms of
55 the dynamic equations by the N -point Gauss-Christoffel quadrature, which requires the solution of a badly
56 conditioned linear system at each time step. In order to circumvent this problem, the DQST applies the
57 same discretized form for the NDF, but conserves only the first three moments of the distribution. Since we
58 have $2N$ equations for the weights and abscissas and only three conserved moments, Vikhansky [1] applies
59 a local conservation and redistribution of the DQMOM sources for these lower order moments, in which
60 each term of the discretized aggregation source is treated as a newly formed particle whose moments must
61 be distributed amongst the neighboring pivots. After that, in order to keep all pivots equally relevant in
62 representing the distribution, [1] proposed a smoothing procedure designed to make the first moment of the
63 NDF uniformly distributed amongst all pivots. This smoothing procedure transfers particles between pairs of
64 neighboring pivots by modifying their weights. In the multivariate version of the method, the neighborhood
65 of a pivot is defined by the Euclidean minimum spanning tree (EMST), from which the method was named
66 (*Direct Quadrature Spanning Tree*). For an univariate NDF, the neighbor pivots are easily determined by
67 ordering them accordingly with their abscissas values.

68 Recently, the univariate version of the DQST method was generalized to incorporate breakage, being
69 coupled to a development version of a commercial CFD package and tested in different multiphase flow
70 simulation cases [2]. Vikhansky [1] also presented results of the DQST method for pure aggregation
71 cases with analytical solutions. He also compared the DQST results with those from the DQMOM and
72 the Constant Number Monte Carlo (CNMC) method for cases with more complex kernels that do not have
73 analytical solutions. It was shown that the DQST method has a good overall accuracy, but we considered
74 his analysis superficial, since a full report of the relative errors with N was performed for only one test case
75 and there was no discussion regarding the integration time step, which is quite relevant in an explicit time
76 integration method. Also, the method was not properly tested in cases involving breakage. In order to check
77 the above formulation thoroughly, this work evaluates the accuracy and computational cost of the univariate
78 DQST in several cases including aggregation and breakage with analytical solutions. As we found that
79 the smoothing procedure reported by Vikhansky [1] does not conserve the second order moment, we also
80 proposed a new smoothing methodology that fixes this deficiency of the original formulation. Besides, in

81 order to evaluate the method against analytical solutions, a new discretization procedure for problems with
 82 continuous initial conditions was also developed. Finally, the DQST method was extended and evaluated
 83 for the first time for cases including particle growth.

84 2. Mathematical model

The population balance equation is obtained from the application of conservation principles to the numerical density distribution, f , which can be a function of particle properties, physical space position and time. Considering a homogeneous problem and allowing for a univariate distribution on an additive particle property $x \in [0, \infty)$, we get:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + H^g(x, t) + H^a(x, t) + H^b(x, t) = 0 \quad (1)$$

where H^g is the growth term, which is a convective term in the internal variables space, defined as:

$$H^g = \frac{\partial [g(x)f(x, t)]}{\partial x} \quad (2)$$

H^a and H^b are, respectively, the breakage and aggregation source terms, given by:

$$H^a(x, t) = \int_0^\infty a(x, x')f(x, t)f(x', t)dx' - \frac{1}{2} \int_0^x a(x, x')f(x - x', t)f(x', t)dx' \quad (3)$$

$$H^b(x, t) = b(x)f(x, t) - \int_x^\infty \vartheta(x')b(x')P(x|x')f(x', t)dx' \quad (4)$$

85 where a is the aggregation rate, b is the breakage rate, P is the daughter particle conditional probability
 86 distribution and ϑ is the average number of particles created in a breakage event.

87 As this work developed improvements in the DQST method developed by Vikhansky [1] and Vikhansky
 88 and Splawski [2], this original formulation is presented in the next section.

89 3. The DQST method of Vikhansky and Splawski

The starting point for the development of the DQST method is the lower order moment equations of DQMOM. The first step is the discretization of the NDF as a sum of Dirac delta functions:

$$f(x, t) \approx \sum_{i=1}^N w_i(t) \delta(x - \xi_i(t)) \quad (5)$$

90 where w_i and ξ_i are the weights and abscissas, respectively. In the DQST method, each pair (w_i, ξ_i) is
 91 called a “computational particle”, or pivot, of the NDF. The second step is the application of the k -th order
 92 moment operator, $\int_0^\infty x^k \cdot dx$, to the PBE for the lower order moments. The third step is the treatment of
 93 the PBE source terms, for which Vikhansky [1] and Vikhansky and Splawski [2] applied an *ad-hoc* moment
 94 redistribution methodology to relate the birth and death terms to the existing pivots. However, in our
 95 opinion, the resulting equations were not clearly reported by the authors. Thus, a slightly different but
 96 clearer presentation of this methodology is shown in the following section.

97 3.1. Source term treatment

Applying the discretized form of the NDF and the moment operator to the PBE [1, 8] for $k = 0, 1$, we get the following equations that represent the conservation of the first two moments of the NDF:

$$\sum_{i=1}^N \frac{dw_i}{dt} = B_0^{\{N\}} - D_0^{\{N\}}, \quad \sum_{i=1}^N \frac{d\zeta_i}{dt} = B_1^{\{N\}} - D_1^{\{N\}} \quad (6)$$

98 where $B_k^{\{N\}}$ and $D_k^{\{N\}}$ are the N -point quadrature approximation of the k -th order moment of the birth
 99 and death sources, respectively, and ζ_i is the so called weighted abscissa, $\zeta_i \doteq w_i \xi_i$. The aggregation source
 100 terms are given by:

$$B_k^{a, \{N\}} = \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^j \left(1 - \frac{\delta_{jl}}{2}\right) (\xi_j + \xi_l)^k a(\xi_j, \xi_l) w_j w_l \quad (7)$$

$$D_k^{a, \{N\}} = \sum_{i=1}^N \xi_i^k \sum_{j=1}^N a(\xi_i, \xi_j) w_i w_j \quad (8)$$

The main issue in the development of this method is to relate the birth source terms on the right hand side of Eqs. 6 with the newly formed particles source terms shown in Eq. 7. In order to solve this problem we

write the birth by aggregation source terms in the following form:

$$B_k^{a,\{N\}} = \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^j B_k^{a,jl} = \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^j \sum_{i=1}^N B_{k,i}^{a,jl} \quad (9)$$

where $B_k^{a,jl}$ is the k -th order moment source generated by aggregation of pivots j and l , and $B_{k,i}^{a,jl}$ is the fraction of that source that is assigned to the pivot i . Each moment source term $B_k^{a,jl}$ is also referred as a set of newly formed particles, such that:

$$B_k^{a,jl} = w_{jl}^{a*} (\xi_{jl}^{a*})^k \quad (10)$$

where w_{jl}^{a*} is the representative weight of the newly formed particles during aggregation of the pivots j and l and ξ_{jl}^{a*} is the corresponding abscissa. Comparing Eqs. 7 and 10, they can be written as:

$$w_{jl}^{a*} = \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{jl}\right) a(\xi_j, \xi_l) w_j w_l; \quad \xi_{jl}^{a*} = \xi_j + \xi_l \quad (11)$$

An analogue treatment is applied to the breakage source terms, which are given by:

$$B_k^{b,\{N\}} = \sum_{j=1}^N b(\xi_j) \vartheta(\xi_j) \pi_k(\xi_j) w_j, \quad \pi_k(\xi_j) = \int_0^{\xi_j} x^k P(x|\xi_j) dx \quad (12)$$

$$D_k^{b,\{N\}} = \sum_{i=1}^N b(\xi_i) \xi_i^k w_i \quad (13)$$

However, the birth by breakage source term needs a slightly different treatment. During the breakage of the mother particle ξ_j we get the following continuous distribution of daughter particles:

$$B^{b,j}(x) = \vartheta(\xi_j) b(\xi_j) P(x|\xi_j) w_j \quad (14)$$

which is discretized by Vikhansky and Splawski [2] and written as:

$$P(x|\xi_j) \approx \sum_{l=1}^M w_{jl}^{b*} \delta(x - \xi_{jl}^{b*}) \quad (15)$$

where w_{jl}^{b*} and ξ_{jl}^{b*} are, respectively, the representative weights and abscissas of the newly formed particles due to the breakage of the mother particle j . Using the above equations, we can write the birth by breakage

source terms in the following form:

$$B_k^{b,\{N\}} = \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^M B_k^{b,jl}, \quad B_k^{b,jl} = w_{jl}^{b*} (\xi_{jl}^{b*})^k = \sum_{i=1}^N B_{k,i}^{b,jl} \quad (16)$$

101 where $B_k^{b,jl}$ is the k -th order moment source generated by the breakage of pivots j that produces the
 102 representative particle l , and $B_{k,i}^{b,jl}$ is the fraction of that source that is assigned to the pivot i .

103 Since the source terms given by Eqs. 8 and 13 are easily interpreted as the sum of N terms, each one
 104 originated from the death of pivot i , Eq. 6 is satisfied if, $\forall i$:

$$\frac{dw_i}{dt} = B_{0,i}^{a,jl} - \sum_{j=1}^N a(\xi_i, \xi_j) w_i w_j + B_{0,i}^{a,jl} - b(\xi_i) w_i \quad (17)$$

$$\frac{d\xi_i}{dt} = B_{1,i}^{b,jl} - \xi_i \sum_{j=1}^N a(\xi_i, \xi_j) w_i w_j + B_{1,i}^{b,jl} - \xi_i b(\xi_i) w_i \quad (18)$$

105 where, as shown in Eqs. 10 and 16, the birth source terms associated to the process p , $B_k^{p,jl}$, can be
 106 represented as a set of w^* newly formed particles with property ξ^* . In order to close the system of equations,
 107 Vikhansky [1] and Vikhansky and Splawski [2] applied an *ad hoc* approach to distribute these source terms
 108 among the existing pivots, that is, to calculate $B_{k,i}^{p,jl}$.

109 In the univariate version of the method, the abscissas are ordered in the real line, such that $\xi_1 < \xi_2 < \dots <$
 110 ξ_N , and the newly formed particles are redistributed to the closest pair ($\{\xi_i, w_i\}, \{\xi_{i+1}, w_{i+1}\}$), such that
 111 $\xi_i < \xi^* < \xi_{i+1}$. In this process, in order to conserve the moments up to second order, if the formed particle is
 112 greater than the greatest abscissa, its moments are redistributed within the pairs ($\{\xi_{N-1}, w_{N-1}\}, \{\xi_N, w_N\}$),
 113 and if it is smaller than the first abscissa, it is assigned to the pair ($\{\xi_1, w_1\}, \{\xi_2, w_2\}$). The procedure
 114 described above is mathematically expressed by the solution of the following system of equations:

$$\begin{aligned} B_{0,i}^{p,jl} + B_{0,i+1}^{p,jl} &= w_{jl}^{p*}; \\ B_{1,i}^{p,jl} + B_{1,i+1}^{p,jl} &= w_{jl}^{p*} \xi_{jl}^{p*} \\ -\xi_i^2 B_{0,i}^{p,jl} + 2\xi_i B_{1,i}^{p,jl} - \xi_{i+1}^2 B_{0,i+1}^{p,jl} + 2\xi_{i+1} B_{1,i+1}^{p,jl} &= w_{jl}^{p*} \left(\xi_{jl}^{p*} \right)^2 \end{aligned} \quad (19)$$

115 Since there are four unknowns and only three equations, we have one degree of freedom that is eliminated by
 116 assuming that the fraction of particles that is redistributed to the pivot i , β , is known. Then, the solution

117 of Eq. 19 is given by [1, 2]:

$$B_{0,i}^{p,jl} = \beta w_{jl}^{p*}, \quad B_{0,i+1}^{p,jl} = (1 - \beta) w_{jl}^{p*} \quad (20)$$

$$B_{1,i}^{p,jl} = w_{jl}^{p*} \left[\frac{\beta}{2} (\xi_i + \xi_{i+1}) - \frac{r^2}{2} (\xi_{i+1} - \xi_i) \right] \quad (21)$$

$$B_{1,i+1}^{p,jl} = w_{jl}^{p*} (\xi_{jl}^{p*})^2 - B_{1,i}^{p,jl} = w_{jl}^{p*} \left[\frac{1 - \beta}{2} (\xi_i + \xi_{i+1}) + \frac{(1 - r)^2}{2} (\xi_{i+1} - \xi_i) \right] \quad (22)$$

where

$$r = \frac{\xi_{i+1} - \xi_{jl}^{p*}}{\xi_{i+1} - \xi_i} \quad (23)$$

118 For $r \in [0, 1]$, Vikhansky and Splawski [2] used the natural choice $\beta = r$ but they employed $\beta = (2 - r)r$ for
 119 $r < 0$ ($\xi_{jl}^{p*} > \xi_N$) and $\beta = r^2$ for $r > 1$ ($\xi_{jl}^{p*} < \xi_1$). This choice makes the number of born particles at the
 120 closest extreme pivot larger than w_{jl}^{p*} , which moves the pivots in the right direction.

121 After calculation of the source terms, Eqs. 17 and 18 are numerically integrated in time using a first-order
 122 explicit Euler method. After each time step, the smoothing is applied, whose procedure is detailed below.

123 3.2. The smoothing procedure

The smoothing procedure is a heuristic technique to enhance the method's computational efficiency and makes it adaptive to changes in the shape of the distribution [1]. In the DQST method, it is imposed that each representative particle carries the same fraction of the first order moment of the NDF. This can be stated as:

$$\varsigma_i = w_i \xi_i = \frac{\mu_1}{N}, \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (24)$$

Then, if the above condition is true for a given discrete distribution, it is said to be smooth. However, during the numerical solution of the PBE the pivots move freely according to the source terms and a smoothing procedure has to be applied at every time step in order to impose the above condition. This manipulation of the distribution introduces errors, but Vikhansky [1] affirmed that his smoothing method still conserves up to the second order moment. The smoothing procedure is based on the transfer of fractions of the zeroth order moment (particle number) between neighbor pivots. Hence, considering a pivot, ξ_i , with two neighbors, the net flux of particles to this pivot and the corresponding change in the first order moment are defined by:

$$\Delta w_i = \kappa_i - \kappa_{i-1}; \quad \Delta \varsigma_i = \frac{1}{2} (\xi_{i+1} + \xi_i) \kappa_i - \frac{1}{2} (\xi_i + \xi_{i-1}) \kappa_{i-1} \quad (25)$$

where κ_i is the number of particles transferred from pivot $i + 1$ to pivot i and the size of the κ_i transferred particles was assumed to be $\frac{1}{2}(\xi_i + \xi_{i-1})$. Since the first and last pivots only have one neighbor, then $\kappa_0 = \kappa_N = 0$. The κ_i vector is calculated from the following minimization problem:

$$\boldsymbol{\kappa} = \arg \min_{\boldsymbol{\kappa}} \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \left(\varsigma_i + \frac{1}{2}(\xi_{i+1} + \xi_i)\kappa_i - \frac{1}{2}(\xi_i + \xi_{i-1})\kappa_{i-1} \right)^2 \right] \quad (26)$$

which tries to enforce Eq. 24. This problem has an analytical solution and can be written as a linear system [1], whose solution determines the values of the smoothing increments. These are applied according to the following equations:

$$w_i^{(s)} = w_i^{(o)} + \kappa_i - \kappa_{i-1}; \quad \varsigma_i^{(s)} = \varsigma_i^{(o)} + \frac{1}{2} \left(\xi_{i+1}^{(o)} + \xi_i^{(o)} \right) \kappa_i - \frac{1}{2} \left(\xi_{i-1}^{(o)} + \xi_i^{(o)} \right) \kappa_{i-1} \quad (27)$$

124 where the superscripts (o) and (s) stand for the values before and after smoothing.

125 4. Proposed improvements for the DQST method

126 In this section, new enhancements for the DQST method are proposed. We present two new discretization
 127 methods for cases with continuous NDFs as the initial condition. After that, the discretization methods
 128 available for the birth by breakage term and the extension of the method to treat growth problems are
 129 discussed. Finally, it is shown that the original smoothing method of [1] fails in the conservation of the
 130 second order moment of the distribution, and a new methodology is developed.

131 4.1. New initialization method

132 The DQST method has already been tested against some analytical solutions, but Vikhansky [1] does
 133 not mention how the method was initialized. In order to perform a thorough convergence analysis, three
 134 different initialization methods were tested in this work.

135 The first considered approach for the initialization was the application of the modified Chebyshev al-
 136 gorithm, applying the *dGauss* and *dCheb* routines from the ORTHPOL package [15] in order to calculate
 137 the N weights and abscissas from the Gauss-Christoffel quadrature rule using the first $2N$ moments of the
 138 initial NDF. However, as the modified Chebyshev method does not work well for $N \gtrsim 10$, it is not applicable
 139 to analyze the convergence of the DQST method. Therefore, we developed a new discretization procedure,
 140 based on the concept of sectional moments that arose in the method of classes [6].

141 This method relies on a dynamically defined grid that is calculated by enforcing the smoothing condition
 142 presented in Eq. 24 for the calculation of the first-order sectional moment of each interval. Then, a number
 143 of pivots is assigned to each interval depending on the number of sectional moments conserved. We present
 144 two versions of the method in this work. The first one uses only one pivot per interval, conserving the
 145 zeroth and first order moments of the distribution. The second version uses two pivots per interval and it
 146 also conserves the second order moment of the distribution. These discretization algorithms are referred as
 147 Method 1 (M1) and Method 2 (M2), respectively, being detailed below.

148 4.1.1. Discretization method with up to first-order moment conservation (M1)

In this first approach, each interval has only one abscissa. The k order sectional moment of the i interval $[x_{i-1}, x_i]$ is defined by:

$$\mu_k^{(i)} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x)x^k dx \quad (28)$$

In order to conserve the zeroth and first order moments of the distribution, it suffices to define the weights and abscissas by:

$$w_i = \mu_0^{(i)}; \quad \varsigma_i = \xi_i w_i = \mu_1^{(i)} \quad (29)$$

However, a good initialization procedure for the DQST should yield a smooth initial condition, such that:

$$\varsigma_i = \mu_1^{(i)} = \frac{\mu_1}{N}, \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (30)$$

149 In order to achieve this, we propose the following discretization algorithm:

- 150 1. Calculate the sectional first order moment with Eq. 30.
- 151 2. Given that $x_0 = 0$, calculate the upper limit of each interval. It is achieved by the numerical solution
 152 of Eq. 28 for x_i sequentially with $i = 1, \dots, N - 1$ using $k = 1$:
- 153 3. For each interval, calculate the zeroth order sectional moment from Eq. 28 with $k = 0$ and then the
 154 weight and abscissa using Eqs. 29.
4. In the last interval $[x_{N-1}, \infty)$, calculate the abscissas and weights by difference, i. e.:

$$w_N = \mu_0 - \sum_{i=1}^{N-1} w_i; \quad \xi_N = \frac{\mu_1 - \sum_{i=1}^{N-1} \xi_i w_i}{w_N} \quad (31)$$

155 4.1.2. Discretization method with up to second-order moment conservation (M2)

Since DQST should conserve the moments up to second order, the initialization method should perform as well. In order to do so, we used two abscissas per interval, which required N to be even, resulting in $N/2$ intervals. The method starts with the definition of the intervals such that $\mu_1^{(i)} = \mu_1/N$, $i = 1, \dots, N/2$. Using two pivots in each interval, the conservation of the first three moments and the equality of the first moment between these pivots generate the algebraic system:

$$w_{i1}\xi_{i1}^k + w_{i2}\xi_{i2}^k = \mu_k^{(i)}, \quad k = 0, 1, 2, \quad w_{i1}\xi_{i1} = w_{i2}\xi_{i2} \quad (32)$$

whose analytical solution is given by:

$$\xi_{i1} = \frac{\mu_0^{(i)}\mu_2^{(i)} + \sqrt{\Delta_D^{(i)}}}{\mu_0^{(i)}\mu_1^{(i)}}, \quad \xi_{i2} = \frac{\mu_1^{(i)}\xi_{i1}}{2\xi_{i1}\mu_0^{(i)} - \mu_1^{(i)}}, \quad w_{i1} = \frac{1}{2} \frac{\mu_1^{(i)}}{\xi_{i1}}, \quad w_{i2} = \mu_0^{(i)} - w_{i1} \quad (33)$$

where $\Delta_D^{(i)}$ is calculated by:

$$\Delta_D^{(i)} = \left(\mu_0^{(i)}\mu_2^{(i)}\right)^2 - \mu_0^{(i)}\mu_2^{(i)}\left(\mu_1^{(i)}\right)^2 = \mu_2^{(i)}\left(\mu_0^{(i)}\right)^3 \left[\frac{\mu_2^{(i)}}{\mu_0^{(i)}} - \left(\frac{\mu_1^{(i)}}{\mu_0^{(i)}}\right)^2 \right] = \mu_2^{(i)}\left(\mu_0^{(i)}\right)^3 \left(\sigma^{(i)}\right)^2 \quad (34)$$

156 Notice that $\Delta_D^{(i)}$ cannot be less than zero because it is a product of regular moments and the variance,
157 $(\sigma^{(i)})^2$, of the distribution represented by the first three moments.

158 The final algorithm of M2 can be summarized as follows:

- 159 1. Calculate the sectional first order moment with Eq. 30.
- 160 2. Given that $x_0 = 0$, calculate the upper limit of each interval. It is achieved by the numerical solution
161 of Eqs. 28 sequentially for $i = 1, \dots, N - 1$ using $k = 1$:
- 162 3. Calculate explicitly the zeroth-order sectional moment from Eq. 28 with $k = 0$ and 2. For each interval,
163 calculate the weights and abscissas using Eqs. 33.
4. In the last interval $[x_N, \infty]$, calculate the sectional moments by difference, i. e.:

$$\mu_k^{(N/2)} = \mu_k - \sum_{i=1}^{(N/2)-1} (\xi_{i1}^k w_{i1} + \xi_{i2}^k w_{i2}), \quad j = 0, 1, 2 \quad (35)$$

164 and then the weights and abscissas using Eq. 33.

165 4.2. PBE source terms treatment

166 In this section, we enumerate the available methods for discretization of the birth by breakage term
 167 tested in this work, and then present the extension of the method to treat the growth term.

168 4.2.1. Discretization of the birth by breakage term

169 Although Vikhansky and Splawski [2] reported results including particle breakage, they mentioned neither
 170 the employed number of representative particles nor the discretization methodology applied in Eq. 15. Thus,
 171 we compared two discretization methods and their convergence behavior with M . The first is the modified
 172 Chebyshev algorithm [15]. It has the advantage of conserving $2M$ moments of the distribution, but has
 173 the limitation of becoming costly as M increases. The second is the discretization of the distribution using
 174 the method M2, which conserves the three lowest order moments and creates a smoothed discretization of
 175 $P(x|\xi_j)$.

176 4.2.2. Treatment of the growth term

In order to consistently generalize the DQST method to treat particle growth, we start by considering
 the DQMOM moment sources that arise by using the discrete approximation of the NDF and applying the
 moment operator. These are given by Marchisio and Fox [8] as:

$$H_k^{g,\{N\}} = \sum_{j=1}^N kw_j \xi_j^{k-1} g(\xi_j) = \sum_{j=1}^N H_k^{g,j}, \quad H_k^{g,j} = \sum_{i=1}^N H_{k,i}^{g,j} \quad (36)$$

177 where $H_k^{g,j}$ is the k th-order moment source due to the growth of the pivot j and $H_{k,i}^{g,j}$ is its fraction that is
 178 assigned to the pivot i .

179 A procedure similar to that used for the aggregation and breakage terms [1, 2] can be used to redistributed
 180 $H_k^{g,j}$ to a pair of pivots, $(\{\xi_i, w_i\}, \{\xi_{i+1}, w_{i+1}\})$, with conservation of the three lowest order moments, which
 181 results in:

$$\begin{aligned} H_{0,i}^{g,j} + H_{0,i+1}^{g,j} &= H_0^{g,j} = 0 \\ H_{1,i}^{g,j} + H_{1,i+1}^{g,j} &= H_1^{g,j} = w_j g(\xi_j) \\ -\xi_i^2 H_{0,i}^{g,j} + 2\xi_i H_{1,i}^{g,j} - \xi_{i+1} H_{0,i+1}^{g,j} + 2\xi_{i+1} H_{1,i+1}^{g,j} &= H_2^{g,j} = 2w_j \xi_j g(\xi_j) \end{aligned} \quad (37)$$

The logical choice is to redistribute the sources generated by the growth of pivot j to itself and one of its
 closest neighbors. We selected the larger neighbor if the growth rate is positive and the smaller one if its

negative, which gives the following choice in Eq. 37:

$$i = \begin{cases} j, & g(\xi_j) \geq 0 \\ j-1, & g(\xi_j) < 0 \end{cases} \quad (38)$$

In order to close Eqs. 37, we assumed the equal distribution of the first order moment source, $H_{1,i}^{g,j} = H_{1,i+1}^{g,j}$, which gives the following solution:

$$H_{0,i}^{g,j} = \frac{2\xi_j - \xi_i - \xi_{i+1}}{\xi_{i+1}^2 - \xi_i^2} w_j g(\xi_j), \quad H_{0,i+1}^{g,j} = -\frac{2\xi_j - \xi_i - \xi_{i+1}}{\xi_{i+1}^2 - \xi_i^2} w_j g(\xi_j), \quad H_{1,i}^{g,j} = H_{1,i+1}^{g,j} = \frac{w_j g(\xi_j)}{2} \quad (39)$$

The above formulation will be referred in this work as the DQMOM-based method. Another approach, which has already been applied in EQMOM [16] and in the fully conservative version of DQMOM, the DQMOM-FC of Buffo et al. [19], is the characteristics method. In this method, each growth term is attributed to the particle itself, that is:

$$H_{k,i}^{g,j} = H_k^{g,j} \delta_{i,j} \quad (40)$$

182 where $\delta_{i,j}$ is the Kronecker delta. We implemented both the DQMOM-based and the characteristics methods,
183 comparing their accuracies and computational costs.

184 4.3. New smoothing method

185 In order to illustrate the non-conservation of the second order moments in the original smoothing method
186 [1], we consider the smoothing procedure applied to a pair of consecutive pivots, $(\{\xi_i, w_i\}, \{\xi_{i+1}, w_{i+1}\})$,
187 leading to the following equations:

$$w_i^{(s)} = w_i^{(o)} + \kappa_i, \quad w_{i+1}^{(s)} = w_{i+1}^{(o)} - \kappa_i \quad (41)$$

$$\varsigma_i^{(s)} = \varsigma_i^{(o)} + \frac{1}{2} (\xi_i^{(o)} + \xi_{i+1}^{(o)}), \quad \varsigma_{i+1}^{(s)} = \varsigma_{i+1}^{(o)} - \frac{1}{2} (\xi_i^{(o)} + \xi_{i+1}^{(o)}) \quad (42)$$

The abscissas values after the smoothing can be written as:

$$\xi_i^{(s)} = \frac{\xi_i^{(o)} w_i^{(o)} + \frac{1}{2} (\xi_i^{(o)} + \xi_{i+1}^{(o)}) \kappa_i}{w_i^{(o)} + \kappa_i}, \quad \xi_{i+1}^{(s)} = \frac{\xi_{i+1}^{(o)} w_{i+1}^{(o)} - \frac{1}{2} (\xi_i^{(o)} + \xi_{i+1}^{(o)}) \kappa_i}{w_{i+1}^{(o)} - \kappa_i} \quad (43)$$

The second order moments represented by these pair of pivots before and after smoothing can be calculated

from their definition:

$$\mu_{2,(i,i+1)}^{(o)} = \left(\xi_i^{(o)}\right)^2 w_i^{(o)} + \left(\xi_{i+1}^{(o)}\right)^2 w_{i+1}^{(o)}, \quad \mu_{2,(i,i+1)}^{(s)} = \left(\xi_i^{(s)}\right)^2 w_i^{(s)} + \left(\xi_{i+1}^{(s)}\right)^2 w_{i+1}^{(s)} \quad (44)$$

allowing the evaluation of the absolute error in the second order moment conservation by:

$$E_{\mu_2}^{(i,i+1)} = \mu_{2,(i,i+1)}^{(s)} - \mu_{2,(i,i+1)}^{(o)} \quad (45)$$

Substituting $w_j^{(s)}$ and $\xi_j^{(s)}$, $j = i, i + 1$, from Eqs. 41 and 43 into Eq. 45 and dropping the (o) superscript, we derived that:

$$E_{\mu_2}^{(i,i+1)} = \frac{w_i^2 \xi_1^2}{w_i + \kappa_i} - w_i \xi_i^2 + \frac{w_{i+1}^2 \xi_{i+1}^2}{w_{i+1} - \kappa_1} - w_{i+1} \xi_{i+1}^2 + \frac{w_i \xi_1 (\xi_i + \xi_{i+1}) \kappa_1}{w_i + \kappa_1} - \frac{w_{i+1} \xi_2 (\xi_i + \xi_{i+1}) \kappa_1}{w_{i+1} - \kappa_1} + \frac{1}{4} (\xi_i + \xi_{i+1})^2 \kappa_i^2 \left[\frac{1}{w_i + \kappa_i} + \frac{1}{w_{i+1} - \kappa_i} \right] \quad (46)$$

A Taylor series expansion in terms of κ_i of the above equation shows that, for small κ_i values, the error is dominated by the following term:

$$E_{\mu_2}^{(i,i+1)}(\kappa_i \rightarrow 0) = \frac{1}{4} \frac{(\xi_i - \xi_{i+1})^2 (w_i + w_{i+1})}{w_i w_{i+1}} \kappa_i^2 \quad (47)$$

188 which contradicts the statement of Vikhansky [1] that his smoothing method conserves the second order
189 moment for finite values of κ_i .

In order to guarantee the conservation of the second order moment, we introduced a new parameter α_i in the smoothing increments of ς_i :

$$\varsigma_i^{(s)} = \varsigma_i^{(o)} + \frac{1}{2} [\xi_{i+1}(1 + \alpha_i) + \xi_i(1 - \alpha_i)] \kappa_i \quad \varsigma_{i+1}^{(s)} = \varsigma_{i+1}^{(o)} - \frac{1}{2} [\xi_{i+1}(1 + \alpha_i) + \xi_i(1 - \alpha_i)] \kappa_i \quad (48)$$

190 However, the above equations are not used during the calculation of the κ_i values, which means that we
191 keep the solution of the minimization problem stated in Eq. 26 for this purpose. Hence, the distribution
192 obtained after the application of the new equations is not exactly smooth, except when $\alpha_i = 0$, when the
193 smoothing method becomes exactly that propose by Vikhansky [1].

194 If we substitute Eq. 48 in Eq. 45, the second order moment error becomes:

$$E_{\mu_2}^{(i,i+1)} = \frac{\zeta_i^2}{w_i} - \frac{[\zeta_i + \frac{\kappa_i}{2}(\xi_{i+1}(1 + \alpha_i) + \xi_i(1 - \alpha_i))]^2}{w_i + \kappa_i} + \frac{\zeta_{i+1}^2}{w_{i+1}} - \frac{[\zeta_{i+1} - \frac{\kappa_i}{2}(\xi_{i+1}(1 + \alpha_i) + \xi_i(1 - \alpha_i))]^2}{w_{i+1} - \kappa_i} \quad (49)$$

By making $E_{\mu_2}^{(i,i+1)} = 0$, the following equation for α_i can be derived:

$$\alpha_i = \frac{-2w_i w_{i+1} + (w_i - w_{i+1})\kappa_i \pm 2\sqrt{\Delta_S^{(i)}}}{\kappa_i(w_{i+1} + w_i) + s} \quad (50)$$

where $\Delta_S^{(i)}$ is defined as:

$$\Delta_S^{(i)} = w_i^2 w_{i+1}^2 - w_i^2 w_{i+1} \kappa_i + \kappa_i w_{i+1}^2 - \kappa_i^2 w_i w_{i+1} \quad (51)$$

195 and s is a number close to the machine numerical precision that was added to the denominator of Eq. 50 to
 196 avoid the problem of division by zero when $\kappa_i \rightarrow 0$. We found that $s = 10^{-15}$ gives acceptable results.

For small κ_i , $\sqrt{\Delta_S^{(i)}} \approx w_i w_{i+1}$, and the positive root is approximately given by:

$$\alpha_i \approx \frac{w_i - w_{i+1}}{w_i + w_{i+1}} \quad (52)$$

197 whereas the negative root goes to $-\infty$. For a smoothed distribution, $w_i > w_{i+1}$, and, for small κ_i values,
 198 Eq. 52 gives $0 < \alpha_i < 1$. Since this is not true for any value of κ_i , in our examples we calculated both the
 199 positive and the negative roots and chose the one closest to zero.

200 Equation 50 was obtained considering a single adjacent pair of pivots. In order to apply the same
 201 equations for the case with any number of connections, we have to apply Eq. 48 to each existing pair
 202 sequentially. Therefore, the new smoothing algorithm becomes:

- 203 1. Calculate the κ_i vector through solution of the minimization problem stated in Eq. 26.
- 204 2. Loop for each smoothing interval $i = 1, \dots, N - 1$.
 - 205 • Calculate α_i using Eq. 50. Choose the value closest to zero.
 - 206 • Apply the smoothing increments given by Eqs. 41 and 48.

207 Eq. 47 shows that $E_{\mu_2}^{(i,i+1)}$ goes to zero quadratically with κ_i . Therefore, we propose the application of the
 208 following under relaxed version of the smoothing algorithm when initializing very non-smooth distributions.

- 209 1. Define the number of under relaxation cycles, S_N .
- 210 2. For $k = 1, \dots, S_N$.

- 211 • Calculate the κ_i vector through solution of the minimization problem stated in Eq. 26.
- Apply the under relaxation in the κ_i vector with:

$$\kappa_i^* = \frac{\kappa_i}{S_N} \quad (53)$$

- 212 • Calculation of the α_i vector, if desirable, for the under relaxed value, κ_i^* .
- 213 • Apply the smoothing increments considering the under relaxed value, κ_i^* .

214 5. Numerical results

In this section, we evaluate the numerical results obtained with the DQST method. First, we compare the modified Chebyshev algorithm with the methods M1 and M2 for the approximation of a distribution by a smooth discretization. Then, we evaluate the accuracy and convergence of the DQST for the solution of a group of ten test cases involving aggregation, breakage and growth, comparing the performance of the original and the proposed smoothing formulations. Since the DQST method does not conserve the moments with order higher than 2, the convergence analysis was mainly based on the relative error in the second order moment, ε_2 , which is calculated by:

$$\varepsilon_2(t) = \frac{|\mu_2^{(a)}(t) - \mu_2^{(c)}(t)|}{\mu_2^{(a)}(t)} \quad (54)$$

where $\mu_2^{(a)}$ is the analytical solution of the second order moment and $\mu_2^{(c)}$ is the numerically estimated second order moment. Also, in some cases we calculate the error generation rate for the second order moment due to the smoothing, which is defined by:

$$\frac{d|E_{\mu_2}|}{dt}(t) = \frac{|\mu_2^{(s)}(t) - \mu_2^{(o)}(t)|}{\Delta t} \quad (55)$$

215 where $\mu_2^{(o)}$ is the second order moment of the distribution before the smoothing application, $\mu_2^{(s)}$ is the second
 216 order moment after the smoothing and Δt is the time step. Notice that, in these cases, no comparison to
 217 the analytical solution was performed.

218 The method was implemented using the C++ programming language and linked to the ORTHPOL
 219 routines written in FORTRAN [15]. Source codes were compiled with the GNU compiler collection (g++
 220 and gfortran) using the -O3 optimization flag. Computational times were measured in an Intel(R) Core(TM)

Table 1: Distributions considered during the evaluation of the initialization methods.

Distribution	$f(x)$
D1	e^{-x}
D2	$4e^{-2x}$
D3	$6x^3e^{-x}$
D4	$\begin{cases} 1 & \text{if } x \in [0, 1] \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$

221 i7-2700K processor (with a clock frequency of 3.5 GHz) running the Ubuntu 14.04 operating system. The
 222 *callgrind* [20] profiling tool from the Valgrind framework [21] was used to appraise which functions were the
 223 most computationally expensive.

224 5.1. Comparison between initialization methods

225 Initialization methods are not always needed, because discrete NDFs are often given as the initial con-
 226 dition in practical applications. However, most analytical solutions are developed for initial continuous
 227 distributions and caution must be taken in obtaining their discrete approximations. The usage of analytical
 228 solutions to evaluate the accuracy of the method requires an initialization procedure whose accuracy can be
 229 made better than that of the PBE solution method under analysis.

230 We evaluated the existing initialization procedures by calculating the moment errors for the final smoothed
 231 discretized distribution. The errors reported for the modified Chebyshev algorithm are calculated for a
 232 smoothing using $S_N = 1000$ under relaxation cycles. The analysis of the accuracy of each initialization
 233 method was performed for 4 different distributions, listed in Table 1.

234 Figure 1 shows the second order moment error for the modified Chebyshev method. It shows that the
 235 usage of the original smoothing method in conjunction with the modified Chebyshev provided initial errors
 236 between 1 – 10%, and the errors appear to rise with N . These errors can be credited to non-conservative
 237 characteristic of this smoothing method for the second order moment, as shown in this work. The new
 238 smoothing method gave second order moment error values below 10^{-9} for all cases, which also rise with
 239 N . These results were obtained using $s = 10^{-15}$ in Eq. 50. A sensitivity analysis was performed for
 240 $s \in [10^{-12}, 10^{-16}]$, showing that these error values are very sensitive to the value of s . Despite the lower
 241 errors, this method lacks robustness due to the limitations of the modified Chebyshev method. Also, it
 242 has failed for distribution D3 with $N \geq 8$, when negative abscissas were computed and the initialization
 243 procedure was forcibly stopped.

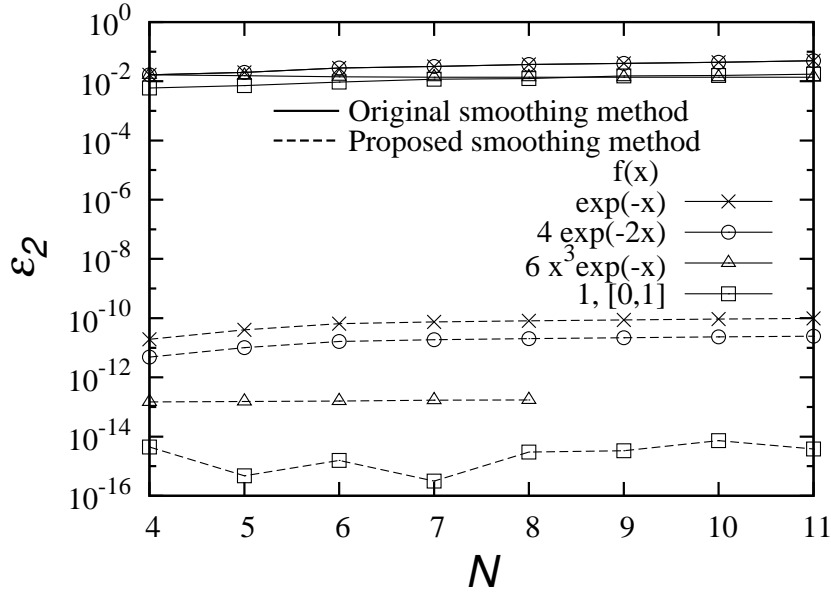


Figure 1: Initialization errors for μ_2 with the modified Chebyshev algorithm. Comparison between the original and the proposed smoothing methods.

244 Figure 2a shows the second order moment error for the discretization method M1. The error seems to
 245 decrease monotonically with the increase of N , and are around or below 1% for all cases with $N > 16$. The
 246 errors in the second order moment for M2 are not shown, since they are below the machine precision, which
 247 is $\approx 10^{-16}$. The errors for the third order moments are shown for both M1 and M2 methods in Fig. 2b.
 248 Similar to the previous case, the errors decrease with increasing N for all the analyzed cases. Both methods
 249 have similar slopes for the same distribution, but M2 error is always smaller.

250 The above results show that the discretization method M2 is the best choice for the initialization of the

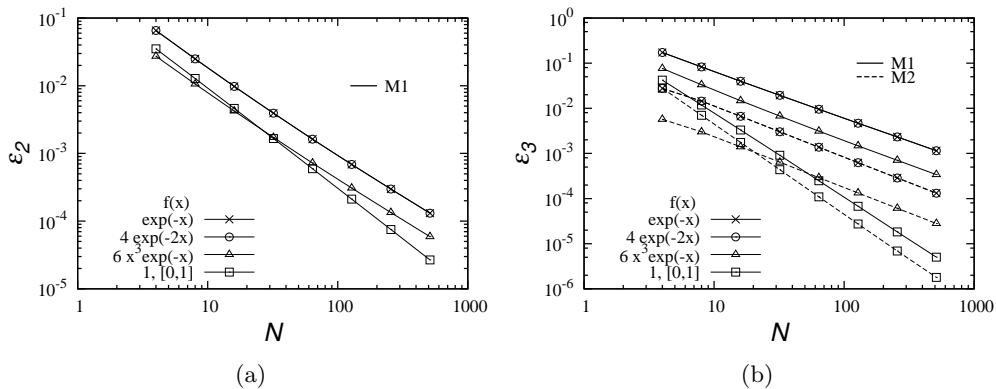


Figure 2: Initialization errors (a) for μ_2 using the initialization method M1, and (b) for μ_3 using the initialization methods M1 and M2. Initialization errors for M2 are not shown in (a) since they are within the machine precision, being virtually null.

251 DQST method, because it provides a smooth initial distribution with conservation of the three lowest order
252 moments and it can be used for very large values of N . Therefore, it was the initialization method used to
253 generate all the results shown in Section 5.2.

254 5.2. Accuracy Analysis of the DQST method

255 The DQST method was evaluated by using ten test cases that consider a homogeneous and univariate
256 PBE with an additive internal variable (i.e. mass, volume, etc.), including pure aggregation (cases 1, 2 and
257 3), pure breakage (case 4), simultaneous breakage and aggregation (cases 5 and 6) and pure growth (cases 7,
258 8, 9 and 10). All cases, except for case 8, have analytical solutions, so in this case the analysis was focused
259 on the errors produced by the smoothing procedure.

260 In order to compare the DQST method using the proposed smoothing procedure with the original method,
261 we carried out a deeper convergence analysis regarding the time step and number of quadrature points.

262 5.2.1. Pure Aggregation Cases

263 In this work we tested three distinct kernels in pure aggregation problems. The first case was the constant
264 aggregation kernel, which is defined as:

- 265 • Case 1: $a(x, x') = 1$

266 whose analytical solution was found by Scott [22] for the initial condition $f(x, 0) = e^{-x}$. The second is the
267 product aggregation kernel, defined by:

- 268 • Case 2: $a(x, x') = xx'$

269 whose analytical solution for the lower order moments ($k = 0, 1, 2$) was found by Ernst et al. [23] for the
270 initial condition $f(x, 0) = 4e^{-2x}$. The third case is the sum kernel, defined by:

- 271 • Case 3: $a(x, x') = x + x'$

272 whose analytical solution was found by Gelbard and Seinfeld [24] for the initial condition $f(x, 0) = e^{-x}$.

273 A time step convergence analysis for the case 1 with $N = 16$ is shown in Fig. 3a. The relative error
274 in the second order moment in $t = 10$ varies from 10^{-3} to 10^{-6} and it diminishes when the time step is
275 decreased. We also observe that the usage of the new smoothing technique decreased the error by more
276 than one order of magnitude for all time steps. For instance, by using the proposed smoothing procedure
277 with a time step of 10^{-2} we get a numerical error that is below the application of the original smoothing
278 procedure with a time step of 10^{-3} . In order to ensure that the difference between the original and the

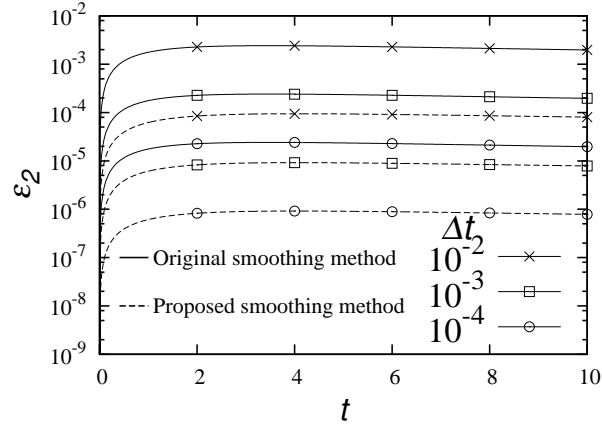
279 proposed smoothing methods stems from the lack of conservation of the second order moment during the
 280 smoothing, we calculated the moment error production rate that is shown in Fig. 3b. It can be seen that the
 281 values of the error production rate in the original smoothing procedure are at least two orders of magnitude
 282 greater than the corresponding values obtained by using the new smoothing method. Then, a convergence
 283 analysis with $\Delta t = 10^{-4}$ for several N values was performed and the results are shown in Fig. 3c. It shows
 284 that increasing N for this case does not significantly enhance the accuracy of the numerical solution, being
 285 the relative errors around 10^{-5} for the original smoothing method and 10^{-6} for the proposed one. As shown
 286 by Fig. 3a, this is caused by the dominance of the time integration error for this case.

287 The time step convergence patterns for case 2 are shown in Fig. 4a. The results for case 3 have the
 288 same qualitative patterns of case 2 and they are not shown here. For both cases 2 and 3, the enhancement
 289 in accuracy due to the new smoothing technique is more modest, when compared to case 1. This can be
 290 explained by the fact that, in these cases, the error related to the approximation of the source term is
 291 larger, since the aggregation rate depends on the shape of the NDF. As the particles aggregate and their size
 292 increases, the aggregation frequency also is increased, and the time integration errors become larger. Fig. 4b
 293 shows that the solution accuracy did not improved with increasing N , indicating that the time integration
 294 error also dominates the solution for case 2.

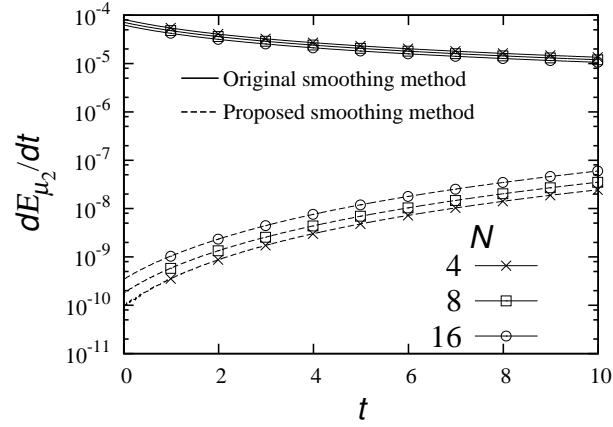
295 Table 2 shows a comparison of the mean CPU times and the respective standard deviations obtained
 296 from averaging 10 independent simulations of case 1 with 1000 time steps of 10^{-3} for $N = 4, 8, 16$ using
 297 the original and proposed smoothing methods. In all of these cases, the CPU time increase due to the new
 298 smoothing method is below 5%, which we considered acceptable because the new method has reduced the
 299 errors in the second order moments by up to one order of magnitude during the solution of the PBE (Fig. 3c)
 300 and up to eight orders of magnitude when dealing with non-smooth initial conditions (Fig. 1).

Table 2: Computational times after 1000 time steps of 10^{-3} in case 1 using the original and the proposed smoothing methods.

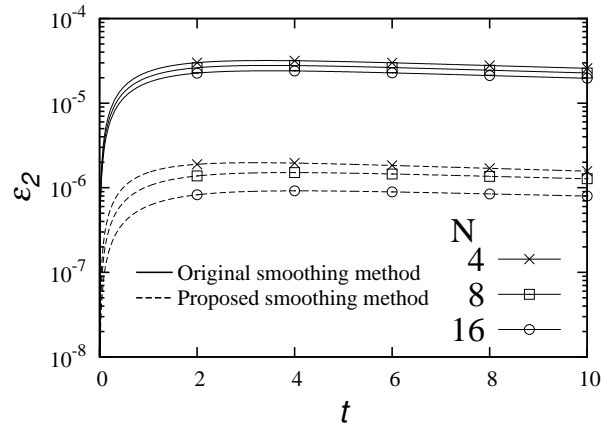
	N	Original smoothing method	Proposed smoothing method	CPU time increment (%)
CPU time (s)	4	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	4.4
	8	$(6.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(6.5 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	3.9
	16	$(1.79 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^{-1}$	4.4



(a)



(b)



(c)

Figure 3: Case 1 solution using the original and the proposed smoothing techniques: (a) second order moment errors for several Δt and $N = 16$, (b) second order moment error production rate and (c) second order moment errors for several N and $\Delta t = 10^{-4}$,

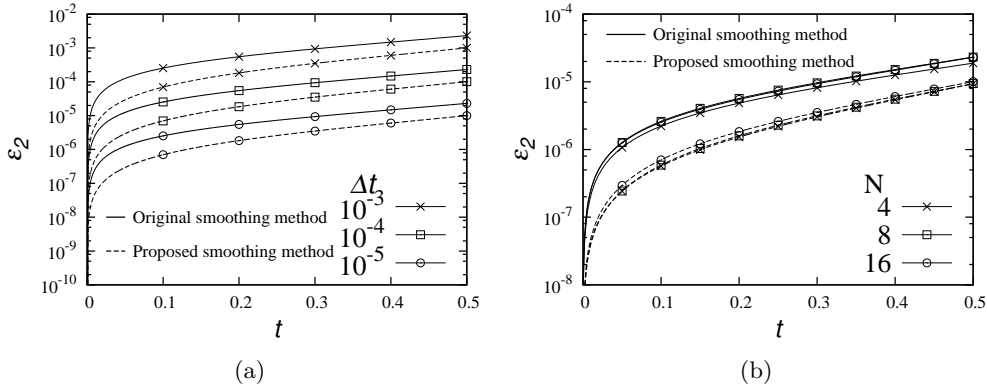


Figure 4: Case 2 solution using the original and the new smoothing techniques: second order moment errors (a) for several Δt and $N = 16$ and (b) for several N and $\Delta t = 10^{-5}$.

5.2.2. Pure Breakage Cases

Vikhansky and Splawski [2] presented the extension of DQST method for breakage, but no convergence analysis regarding this source term was performed. In this work we tested a single pure breakage case with a constant breakage rate and a uniform daughter particle distribution:

- Case 4: $b(x) = 1$, $P(x|x') = H(x' - x)/x'$ and $\vartheta(x) = 2$.

whose analytical solution was found by Ziff and McGrady [25] for an initial distribution given by $f(x, 0) = e^{-x}$. The convergence analysis was performed using $M = 2$ for the daughter particle discretization. We concluded that this was sufficient to accurately solve this case after testing both the modified Chebyshev and the M2 method with $N = 16$ and $\Delta t = 10^{-4}$ for several M values. In all tested cases the second order moment error behaved similarly, except for $M = 1$, for which the errors were larger.

The time step convergence is shown in Fig. 5a, and suggests that the results produced with the new smoothing procedure have a slightly greater error. However, Fig. 5c shows the second order moment error generated during the smoothing, where can be seen that the error generation by the new smoothing procedure is much smaller. The convergence analysis with N is shown in Fig. 5b, which shows that the proposed smoothing method provided better results for $N = 4$. But, similar to cases 2 and 3, for $N \geq 8$, the increase of N did not enhance the accuracy of the solution. Thus, we concluded that the time integration error is dominant for this case with $N \geq 8$.

We performed a comparison of the computational times regarding the daughter particle distribution discretization for this case. The CPU times obtained after averaging 10 independent runs of case 4 with 1000 time steps of 10^{-3} and different M using both the modified Chebyshev algorithm and the M2 discretization method are shown in Table 3. For the modified Chebyshev algorithm, doubling M doubles the computational

Table 3: Computational times obtained after 1000 time steps of 10^{-3} in case 4 using the modified Chebyshev and M2 algorithms for the daughter particle distribution, respectively.

M	CPU time (s)	
	Modified Chebyshev algorithm	M2 algorithm
2	$(6.3 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
4	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
8	$(2.56 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	$(5.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
10	-	$(6.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
20	-	$(9.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$

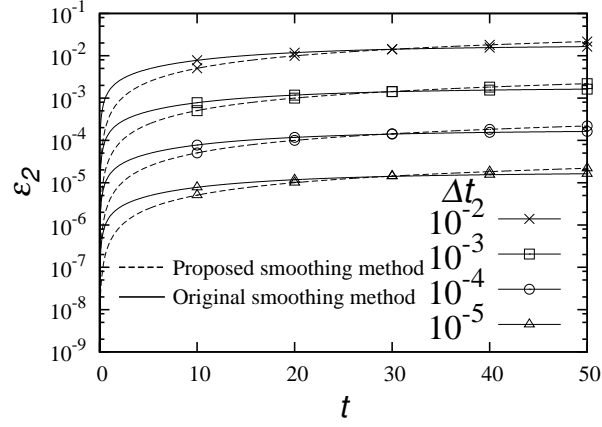
322 time spent in the whole program, while the second method has a smaller cost, which raises slowly with M .
323 The computational time spent with the modified Chebyshev with $M = 2$ is similar to the M2 with $M = 10$.
324 However, in order to evaluate which method is more efficient, we have to compare the computational accuracy
325 for a given computational cost. In the present analysis we noticed no difference between the errors in the
326 second order moments for the cases displayed in Table 3, and the M2 method with $M = 2$ is the best setup
327 for this case. However, this may not always be true, since the temporal discretization errors were dominant
328 in the analyzed case. This is further investigated in the next section.

329 5.2.3. Simultaneous Breakage and Aggregation

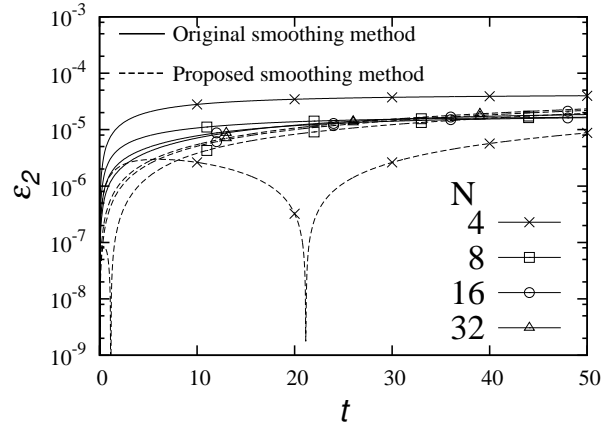
330 The pure aggregation and pure breakage cases shown above were useful for evaluating the new smoothing
331 method, but not for the convergence analysis of the discretizations of the NDF and daughter particle distri-
332 bution, since the time integration and smoothing errors were dominant. In order to perform such analysis
333 we need cases with steady state solutions, where these errors are negligible. Thus, we carried out the DQST
334 convergence analysis for the simultaneous breakage and aggregation problem proposed by Patil and Andrews
335 [26], whose analytical solution was given by McCoy and Madras [27] for the initial condition $f(x, 0) = e^{-x}$.
336 Two test cases were analyzed:

- 337 • case 5, which is an invariant solution, where the NDF does not varies in time and, therefore, the total
338 number of particles is constant throughout the transient solution ($\mu_0(\infty)/\mu_0(0) = 1$) and
- 339 • case 6, which is dominated by breakage, where the total number of particles increases until it reaches
340 twice the number of particles that were initially present ($\mu_0(\infty)/\mu_0(0) = 2$).

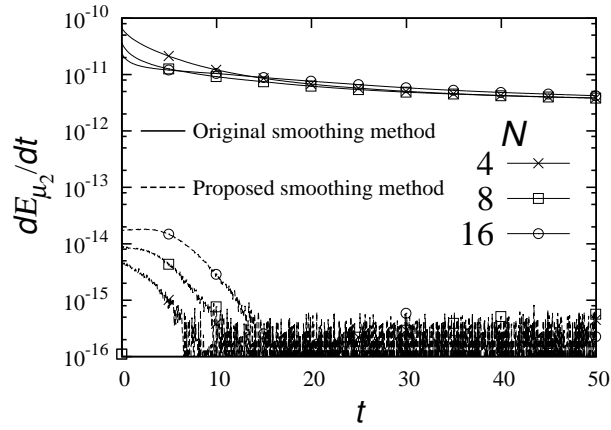
341 Figure 6a shows the results of the DQST method for case 5 with several N values, using the modified
342 Chebyshev algorithm for the daughter particle distribution with $M = 4$ and a time step of 10^{-5} . For this



(a)



(b)



(c)

Figure 5: Case 4 solution using the original and the new smoothing techniques: second order moment errors (a) for several Δt and $N = 16$ and (b) for several N and $\Delta t = 10^{-5}$; (c) second order moment error generation for several N and $\Delta t = 10^{-5}$

343 case there was no difference in the errors obtained using the original and new smoothing method. This figure
344 clearly shows that the $\varepsilon_2(t)$ values are below 1% for all simulations, being around 2×10^{-3} for the case with
345 $N = 4$ and below 10^{-4} for the case with $N = 128$.

346 A comparison of the different discretization methods for the daughter particle distribution for the case
347 5 using the modified Chebyshev algorithm and the M2 in terms of their ε_2 values is shown in Figures 6b
348 and 6c, respectively. For these cases, we tested two different N values for the discretization of the NDF:
349 $N = 8$, which would be reasonably used in a practical application, and $N = 150$, which would represent a
350 simulation with very small discretization errors.

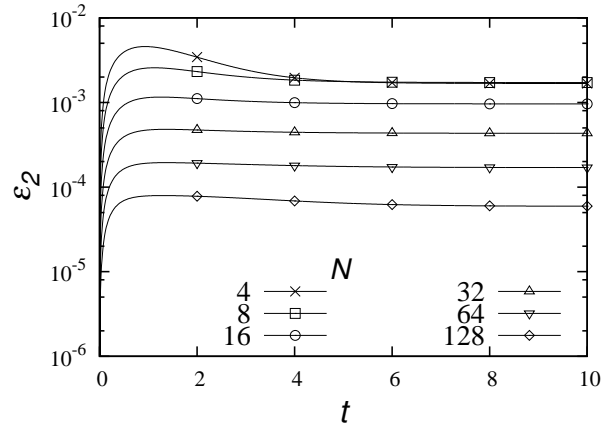
351 Figure 6b shows that the errors achieved with $M = 1$ are very high, and are above 10% in spite of the
352 augmentation of N . This is explained by the fact that a single discretization point conserves only the zeroth
353 and first order moments of the birth by breakage source term. Besides, there is a continuous improvement
354 in accuracy for increasing M with the modified Chebyshev method only for $M = 150$ as the ε_2 values for
355 $N = 8$ and $M = 2, 4$ are quite close to each other. This indicates that the NDF discretization error becomes
356 dominant in the $N = 8$ solution for $M > 2$.

357 Since the M2 is less expensive and more robust than the modified Chebyshev method, we used larger M
358 values. Figure 6c shows that the ε_2 values obtained with the M2 with $M = 2$ are worse than those obtained
359 with the modified Chebyshev method with the same M , being above 1%. However, the errors obtained using
360 M2 with $M = 20$ are around 10^{-4} , being somewhat lower than those obtained with the modified Chebyshev
361 algorithm with $M = 4$.

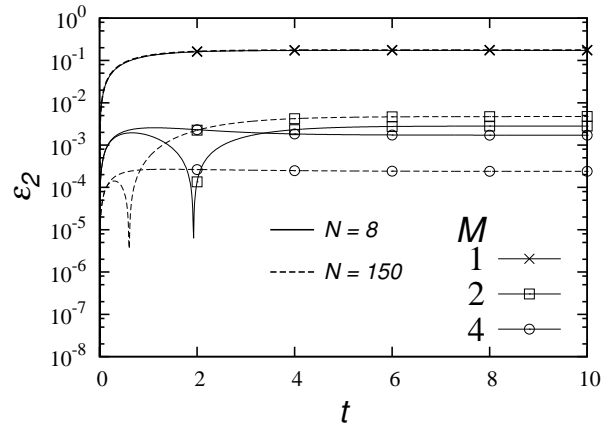
362 The ε_2 results of similar simulations for the case 6 are shown in Figs. 7a and 7b using the modified
363 Chebyshev algorithm and the M2 for the daughter particle distribution discretization, respectively. These
364 results are similar to those presented for the case 5, even though the ε_2 values are now below 1% for the
365 simulations with $M = 2$. It should be pointed out that for the cases with $M = 1$ using the modified
366 Chebyshev algorithm the numerical errors led to abscissa collision and divergence of the solution.

367 For both cases 5 and 6, the results using the modified Chebyshev algorithm with $M = 4$ and the M2
368 with $M = 20$ show great dependence on N , suggesting that both the NDF and the daughter particle
369 discretizations play a significant role in the overall accuracy of the method.

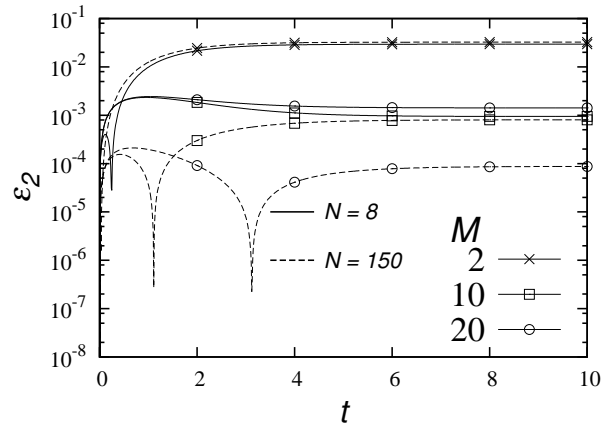
370 The present results have shown that the M2 using $M = 10$ yielded a reasonable accuracy. As shown in
371 Table 3, the M2 with $M = 10$ is as costly as the modified Chebyshev with $M = 2$, but it provided lower
372 errors. Table 4 shows the relative computational cost of each step of the algorithm for case 6 with $N = 16$
373 and the M2 algorithm with $M = 10$. It shows that the proposed smoothing procedure and the source terms



(a)



(b)



(c)

Figure 6: Second order moment errors for the case 5 solution. The discretization of the birth by breakage term was carried out using the modified Chebyshev algorithm (a) with $M = 4$ at several N values, (b) with $N = 8, 150$ and several M values, and using (c) the M2 with $N = 8, 150$ and several M values. A time step of 10^{-5} was used in all cases.

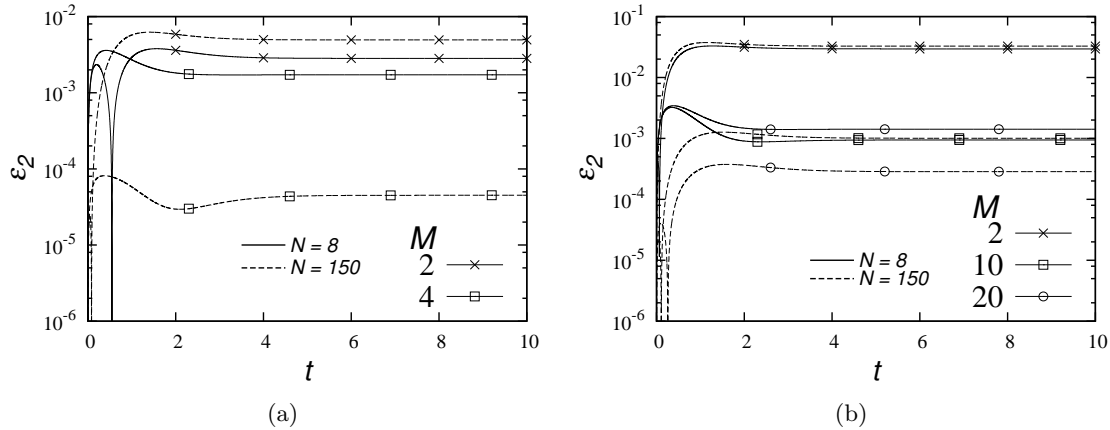


Figure 7: Second order moment errors for the case 6 solution using different methods for the discretization of the birth by breakage term with $N = 8, 150$ and several M values: (a) the modified Chebyshev algorithm and (b) the M2. A time step of 10^{-5} was used in all cases.

Table 4: Relative computational costs of the DQST routines for case 6 using $N = 16$ discretization points and the M2 method for the daughter particle distribution with $M = 10$.

	Relative cost (%)
Source terms evaluation	49.63%
Direct search algorithm	19.84%
Daughter particle discretization	13.49%
Smoothing procedure	48.42%
Linear system solution	25.06%
Sparse matrix mounting and storage	13.01%
Other	1.95%

374 evaluation are each responsible for barely half of the computational cost of the solution. About one quarter
375 of the computational cost is related to the solution of the sparse linear system, which is the most costly
376 step of the algorithm. During the source terms calculation, most of the cost is related to the direct search
377 algorithm, which is responsible to find which ones of the existing pivots receive the newly formed particles
378 used to represent the birth terms.

379 5.2.4. Pure Growth Cases

380 This work is the first to apply the DQST method for the solution of problems involving growth. Nonethe-
381 less, when dealing with growth problems, this method inherited a problem from the N -point discretization

382 of the DQMOM, which is the treatment of negative growth rates that can make the pivots leave the domain
383 [28]. In these cases, $g(0) < 0$ and in order to evaluate the efflux of particles with zero size at this domain
384 boundary the value of the NDF at $x = 0$ must be known, which can only be achieved using methods that
385 approximate the NDF, like the dual quadrature method of generalized moments (DUQMOGEM) [12] or the
386 extended quadrature method of moments (EQMOM) [29]. Considering that limitation, the DQST was tested
387 only for cases with no efflux of particles at the lower boundary of the domain ($g(0) = 0$). The following four
388 pure growth cases were analyzed.

- 389 • Case 7: $g(x) = 0.5x$
- 390 • Case 8: $g(x) = x^2$
- 391 • Case 9: $g(x) = -0.5x$
- 392 • Case 10: $g(x) = -0.5x^{2/3}$

It was observed that the results obtained both with the characteristics method and the DQMOM-based method were the same for all the cases. Then, all the results reported in this section were obtained using the characteristics method. Case 7 was tested against the analytical solution reported by Lage [12], with the initial condition $f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$, which is given by:

$$f(x, t) = \frac{(xe^{-t/2})^3 e^{-xe^{-t/2}}}{6e^{t/2}} \quad (56)$$

However, this is not a good case for testing the different smoothing procedures, since the solution remains smooth during its transient evolution even without the application of the smoothing procedure. This can be shown by examining the growth source using the characteristics method formulation, where the time evolution of the weights and abscissas are given by:

$$w_i(t + \Delta t) = w_i(t); \quad \varsigma_i(t + \Delta t) = \varsigma_i(t) + w_i g(\xi_i) \Delta t \quad (57)$$

But $g(\xi_i) = 0.5\xi_i = 0.5\varsigma_i/w_i$, so that:

$$\varsigma_i(t + \Delta t) = \varsigma_i(t) + 0.5w_i \frac{\varsigma_i}{w_i} \Delta t = \varsigma_i(t)(1 + 0.5\Delta t) \quad (58)$$

393 This shows that a smooth initial distribution, for which $\varsigma_i = \Delta\mu_1/N$, remains smooth throughout the
394 transient solution without application of any smoothing technique.

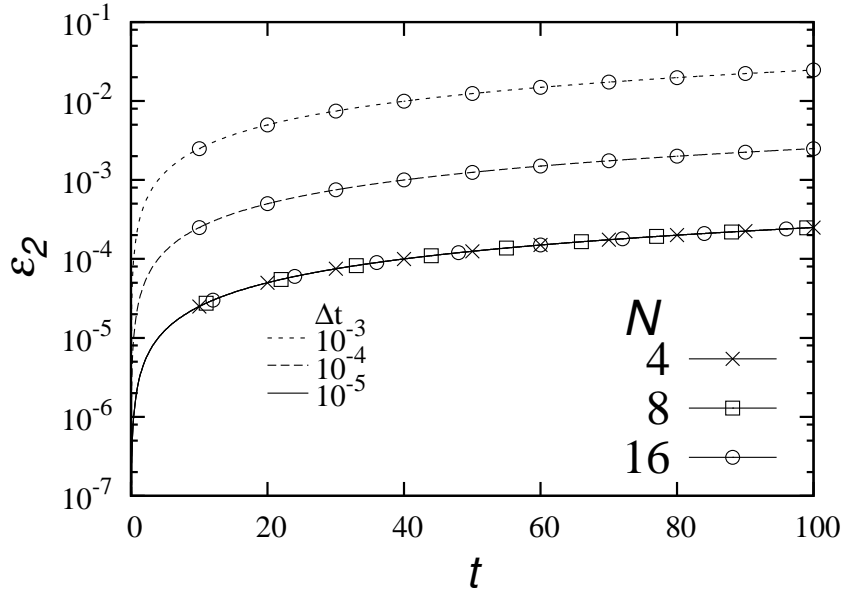


Figure 8: Second order moment errors for case 7: effects of Δt and N on method's accuracy.

395 Figure 8 shows ε_2 results for the case 7 using $N = 16$ for three different time steps ($\Delta t = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$)
396 and the time step of 10^{-5} for $N = 4, 8, 16$. Therefore, the effects of the time integration error and the NDF
397 discretization accuracy in the method convergence can be analyzed. The errors increases continuously over
398 time and no accuracy enhancement can be seen by increasing the number of discretization points. The ε_2
399 values are clearly dominated by the time integration errors. Table 5 shows the computational costs using
400 the DQMOM-based and the characteristics method, which were not significantly different.

401 Case 8 was tested with the initial condition $f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$. Figure 9 shows the error generation rates
402 for the second order moment for $N = 16$. It is clear that the proposed smoothing method is several orders
403 of magnitude more accurate than the original smoothing method. The usage of the proposed smoothing
404 method with a timestep of 10^{-4} provided errors within the machine numerical precision for $t \leq 0.6$, while
405 for the original smoothing method the errors are more than eight orders of magnitude larger.

Table 5: Computational times obtained after 1000 time steps of 10^{-3} in case 7 using the characteristics method and the DQMOM-based approach for the growth term.

	N	Characteristics method	DQMOM-based method
CPU time (s)	4	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
	8	$(5.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(5.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
	16	$(1.25 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-1}$

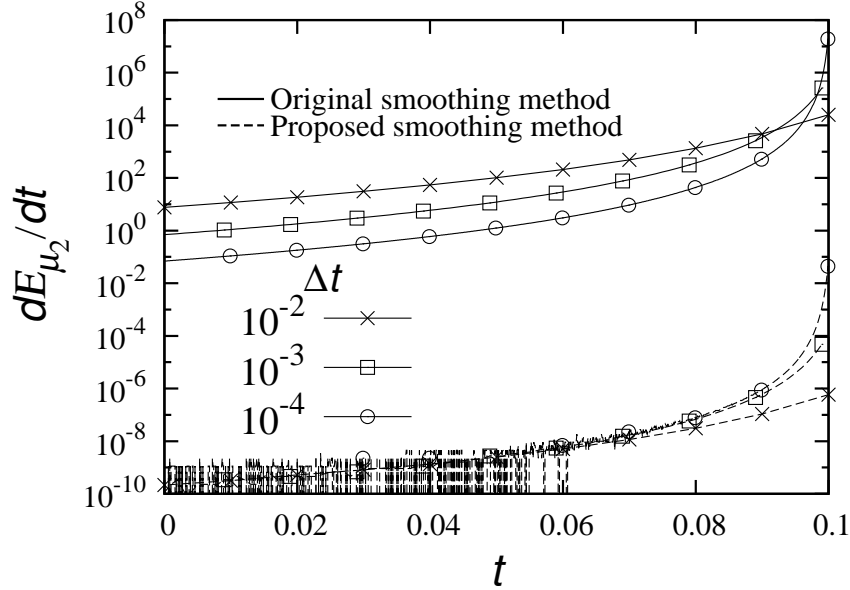


Figure 9: Second order moment error production rate using the original and the new smoothing techniques for case 8.

Case 9 is similar to case 7, except for the negative sign in the growth rate, being solved for the same initial condition, $f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$. The analytical solution is given by:

$$f(x, t) = \frac{(xe^{t/2})^3 e^{-xe^{t/2}}}{6e^{-t/2}} \quad (59)$$

406 Figure 10 shows the ε_2 results for the solution of case 9 with different values of N and Δt . It shows that the
 407 integration error is also dominant for this case, with almost no change of accuracy with the augmentation
 408 of N .

Case 10 was also solved with the initial condition $f(x, 0) = 6x^3e^{-x}$. The analytical solution for the growth rate in the form $g(x) = -ax^b$ with $0 < a$ and $0 < b < 1$ is given by:

$$f(x, t) = 6 [x^{1-b} + a(1-b)t]^{\frac{3}{1-b}} e^{-[x^{1-b} + a(1-b)t]^{\frac{1}{1-b}}} \left[1 - \frac{a(1-b)t}{a(1-b)t + x^{1-b}} \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (60)$$

409 Figure 11 shows the ε_2 results for the solution of case 10 with different values of N and Δt . It is clear that
 410 the results obtained with $N = 16$ converged regarding the time step integration for $\Delta t = 10^{-4}$. Using this
 411 time step, simulations with $N = 4, 8, 16$ were carried out using different smoothing methods and different
 412 growth source term treatments. It was not possible to notice any difference in the method accuracy due to
 413 the usage of the characteristics method or the DQMOM-based approach or when switching between the old

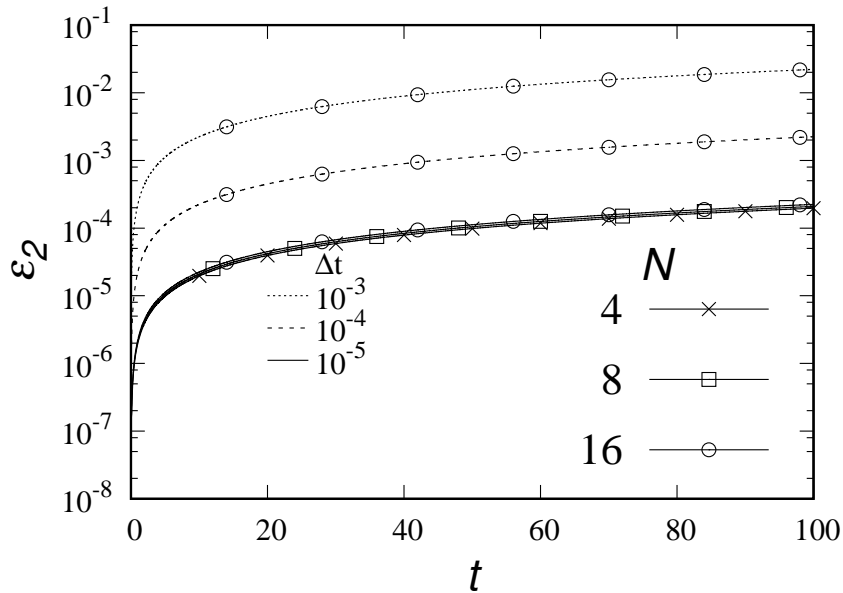


Figure 10: Second order moment errors for case 9: effects of Δt and N on method's accuracy.

414 and the proposed smoothing methods.

415 6. Summary and Conclusions

416 This work aimed to evaluate the accuracy and convergence of the DQST method for the solution of
 417 the univariate population balance equation. During the analysis we proposed some modifications on the
 418 existing method that either enhance the method's accuracy or handle issues that were neglected during the
 419 original development. Since no initialization method was reported by Vikhansky [1], a new discretization
 420 method was developed. This method has shown to be superior to the initialization alternatives available in
 421 the literature, since it conserves up to second order moments and yield a smoothed initial condition. Also,
 422 it was shown that the smoothing method developed by Vikhansky [1] does not conserve the second order
 423 moment, and a new smoothing procedure was proposed to fix this issue. Results showed that the error
 424 production in the second order moment is several orders of magnitude smaller for the method proposed in
 425 this work, which has the additional advantage of providing very low errors for cases with non-smooth initial
 426 conditions.

427 The analysis of the birth by breakage source term has shown that the usage of the M2 algorithm with ten
 428 discretization points on the daughter particle distribution appears to be enough for a uniform probability
 429 distribution. The general conclusion is that both the number of discretization points used for the NDF and
 430 for the daughter particle distribution directly affect the method accuracy.

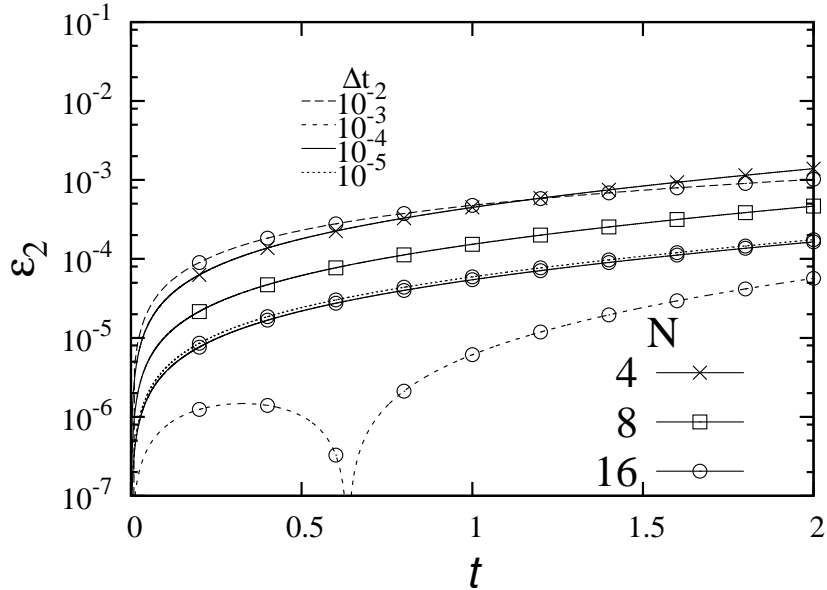


Figure 11: Second order moment errors, quadrature points and time step convergence using for case 10. The four possible combinations of formulations involving the original and the new smoothing methods and the DQMOM-based and the characteristics methods give the same results.

431 Finally, for the first time, the method was extended and tested with pure growth cases. Results showed
 432 that the usage of the new smoothing method can lead to virtually null smoothing errors. Also, the usage of
 433 the DQMOM-based or the characteristics method provide very similar results with similar computational
 434 costs. These improvements can be easily extended and implemented in the multivariate version of the
 435 method.

436 7. Acknowledgments

437 The authors thanks PETROBRAS for the financial support. Paulo L. C. Lage acknowledges the financial
 438 support from CNPq, grants nos. 302963/2011-1, 305265/2015-6 and 478589/2011-5, and from FAPERJ,
 439 grant no. E-26/111.361/2010. Gabriel G. S. Ferreira acknowledges the financial support from CNPq, grant
 440 no. 140292/2013-6 and from CAPES - Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate
 441 Education within the Ministry of Education of Brazil.

442 References

- 443 [1] A. Vikhansky, Direct quadrature spanning tree method for solution of the population balance equations, *Journal of*
 444 *Aerosol Science* 55 (2013) 78–88.

- 445 [2] A. Vikhansky, A. Splawski, Adaptive multiply size group method for CFD-population balance modelling of polydisperse
446 flows, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 93 (2015) 1327–1334.
- 447 [3] D. Ramkrishna, *Population balances - Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*, Academic Press,
448 San Diego, 2000.
- 449 [4] D. L. Marchisio, R. O. Fox, *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*, Cambridge
450 University Press, Nova York, 2013.
- 451 [5] H. Zhao, A. Maisels, T. Matsoukas, C. Zheng, Analysis of four monte carlo methods for the solution of population balances
452 in dispersed system, *Powder Technology* 173 (2007) 38–50.
- 453 [6] S. Kumar, D. Ramkrishna, On the solution of population balance equations by discretization-I. A fixed pivot technique,
454 *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 1311–1332.
- 455 [7] R. McGraw, Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments, *Aerosol Science and Technology* 27
456 (1997) 255–265.
- 457 [8] D. L. Marchisio, R. O. Fox, Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments,
458 *Journal of Aerosol Science* 36 (2005) 43–73.
- 459 [9] H. M. Hulburt, T. Akiyama, Liouville equations for agglomeration and dispersion processes, *Industrial & Engineering*
460 *Chemistry Fundamentals* 8 (1969) 319–324.
- 461 [10] D. Ramkrishna, Solution of population balance equations, *Chemical Engineering Science* 26 (1971) 1134 – 1136.
- 462 [11] M. M. Attarakih, C. Drumm, H.-J. Bart, Solution of the population balance equation using the sectional quadrature
463 method of moments (sqmom), *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 742–752.
- 464 [12] P. Lage, On the representation of QMOM as a weighted-residual method—The dual-quadrature method of generalized
465 moments, *Computers & Chemical Engineering* 35 (2011) 2186–2203.
- 466 [13] D. L. Marchisio, R. D. Vigil, R. O. Fox, Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes, *Journal of*
467 *Colloid and Interface Science* 258 (2003) 322–334.
- 468 [14] R. G. Gordon, Error bounds in equilibrium statistical mechanics, *Journal of Mathematical Physics* 9 (1968) 655–663.
- 469 [15] W. Gautschi, Algorithm 726: ORTHPOL - a package of routines for generating orthogonal polynomials and gauss type
470 quadrature rules, *ACM Transactions on Mathematical Software* 20 (1994) 21–62.
- 471 [16] C. Yuan, F. Laurent, R. Fox, An extended quadrature method of moments for population balance equations, *Journal of*
472 *Aerosol Science* 51 (2012) 1–23.
- 473 [17] S. Kumar, D. Ramkrishna, On the solution of population balance equations by discretization-II. A moving pivot technique,
474 *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 1333–1342.
- 475 [18] S. Kumar, D. Ramkrishna, On the solution of population balance equations by discretization-III. Nucleation, growth and
476 aggregation of particles, *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 4659–4679.
- 477 [19] A. Buffo, M. Vanni, D. Marchisio, R. Fox, Multivariate quadrature-based moments methods for turbulent polydisperse
478 gas–liquid systems, *International Journal of Multiphase Flow* 50 (2013) 41–57.
- 479 [20] J. Weidendorfer, M. Kowarschik, C. Trinitis, A Tool Suite for Simulation Based Analysis of Memory Access Behavior,
480 in: *Proceedings of the 4th International Conference on Computational Science (ICCS 2004)*, Krakow, Poland, 2004, pp.
481 440–447. doi:10.1007/978-3-540-24688-6_58.
- 482 [21] N. Nethercote, J. Seward, Valgrind: a framework for heavyweight dynamic binary instrumentation, in: *Proceedings of*
483 *the ACM SIGPLAN Conference on Programming Language Design and Implementation*, San Diego, CA, USA, 2007, pp.

- 484 89–100. doi:10.1145/1273442.125074658.
- 485 [22] W. Scott, Analytic Studies of Cloud Droplet Coalescence I., *Journal of Atmospheric Sciences* 25 (1968) 54–65.
- 486 [23] M. H. Ernst, R. M. Ziff, E. M. Hendriks, Coagulation processes with a phase transition., *Journal of colloid and interface*
487 *science* 97 (1984) 266–277.
- 488 [24] F. Gelbard, J. H. Seinfeld, Coagulation and growth of a multicomponent aerosol, *Journal of Colloid and Interface Science*
489 63 (1978) 472–479.
- 490 [25] R. M. Ziff, E. D. McGrady, The kinetics of cluster fragmentation and depolymerization, *Journal of Physics A: Mathematical*
491 *and General* 18 (1985) 3027–3037.
- 492 [26] D. P. Patil, J. R. G. Andrews, An analytical solution to continuous population balance model describing coalescence and
493 breakage- A special case, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 599.
- 494 [27] B. J. McCoy, G. Madras, Analytical solution for a population balance equation with aggregation and fragmentation,
495 *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 3049–3051.
- 496 [28] R. Fox, F. Laurent, M. Massot, Numerical simulation of spray coalescence in an eulerian framework: Direct quadrature
497 method of moments and multi-fluid method, *Journal of Computational Physics* 227 (2008) 3058–3088.
- 498 [29] C. Yuan, R. Fox, Conditional quadrature method of moments for kinetic equations, *Journal of Computational Physics*
499 230 (2011) 8216–8246.

Apêndice B

Neste Apêndice se encontra anexado o artigo

- G. G. S. FERREIRA ; P. L. C. LAGE ; L. F. L. R. SILVA; H. JASAK. Implementation of an implicit pressure-velocity coupling for the Eulerian multi-fluid model.

que foi submetido recentemente para publicação na *Computers & Fluids*.

Implementation of an Implicit Pressure-Velocity Coupling for the Eulerian Multi-Fluid Model

Gabriel G.S. Ferreira^a, Paulo L.C. Lage^{a,*}, Luiz Fernando L.R. Silva^b, Hrvoje Jasak^{c,d}

^a*Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, P.O. Box 68502, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

^b*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil*

^c*University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb, Croatia*

^d*Wikki Ltd, 459 Southbank House, SE1 7SJ, London, United Kingdom*

Abstract

An implicitly coupled pressure-velocity transient scheme for the solution of the Eulerian multi-fluid model with any number of phases (MIC) was developed and implemented in OpenFOAM[®]. The numerical methodology is based on the phase-intensive momentum equations for the phase velocities and a pressure equation using a deferred-correction approach of the Rhie-Chow interpolation. An extension of the consistent momentum interpolation method (CMI) to a system with any number of phases was developed. The developed methodology was tested against a segregated multiphase solver (MS) and a steady-state single phase solver, in cases considering up to four phases. The proposed method has proven to be more robust and accurate than the segregated counterpart, being able to converge in cases with large drag coefficients, providing time-step independent steady-state solutions. For a given convergence criteria for achieving the steady-state, the MIC solver was about 25-30% faster than the MS solver for the cases analyzed.

Keywords: Pressure-velocity implicit coupling, Eulerian multi-fluid model, Finite volume method, Momentum interpolation consistency, Multiphase flow, CFD

1. Introduction

A multiphase flow simulator that embraces all possible flow regimes and number of phases would be of great use for research and development in several industries. However, after more than three decades since the development of the first two-phase CFD models (Spalding, 1980), problem-specific modeling and solution strategies are preferred both in segregated and in dispersed flows. The explanations for the lack of generalization fall into two main categories. The first is the physical complexity of the multiphase flows, which commonly leads to scale filtering approximations during the development of the models, leading to

*Corresponding author. Tel. +55 21 2562 8300. E-mail address: paulo@peq.coppe.ufrj.br (P. L. C. Lage).

physical uncertainties and the need of parameter fitting, reducing its range of applicability. The second is the poor robustness of the solution algorithms, when changes in the value of physical coefficients may lead to convergence difficulties or even failure by divergence of the numerical solution.

Regarding the physical model, one of the main strategies employed for the simulations of multiphase flows is the usage of an Eulerian multi-fluid model (Ishii and Hibiki, 2006). As it is still unfeasible to accurately solve all the scales of the multiphase flow in industrial applications, an averaging procedure is applied to the mass and momentum conservation equations and the resulting interfacial momentum exchange terms are modeled through closure laws, instead of directly calculated from the solution. Then, the physical uncertainties arise mainly from the development and selection of the appropriate closure models (Ishii and Hibiki, 2006) for the inter-phase transfer laws, stress tensor, turbulence, etc.

However, even for cases where the closure laws yield a reasonable physical description of the system, it may be possible that the numerical procedure is not robust enough, leading to wrong, or even non-physical results. For instance, there exist several pressure-based algorithms to solve the pressure-velocity coupling in incompressible single phase flows and each algorithm can be potentially extended to a multiphase flow model (Moukalled and Darwish, 2009). As each formulation has its own advantages and drawbacks, it is very difficult to develop a single methodology that applies to all cases.

Most modern solution algorithms are based on a collocated variable arrangement, where both the pressure and velocity are stored in the center of the computational mesh cells. However, during the finite volume discretization, it is necessary to compute the volumetric fluxes at the cell faces, and the application of an inappropriate numerical discretization scheme may lead to decoupling of the pressure and velocity fields, leading to non-physical pressure oscillations. This problem was solved by Rhie and Chow (1983) for steady single phase incompressible flows. They introduced a special interpolation scheme for the evaluation of the volumetric face fluxes, applying a correction for the pressure gradient term that is commonly referred as Rhie-Chow interpolation.

Later, this method was extended and modified for several other applications. It was shown that results obtained using the Rhie-Chow interpolation are dependent on the relaxation factors and its direct extension to transient problems yields time-step size dependent solutions (Choi, 1991; Yu et al., 2002; Kawaguchi et al., 2002). This problem was solved by Cubero and Fueyo (2007) that developed the so-called compact momentum interpolation procedure that yielded converged solutions that were independent of the time-step and relaxation factor values. This methodology is based on a special interpolation practice for the numerical coefficients that arise from the discretization of the temporal term, leading to a new correction formula for

the volumetric face fluxes that considers not only the pressure gradient, but also the contributions from the time discretization and relaxation schemes.

Another key aspect in the solution of the Navier-Stokes equations is the choice of an adequate algorithm. For years, the most popular algorithms were those based on the SIMPLE procedure (Patankar and Spalding, 1972). These methods are commonly referred as segregated algorithms, being based on the separate solution of the momentum and pressure equations, that are iterated until convergence. However, as pointed out by Darwish et al. (2009), with the increasing availability of computer memory and due to scalability problems in the segregated methods, the implicitly coupled methods have gained renewed interest. Darwish et al. (2009) implemented an implicitly coupled scheme for the solution of steady single phase flows, showing that the CPU times of the coupled approach are substantially smaller than those of the segregated one, with larger speedups for finer meshes.

When dealing with multiphase flows, care must be taken not only with the pressure-velocity solution algorithm, but also with the interfacial momentum coupling method. A common practice is to consider also a Rhie-Chow-like correction for the drag and the body force terms (Moukalled and Darwish, 2009). Cubero et al. (2014) have extended their compact momentum interpolation formulation for unsteady two-phase flows by using a special interpolation practice for the drag coefficient, which included a drag correction for the face flux equations, resulting in the consistent momentum interpolation method (CMI). They have shown that the absence of the drag correction led to spurious relative velocities, that created non-physical oscillations in the volumetric phase fraction fields. Their method was based on the most popular solution algorithm for two-phase flows, the Inter-Phase Slip Algorithm (IPSA), which is a generalization of the single-phase SIMPLE method for two-phase flows (Spalding, 1980). However, the IPSA method has some drawbacks, as it converges very slowly when the interfacial momentum transfer term is dominant. This problem was solved by the development of the Partial Elimination Algorithm (PEA) (Spalding, 1983), which creates an explicit approximation for the phase velocity that can be substituted into the other phase momentum equation to enhance the coupling between the phases. However, the PEA method is not easily generalized to a N -phase system and it can only be applied to decouple one phase pair at a time (Passalacqua and Fox, 2011). A remedy for this issue is to use an implicitly coupled method to solve all the momentum equations simultaneously, also coupling the inter-phase momentum transfer terms implicitly. Darwish and Moukalled (2015) have implemented a steady two-phase implicitly coupled solver considering the simultaneous solution of the pressure and the phase velocities, obtaining speedups between 1.3 and 4.6, in comparison to the segregated solution approach. Usually, the smaller the particles, the stronger is the coupling between the

phases. Thus, several applications that deals with small particles present critical interfacial momentum coupling issues, such as gas-solid particle flows (Venier et al., 2016) and emulsion flows (Favero et al., 2015).

In this work we developed a solver for the solution of the unsteady multi-fluid model with any number of phases. This is achieved by combining the CMI method developed in Cubero et al. (2014), generalized to a N -phase system, with the implicitly coupled solution of the phase velocities and the pressure fields. The CMI is used on the development of a volumetric face flux equation that is used to develop the multiphase pressure equation, that considers the pressure, temporal, drag and body force corrections. The methodology is implemented using the block-coupled matrix structure implemented in foam-extend-4.0, a fork of the OpenFOAM[®] software. The developed code is tested and verified against a steady implicitly coupled single phase and a N -phase multiphase segregated solver, the second being developed based on the extension of the conventional segregated code, `twoPhaseEulerFoam`, that is available in foam-extend-4.0. The influence of the temporal, drag and body force corrections in the solution was also evaluated.

2. Eulerian multi-fluid model

2.1. Multi-fluid equations

In this work we use the Eulerian multi-fluid model, which is a generic framework for the treatment of multiphase flows with any number of phases. For a system of N incompressible phases and neglecting mass transfer between phases, the phasic mass and momentum conservation equations reduce to (Hill, 1998):

$$\frac{\partial(r_\alpha \rho_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = -r_\alpha \nabla p - \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha) + r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{g} + \mathbf{M}_\alpha \quad (2)$$

where r is the volumetric phase fraction, ρ is the density, \mathbf{u} is the velocity, p is pressure shared by all the phases and \mathbf{g} is the gravity field. The stress tensor $\boldsymbol{\tau}$ for a laminar flow, assuming a Newtonian functional form, is given as:

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha = -\nu_\alpha \left[2\mathbf{D}_\alpha - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha)\mathbf{I} \right] \quad (3)$$

$$\mathbf{D}_\alpha = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{u}_\alpha + (\nabla \mathbf{u}_\alpha)^t \right], \quad (4)$$

where ν is the kinematic viscosity. The interfacial momentum transfer terms are written in the following form:

$$\mathbf{M}_\alpha = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{M}_{\alpha,\beta} \quad (5)$$

where $\mathbf{M}_{\alpha,\beta}$ is the momentum exchanged between phases α and β , such that $\mathbf{M}_{\alpha,\beta} = -\mathbf{M}_{\beta,\alpha}$. Usually, these interfacial transfer terms are decomposed in drag, lift and virtual mass forces, among others, but in this work we considered only the drag force, since in the current analysis we were interested in cases where it is the dominant term. Then, $\mathbf{M}_{\alpha,\beta}$ is written as:

$$\mathbf{M}_{\alpha,\beta} = K_{\alpha\beta} \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \quad (6)$$

where $K_{\alpha\beta}$ is the generalized drag coefficient and $\mathbf{u}_{r,\alpha\beta} = \mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}_\alpha$ is the relative velocity between phases α and β . For cases where phase inversion is possible, Weller (2005) proposed the following symmetric model for the generalized drag coefficient:

$$K_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} r_\alpha r_\beta (r_\alpha \rho_\beta A_\alpha C_{\alpha,\beta} + r_\alpha \rho_\beta A_\beta C_{\beta,\alpha}) |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| \quad (7)$$

where $C_{\alpha,\beta}$ is the drag coefficient considering phase α as the dispersed phase and phase β the continuous phase, A_α is the α -phase particle projected area normal to the relative velocity divided by its volume. For a spherical particle with diameter d_α , we have:

$$A_\alpha = \frac{3}{2d_\alpha} \quad (8)$$

The drag coefficient was calculated using a modified formulation of the Schiller and Naumann (1933) correlation:

$$C_{\alpha,\beta} = \max \left[0.44, \frac{24}{\text{Re}_{\alpha,\beta}} (1 + 0.15 \text{Re}_{\alpha,\beta}^{0.687}) \right] \quad (9)$$

where the particle Reynolds number is defined by:

$$\text{Re}_{\alpha,\beta} = \frac{\rho_\alpha \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} d_\alpha}{\mu_\beta} \quad (10)$$

3. Numerical formulation

In this section we describe the numerical formulation used in this work, detailing the two different coupling algorithms considered for the multiphase flow solution.

3.1. Phase intensive formulation

In the current work we applied the phase-intensive formulation for the momentum equations, the same used by Rusche (2002) and Silva and Lage (2011). It is obtained by dividing Eq. 2 by ρ_α and r_α and making some rearrangements:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) - \mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha) - \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \mathbf{u}_\alpha \right) + \mathbf{u}_\alpha \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \right) - \nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla \mathbf{u}_\alpha) \\ + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C = \frac{\mathbf{M}_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p + \mathbf{g} \end{aligned} \quad (11)$$

where the Reynolds stress correction term, $\boldsymbol{\tau}_\alpha^C$, is defined by

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha^C = -\nu_\alpha \left[(\nabla \mathbf{u}_\alpha)^t - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha) \mathbf{I} \right]. \quad (12)$$

Then, in order to stabilize the gravity source term in cases with large buoyant forces, we applied a modified formulation of the gravity and pressure gradient term (Rusche, 2002). The formulation is based on the definition of a modified pressure, given as:

$$p^* = p - \rho_m (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \quad (13)$$

where ρ_m is the mixture average density, $\rho_m = \sum_{\alpha=1}^n r_\alpha \rho_\alpha$, and \mathbf{x} is the position vector with respect to an inertial reference frame. Using Eq. 13, we can find that (Gu, 1991; Rusche, 2002):

$$-\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p + \mathbf{g} = -\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p^* + \mathbf{F}_{B\alpha}^*, \quad (14)$$

with the modified body force $\mathbf{F}_{B\alpha}^*$ being written as:

$$\mathbf{F}_{B\alpha}^* = -\frac{1}{\rho_\alpha} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho_m + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right) \mathbf{g} \quad (15)$$

Using Eq. 14, Eq. 11 can be rewritten as:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) - \mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha) - \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \mathbf{u}_\alpha \right) + \mathbf{u}_\alpha \nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \right) - \nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla \mathbf{u}_\alpha) \\ + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C = \frac{\mathbf{M}_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha} - \frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_\alpha} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho_m + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right) \mathbf{g} \end{aligned} \quad (16)$$

where δ is a small number introduced to avoid division by zero.

3.2. Phase fraction equations

The phase fraction equation formulation is based on the one introduced by Weller (2005). It was later generalized to a multiphase mixture with any number of phases by Silva and Lage (2011) to yield:

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} r_\alpha) + \nabla \cdot \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N r_\beta r_\alpha \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \right) = 0 \quad (17)$$

where $\bar{\mathbf{u}}$ is the mixture average velocity, defined by $\bar{\mathbf{u}} = \sum_{\alpha=1}^N r_\alpha \mathbf{u}_\alpha$. This formulation has the advantage of ensuring boundedness of r_α , since the terms are written in a conservative form, and a better coupling between the phases is achieved by the presence of the relative velocities (Rusche, 2002).

Equation 17 was discretized in the following form:

$$\left[\frac{\partial [r_\alpha]}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} [r_\alpha])] + \left[\nabla \cdot \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} r_\beta [r_\alpha] \right) \right] = 0 \quad (18)$$

where the terms written as $[[\psi]]$ are discretized implicitly with respect to variable ψ . Equation 18 was sequentially solved for each phase after the solution of the pressure and velocity discretized equations in both the segregated (MS) and implicitly coupled (MIC) solvers.

3.3. Segregated pressure-velocities coupling scheme

In this section we describe the numerical methodology applied for the multiphase segregated (MS) solver.

3.3.1. Multiphase momentum equations

The multiphase segregated (MS) scheme used as a reference implementation in this work is mainly based on the implementation of Silva and Lage (2011). The main differences arise from the consideration of the symmetric drag formulation (Eq. 7), the usage of the modified pressure (Eq. 13) and the absence of the lift

and virtual mass momentum transfer terms. Despite these differences, we adopted a similar discretization procedure and solution algorithm. The discretization of the left-hand side of Eq. 16 gives (Rusche, 2002):

$$\begin{aligned} \Upsilon_\alpha := & \left[\frac{\partial[\mathbf{u}_\alpha]}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha[\mathbf{u}_\alpha])] - [(\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha)[\mathbf{u}_\alpha]] - \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} [\mathbf{u}_\alpha] \right) \right] \\ & - [\nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla[\mathbf{u}_\alpha])] + \left[\frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N r_\beta K_{\alpha\beta} [\mathbf{u}_\alpha]}{\rho_\alpha} \right] + \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} [\mathbf{u}_\alpha] \right) \right] + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C \end{aligned} \quad (19)$$

where Υ_α represents the numerical coefficients of the linear system obtained in the discretization. Considering that the linear system of equations are stored in Υ_α in the form

$$(\Upsilon_\alpha)_A \mathbf{u}_\alpha = (\Upsilon_\alpha)_S, \quad (20)$$

the matrix coefficients of $(\Upsilon_\alpha)_A$ and the source term $(\Upsilon_\alpha)_S$ can be used to assembly the following approximation to Eq. 16:

$$\mathbf{A}_\alpha \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{H}_\alpha = -\frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha} - \frac{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho_m}{\rho_\alpha} + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right) \mathbf{g} + \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N r_\beta K_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\beta}{\rho_\alpha} \quad (21)$$

where \mathbf{A}_α represents the diagonal coefficients of $(\Upsilon_\alpha)_A$ and \mathbf{H}_α is calculated explicitly using the current-level of iteration value of \mathbf{u}_α by $\mathbf{H}_\alpha = (\Upsilon_\alpha)_S - (\Upsilon_\alpha)_N \mathbf{u}_\alpha$, being $(\Upsilon_\alpha)_N$ the non-diagonal part of the matrix $(\Upsilon_\alpha)_A$, such that $(\Upsilon_\alpha)_N = (\Upsilon_\alpha)_A - \mathbf{A}_\alpha$.

Then, using Eq. 21 we can write the following explicit approximation for the velocities:

$$\mathbf{u}_\alpha = \frac{\mathbf{H}_\alpha}{\mathbf{A}_\alpha} - \frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} - \frac{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho_m}{\rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right) \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{A}_\alpha} + \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N r_\beta K_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\beta}{\rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} \quad (22)$$

3.3.2. Pressure equation and face flux update

The pressure equation is derived by enforcing the global continuity. The global continuity equation can be expressed as:

$$\nabla \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N r_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) = 0 \quad (23)$$

Applying the finite-volume discretization to the divergence operator in Eq. 23, it is rewritten as:

$$\nabla \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N r_\alpha \mathbf{u}_\alpha \right) = \sum_f \left(\sum_{\alpha=1}^N r_{\alpha f} \mathbf{u}_{\alpha f} \cdot \mathbf{S}_f \right) = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N (r_\alpha)_f \phi_\alpha \right), \quad (24)$$

where $\phi_\alpha = \mathbf{u}_{\alpha f} \cdot \mathbf{S}_f$ is the volumetric face flux, the subscript f indicates that a variable is evaluated at a face of the control volume whereas $()_f$ represents the face value approximated by an interpolation scheme using the neighbor cell-centered values. The operator $\nabla_{\mathbf{D}}$ represents the discretized divergent operator, being defined for notational convenience.

The face fluxes are obtained using the Rhie and Chow (1983) interpolation, rather than by linear interpolation of the velocity predicted by Eq. 22. This enhances the pressure-velocity coupling, since the pressure gradient at the cell faces is calculated based on a reduced stencil using the cell centered values of the pressure at the neighbor control volumes, instead of interpolating the cell-centered pressure gradient values. This reduced stencil formulation for discretization of the gradient at the face centers is written here as ∇_f . Then, the volumetric face fluxes are calculated assuming the following equation:

$$\phi_\alpha = \hat{\phi}_\alpha + \phi_\alpha^* + \phi_\alpha^{\text{ddtCorr}} + \frac{1}{\rho_\alpha (\mathbf{A}_\alpha)_f} \nabla_f p^* \cdot \mathbf{S}_f \quad (25)$$

$$\hat{\phi}_\alpha = \left(\frac{\mathbf{H}_\alpha}{\mathbf{A}_\alpha} \right)_f \quad (26)$$

$$\phi_\alpha^* = -\frac{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla_f \rho_m}{\rho_\alpha (\mathbf{A}_\alpha)_f} \cdot \mathbf{S}_f + \left[\left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right)_f \frac{\mathbf{g}}{(\mathbf{A}_\alpha)_f} \right] \cdot \mathbf{S}_f + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{(r_\beta)_f (K_{\alpha\beta})_f}{\rho_\alpha (\mathbf{A}_\alpha)_f} \phi_\beta \quad (27)$$

The $\phi_\alpha^{\text{ddtCorr}}$ term is a correction of the volumetric face fluxes associated to the interpolation errors in the explicit part of the discretization of the transient term, similar to the one developed by Choi (1991) but with an additional empirical factor. The form of the temporal correction term depends on the time integration scheme employed (Cubero and Fueyo, 2007), but for the first-order Euler implicit method it is given as:

$$\phi_\alpha^{\text{ddtCorr}} = \frac{\gamma}{\Delta t} \frac{1}{(\mathbf{A}_\alpha)_f} \left[\phi_\alpha^{t-1} - (\mathbf{u}_\alpha^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f \right] \quad (28)$$

where the empirical factor γ is defined as:

$$\gamma = 1 - \min \left(\frac{|\phi_\alpha^{t-1} - (\mathbf{u}_\alpha^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f|}{|\phi_\alpha^{t-1}| + \delta}, 1 \right) \quad (29)$$

where the superscript $t-1$ stands for the value of the variable at a previous timestep. Substitution of Eq. 25

into Eq. 24 provides the following pressure equation:

$$[\nabla_{\mathbf{D}} \cdot (D_P \nabla_f [p^*] \cdot \mathbf{S}_f)] = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N r_{\alpha} \left(\hat{\phi}_{\alpha} + \phi_{\alpha}^* + \phi_{\alpha}^{\text{ddtCorr}} \right) \right] \quad (30)$$

where,

$$D_P = \sum_{\alpha=1}^N \frac{(r_{\alpha})_f}{\rho_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \quad (31)$$

After the solution of the pressure equation, the volumetric fluxes are calculated with Eq. 25 using the updated pressure field, and the cell centered velocities are explicitly updated as:

$$\mathbf{u}_{\alpha} = \frac{\mathbf{H}_{\alpha}}{\mathbf{A}_{\alpha}} + \left[\phi_{\alpha}^* + \frac{1}{\rho_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \nabla_f p^* \cdot \mathbf{S}_f \right]_{f \rightarrow c} \quad (32)$$

where the subscript $f \rightarrow c$ denotes a vector field reconstruction at the cell centers from face flux values.

3.3.3. Solution algorithm for the multiphase segregated solver

For each time step, the solution procedure applied for the MS solver is the following:

1. For a given $N_{\text{outer}}^{\text{iter}}$ number of iterations:
 - (a) Update the drag coefficients.
 - (b) Pressure-velocity PISO loop. For a given $N_{\text{PISO}}^{\text{iter}}$ number of iterations, or until a prescribed tolerance is reached:
 - i. Update the matrix operators \mathbf{A}_{α} and \mathbf{H}_{α} and assembly pressure equation.
 - ii. Update the pressure field solving the pressure equation (Eq. 30).
 - iii. Use Eqs. 25 and 32, to correct the volumetric fluxes and the velocities, respectively.
 - (c) Solve the phase fraction equations (Eq. 18).
2. Advance timestep.

3.4. Implicit coupling scheme

In the following we describe the numerical methodology developed for the multiphase implicitly coupled (MIC) solver.

3.4.1. Momentum equations

For the multiphase system with N phases, we had to extend the CMI developed by Cubero et al. (2014). First, we separate the temporal and drag coefficients from the \mathbf{A}_{α} and \mathbf{H}_{α} operators of the semi-discretized

momentum equation (Eq. 21), obtaining the following equation:

$$\left[\mathbf{A}_\alpha + \mathbf{A}_\alpha^T + \mathbf{A}_\alpha^D \right] \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{H}_\alpha - \mathbf{H}_\alpha^T = -\frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha} + \mathbf{F}_{B\alpha}^* + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{A}_{\alpha\beta}^D \mathbf{u}_\beta \quad (33)$$

where the total drag coefficients \mathbf{A}_α^D and the other phases drag $\mathbf{A}_{\alpha\beta}^D$ are defined by:

$$\mathbf{A}_\alpha^D = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathbf{A}_{\alpha,\beta}^D, \quad \mathbf{A}_{\alpha,\beta}^D = \frac{r_\beta K_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} \quad (34)$$

Considering a first-order Euler scheme with a fixed time-step, the explicit temporal coefficient is given by $\mathbf{H}_\alpha^T = \mathbf{A}_\alpha^T \mathbf{u}_\alpha^{t-1}$. Following Cubero et al. (2014), we divide both sides of Eq. 33 by \mathbf{A}_α to obtain:

$$(1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}) \mathbf{u}_\alpha = \hat{\mathbf{u}}_\alpha + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \Theta_{D\alpha,\beta} \mathbf{u}_\beta + \Theta_{T\alpha} \mathbf{u}_\alpha^{t-1} + \frac{\mathbf{F}_{B\alpha}^*}{\mathbf{A}_\alpha} - \frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} \quad (35)$$

where the pseudo-velocities $\hat{\mathbf{u}}_\alpha$ are defined by:

$$\hat{\mathbf{u}}_\alpha = \frac{\mathbf{H}_\alpha}{\mathbf{A}_\alpha}, \quad (36)$$

and the coefficient ratios, Θ , as:

$$\Theta_{T\alpha} = \frac{\mathbf{A}_\alpha^T}{\mathbf{A}_\alpha}, \quad \Theta_{D\alpha} = \frac{\mathbf{A}_\alpha^D}{\mathbf{A}_\alpha}, \quad \Theta_{D\alpha,\beta} = \frac{\mathbf{A}_{\alpha,\beta}^D}{\mathbf{A}_\alpha} \quad (37)$$

Then, the following approximation for the velocities is obtained:

$$\mathbf{u}_\alpha = \frac{1}{1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}} \left[\hat{\mathbf{u}}_\alpha + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \Theta_{D\alpha,\beta} \mathbf{u}_\beta + \Theta_{T\alpha} \mathbf{u}_\alpha^{t-1} + \frac{\mathbf{F}_{B\alpha}^*}{\mathbf{A}_\alpha} - \frac{\nabla p^*}{\rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} \right] \quad (38)$$

3.4.2. Momentum interpolation

Following Cubero and Fueyo (2007) and Cubero et al. (2014), we define the velocities at the cell faces $\mathbf{u}_{\alpha,f}$ by:

$$\mathbf{u}_{\alpha,f} = (\mathbf{u}_\alpha)_f + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle \quad (39)$$

where $(\mathbf{u}_\alpha)_f$ is the linearly interpolated velocity at the faces and $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle$ is the velocity correction term. Depending on how the momentum equation is written, different correction terms can be derived. The derivation of a correction term is obtained by rewriting Eq. 39 as:

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle = \mathbf{u}_{\alpha,f} - (\mathbf{u}_\alpha)_f, \quad (40)$$

Then, Eq. 38 can be substituted into the above equation to yield:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle &= \frac{\hat{\mathbf{u}}_{\alpha,f}}{1 + \Theta_{T\alpha,f} + \Theta_{D\alpha,f}} - \left(\frac{\hat{\mathbf{u}}_\alpha}{1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}} \right)_f \\ &+ \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \Theta_{D\alpha,\beta,f} \mathbf{u}_{\beta,f}}{1 + \Theta_{T\alpha,f} + \Theta_{D\alpha,f}} - \left(\frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \Theta_{D\alpha,\beta} \mathbf{u}_\beta}{1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}} \right)_f \\ &+ \frac{\Theta_{T\alpha,f} \mathbf{u}_{\alpha,f}^{t-1}}{1 + \Theta_{T\alpha,f} + \Theta_{D\alpha,f}} - \left(\frac{\Theta_{T\alpha} \mathbf{u}_\alpha^{t-1}}{1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}} \right)_f \\ &+ \frac{\mathbf{F}_{B\alpha,f}^*}{(1 + \Theta_{T\alpha,f} + \Theta_{D\alpha,f}) \mathbf{A}_{\alpha,f}} - \left(\frac{\mathbf{F}_{B\alpha}^*}{(1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}) \mathbf{A}_\alpha} \right)_f \\ &- \frac{\nabla p_f^*}{(1 + \Theta_{T\alpha,f} + \Theta_{D\alpha,f}) \rho_\alpha \mathbf{A}_{\alpha,f}} + \left(\frac{\nabla p^*}{(1 + \Theta_{T\alpha} + \Theta_{D\alpha}) \rho_\alpha \mathbf{A}_\alpha} \right)_f \end{aligned} \quad (41)$$

which is exact and could have been directly applied. However, we applied several approximations in the above equation. As there is no better approximation for the face value of many of the variables in Eq. 41 than the linear interpolation of the cell-centered values, this was assumed for these terms. Hence, the cell face value of the numerical coefficients $\Theta_{T\alpha,f}$, $\Theta_{D\alpha,f}$, $\Theta_{D\alpha,\beta,f}$ and $\mathbf{A}_{\alpha,f}$ are approximated as:

$$\Theta_{T\alpha,f} = (\Theta_{T\alpha})_f; \quad \Theta_{D\alpha,f} = (\Theta_{D\alpha})_f; \quad \Theta_{D\alpha,\beta,f} = (\Theta_{D\alpha,\beta})_f; \quad \mathbf{A}_{\alpha,f} = (\mathbf{A}_\alpha)_f \quad (42)$$

The values of the face velocities $\mathbf{u}_{\alpha,f}$ are not actually needed because, in the derivation of pressure equation, only its dot product with the face area vector, \mathbf{S}_f , which defines the volumetric face flux, ϕ_α , is necessary. The face pressure and density gradients are calculated from the cell-centered values of the volumes that share the face. Then, $\nabla p_f^* = \nabla_f p^*$ and the modified body force at the faces $\mathbf{F}_{B\alpha,f}^*$ is calculated by:

$$\mathbf{F}_{B\alpha,f}^* = -\frac{1}{\rho_\alpha} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x})_f \nabla_f \rho_m + \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_\alpha} \right)_f \mathbf{g}, \quad (43)$$

Besides that, in order to save computational time, it is very common in CFD codes to consider that

$(\prod_i \psi_i)_f = \prod_i (\psi_i)_f$. This simplification may introduce errors but simplifies code implementation and speeds up calculations, and was used in most of the correction terms.

Applying the above simplifications, the correction for the pseudo-velocities vanishes (Cubero and Fueyo, 2007) and Eq. 41 simplifies to:

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle = \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_D + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_T + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{F_B} + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{\nabla p^*} \quad (44)$$

where $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_D$, $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_T$, $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{F_B}$ and $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{\nabla p^*}$ are the drag, temporal, body force and pressure corrections, respectively, which are given by:

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_D = \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha, \beta})_f [\mathbf{u}_{\beta, f} - (\mathbf{u}_\beta)_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \quad (45)$$

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_T = \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\mathbf{u}_{\alpha, f}^{t-1} - (\mathbf{u}_\alpha^{t-1})_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \quad (46)$$

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{F_B} = \frac{\mathbf{F}_{B\alpha, f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_\alpha)_f} \quad (47)$$

$$\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{\nabla p^*} = \frac{(\nabla p^*)_f - \nabla_f p^*}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] \rho_\alpha (\mathbf{A}_\alpha)_f} \quad (48)$$

3.4.3. Pressure equation

In order to derive an implicitly coupled scheme, we use the velocity correction deduced in Eq. 44 to evaluate the volumetric face fluxes in the global continuity equation (Eq. 24). Then, the volumetric face fluxes are written as:

$$\phi_\alpha = [(\mathbf{u}_\alpha)_f + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle] \cdot \mathbf{S}_f \quad (49)$$

The above relation is substituted in Eq. 24 to yield:

$$\nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N (r_\alpha)_f [(\mathbf{u}_\alpha)_f + \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle] \cdot \mathbf{S}_f \right) = 0 \quad (50)$$

which, using Eqs. 44 to 48, gives the following equation for the pressure:

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c \nabla_f p^* \cdot \mathbf{S}_f] &= \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left(\sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f (\mathbf{u}_{\alpha})_f \cdot \mathbf{S}_f \right) + \nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c (\nabla p^*)_f \cdot \mathbf{S}_f] + \\
&+ \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \left(\frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha, \beta})_f [\phi_{\beta} - (\mathbf{u}_{\beta})_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\phi_{\alpha}^{t-1} - (\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \right. \right. \\
&\left. \left. + \frac{[\mathbf{F}_{B\alpha, f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \right) \right] \tag{51}
\end{aligned}$$

where the pressure coefficient at the faces D_f^c is given by:

$$D_f^c = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] \rho_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha})_f}. \tag{52}$$

4. Implementation of the implicit coupling

4.1. Block coupled matrix structure

The finite volume discretization of a single transport equation results in a linear system of the following form:

$$\mathbf{A}_A \mathbf{y} = \mathbf{A}_B \tag{53}$$

where \mathbf{A}_A is the coefficient matrix, \mathbf{y} is a vector of unknowns representing the cell center values for the field that is being solved for, and \mathbf{A}_B is a vector of sources. The coefficient matrix is a $n \times n$ square matrix, while \mathbf{y} and \mathbf{A}_B both have dimension equal to the number of discretization volumes n :

$$\mathbf{A}_A = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \cdots & a_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n,1} & a_{n,2} & \cdots & a_{n,n} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}; \quad \mathbf{A}_B = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \tag{54}$$

As the finite volume method formulations are usually based on local approximations using a small stencil of cells, matrix \mathbf{A}_A is a sparse matrix, that is, most $a_{i,j}$ coefficients are equal to zero.

However, in a multi-variable block-coupled solution, there are d unknowns for each cell value. In this work, we performed the implicitly coupled solution of the momentum and pressure equations for a system composed of N phases. This means that our block coupled matrix has $(3N + 1) \times (3N + 1)$ coefficients

for each cell, given by the three cartesian components of the phase velocities and the pressure equation ($d = 3N + 1$).

For a two-phase flow, the variables are the phase velocity fields, \mathbf{u}_a and \mathbf{u}_b and the modified pressure, p^* . In the following, the matrix coefficient arrangement is illustrated for the two-phase flow case, where, for the i -index cell, we can write the sub-vector of unknowns, \mathbf{y}_i , the sub-vector of source terms, $\mathbf{A}_{B,i}$, and the submatrix of coefficients that relates this cell with the j neighbor cell, $\mathbf{A}_{A,i,j}$, as:

$$\mathbf{y}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{ai} \\ \mathbf{u}_{bi} \\ p^* \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A}_{B,i} = \begin{bmatrix} b_i^{\mathbf{u}_a} \\ b_i^{\mathbf{u}_b} \\ b_i^{p^*} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A}_{A,i,j} = \begin{bmatrix} a_{i,j}^{\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_a} & a_{i,j}^{\mathbf{u}_a, \mathbf{u}_b} & a_{i,j}^{\mathbf{u}_a, p^*} \\ a_{i,j}^{\mathbf{u}_b, \mathbf{u}_a} & a_{i,j}^{\mathbf{u}_b, \mathbf{u}_b} & a_{i,j}^{\mathbf{u}_b, p^*} \\ a_{i,j}^{p^*, \mathbf{u}_a} & a_{i,j}^{p^*, \mathbf{u}_b} & a_{i,j}^{p^*, p^*} \end{bmatrix} \quad (55)$$

where

$$b_i^{\mathbf{u}_\alpha} = \begin{bmatrix} b_i^{u_{\alpha x}} \\ b_i^{u_{\alpha y}} \\ b_i^{u_{\alpha z}} \end{bmatrix}, \quad a_{i,j}^{\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta} = \begin{bmatrix} a_{i,j}^{u_{\alpha x}, u_{\beta x}} & a_{i,j}^{u_{\alpha x}, u_{\beta y}} & a_{i,j}^{u_{\alpha x}, u_{\beta z}} \\ a_{i,j}^{u_{\alpha y}, u_{\beta x}} & a_{i,j}^{u_{\alpha y}, u_{\beta y}} & a_{i,j}^{u_{\alpha y}, u_{\beta z}} \\ a_{i,j}^{u_{\alpha z}, u_{\beta x}} & a_{i,j}^{u_{\alpha z}, u_{\beta y}} & a_{i,j}^{u_{\alpha z}, u_{\beta z}} \end{bmatrix}, \quad a_{i,j}^{\mathbf{u}_\alpha, p^*} = \begin{bmatrix} a_{i,j}^{u_{\alpha x}, p^*} \\ a_{i,j}^{u_{\alpha y}, p^*} \\ a_{i,j}^{u_{\alpha z}, p^*} \end{bmatrix}, \quad \left(a_{i,j}^{p^*, \mathbf{u}_\alpha} \right)^T = \begin{bmatrix} a_{i,j}^{p^*, u_{\alpha x}} \\ a_{i,j}^{p^*, u_{\alpha y}} \\ a_{i,j}^{p^*, u_{\alpha z}} \end{bmatrix} \quad (56)$$

and $a_{i,j}^{\eta, \xi}$ is the coefficient submatrix that represents the influence of the variable ξ at cell j in the variable η at cell i .

The foam-extend-4.0 version of OpenFOAM[®] has several facilities for the implementation of block-coupled solvers, which were used in this work to fill the block-coupled matrix with the appropriate coefficients (Clifford and Jasak, 2009; Jareteg et al., 2014; Cardiff et al., 2016). The numerical treatment applied to each equation is described in the next section.

4.2. Implicit terms in the momentum equations

As shown in Sec 3.1, we employed the phase intensive formulation of the momentum equation. The discretized version for a phase α is given by:

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial[\mathbf{u}_\alpha]}{\partial t} \right] + [\nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha[\mathbf{u}_\alpha])] - [\mathbf{u}_\alpha (\nabla \cdot [\mathbf{u}_\alpha])] - \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} [\mathbf{u}_\alpha] \right) \right] - [\nabla \cdot (\nu_\alpha \nabla [\mathbf{u}_\alpha])] \\
& + \left[\nabla \cdot \left(\nu_\alpha \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \right) [\mathbf{u}_\alpha] \right] + \left[\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{r_\beta K_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} [\mathbf{u}_\alpha] \right] - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[\frac{r_\beta K_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} [\mathbf{u}_\beta] \right] + \left[\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla [p^*] \right] \\
& = -\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha + \delta} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha^C + \mathbf{F}_{B\alpha}^*
\end{aligned} \tag{57}$$

where the terms inside brackets are treated implicitly. This includes the drag terms from the other phases, and the modified pressure gradient. The terms at the right hand side of Eq. 57 are treated explicitly. During matrix filling, for a given phase α , the operators in $[\mathbf{u}_\alpha]$ feed values in $a_{i,j}^{\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\alpha}$ and $b_i^{\mathbf{u}_\alpha}$, while the pressure gradient term stores information into $a_{i,j}^{\mathbf{u}_\alpha, p^*}$ and, depending on the discretization method applied to the pressure gradient, maybe into $b_i^{\mathbf{u}_\alpha}$. The drag term does not depend on neighbor cells and, therefore, feeds values only in the $a_{i,i}^{\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta}$ coefficients. All the explicit terms are inserted into the source term $b_i^{\mathbf{u}_\alpha}$. For a multiphase system, the discretization of the phase momentum equations feeds the first $3N$ rows of the submatrices $\mathbf{A}_{A,i,j}$. The last row is fed by the discretized pressure equation, which is described below.

4.3. Implicit terms in the pressure equation

In this work we follow the same approach of Cubero and Fueyo (2007) and Darwish et al. (2007) to develop a pressure equation for the implicit solution of the pressure-velocity coupling in incompressible flows, which consists of applying the velocity correction equations to the global continuity equation in order to obtain a Poisson-like equation for the pressure. A first step is the reorganization of the velocity divergence term and part of the drag term in Eq. 51, whose details are given in Appendix A. These terms are implicitly discretized. Then, the terms that depend on the volumetric fluxes or on the linear interpolation of the pressure gradient are treated explicitly considering the current iteration values of ϕ and p^* . Taking into

account all these discretizations, Eq. 51 can be rewritten as:

$$\begin{aligned}
& - [\nabla_{\mathbf{D}} \cdot (D_f^c \nabla_f [p^*] \cdot \mathbf{S}_f)] + \sum_{\alpha=1}^N \left[\nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \left[(r_{\alpha})_f - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{(r_{\beta})_f (\Theta_{D\beta,\alpha})_f}{1 + (\Theta_{T\beta})_f + (\Theta_{D\beta})_f} \right] ([\mathbf{u}_{\alpha}]_f \cdot \mathbf{S}_f) \right\} \right] \\
& = -\nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c (\nabla p^*)_f \cdot \mathbf{S}_f] + \Phi_D + \Phi_T + \Phi_{F_B}
\end{aligned} \tag{58}$$

where,

$$\Phi_D = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{-\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f \phi_{\beta}}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \right] \tag{59}$$

$$\Phi_T = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [(\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f - \phi_{\alpha}^{t-1}]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \right\} \tag{60}$$

$$\Phi_{F_B} = \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \frac{[(\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f - \mathbf{F}_{B\alpha,f}^*] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \right\} \tag{61}$$

In Eq. 58, the terms on the left hand side are discretized implicitly with respect to the pressure and phase velocities, respectively, whereas those on the right hand side are treated explicitly. The operator in $[p^*]$ can be recognized as the Laplacian, and it defines the coefficients $a_{i,j}^{p^*,p^*}$ and feeds information into $b_i^{p^*}$. The divergence operator in $[\mathbf{u}_{\alpha}]$ sets up the coefficients $a_{i,j}^{p^*,\mathbf{u}_{\alpha}}$ and also feeds values in $b_i^{p^*}$. As usual, the explicit terms are inserted into the source $b_i^{p^*}$. Note that Eq. 51 was multiplied by -1 to provide Eq. 58. This was performed to force all the numerical coefficients in the main diagonal of the block-coupled matrix, $\mathbf{A}_{A,i,j}$, to have the same sign, which is beneficial for the linear system solver.

4.4. Face flux correction equation

After solution of the block-coupled system to a given tolerance, we obtain the new values for \mathbf{u}_{α} and p^* fields, and the face fluxes ϕ are updated by combining Eq. 44 and 49 into the following equation:

$$\begin{aligned}
\phi_{\alpha} = & (\mathbf{u}_{\alpha})_f \cdot \mathbf{S}_f + \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f \left[\phi_{\beta}^{(o)} - (\mathbf{u}_{\beta}^{(n)})_f \cdot \mathbf{S}_f \right]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\phi_{\alpha}^{t-1} - (\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \\
& + \frac{[\mathbf{F}_{B\alpha,f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha}^*)_f] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} + \frac{[(\nabla p^{*(o)})_f - \nabla_f p^{*(n)}] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] \rho_{\alpha} (\mathbf{A}_{\alpha})_f}
\end{aligned} \tag{62}$$

where the (o) superscript refers to the variable value at the previous iteration level, i.e., calculated consistently with the explicit values used in the right hand side of the pressure equation (Eq. 58), while the (n)

superscript refers to the the updated values, obtained after solution of the block-coupled system.

4.5. Solution algorithm for the multiphase implicitly coupled solver

For each time step, the solution procedure applied for the MIC solver is the following:

1. For a given $N_{\text{outer}}^{\text{iter}}$ number of iterations.
 - (a) Pressure-velocity coupling: For a given N_{pU}^{iter} number of iterations.
 - i. Update the drag coefficients, the momentum equation operators \mathbf{A}_α and \mathbf{H}_α , the numerical coefficients defined in Eq. 37 and the explicit correction terms in Eqs. 59-61.
 - ii. Assembly the block-coupled matrix for $p^* - \mathbf{u}_\alpha$ with the coefficients from the discretization of Eqs. 57 and 58.
 - iii. Solve the linear system for a given tolerance.
 - iv. Calculate the volumetric fluxes using Eq. 62.
 - (b) Solve the phase fraction equations (Eq. 18).
2. Advance timestep.

5. Simulation conditions

5.1. Test cases

The MIC and MS methods were compared in two different two-dimensional test cases: a backward-facing step and a horizontal channel.

5.1.1. The backward facing-step

This simple geometry was chosen because it has a relatively complex flow pattern even in laminar flow conditions. The considered geometry, shown in Fig. 1a, is the same tested by Silva and Lage (2011) using $L = 11H$, $l = H$, $h = H/2$ and $H = 0.01 \text{ m}$. Two groups of test cases, BFS1 and BFS2, were performed considering this geometry.

The BFS1 test cases were used to compare the results obtained using the two coupling methods (MS and MIC) with those obtained by the single phase steady-state implicitly-coupled solver embedded in the foam-extend-4.0 distribution, the `pUCoupledFoam` (pUC). These tests were performed in order to verify the temporal consistency of the momentum interpolation, as it is expected that the steady-state solution of a consistent transient method should be the same as the converged solution of a steady-state solver (Cubero and Fueyo, 2007). For this case we considered a parabolic velocity profile at the inlet with an average

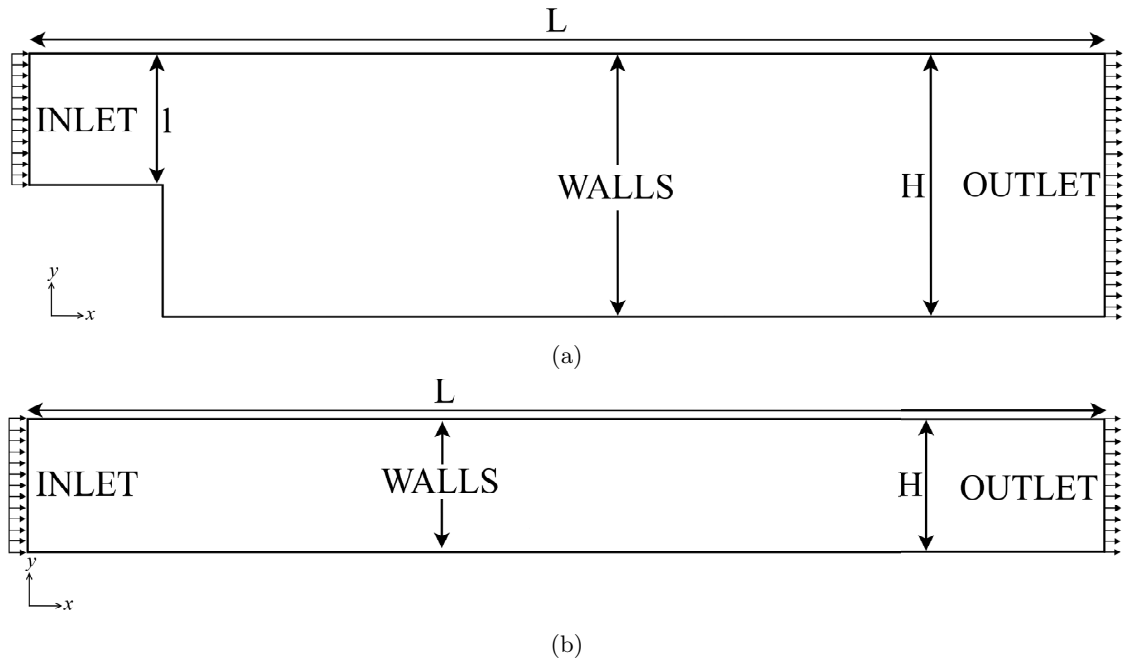


Figure 1: Test cases: (a) backward-facing step geometry and (b) horizontal channel.

value of 0.5 m/s and a kinematic viscosity $\nu = 10^{-5}$ m²/s, resulting in a Reynolds number of 250, and the gravitational force field was neglected. The multiphase solver was forced to simulate a single phase flow case considering a two-phase system with the same properties for both phases. The inlet phase fractions were 0.2 and 0.8 for the two phases, both with a diameter of 10^{-3} m. A mesh convergence analysis was performed considering uniform meshes with 4,200 (M1), 8,820 (M2) and 16,800 (M3) cells.

The BFS2 test cases were carried out to verify the extension of the numerical methodology to multiphase flows in both solvers (MS and MIC). These test cases considered a two-phase flow with a dispersed phase, a , and a continuous phase, b , with $r_a = 0.1$ and $r_b = 0.9$ at the inlet. Different densities were considered for the phases, with $\rho_b = 900$ kg/m³ and $\rho_a = 1000$ kg/m³. We also assumed that $r_a = 0$ at $t = 0$ for the whole domain, forcing density gradients to exist in the beginning of the simulation. The results of these two-phase simulation were compared to those from the flow simulation of a three-phase system with two identical dispersed phases, $a1$ and $a2$, with half the original phase fraction ($r_{a1} = r_{a2} = 0.05$ at the inlet). It should be noted that, in order to make both cases comparable, we had to neglect the drag between the dispersed phases $a1$ and $a2$. This analysis was carried out only for the coarsest mesh M1 in order to enlarge the deviations between the two numerical methodologies. The temporal consistency of the applied momentum interpolation methods was also investigated for this case by considering two different Courant numbers (0.2 and 0.4).

Table 1: Phase properties considered in the horizontal channel cases.

Phase	Properties		
	ρ [kg m ⁻³]	ν [m ² /s]	d [m]
o	900	10 ⁻⁴	10 ⁻³
w1	1000	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴
w2	1000	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁵
g	700	10 ⁻⁴	10 ⁻³
s	1100	10 ⁻²	5 × 10 ⁻³

5.1.2. The horizontal channel

The flow in a horizontal channel of phases with large density differences leads to strong phase segregation and large density gradients, being an interesting test case to compare the performance of the multiphase flow solvers. The phase properties considered in these tests are shown in Table 1. Their names, densities and diameters were chosen based on conditions usually found in oil production, where it is common to have multiphase flows involving gas bubbles (g), water droplets ($w1$ and $w2$, with different diameters) and solid particles (s) dispersed in a continuous oil (o) phase. The phase o was always considered to be the continuous phase, being the most abundant phase in all cases. In order to avoid the arising of relative velocities due to effects other than the phase segregation by phase density differences, we assumed the same value of kinematic viscosity, $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, for all fluid phases.

The horizontal channel geometry consists of a rectangular two-dimensional channel with a length $L = 18 \text{ m}$ and a height $H = 0.25 \text{ m}$ and is shown in Fig. 1b. Gravity was aligned with the y -axis and pointing downwards with a magnitude of 9.8 m/s^2 . The $N_x \times N_y$ mesh considered in these cases is relatively coarse ($N_x = 250, N_y = 10$) in order to amplify the differences between the formulations. A uniform velocity profile of 1 m/s was assumed at the inlet, resulting in a hydrodynamic residence time of 18 s , and the simulations were run for a total of 100 s . The test cases for this geometry were also analyzed in two groups: HC1 and HC2.

The HC1 tests cases are dispersed two-phase flow simulations ($r_o = 0.9$ at inlet) intended to evaluate the effect of different correction terms on the momentum interpolation applied to the MIC methodology, comparing the results with the MS algorithm. This was carried out by neglecting some of the velocity correction terms, shown in Eq. 44, and the resulting terms present in the volumetric face flux equation (Eq. 62) and in the Φ terms that appear in the pressure equation (Eq. 58). The first formulation includes all correction terms described in Sec. 3.4, and is designated as MIC1. The second one considers only the pressure term $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{\nabla p^*}$ in the velocity correction in Eq. 44 (such that $\langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_D = \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_T = \langle \mathbf{u}_\alpha \rangle_{FB} = 0$), being

Table 2: Correction terms considered in the momentum interpolation formulation for the MIC methodology.

Methodology	Correction terms considered in the momentum interpolation
MIC1	Pressure, temporal, drag, body force
MIC2	Pressure
MIC3	Pressure, temporal, drag

named MIC2, when the temporal, \mathbf{A}_α^T , and drag, \mathbf{A}_α^D , numerical coefficients are included in \mathbf{A}_α . This case enables the evaluation of the effects of the direct application of the Rhie-Chow interpolation (Rhie and Chow, 1983) in an implicitly coupled multiphase solver. Finally, a momentum interpolation scheme that applies the drag and transient corrections but does not apply the body force correction was also tested and reported here as MIC3. A summary of the evaluated methods is shown in Table 2. Three distinct systems were considered in this analysis: a gas-oil mixture ($g - o$) and two water-oil mixtures ($w1 - o$ and $w2 - o$). The different phase properties used in each case were selected in order to evaluate the sensitivity of the formulations MIC1, MIC2, MIC3 and MS to changes in the drag and body forces due to different particle sizes and phase densities.

The two HC2 test cases consisted of four-phase simulations with phases $w1 - g - s - o$ and $w2 - g - s - o$. The inlet phase fractions considered were $r_{w1} = r_{w2} = 0.09$, $r_g = 0.1$, $r_s = 0.01$ and $r_o = 0.8$. The phases $w1, w2, g$ and s were considered to be dispersed in the o phase. Therefore, the drag force between each pair of dispersed phases was not considered. The simulations were started from a steady-state solution of the case without considering the gravity force and, thus, without phase segregation.

5.2. Numerical procedure

In all the cases, the numerical discretization schemes were similar. The first-order implicit Euler method was used for temporal discretization, using an adaptive time step to maintain the maximum mesh Courant number below 0.3. Laplacians, gradients and cell to face interpolations were calculated considering a linear approximation. The implicitly discretized velocity divergence in the pressure equation was also discretized considering a linear, second-order approximation. The upwind scheme was used for the momentum advection, and a limited and bounded second-order scheme was used for the phase fraction advection, keeping the values between 0 and 1 (`limitedLinear01` in `foam-extend-4.0`). The pressure equation and the block-coupled linear systems were solved by a clustering algebraic multigrid method (AMG) (Hutchinson et al., 1988; Raw, 1995), using a simplified diagonal-based Cholesky smoother (DIC) and an incomplete LU (ILU) smoothers,

respectively, with a relative tolerance of 10^{-5} and an absolute tolerance of 10^{-12} for the normalized residual of the linear system solution (Jasak, 1996).

Two external corrections ($N_{\text{outer}}^{\text{iter}} = 2$) within each time-step were used for both the MIC and MS methods and two pressure-velocity coupling corrections ($N_{pU}^{\text{iter}} = 2$) were applied for the MIC method. The convergence of the pressure-velocity correction loop of the MS algorithm was controlled by setting a tolerance of 10^{-7} for the initial residual of the linear system of the pressure equation, allowing a maximum of 100 PISO corrections ($N_{\text{PISO}}^{\text{iter}} = 100$). A similar criteria was used for the phase fraction equations, where a tolerance of 10^{-6} was applied for the initial residuals of the linear system, with a maximum of 10 corrections. Unless otherwise stated, the initial conditions for the pressure and velocity were zeroed value fields and the phase fraction fields were initialized with the same values of the inlet. The phase fraction equations were solved using a preconditioned bi-conjugate gradient method (PBiCG, Fletcher (1976)) with a simplified diagonal-based incomplete LU preconditioner (Lee et al., 2003) with an absolute tolerance of 10^{-12} for the normalized residual of the linear system.

Double precision simulations were run serially in a Intel Core i7-2700k with a 3.5 GHz CPU using the Ubuntu 14.04 operational system. In order to compare the convergence rate of the MS and MIC algorithms in the achievement of a steady-state solution, the deviation from the steady state of a given field variable κ was calculated based on the volumetric averaged difference of the fields between two adjacent time steps, such that:

$$\epsilon^t(\kappa) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{|\kappa_i^t - \kappa_i^{t-1}| V_i}{|\kappa_i^t|} \right) \frac{1}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (63)$$

where V_i is the volume of the mesh cell i . Then, the speedup obtained by the usage of the MIC in comparison to the MS method, $S^{\text{MIC/MS}}$, was calculated by the ratio of the wall clock times spent by both methods in the solution of a given problem, such that:

$$S^{\text{MS/MIC}} = \frac{\text{Wall clock time using the MS method [min]}}{\text{Wall clock time using the MIC method [min]}} \quad (64)$$

6. Results

6.1. Flow over a backward-facing step

The steady-state results for the modified pressure, p^* , and the continuous phase velocity magnitude fields are shown in Fig. 2, and were obtained with mesh M3 and MIC solver for the two-phase flow of two identical phases, mimicking the single phase flow (BFS1 test cases). Figure 2 also shows the vertical and horizontal

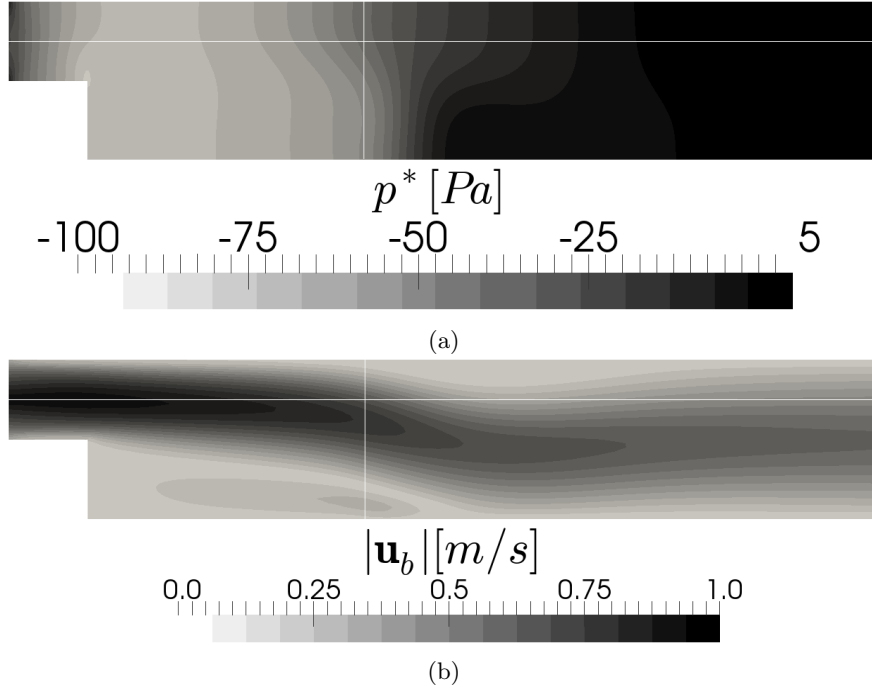
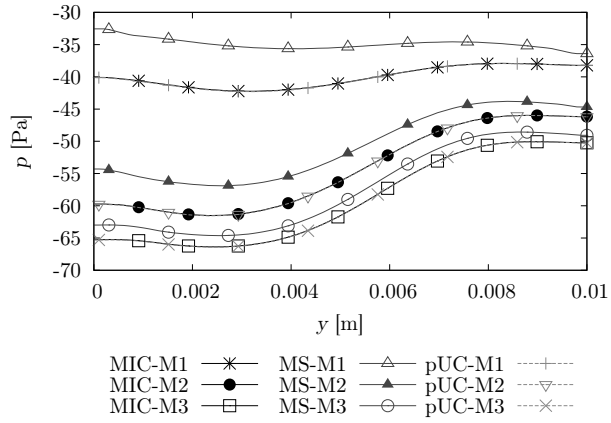


Figure 2: Pressure (a) and velocity magnitude (b) fields for the flow over the backward-facing step and the lines used for sampling. The results shown are for the MIC solver with mesh M3, mimicking a single phase flow by considering two identical phases.

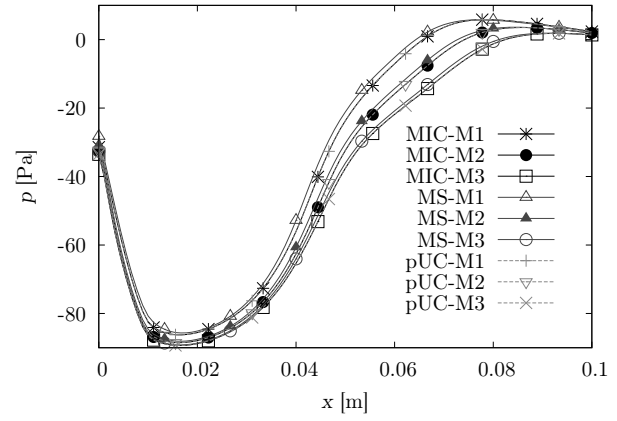
lines, located at $x = 0.045$ m from the inlet and at $y = 0.0075$ m from the bottom wall, respectively, used for sampling and comparing the results for the different meshes and numerical methodologies.

Figure 3 shows the steady-state values for the pressure at the horizontal and vertical lines and the x and y -component of the velocity at the vertical line for the BFS1 test cases. It shows that the results obtained with the MIC solver have a very good agreement with those generated by the pUC solver, with a visually exact superposition of the profiles. On the other hand, we observed that the MS algorithm show some deviations, which are attributed to the differences in the numerical formulation. As the mesh is refined, the difference between the methodologies also diminishes, suggesting that they should yield the same results on a sufficiently fine mesh.

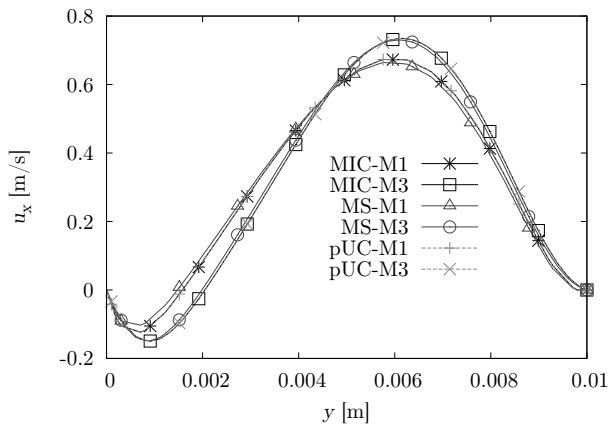
Figure 4 shows several results for the the test BFS2 cases along the vertical line. The profiles of the b -phase fraction at $t = 0.1$ s and $t = 0.4$ s are displayed in Figs. 4a and 4b, respectively. They show that, despite the different results between the MS and MIC methodologies, both of them provide the same results when the two- and three-phase cases are compared, showing that the generalization of the numerical methodology to any number of phases was performed correctly. The steady-state profiles of pressure and y -component of the velocity are shown in Figs. 4c and 4d, respectively. It can also be observed that the



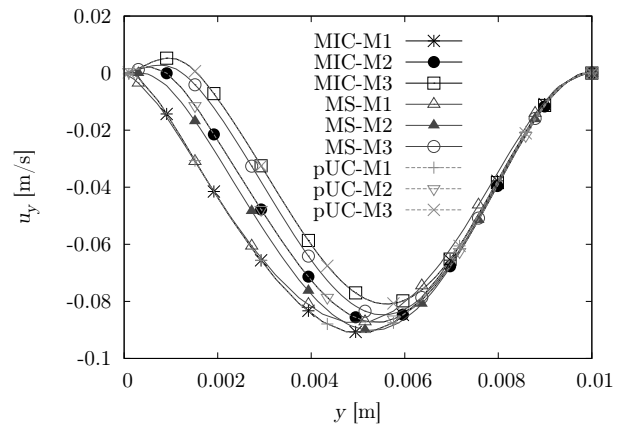
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3: Verification of the multiphase methodologies against the single phase steady-state coupled solver for several meshes: (a) the pressure profile along the vertical line, (b) the pressure profiles for the horizontal line, (c) the x - and (d) y -component velocity profiles along the vertical line.

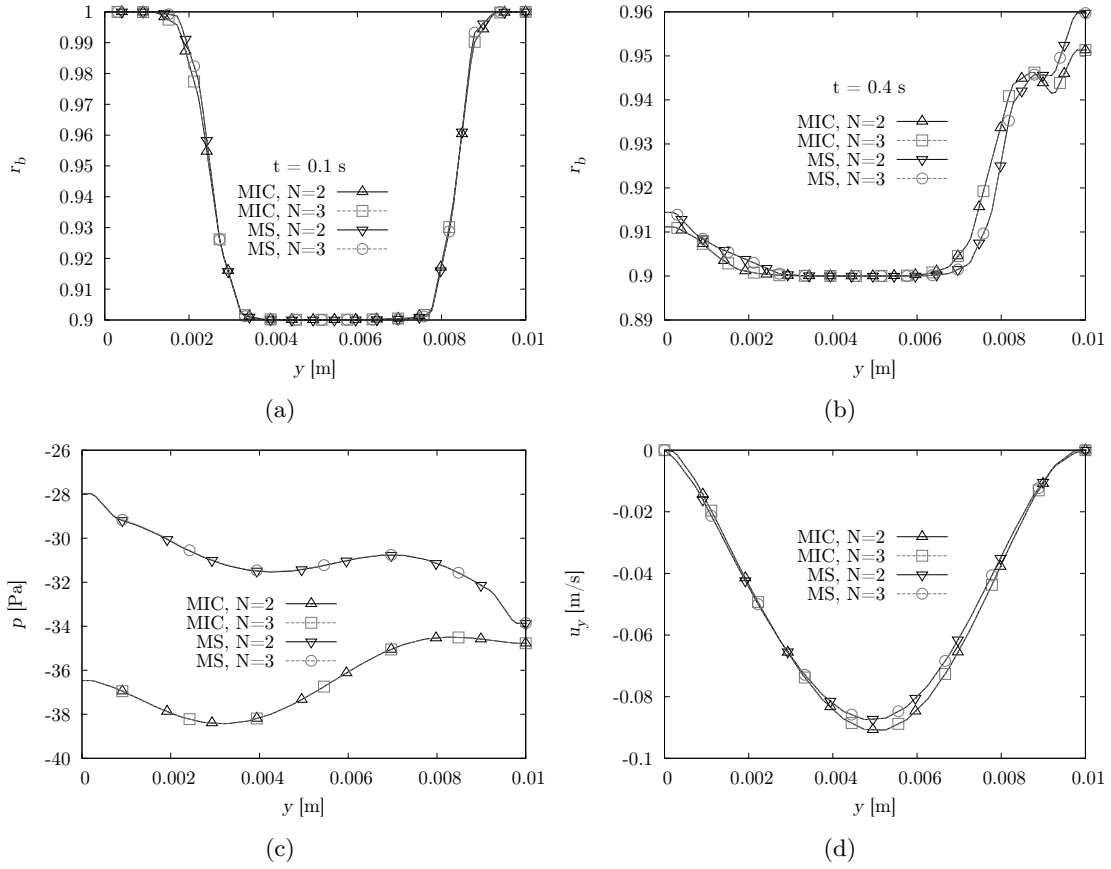


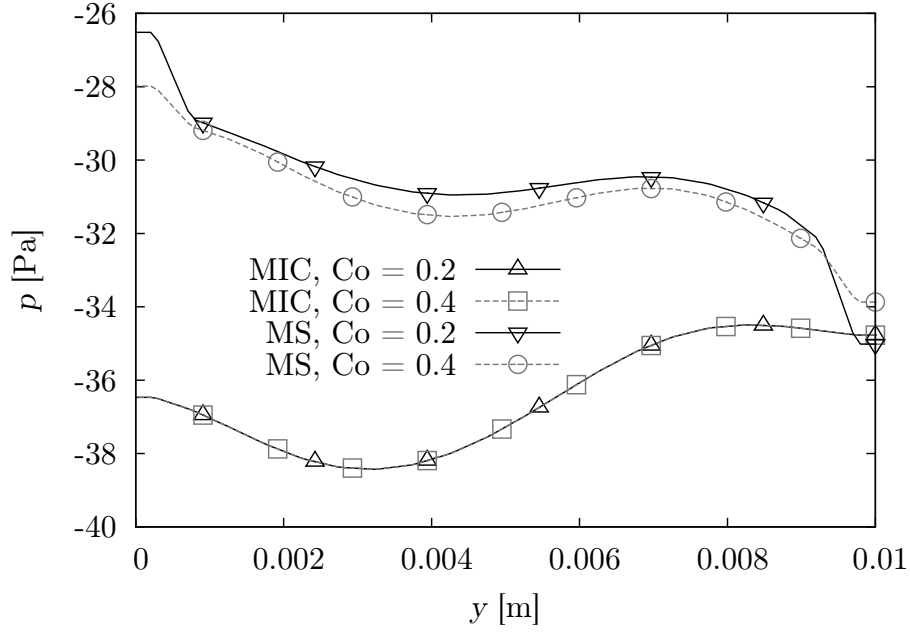
Figure 4: Multiphase flow simulation considering different number of phases and numerical formulations. b -phase fraction at (a) $t = 0.1$ s and (b) $t = 0.4$ s and the steady state profiles for (c) the pressure and (d) the y -component of the velocity along the vertical line.

results obtained with the $a - b$ or $a1 - a2 - b$ systems were the same in both formulations.

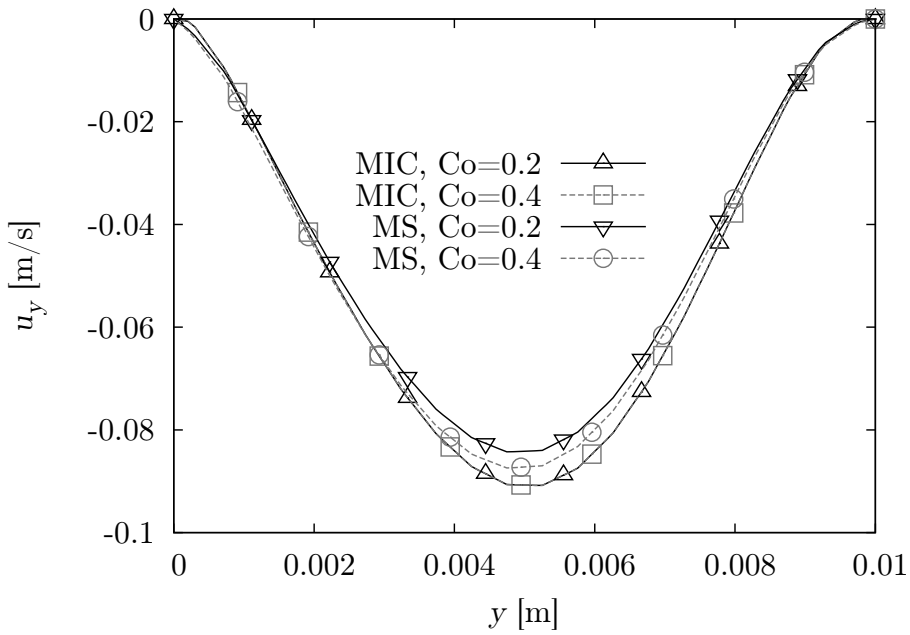
The influence of the time-step size on the steady-state solution obtained by the MS and MIC solvers was also verified for the BFS2 cases. Figures 5a and 5b show, respectively, the steady-state profiles of the pressure and the y -component of the velocity on the vertical line for the simulations considering Courant number values of 0.2 and 0.4. As expected, the MS methodology failed in achieving time-step independent results, while the MIC formulation provided the same results for the two employed Courant numbers.

6.2. Phase segregation in a horizontal channel

Figure 6 shows the g -phase fraction field obtained for the flow of the gas-oil ($g - o$) phases using the MIC1 method. It also shows the vertical lines in the middle of the channel ($x = 9$ m) and near the outlet ($x = 17.5$ m) that were used to compare the phase fraction and velocity profiles for the HC1 and HC2 cases. Steady-state results for the two-phase flow of the HC1 test cases are shown in Fig. 7. Figure 7a shows



(a)



(b)

Figure 5: Verification of the time-step dependency of the multiphase methodologies: profiles of (a) the pressure along the horizontal line and (b) the y -component of the velocity along the vertical line for different Courant numbers using the MS and MIC methodologies.

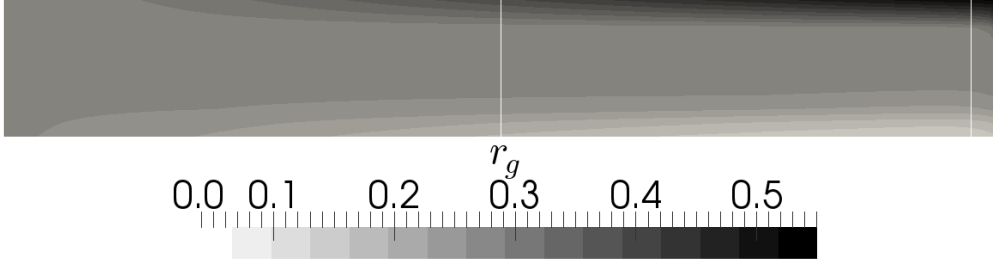


Figure 6: Lines used for sampling the data in the horizontal case channel. The phase fraction profile corresponds to dispersed phase g for the two-phase flow case using MIC1.

the g -phase fraction profiles for flow of the $g - o$ system. For this case, the MIC1, MIC3 and MS methods display similar results, with only small deviations among them, which can be related to minor differences in the numerical formulation. On the other hand, they differ considerably from the MIC2 results, where the absence of the correction terms yielded a different profile in the cells closest to the top of the channel.

The results for the flow of the $o - w1$ system are shown in Fig. 7b. For this case, the formulations MIC1, MIC3 and MS display almost identical results, which may be attributed to the fact that the density difference between the dispersed and the continuous phases is smaller for this case, resulting in less phase segregation and a smoother density gradient. On the other hand, the results for MIC2 are worse than in the previous case, with more pronounced wiggles in the phase fraction profile. This can be credited to the fact that the considered diameter for phase $w1$ is smaller than for phase g , resulting in a larger drag coefficient. The absence of drag corrections lead to non-physical oscillations in the solution, resulting in spurious relative velocities between the phases that propagate to the phase fraction fields, as explained by Cubero et al. (2014).

Figure 7c shows the $w2$ -phase fraction results for the flow of the water-oil ($w2 - o$) system. For this case, the absence of the drag correction created numerical oscillations that led MIC2 to diverge in the first few iterations. It is also possible to notice that the phase fraction profiles obtained by MS are different from those obtained by the MIC1 and MIC3 methods. This happened due to numerical limitations of the segregated algorithm when dealing with the large drag coefficients that occur for this case, as a result of the small value of the particle diameter.

The velocity profiles obtained for the HC1 cases involving phases $w1 - o$ and $w2 - o$ are shown in Fig. 7d. For the $w1 - o$ flow simulations, both MIC1 and MS methods give similar results, which are also equivalent to those obtained for the $w2 - o$ flow simulated with the MIC1 method. However, flat velocity profiles were obtained by the MS method for the $w2 - o$ flow simulation. The velocity profiles obtained at $t = 20$ s and $t = 100$ s are also represented in Fig. 7d, clearly showing that the MS method did not converge to the

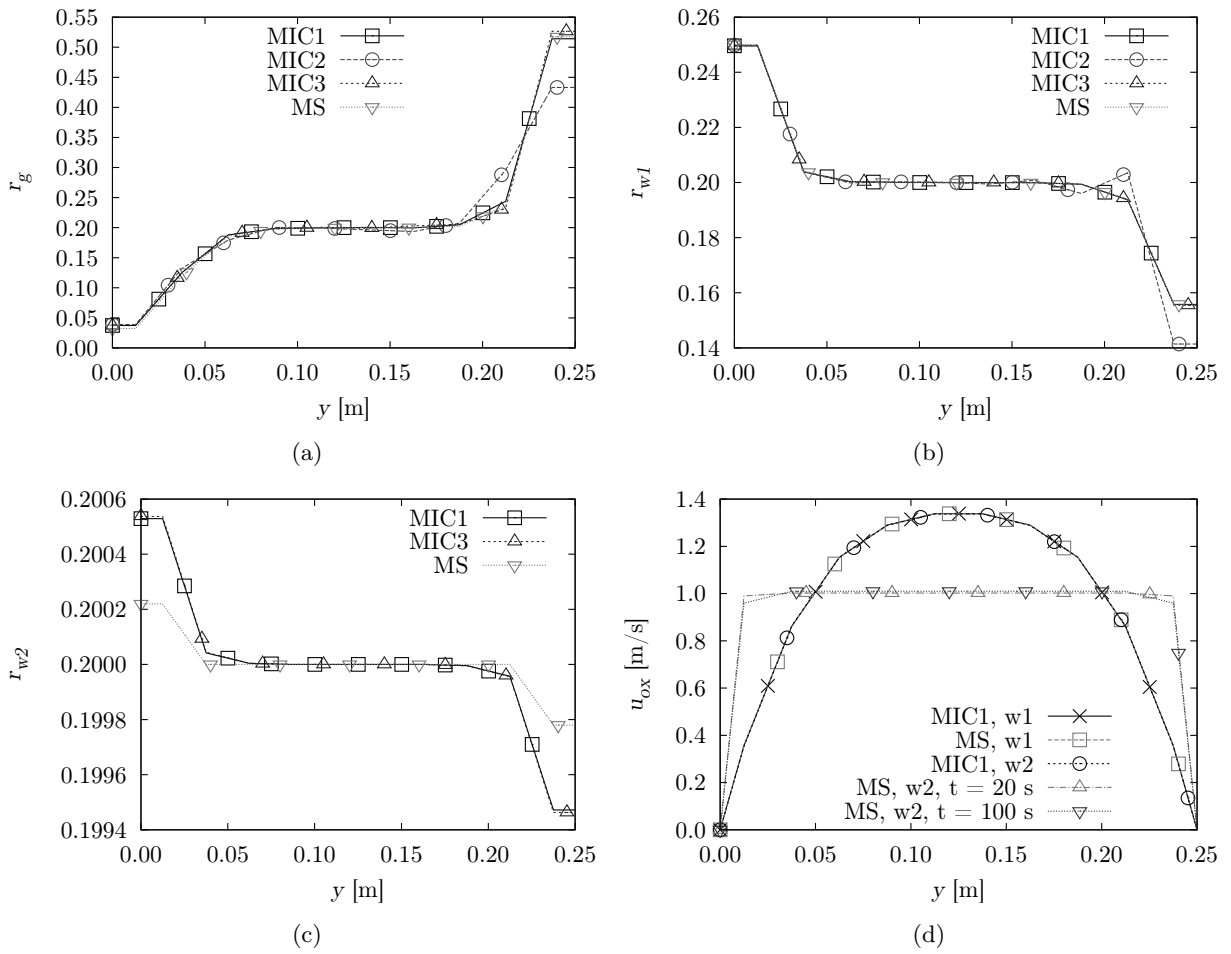


Figure 7: Phase fraction profiles for the two-phase flows test cases considering (a) $g - o$, (b) $w1 - o$ and (c) $w2 - o$ systems. The velocity profiles in the middle of the channel (d) are for cases with $w1 - o$ and $w2 - o$ systems.

steady-state solution even for large values of t .

The results for the HC2 test case with the $w1 - g - s - o$ system are shown in Fig. 8. The g and $w1$ phase fraction profiles obtained by the MIC methodology are represented in Figs. 8a and 8b, respectively. They show very small deviations when compared to the MS solution, similarly to what was also observed in the flow of the $g - o$ system. However, in this four-phase case, this disturbance is propagated to the $w1$ and s phase fractions. Since the latter is ten times smaller than the former, it is more affected, as can be seen in Fig. 8c. The x -component of the o phase velocity is shown in Fig. 8d, where, for comparison purposes, we also show the parabolic profile used as initial condition for this case. A deflection of the maximum value of the velocity profile towards the upper wall is clearly seen, which is caused by the deposition of the high-viscosity s -phase nearby the lower wall of the channel. Figure 8 also shows an excellent agreement between the velocity profile calculated with the MIC and the MS formulations. Then, despite the small deviations that occurred due to the differences in the numerical formulations, this test case shows that the development and implementation of the multi-fluid implicitly coupled code was effectively performed.

Figure 9 shows the results for the HC2 test case with the $w2 - g - s - o$ system. The results for the phase fractions of the g , $w2$, and s phases are displayed in Figs. 9a, 9b and 9c, respectively. As in the previous case, they show only small deviations when comparing the results from the MIC and MS methodologies. However, the x component in the velocity profile, shown in Fig. 9d, did not change from its inlet condition for the simulation using the MS method. This behavior was also observed in the $w2 - o$ two-phase system. It is related to the lack of convergence of the MS formulation for cases with large drag coefficients. On the other hand, the results obtained using the MIC formulation show the expected deflection of the velocity maximum in the direction of the upper wall of the channel, which occurs due to the deposition of the s phase at the bottom wall.

6.3. Computation cost comparison

The computational times for the simulation of the HC1 and HC2 test cases using the MS and MIC solvers are summarized in Table 3. These data seems to show that the MS solver, when it gives a physically sound solution, is always faster than the MIC solver. However, this comparison is misleading, because these steady-state solutions using the MS and MIC methods were not obtained for the same level of accuracy: the solvers were simply run up to $t = 100$ s.

Figures 10a and 10b show the transient profiles of ϵ^t for the pressure and the continuous phase velocity components for the $w1 - g - s - o$ as a function of the simulation time, t , and wall clock time, respectively. It can be seen that the MIC method provides steady-state solutions for all variables that are one order of

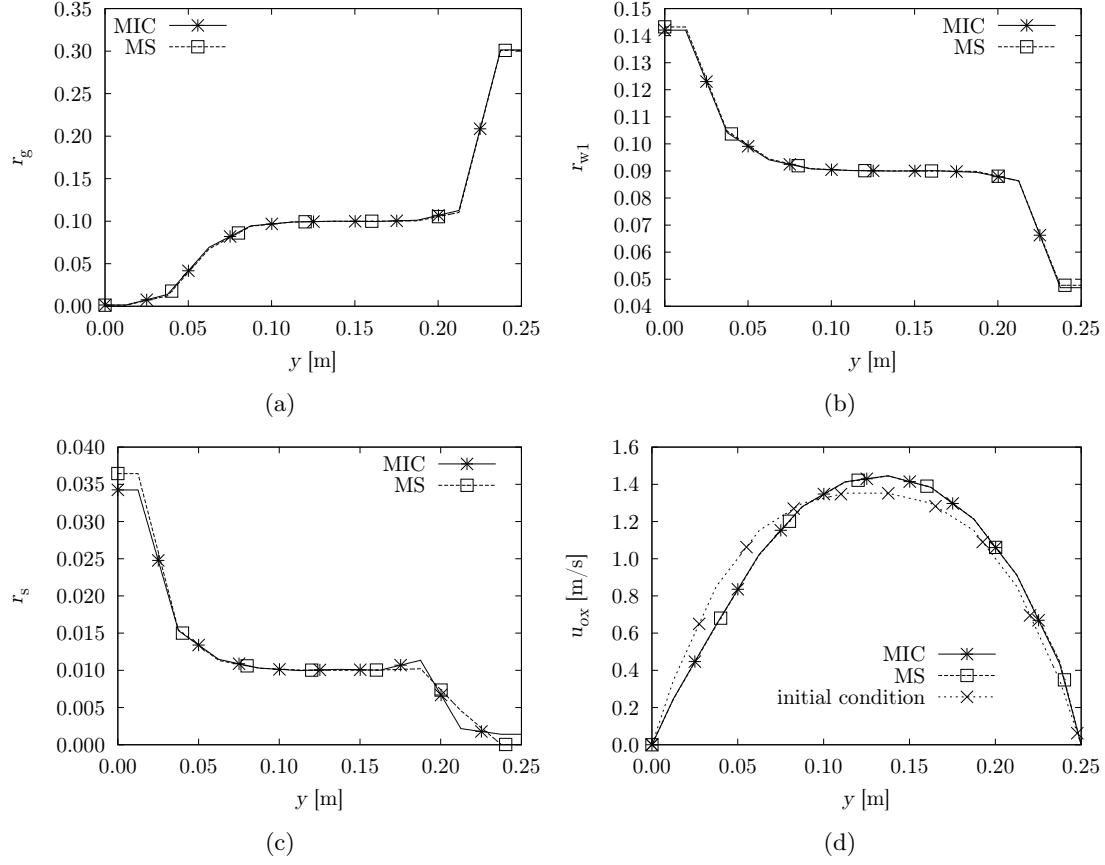


Figure 8: Results for the four phase flow simulations considering the $w1 - g - s - o$ system: phase fraction profiles for phases (a) g , (b) $w1$ and (c) s and (d) velocity profiles in the middle of the channel.

Table 3: Wall clock times obtained with the MS and MIC methodologies. In the cases marked with a \star the method provided a non-physical solution.

Test case	wall clock time [min]		$S^{MS/MIC}$
	MS	MIC	
$g - o$	18.4	43.4	0.42
$w1 - o$	18.4	28.3	0.65
$w2 - o$	86.7 \star	31.7	2.73
$w1 - g - s - o$	73.6	80.8	0.91
$w2 - g - s - o$	384.0 \star	83.4	4.6

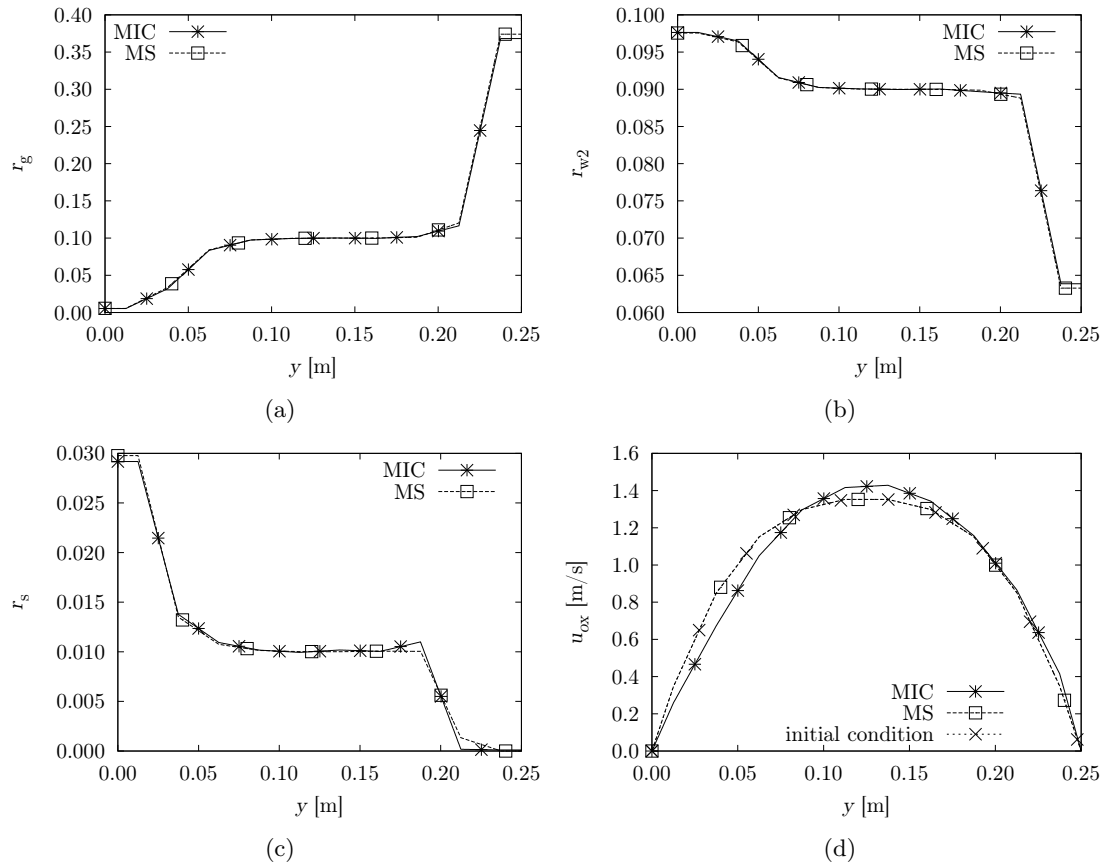


Figure 9: Results for the four phase flow simulations considering the $w_2 - g - s - o$ system: phase fraction profiles for phases (a) g , (b) w_2 and (c) s and (d) velocity profiles in the middle of the channel.

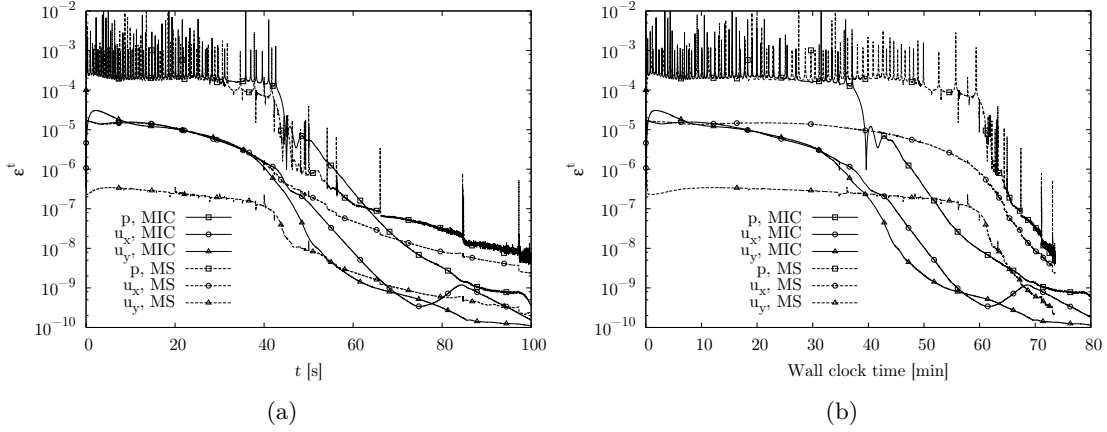


Figure 10: Deviation from steady-state condition, ϵ^t , for the pressure and o -phase velocity components as a function of the (a) simulation time and (b) wall clock time for the four phase flow simulation considering the $w1-g-s-o$ system.

Table 4: Speedup of the MIC method for a given tolerance based on the steady state deviation for the test case $w1-g-s-o$.

Tolerance criteria	MS		MIC		$\mathcal{S}^{\text{MS/MIC}}$
	t [s]	wall clock time [min]	t [s]	wall clock time [min]	
$\epsilon^t(p) < 10^{-6}$	50.2	63.3	55.8	47.8	1.32
$\epsilon^t(p) < 10^{-7}$	63.9	66.9	63.2	52.8	1.27
$\epsilon^t(p) < 10^{-8}$	97.6	73.2	72.7	59.6	1.23
end of simulation	100	73.6	100	80.8	0.91

magnitude more accurate than the solution using the MS method. Besides, Fig. 10b shows that, after 40 min of wall clock time, all ϵ^t values for the MIC simulation become orders of magnitude smaller than those obtained by the MS simulation. Therefore, for a prescribed tolerance based on the value of ϵ^t , the MIC method is faster than the MS method.

A summary of the wall clock times needed to achieve different prescribed tolerances for $\epsilon^t(p)$ is shown in Table 4. These figures clearly show that the MIC method reaches a given $\epsilon^t(p)$ value about 30% faster than the MS method. However, as $\epsilon^t(p)$ decreases, the number of pressure-velocity correction iterations needed by the MS solver to achieve the PISO tolerance also decreases, and the computational time spent in each time step becomes much lower than in the MIC method, where the cost per time step is almost constant through the solution. This explains the continuously drop of the speedup shown in Table 4.

7. Summary and conclusions

The implementation and verification of an implicitly coupled solver (MIC) for multi-fluid model was performed. The computational code was implemented in C++ using the libraries from foam-extend-4.0, a

fork of the open-source CFD toolbox OpenFOAM[®]. The numerical methodology developed in this work is based on the simultaneous solution of the momentum and pressure equations and it can be extended for systems with any number of phases.

We performed a thorough verification of the code, comparing it with a steady-state single phase flow solver and with an extended N -phase version (MS) of the classical segregated solver for the two-fluid Eulerian model implemented in the foam-extend-4.0, the `twoPhaseEulerFoam` solver. The main advantage of the MIC solver over the MS solver is the capability of achieving convergence even when the drag coefficient is large. For these cases, the segregated pressure-velocity coupling used in the MS solver fails, providing non-physical results.

The consistent momentum interpolation method (Cubero et al., 2014) was applied, providing steady-state solutions that are independent from the time step size. The effect of the drag correction terms used in the consistent momentum interpolation were also evaluated, showing that they are necessary to produce phase fraction fields that are free of numerical oscillations in the MIC solver.

The MS and MIC methods were compared with respect to the computational time spent on the solution of a two-dimensional horizontal channel for test cases involving two and four phases. Despite the fact that the total computational time spent using the MS solver were lower, the analysis of the convergence to the steady-state solution showed that the MIC method converges faster for a given prescribed tolerance, with speedups around 25-30 %.

Acknowledgments

The authors thanks PETROBRAS for the financial support. Paulo L. C. Lage acknowledges the financial support from CNPq, grants nos. 456905/2014-6 and 305265/2015-6, and from FAPERJ, grant no. E-26/111.361/2010. Luiz Fernando L. R. Silva acknowledges the financial support from FAPERJ, grant no. E-26/110.150/2014. Gabriel G. S. Ferreira acknowledges the financial support from CNPq, grant no. 140292/2013-6 and from CAPES - Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education within the Ministry of Education of Brazil.

Nomenclature

a block-coupled matrix coefficient

A cross section area divided by particle volume (m^{-1})

A contribution to the main diagonal part of the matrix

b block-coupled matrix source

C drag coefficient

d dispersed phase diameter (m)

D_P pressure equation coefficient

D deformation rate tensor ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$)

\mathbf{F}_B body force vector (m s^2)

g gravitational field (m s^2)

H part of the explicit approximation of the discretized terms

K generalized drag coefficient

M interfacial momentum transfer term ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-2}$)

N number of phases

n number of control volumes in the mesh

r volumetric phase fraction

Re Reynolds number

S speedup

S face area vector

t time (s)

u velocity (m s^{-1})

V volume of the mesh cell

x physical space coordinate

y vector of unknowns of the linear system

Greek Letters

δ small number

γ temporal correction empirical factor

Θ numerical coefficients ratio

\mathbf{A}_A coefficient matrix obtained in the finite volume discretization

\mathbf{A}_B source vector obtained in the finite volume discretization

μ dynamic viscosity ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

ν kinematic viscosity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

ρ density (kg m^{-3})

$\boldsymbol{\tau}$ viscous stress tensor ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$)

Υ Numerical coefficients obtained from the discretization of the momentum conservation equation ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$)

ϕ volumetric flux at the cell faces

Φ correction term

ψ generic field variable

Subscripts

α relative to phase α

β relative to phase β

D relative to the drag term

f face value

$()_f$ cell to face interpolated value

F_B relative to the body force term

m relative to the mixture

r relative quantity

T relative to the temporal term

Superscripts

* modified

C correction

(n) value obtained from the newer iteration

(o) value obtained from the older iteration

Abbreviations

BFS Backward-facing step

CFD Computational Fluid Dynamics

CMI Consistent Momentum Interpolation

HC Horizontal channel

IPSA Inter-phase slip algorithm

OpenFOAM Open source field operation and manipulation

PEA Partial Elimination Algorithm

PISO Pressure-Implicit with Splitting of Operator

SIMPLE Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations

References

- Cardiff, P., Tuković, Z., Jasak, H., Ivanković, A., 2016. A block-coupled Finite Volume methodology for linear elasticity and unstructured meshes. *Computers and structures* 175, 100–122.
- Choi, S.K., 1991. Note on the use of momentum interpolation method for unsteady flows. *Numerical Heat Transfer, Part A* 36, 545–550.

- Clifford, I., Jasak, H., 2009. The application of a multi-physics toolkit to spatial reactor dynamics, in: International Conference on Mathematics, Computational Methods & Reactor Physics, Curran Associates, Saratoga Springs, New York.
- Cubero, A., Fueyo, N., 2007. A compact momentum interpolation procedure for unsteady flows and relaxation. *Numerical Heat Transfer: Part B: Fundamentals* 52, 507–529.
- Cubero, A., Sánchez-insa, A., Fueyo, N., 2014. A consistent momentum interpolation method for steady and unsteady multi-phase flows. *Computers and Chemical Engineering* 62, 96–107.
- Darwish, M., Moukalled, F., 2015. A coupled pressure-based finite-volume solver for incompressible two-phase flow. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals* 67, 47–74.
- Darwish, M., Sraj, I., Moukalled, F., 2007. A coupled incompressible flow solver on structured grids. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals* 52, 37–41.
- Darwish, M., Sraj, I., Moukalled, F., 2009. A coupled finite volume solver for the solution of incompressible flows on unstructured grids. *Journal of Computational Physics* 228, 180–201.
- Favero, J.L., Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., 2015. Modeling and simulation of mixing in water-in-oil emulsion flow through a valve-like element using a population balance model. *Computers & Chemical Engineering* 75, 155–170.
- Fletcher, R., 1976. Conjugate gradient methods for indefinite systems, in: Watson, G.A. (Ed.), *Numerical Analysis: Proceedings of the Dundee Conference on Numerical Analysis, 1975*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 73–89.
- Gu, C.Y., 1991. Computation of flows with large body forces, in: Taylor, C., Chin, J.H. (Eds.), *Numerical Methods in Laminar and Turbulent Flow*. Pineridge Press, Swansea, pp. 294–305.
- Hill, D.P., 1998. *The Computer Simulation of Dispersed Two-Phase Flows*. Ph.D. thesis. Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London.
- Hutchinson, B., Galpin, P., Raithby, G., 1988. Application of additive correction multigrid to the coupled fluid flow equations. *Numerical heat transfer* 13, 133–147.
- Ishii, M., Hibiki, T., 2006. *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. 1 ed., Springer, Nova York, USA.
- Jareteg, K., Vukcevik, V., Jasak, H., 2014. pUCoupledFoam - an open source coupled incompressible pressure-velocity solver based on foam-extend.
- Jasak, H., 1996. *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Ph.D. thesis. Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London.
- Kawaguchi, Y., Tao, W.Q., Ozoe, H., 2002. Checkerboard pressure predictions due to the underrelaxation factor and time step size for a nonstaggered grid with momentum interpolation method. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals* 41, 85–94.
- Lee, J., Zhang, J., Lu, C.C., 2003. Incomplete LU preconditioning for large scale dense complex linear systems from electromagnetic wave scattering problems. *Journal of Computational Physics* 185, 158–175.
- Moukalled, F., Darwish, M., 2009. Pressure based algorithms for single-fluid and multifluid flows, in: Minkowycz, W.M., Sparrow, E.M., Murthy, J.Y. (Eds.), *Handbook of Numerical Heat Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 345–367.
- Passalacqua, A., Fox, R.O., 2011. Implementation of an iterative solution procedure for multi-fluid gas-particle flow models on unstructured grids. *Powder Technology* 213, 174–187.
- Patankar, S.V., Spalding, D.B., 1972. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15, 1787–1806.
- Raw, M., 1995. A coupled algebraic multigrid method for the 3d Navier-Stokes equations, in: Hackbusch, W., Wittum, G.

- (Eds.), *Fast Solvers for Flow Problems*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, pp. 204–215.
- Rhie, C.M., Chow, W.L., 1983. Numerical study of the turbulent flow past an airfoil with trailing edge separation. *AIAA Journal* 21, 1525–1532.
- Rusche, H., 2002. *Computational Fluid Dynamics of Dispersed Two-Phase Flows at High Phase Fractions*. Ph.D. thesis. Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London.
- Schiller, L., Naumann, A.Z., 1933. Über die grundlegenden berechnungen bei der schwerkraftaufbereitung. *Ver. Deut. Ing.* 77, 318–320.
- Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., 2011. Development and implementation of a polydispersed multiphase flow model in OpenFOAM. *Computers & Chemical Engineering* 35, 2653–2666.
- Spalding, D., 1980. Numerical computation of multi-phase flow and heat transfer, in: Taylor, C., Morgan, K. (Eds.), *Recent Advances in Numerical Methods in Fluid Mechanics*. Pineridge Press, Swansea, pp. 139–168.
- Spalding, D., 1983. Developments of the IPSA procedure for numerical computation of multi-phase flow phenomena with interphase slip, unequal temperatures, etc., in: Shih, T.M. (Ed.), *Numerical Methodologies in Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corp., Washington, pp. 421–436.
- Venier, C.M., Damian, S.M., Nigro, N.M., 2016. Numerical aspects of Eulerian gas-particles flow formulations. *Computers and Fluids* 133, 151–169.
- Weller, H.G., 2005. Derivation, modelling and solution of the conditionally averaged two-phase flow equations. Technical report, OpenCFD Ltd., United Kingdom.
- Yu, B., Tao, W.Q., Wei, J.J., Kawaguchi, Y., Tagawa, T., Ozoe, H., 2002. Discussion on momentum interpolation method for collocated grids of incompressible flow. *Numerical Heat Transfer* 42, 141–166.

Appendix A. Rearrangement of the velocity divergence and drag terms

First, Eq. 51 is rewritten with the linearly interpolated velocity term of the drag correction moved into the velocity divergence term, yielding:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c \nabla_f p^* \cdot \mathbf{S}_f] &= \nabla_{\mathbf{D}} \cdot (\Xi) + \nabla_{\mathbf{D}} \cdot [D_f^c (\nabla p^*)_f \cdot \mathbf{S}_f] + \\ &+ \nabla_{\mathbf{D}} \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \left(\frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f \phi_{\beta}}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{(\Theta_{T\alpha})_f [\phi_{\alpha}^{t-1} - (\mathbf{u}_{\alpha}^{t-1})_f \cdot \mathbf{S}_f]}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} + \frac{[\mathbf{F}_{B\alpha,f}^* - (\mathbf{F}_{B\alpha})_f] \cdot \mathbf{S}_f}{[1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f] (\mathbf{A}_{\alpha})_f} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

where

$$\Xi = \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha})_f \left[(\mathbf{u}_{\alpha})_f \cdot \mathbf{S}_f - \frac{\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N (\Theta_{D\alpha,\beta})_f (\mathbf{u}_{\beta})_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{T\alpha})_f + (\Theta_{D\alpha})_f} \right] \quad (\text{A.2})$$

In order to simplify the deduction, consider a system with $N = 3$ phases a , b and c . Then, we can write

Eq. A.2 as:

$$\begin{aligned}
\Xi &= (r_a)_f \left[(\mathbf{u}_a)_f \cdot \mathbf{S}_f - \frac{(\Theta_{Da,b})_f (\mathbf{u}_b)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Ta})_f + (\Theta_{Da})_f} - \frac{(\Theta_{Da,c})_f (\mathbf{u}_c)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Ta})_f + (\Theta_{Da})_f} \right] + \\
&+ (r_b)_f \left[(\mathbf{u}_b)_f \cdot \mathbf{S}_f - \frac{(\Theta_{Db,a})_f (\mathbf{u}_a)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Tb})_f + (\Theta_{Db})_f} - \frac{(\Theta_{Db,c})_f (\mathbf{u}_c)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Tb})_f + (\Theta_{Db})_f} \right] + \\
&+ (r_c)_f \left[(\mathbf{u}_c)_f \cdot \mathbf{S}_f - \frac{(\Theta_{Dc,a})_f (\mathbf{u}_a)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Tc})_f + (\Theta_{Dc})_f} - \frac{(\Theta_{Dc,b})_f (\mathbf{u}_b)_f \cdot \mathbf{S}_f}{1 + (\Theta_{Tc})_f + (\Theta_{Dc})_f} \right] \tag{A.3}
\end{aligned}$$

By grouping the terms associated to each phase velocity, we get:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \left[(r_a)_f - \frac{(r_b)_f (\Theta_{Db,a})_f}{1 + (\Theta_{Tb})_f + (\Theta_{Db})_f} - \frac{(r_c)_f (\Theta_{Dc,a})_f}{1 + (\Theta_{Tc})_f + (\Theta_{Dc})_f} \right] (\mathbf{u}_a)_f \cdot \mathbf{S}_f + \\
&+ \left[(r_b)_f - \frac{(r_a)_f (\Theta_{Da,b})_f}{1 + (\Theta_{Ta})_f + (\Theta_{Da})_f} - \frac{(r_c)_f (\Theta_{Dc,b})_f}{1 + (\Theta_{Tc})_f + (\Theta_{Dc})_f} \right] (\mathbf{u}_b)_f \cdot \mathbf{S}_f + \\
&+ \left[(r_c)_f - \frac{(r_a)_f (\Theta_{Dc,a})_f}{1 + (\Theta_{Ta})_f + (\Theta_{Da})_f} - \frac{(r_b)_f (\Theta_{Dc,b})_f}{1 + (\Theta_{Tb})_f + (\Theta_{Db})_f} \right] (\mathbf{u}_c)_f \cdot \mathbf{S}_f = \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \left[(r_\alpha)_f - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{(r_\beta)_f (\Theta_{D\beta,\alpha})_f}{1 + (\Theta_{T\beta})_f + (\Theta_{D\beta})_f} \right] (\mathbf{u}_\alpha)_f \cdot \mathbf{S}_f \tag{A.4}
\end{aligned}$$

This result can be straightforwardly extended to a system with any number of phases, as considered in Eq. 58.

Apêndice C

Neste Apêndice se encontra anexado o artigo

- G. G. S. FERREIRA ; J. L. FAVERO; P. L. C. LAGE ; L. F. L. R. SILVA.
Computational fluid dynamics simulation of oil dominated flows with hydrate formation and deposition.

que se encontra em preparação para ser submetido à *Chemical Engineering Science*.

Computational Fluid Dynamics Simulation of Oil-Dominated Flows with Hydrate Formation and Deposition

G. G. S. Ferreira^a, J. L. Favero^a, P. L. C. Lage^{a,*}, L. F. L. R. Silva^b

^a*Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, P.O. Box 68502, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

^b*Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil*

Abstract

A computational fluid dynamics model was developed for predicting hydrate formation and deposition trends in oil-dominated flows. The Eulerian multi-fluid model was applied to a system composed of a continuous oil phase with dispersed gas bubbles and a polydisperse population of water droplets that are converted into hydrate particles. A multivariate population balance model was used to describe the droplets and particles population, using the particle volume, energy and hydrate mass as internal variables. A simplified multiphase slurry rheology model was formulated to describe the viscosification effect of hydrate formation and its deposition trend. It is based on a simplified algebraic model for the average diameter of the hydrate aggregates, based on a local equilibrium of cohesive tension and the laminar and turbulent shear forces. A sensitivity analysis of the model regarding the water and gas phase fractions and inter-particle cohesive tension was performed. The increase in the pressure loss due to hydrates formation has shown to depend strongly on the water and gas volume fractions and the hydrate cohesive tension, being between 1.8% and 170%.

Keywords: CFD, Hydrate formation, Eulerian multi-fluid model, Multivariate population balance, Flow assurance, OpenFOAM

1. Introduction

Hydrate formation is a problem during oil production, specially at the high pressure and relatively low temperature scenarios that occur in ultra-deepwater fields. Hydrates are composed of light hydrocarbons that are enclathrated into water cages, forming a solid crystalline compound that resembles ice. In oil-dominated flows, hydrates are formed through conversion of emulsified water droplets into hydrate particles (Sloan

*Corresponding author. Tel. +55 21 2562 8300. *E-mail address:* paulo@peq.coppe.ufrj.br (P. L. C. Lage).

et al., 2011). Inter-particle adhesion forces lead to the formation of aggregates, leading to a viscosification of the multiphase mixture. Depending on the flow conditions, a plug may form and the oil production stops.

Over the years the oil production industry have developed several hydrate avoidance strategies, such as thermal insulation, heat addition and thermodynamics inhibitors. It has become common practice in industry to predict the hydrate phase envelope using thermodynamic simulators (such as CSMGeM, Ballard and Sloan, 2002), using this information together with multiphase flow simulators to evaluate which hydrate avoidance method accomplishes the technical-economical requirements for operation (Sloan and Koh, 2008).

However, with the current situation of the off-shore exploration of longer tie-backs and economic uncertainties, the current flow assurance paradigm is changing from hydrate formation avoidance to a quantitative risk assessment of the plugging conditions (Palermo et al., 2017). Within this mindset, state-of-the-art modeling tools must be used together with experimental and field data to assembly a realistic simulation environment, where hydrate formation and agglomeration dynamics are taken into account. In this context, several different modeling tools have been applied for the description of multiphase flows with hydrates.

Davies et al. (2010) have used thermodynamic, kinetic and hydrate slurry rheology models in the CSMHyK toolbox, coupling it to the unidimensional transient multiphase flow simulator OLGA® (Bendiksen et al., 1991). The growth model considers that hydrate grows in the water droplets forming a rigid shell in the water-oil interface, where the growth rate may be limited by heat transfer or mass transfer of the guest molecules.

Evidence for this growth mechanism was first reported by Turner et al. (2009a), that performed FBRM measurements of the chord length distribution of emulsified water droplets during their conversion into hydrate particles. The fact that the particle number density function in terms of the chord length was preserved during hydrate formation sustained the hydrate shell hypothesis. The mathematical formulation for the “Inward Growing Shell Model” was reported in Turner et al. (2009b), who evaluated the effects of pressurization and shear rate on hydrate formation in an autoclave cell. It is assumed that the initial formation of the shell in the droplet occurs in less than a second, while the low diffusivity of the guest molecules in the shell is responsible for the long time taken for the water to be completely converted to hydrate, which may take several hours, days or even more.

After formation of the rigid shell, the hydrate particles may adhere to each other, forming aggregates, that further augment the apparent viscosity of the slurry. Then, prediction of the mean aggregate size is important for the calculation of the mixture viscosity. However, the aggregate formation and destruction dynamics strongly depends on the flow conditions. Camargo and Palermo (2002) applied a steady-state force

balance between the laminar shear and inter-particle adhesive forces to predict the maximum aggregates size, applying the Mills (1985) model to predict the suspension viscosity. This model was also implemented in the CSMHyK (Davies et al., 2010) to predict the hydrate slurry transportability.

The CSMHyK toolbox has gained popularity in the oil industry due to its simplicity and quick results, but it relies on massive data and empirical models that may not be physically consistent. Despite the lack of a universal model of hydrate formation and plug build-up, the usage of computational fluid dynamics to describe different hydrate deposition processes by means of models with stronger physical basis has gained increasing interest.

The pipe wall deposition of hydrate particles in gas dominating flows was evaluated by Jassim (2008). The numerical model was one-way-coupled, based on an Eulerian description of the gas phase, whose velocity, pressure and turbulence fields were calculated using the commercial CFD software FLUENT®. They applied a Lagrangian description for the hydrate particles, based on an in-house code that considered several possible deposition mechanisms. They have verified that when the particles are in the fully turbulent region, their motion is defined by a balance between the carrier phase velocity, the turbulent fluctuations and the body forces. On the other hand, when the particle is closer to the wall, it enters the viscous sub-layer, where the deposition of the smaller particles is controlled by Brownian motion, while the larger particles have their deposition controlled by gravitational and inertial effects.

Balakin et al. (2010) performed an experimental and CFD analysis evaluating the transportability of THF hydrates particles dispersed in water in a flow loop under turbulent flow conditions. The Eulerian two-fluid model was applied to describe the suspension flow. The suspension rheology was considered by means of a viscosity empirical model (Gidaspow, 1994), where the solid phase viscosity was manipulated so that the slurry viscosity was equal to the one calculated by a suspension rheological model. The model was validated against experimental data with a discrepancy of less than 8%. The CFD model was later enhanced by the same group (Balakin et al., 2011) by using a suspension rheology model based on the Mills (1985) model, with the aggregate mean diameter being calculated from a transient homogeneous population balance model, whose solution was uncoupled from the flow solver. Despite the good agreement with experimental data, these models were developed and validated considering a water-dominated system, and cannot be applied to predict plugging in oil-dominated flows, because the underlying assumptions for each case are very different.

The hydrate growth kinetics in a four-phase oil-dominated system was considered by Lo (2011). The numerical formulation was based on a multi-fluid model implemented into a commercial CFD software,

where gas bubbles, water droplets and hydrate particles are considered to be dispersed in a continuous oil phase. Momentum, mass and energy conservation equations for each phase were solved together with the mass balance of the methane that is transferred from the gas to the oil phase. The hydrate formation rate was calculated using the model of Boxall et al. (2008), which is based on the sub-cooling of the water phase as a driving force for hydrate formation. This model was recently enhanced by Balakin et al. (2016) that included a simplified population balance model to predict the mean aggregate diameter formed by the hydrate particles, taking into account the deposition and viscosification effects from hydrate formation. The simplified population balance model is based on the conservation of two moments from the number density function of aggregates, written in terms of the aggregate diameter. The conserved moments are the zero-th order moment, which represents the number of aggregates per volume unit, and the third-order moment, that represents the volumetric fraction. These quantities were used to estimate the mean aggregate diameter and the agglomeration and breakage rates, being the Snabre and Mills (1996) model used to calculate the apparent viscosity of the slurry.

In the current work we present a new computational fluid dynamics model that simulates hydrate formation in an oil-dominated flow, evaluating the effect of hydrate slurry formation in the flow pressure drop. The multiphase gas-oil-water-hydrate system was represented by an Eulerian multi-fluid model implemented in the foam-extend-4.0 fork of OpenFOAM®. The solution algorithm is based on an implicitly coupled solution for the pressure and velocity fields, recently developed by the authors (Ferreira et al., 2018). Hydrate formation was taken into account by using a multivariate population balance model to describe the conversion of water droplets to hydrate particles, using the total volume, hydrate mass and enthalpy of the droplet as internal variables. Since hydrate formation process is exothermic, heat transfer plays a crucial role on the amount and rate of formation of hydrates. Thus, the energy polydispersion of the droplet population have to be considered in order to accurately predict the hydrate formation rate. However, to our knowledge, the only work that considered size and energy as internal variables in a population balance model during hydrate formation was from the present research group (Sampaio et al., 2017).

The hydrate particle aggregate formation was modeled by an algebraic model for the maximum aggregate diameter, where it was considered that the inter-particle cohesive forces and the laminar and turbulent shears are in local equilibrium, based on the works of Camargo and Palermo (2002) and Lu et al. (1998). The mean aggregate diameter is used in a multiphase mixture rheology model, that blends existing suspension and emulsion rheology models to estimate the complex mixture apparent viscosity. Despite the fact that pipe flows are most frequently turbulent, as the mixture viscosity increase with hydrate formation, flow

laminarization may occur. This phenomenon is taken into account by coupling the standard $k - \epsilon$ (Launder and Spalding, 1972) turbulence model to an algebraic low-Reynolds model (Volkov, 2007), resulting in the formulation of a two-layer turbulence model for the multiphase mixture (Favero et al., 2015). Two-dimensional test cases were used to perform a sensitivity analysis of the numerical model regarding the effects of the water cut, gas phase fraction and the inter-particle adhesion force on the total pressure drop.

2. Methodology

2.1. Multiphase model

The multi-fluid Eulerian model (Ishii and Hibiki, 2006) is used to describe the multiphase mixture, composed by the oil, gas, water and hydrate phases. The oil and gas phases are modeled as continuous/monodisperse phases, with the corresponding momentum, mass and energy conservation equations being described in Secs. 2.1.1, 2.1.2 and 2.1.3, respectively. The identical treatment of the dispersed or continuous phases arise from the symmetric treatment of the interfacial momentum and energy transfer terms (Weller, 2002), where the local phase topology is estimated based on local phase fraction values, instead of being predefined.

On the other hand, the polydisperse water phase, that represents water droplets and hydrate particles, are described by means of a population balance model, solved using the DQMOM-FC method (Buffo et al., 2013). As each abscissa of the DQMOM has its own velocity field, it results in N_p additional momentum equations to be solved in the multiphase model. Then, in this case the mass and energy conservation of the phase is obtained by the solution of the population balance model, whose solution is described in Sec. 2.1.4.

2.1.1. Momentum equations

In this work we consider the multi-fluid model with an arbitrary number of phases, N_t . The momentum conservation equation for phase α is given as Ishii and Hibiki (2006):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = \nabla \cdot (r_\alpha \mathbf{T}_\alpha) + r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{g} + \mathbf{F}_{I,\alpha} \quad (1)$$

where the total stress tensor includes the laminar and turbulent stress tensors, such that $\mathbf{T}_\alpha = \mathbf{T}_\alpha^l + \mathbf{T}_\alpha^t$ (Rusche, 2002). The laminar stress tensor is given as:

$$\mathbf{T}_\alpha^l = -p\mathbf{I} + 2\mu_\alpha^{\text{eff}} \left[\mathbf{D}_\alpha - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha)\mathbf{I} \right] \quad (2)$$

where $\mathbf{D}_\alpha = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u}_\alpha + (\nabla \mathbf{u}_\alpha)^T]$ is the rate of deformation tensor, \mathbf{I} is the identity matrix, p is the pressure field shared amongst all the phases and μ_α^{eff} is the effective viscosity of the phase in the multiphase mixture, which is evaluated by:

$$\mu_\alpha^{\text{eff}} = f_\alpha \mu_\alpha \quad (3)$$

where f_α is a viscosity correction factor, calculated by a multiphase rheology model and μ_α is the molecular dynamic viscosity. The apparent viscosity of the multiphase mixture μ_m is calculated from the volume averaged effective viscosities by:

$$\mu_m = \sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \mu_\alpha^{\text{eff}} \quad (4)$$

The phasic total turbulent stress tensor is given as:

$$\mathbf{T}_\alpha^t = -\frac{2}{3} \rho_\alpha k \mathbf{I} + 2 \frac{\rho_\alpha}{\rho_m} \mu_m^t \mathbf{D}_\alpha \quad (5)$$

where k is the turbulent kinetic energy and μ_m^t is the turbulent viscosity of the multiphase mixture. These are calculated by the multiphase turbulence model, described in Sec. 2.1.5.

The interfacial momentum transfer was modeled by considering only the drag between phases, such that $\mathbf{F}_{I,\alpha} = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{N_t} \mathbf{F}_{D,\alpha\beta}$. The possibility of phase inversion is taken into account by considering a symmetric formulation for the drag force between the phases, similar to the one defined by Weller (2002), but applied to a system of N_t phases:

$$\mathbf{F}_{D,\alpha\beta} = \frac{3}{4} r_\alpha r_\beta \left(r_\beta \rho_\beta \frac{C_{D,\alpha\beta}}{d_\alpha} + r_\alpha \rho_\alpha \frac{C_{D,\beta\alpha}}{d_\beta} \right) |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \quad (6)$$

where d_α is the representative diameter of the phase, and the drag coefficient $C_{D,\alpha\beta}$ is calculated considering phase α is dispersed in β , using, for instance, the Schiller-Naumann correlation (Schiller and Naumann, 1993), given by:

$$C_{D,\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{24}{\text{Re}_{\alpha\beta}} (1 + 0.15 \text{Re}_{\alpha\beta}^{0.687}) & \text{if } \text{Re}_{\alpha\beta} \leq 1000; \\ 0.44 & \text{if } \text{Re}_{\alpha\beta} > 1000. \end{cases} \quad (7)$$

where the particle Reynolds number $\text{Re}_{\alpha\beta}$ is given as:

$$\text{Re}_{\alpha\beta} = \frac{\rho_\beta |\mathbf{u}_{r,\alpha\beta}| d_\alpha}{\mu_\beta} \quad (8)$$

and $\mathbf{u}_{r,\alpha\beta} = \mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}_\alpha$ is the relative velocity between the phases. The numerical formulation of the momentum

equation was based on the phase intensive approach developed by Weller (2002) (*apud* Rusche, 2002), resulting in:

$$\frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha = \frac{\nabla \cdot \mathbf{T}_\alpha}{\rho_\alpha} + \left(\frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha} \right) \cdot \mathbf{T}_\alpha + \mathbf{g} + \frac{\mathbf{F}_{I,\alpha}}{r_\alpha \rho_\alpha} \quad (9)$$

2.1.2. Mass conservation equations

In order to take into account the turbulence effects on the mixing of the phases, the following mass conservation equation was considered (Torvik and Svendsen, 1990; Sokolichin et al., 2004):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha) - \nabla \cdot (\rho_\alpha \tilde{D}_\alpha^t \nabla r_\alpha) = 0 \quad (10)$$

where the turbulent mixing coefficient, \tilde{D}_α^t , is given as:

$$\tilde{D}_\alpha^t = \frac{\mu_m^t}{\rho_m \text{Sc}_\alpha^t} \quad (11)$$

being Sc_α^t the turbulent Schmidt number of the phase. We assumed $\text{Sc}_\alpha^t = 1$, implying that the dispersed phase follows the continuous phase turbulent fluctuations, which is considered to be valid for gas bubbles (Torvik and Svendsen, 1990) and small water droplets (Baxter and Smith, 1993; Favero et al., 2015). After some modifications, the volumetric phase fraction equation implemented in the solver is given as (Weller, 2002; Silva and Lage, 2011):

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} r_\alpha) + \nabla \cdot \left(\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{N_t} r_\beta r_\alpha \mathbf{u}_{r,\alpha\beta} \right) - \nabla \cdot (\tilde{D}_\alpha^t \nabla r_\alpha) = 0 \quad (12)$$

where $\bar{\mathbf{u}}$ is the volumetrically averaged velocity, defined by $\bar{\mathbf{u}} = \sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \mathbf{u}_\alpha$.

2.1.3. Energy equations

The energy conservation equation of each phase is written based on the enthalpy, e_α . Neglecting the heat generation by viscous dissipation, we get (Ishii and Hibiki, 2006):

$$\frac{\partial(\rho_\alpha r_\alpha e_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha r_\alpha \mathbf{u}_\alpha e_\alpha) = \nabla \cdot (r_\alpha \mathbf{q}_\alpha) + Q_{I,\alpha} \quad (13)$$

where \mathbf{q}_α is the total diffusive heat flux and $Q_{I,\alpha}$ is the interfacial heat transfer term. The phase enthalpies are calculated based on a reference temperature T^{ref} such that $e_\alpha = c_{p\alpha} (T_\alpha - T^{\text{ref}})$, where $c_{p\alpha}$ is a constant

average heat capacity. The effective heat flux is divided into a molecular and a turbulent parcels, expressed as \mathbf{q}_α^m and \mathbf{q}_α^t , respectively. These are calculated by:

$$\mathbf{q}_\alpha = \mathbf{q}_\alpha^m + \mathbf{q}_\alpha^t; \quad \mathbf{q}_\alpha^m = \kappa_\alpha \nabla T_\alpha; \quad \mathbf{q}_\alpha^t = \frac{\mu_m^t}{\text{Pr}_\alpha^t} \nabla T_\alpha \quad (14)$$

where κ_α is the molecular heat conductivity and $\text{Pr}_\alpha^t = 0.71$ is the turbulent Prandtl number of the mixture. The interfacial heat transfer in a multiphase system is given as $Q_{I,\alpha} = \sum_{\beta=1}^{N_t} Q_{\alpha\beta}$ such that $Q_{\alpha\beta} = -Q_{\beta\alpha}$. Similarly to the interfacial momentum transfer term, the interfacial heat transfer was calculated considering a symmetric rule, such that:

$$Q_{\alpha\beta} = 6r_\alpha r_\beta \left(\frac{r_\beta h_{\alpha\beta}}{d_\alpha} + \frac{r_\alpha h_{\beta\alpha}}{d_\beta} \right) (T_\alpha - T_\beta) \quad (15)$$

where the heat transfer coefficient for phase α dispersed in phase β , $h_{\alpha\beta}$, is defined by:

$$h_{\alpha\beta} = \frac{\kappa_\beta \text{Nu}_{\alpha\beta}}{d_\alpha} \quad (16)$$

with the Nusselt number being calculated, for instance, by the Ranz and Marshall (1952) correlation:

$$\text{Nu}_{\alpha\beta} = 2.0 + 0.6 \text{Re}_{\alpha\beta}^{1/2} \text{Pr}_\beta^{1/3}; \quad \text{Pr}_\beta = \frac{\rho_\beta \nu_\beta c_{p\beta}}{\kappa_\beta} \quad (17)$$

where Pr_β is the continuous phase Prandtl number. After some rearrangements, the temperature equation for each phase is written in a phase-intensive form, such that:

$$\frac{\partial T_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla T_\alpha + \nabla \cdot \left(\tilde{D}_\alpha^t \nabla r_\alpha \right) \frac{T_\alpha}{r_\alpha} = \frac{\nabla \cdot \mathbf{q}_\alpha^{\text{eff}}}{\rho_\alpha c_{p\alpha}} + \left(\frac{\nabla r_\alpha}{r_\alpha \rho_\alpha c_{p\alpha}} \right) \cdot \mathbf{q}_\alpha^{\text{eff}} + \frac{Q_{I,\alpha}}{r_\alpha \rho_\alpha c_{p\alpha}} \quad (18)$$

2.1.4. Population balance model

The population balance equation (PBE) is obtained from the application of conservation principles to the particle number density function (NDF), f . The NDF is used to represent a polydisperse particulate system, being a function of the particle internal variables, \mathbf{x} , the spacial coordinates, \mathbf{z} , and the time t , such that $f = f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t)$. In this work, we develop a trivariate population balance model for the polydisperse population of water droplets, where $\mathbf{x} = [V_P, e_P, m_H]^T$. The first internal variable is the particle volume, V_P . This is an important parameter on the description of the droplet population, since it controls the interfacial area density of the dispersed phase, and hence the interfacial momentum and heat transfer rates. The second

parameter is the droplet enthalpy, e_P . It defines the droplet average temperature, being important on the calculation of the heat transfer rate and to verify if the hydrate phase is thermodynamically stable, given the droplet condition. The third considered variable is the mass of hydrate present in the droplet, m_H . This variable is used on the calculation of the hydrate growth rate and on the multiphase rheological model. Since the dispersed elements being modeled are in fact droplets partially converted to hydrates, the polydisperse phase will be referred as the droplet/particle phase hereafter.

The PBE is a general framework that can consider multiple inter-particle interactions, such as aggregation, breakage, nucleation and growth (Ramkrishna, 2000). All these phenomena may be important for the prediction of hydrate formation and its transportability. However, in this work, we applied a simplified model for the modeling of hydrate aggregates, neglecting the aggregation and breakage terms of the PBE. Nucleation modeling is also ignored, being considered that the droplets that enter the domain already possess a tiny quantity of hydrate. Then, considering only deterministic particle growth, the PBE for the droplets/particles is written as:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{z}} \cdot (\dot{\mathbf{Z}}f) - \nabla_{\mathbf{z}} \cdot (\tilde{D}_z \nabla_{\mathbf{z}} f) = -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\dot{\mathbf{G}}f) \quad (19)$$

where the terms on the left-hand side represent the transient variation of f over time, the physical space convection with a velocity $\dot{\mathbf{Z}}$ and the physical space diffusion, respectively. The \tilde{D}_z is the particle diffusion coefficient, usually associated to the transport of particles due to the Brownian motion or turbulent dispersion. It was modeled by considering only the turbulent transport, in an approach similar to the one used for the monodisperse phases. The mixture turbulent viscosity and a turbulent Schmidt number, $Sc^t = 1$ (Marchisio, 2007), were used to estimate the dispersion coefficient, such that:

$$\tilde{D}_z = \frac{\mu_m^t}{\rho_m Sc^t}, \quad (20)$$

The term in the right-hand side of Eq. 19 is the growth term, which is a convective term in the internal variables space with velocity given by the growth rate $\dot{\mathbf{G}}$.

The PBE is solved in this work using the DQMOM-FC method. It was developed by Buffo et al. (2013) to mitigate the non-conservation of moments realizability when the original DQMOM (Marchisio and Fox, 2005) is used in combination with the finite volume method for the solution of the spatially inhomogeneous PBE. As in the original DQMOM, the method is based on a quadrature closure of the integrals of f by a collection of weights, w_α , and abscissas, $\xi_{j,\alpha}$, that are calculated from the application of the Gauss-Christoffel

quadrature. The discrete approximation of f is written as:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) \approx \sum_{\alpha=1}^{N_p} w_{\alpha} \prod_{j=1}^{N_d} \delta(x - \xi_{j,\alpha}) \quad (21)$$

where N_p is the number of quadrature nodes chosen for the numerical approximation of the NDF and N_d is the number of internal variables. Substitution of Eq. 21 into Eq. 19 followed by the application of the moment operators $\int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \prod_{j=1}^{N_d} x_j^{n_j} \cdot dx_1 \dots dx_{N_d}$ for a selection of $N_d(N_p + 1)$ moments provides the following linear system (Buffo et al., 2013):

$$\sum_{\alpha=1}^{N_p} \prod_{i=1}^{N_d} \xi_{i,\alpha}^{n_i} A_{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_d} n_j w_{\alpha} \xi_{j,\alpha}^{n_j-1} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N_d} \xi_{i,\alpha}^{n_i} B_{j,\alpha} = -\bar{F}_{\mathbf{n}} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial t} &= A_{\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, N_p \\ \frac{\partial \xi_{j,\alpha}}{\partial t} &= B_{j,\alpha} + \dot{G}_{j,\alpha}, \quad j = 1, \dots, N_d; \quad \alpha = 1, \dots, N_p \end{aligned} \quad (23)$$

where $\mathbf{n} = [n_1, \dots, n_{N_d}]$ is the moment index vector, which specifies the order of the moments in respect to the internal variables in the multivariate moment operator. The term $\dot{G}_{j,\alpha}$ is the growth rate of the internal variable j calculated with the properties of the abscissa α . The term $\bar{F}_{\mathbf{n}}$ corresponds to the \mathbf{n} -order moment advective and diffusive fluxes, being calculated by:

$$\bar{F}_{\mathbf{n}} = \nabla \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^{N_p} \mathbf{u}_{\alpha} \mathcal{M}_{\mathbf{n},\alpha} \right] - \nabla \cdot \left[\tilde{D}_z \nabla \mathcal{M}_{\mathbf{n}} \right] \quad (24)$$

where the \mathbf{n} -order moments, $\mathcal{M}_{\mathbf{n}}$, are approximated by the Gauss-Christoffel quadrature according to:

$$\mathcal{M}_{\mathbf{n}} = \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \prod_{j=1}^{N_d} \xi_j^{n_j} f(\mathbf{x}, \mathbf{z}, t) dx_1 \dots dx_{N_d} \simeq \sum_{\alpha=1}^{N_p} \mathcal{M}_{\mathbf{n},\alpha} \quad (25)$$

with $\mathcal{M}_{\mathbf{n},\alpha} \doteq w_{\alpha} \prod_{j=1}^{N_d} \xi_{j,\alpha}^{n_j}$. In order to improve the numerical stability of Eq. 23, the growth term is formulated in a linearized form in respect to the abscissas such that:

$$\dot{G}_{j,\alpha} = G_{j,\alpha}^a \xi_{j,\alpha} + G_{j,\alpha}^b \quad (26)$$

with $G_{j,\alpha}^a < 0$. Further details of the growth rate modeling and the linearized formulation are given in

Sec. 2.2. The volumetric fraction and the primary particle diameter associated to a given pivot α are calculated according to the following equations:

$$r_{w,\alpha} = \xi_{VP,\alpha} w_\alpha; \quad d_{p,\alpha} = \left(\frac{6\xi_{VP,\alpha}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

and the total polydisperse droplet/particle volumetric fraction is given by:

$$r_w = \sum_{\alpha=1}^{N_p} \xi_{VP,\alpha} w_\alpha \quad (28)$$

2.1.5. Turbulence modeling

The turbulence modeling used in this work is based on the extension of the $k - \epsilon$ (Launder and Spalding, 1972) for the multiphase mixture. The transport equations for the turbulent kinetic energy, k , and its rate of dissipation, ϵ , are given as:

$$\frac{\partial(\rho_m k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m k) - \nabla \cdot \left[\left(\mu_m^{\langle \rho \rangle} + \frac{\mu_m^t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] = (\Psi_m - \rho_m \epsilon) \quad (29)$$

$$\frac{\partial(\rho_m \epsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}_m \epsilon) - \nabla \cdot \left[\left(\mu_m^{\langle \rho \rangle} + \frac{\mu_m^t}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] = \frac{\epsilon}{k} (C_{\epsilon 1} \Psi_m - C_{\epsilon 2} \rho_m \epsilon) \quad (30)$$

where the density, viscosity and velocity of the multiphase mixture are calculated according to the mass averaged values (Behzadi et al., 2004):

$$\rho_m = \sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha; \quad \mu_m^{\langle \rho \rangle} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha \mu_\alpha^{\text{eff}}}{\rho_m}; \quad \mathbf{u}_m = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_t} r_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha}{\rho_m} \quad (31)$$

where the superscript $\langle \rho \rangle$ is used to differ the mass averaged mixture viscosity from the volume averaged mixture viscosity, μ_m , defined in Eq. 4. The turbulent kinetic energy production, Ψ_m , is defined by:

$$\Psi_m = \frac{\mu_m^t D_m^2}{\rho_m}; \quad D_m = \sqrt{2\mathbf{D}_m : \mathbf{D}_m} \quad (32)$$

with the model constants for the standard $k - \epsilon$ being given as $C_{\epsilon 1} = 1.44$, $C_{\epsilon 2} = 1.92$, $\sigma_k = 1$ and $\sigma_\epsilon = 1.3$. The turbulent viscosity of the mixture is calculated by:

$$\mu_m^t = 0.09 \rho_m \frac{k^2}{\epsilon} \quad (33)$$

However, the $k - \epsilon$ is a high-Reynolds turbulence model, which means that its equations are not applicable to the near-wall region. In the turbulence modeling literature the non-dimensional distance from the wall, y^+ , is defined by (Launder and Spalding, 1972, 1974; Pope, 2000):

$$y^+ \equiv \frac{y}{\nu_m} \sqrt{\nu_m \left(\frac{\partial u_m}{\partial y} \right)_{y=0}} \quad (34)$$

where ν_m is the mixture dynamic viscosity, $(\partial u_m / \partial y)_{y=0}$ is the shear rate at the wall and y is the distance from the wall. The $k - \epsilon$ model is applicable to the fully turbulent region of the flow, with $y^+ > 30$. However, its generalization for a low-Reynolds model can be performed by applying a two-layer approach. As in Volkov (2007), we applied the $k - l$ model of Wolfshtein (1969) to the viscous sub-layer and transition regions ($y^+ < 30$). In this modeling approach, Eq. 29 is still valid to calculate k , but different equations are used for ϵ and μ_m^t , which are given as:

$$\epsilon_W = \frac{k^{3/2}}{l_\epsilon}; \quad \mu_{mW}^t = \rho C_\mu l_\mu \sqrt{k} \quad (35)$$

with the turbulence scales l_ϵ and l_μ being given by:

$$l_\epsilon = C_l y \left[1 - \exp \left(-\frac{\text{Re}_y^L}{A_\epsilon} \right) \right]; \quad l_\mu = C_l y \left[1 - \exp \left(-\frac{\text{Re}_y^L}{A_\mu} \right) \right] \quad (36)$$

where the employed model constants values are $A_\mu = 70$, $A_\epsilon = 2C_l$ and $C_l = 2.495$ (Volkov, 2007; Favero et al., 2015), and the local Reynolds number, Re_y^L , is defined by:

$$\text{Re}_y^L = \frac{\rho_m k^{1/2} y}{\mu_m} \quad (37)$$

The transition between the modeling layers is calculated according to the local Reynolds number by assuming a cut-off value $\text{Re}_y^{L*} = 180$ and defining the following smoothing function:

$$\lambda_\epsilon = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{\text{Re}_y^L - \text{Re}_y^{L*}}{A} \right) \right] \quad (38)$$

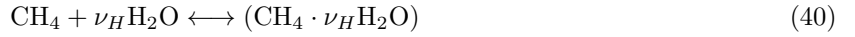
with the parameter A controlling the smoothness in the transition between the two models. It was assumed $A = |\Delta \text{Re}_y^L| / \tanh(0.98)$ with $\Delta \text{Re}_y^L = 0.1 \text{Re}_y^{L*}$ (Volkov, 2007; Favero et al., 2015). Finally, the ϵ and μ_m^t

values obtained with the multiphase $k - \epsilon$ model are updated according to the following equations:

$$\mu_m^t = \lambda_\epsilon \mu_{m(k-\epsilon)}^t + (1 - \lambda_\epsilon) \mu_{mW}^t; \quad \epsilon = \lambda_\epsilon \epsilon_{(k-\epsilon)} + (1 - \lambda_\epsilon) \epsilon_W \quad (39)$$

2.2. Hydrate growth model

In this section, we show how the mass and energy balances for a single droplet/particle were used to deduce the growth rates $\dot{G}_{j,\alpha}$ of the population balance model. The particle model used in this work to describe the conversion of the water droplets into hydrate particles is based on the ‘‘Inward Growing Shell Model’’ introduced by Turner (2005). In this model, the hydrate conversion starts at the surface of the droplet, forming a rigid shell. As water is further converted to hydrate, the thickness of this shell grows with a constant external radius. The methane hydrate growth is assumed as a pseudo-stoichiometric process, described by the following equation:



where ν_H is the hydration number, that was assumed to be constant and equal to 6. As our model does not consider the mass balance of the hydrate forming species, we consider that the molar mass of the hydrate is related to the water molar mass by $M_H = \nu_H M_{\text{H}_2\text{O}}$. As it is also considered that the droplet is converted to hydrate with a constant volume, for consistence, we also assume that the hydrate and water phases have the same density $\rho_H = \rho_{\text{H}_2\text{O}}$.

Using the above considerations, the inner (R_i) and outer radius (R_o) of the hydrate shell can be expressed as functions of the internal variables by:

$$R_o = \left(\frac{3}{4\pi} V_P \right)^{1/3}; \quad R_i = \left[\frac{3}{4\pi} \left(V_P - \frac{m_H}{\rho_H} \right) \right]^{1/3}. \quad (41)$$

The temperature of the droplet/particle, T_P , is calculated by considering a homogeneous temperature field. With this simplification, it can be calculated from the particle enthalpy through the following relation:

$$T_P - T^{\text{ref}} = \frac{e_P}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_P - m_H) c_{p\text{H}_2\text{O}} + m_H c_{pH}} \quad (42)$$

where T^{ref} is the reference temperature for the enthalpy. In this work we assumed $T^{\text{ref}} = 0^\circ\text{C}$. The inner and outer radius of the hydrate shell are also used in the growth model of Turner (2005), where the rate of

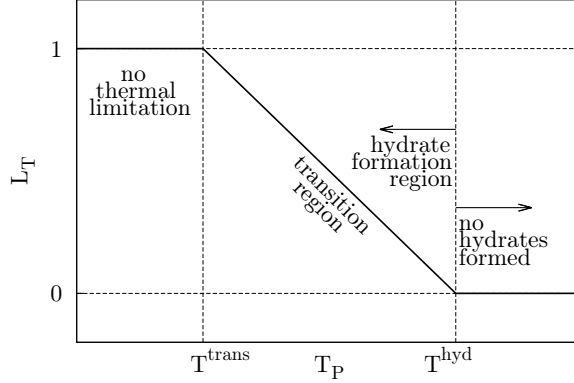


Figure 1: Thermal limitation factor L_T as a function of the particle temperature T_P .

consumption of methane in the inner surface of the hydrate shell, \dot{N}_{CH_4} , is given as:

$$\dot{N}_{\text{CH}_4} = 4\pi D_{\text{CH}_4}^s \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_o} \right)^{-1} C_{\text{CH}_4}^o \quad (43)$$

where $D_{\text{CH}_4}^s$ is the effective molar diffusivity of the methane through the hydrate shell and $C_{\text{CH}_4}^o$ is the molar concentration of methane in the oil phase. In order to consider the thermodynamic limitation on the hydrate growth, we introduced the thermal limitation factor, L_T , to the above equation. We consider that the hydrate formation occurs if the droplet/particle temperature is below the hydrate stability temperature T^{hyd} , which is estimated from the three-phase methane gas/hydrate/liquid water equilibrium at a reference pressure. The thermal limitation factor is calculated according to the following equation:

$$L_T = \begin{cases} 1, & \text{if } T_P < T^{\text{trans}} \\ \frac{T^{\text{hyd}} - T_P}{T^{\text{hyd}} - T^{\text{trans}}}, & \text{if } T^{\text{trans}} \leq T_P \leq T^{\text{hyd}} \\ 0 & \text{if } T_P > T^{\text{hyd}} \end{cases} \quad (44)$$

where T^{trans} is a linear transition temperature. This linear transition region was introduced in order to enhance the numerical stability of the model by allowing an implicit implementation of the energy growth rate $\dot{G}_{eP,\alpha}$ in Eq. 23. The thermal limitation factor is illustrated in Fig. 1.

Using the above equations it is possible to describe the evolution of the droplet/particle internal variables. Notice that, in this formulation, hydrate formation was modeled, but dissociation was not taken into account.

The constant volume approximation from the Turner (2005) model states:

$$\frac{dV_P}{dt} = \dot{G}_{V_P, \alpha} = 0 \quad (45)$$

Then, using the stoichiometric relations considered in Eq. 40 and considering the thermal limitation factor, the hydrate mass conservation equation is given as:

$$\frac{dm_H}{dt} = \dot{G}_{m_H, \alpha} = \nu_H M_{H_2O} \dot{N}_{CH_4} L_T \quad (46)$$

and the energy conservation equation for the droplet/particle is given as:

$$\frac{de_P}{dt} = \dot{G}_{e_P, \alpha} = \dot{Q}_{I, P\alpha} + \dot{Q}_g \quad (47)$$

where $\dot{Q}_{I, P\alpha}$ is the interfacial heat transfer between the droplet/particle and the other phases and is calculated using the same symmetric approach described in Eq. 15, by recognizing that the interfacial heat transfer rate of an individual particle is related to the phasic interfacial heat transfer by $\dot{Q}_{I, P\alpha} = \dot{Q}_{I, \alpha} / w_\alpha$, as the weight w_α represents the numerical density of the particles of phase α . The heat generation rate due to hydrate conversion, \dot{Q}_g is defined by:

$$\dot{Q}_g = \dot{N}_{CH_4} \Delta H_{CH_4}^{h-l} L_T \quad (48)$$

where $\Delta H_{CH_4}^{h-l}$ is the hydrate heat of formation per mole of methane. Using the linearized formulation defined in Eq. 26, the growth rate coefficients are given as:

$$G_{m_H, \alpha}^a = -\frac{C M_H L_T}{\rho_H}; \quad G_{m_H, \alpha}^b = C M_H L_T V_P \quad (49)$$

where,

$$C = \frac{3 D_{CH_4}^s C_{CH_4}^o R_o}{(R_o - R_i) R_i^2} \quad (50)$$

The particle enthalpy equation (Eq. 47) can be rewritten as:

$$\frac{de_P}{dt} = G_{e_P, \alpha}^a e_P + G_{e_P, \alpha}^b + \dot{Q}_I \quad (51)$$

where,

$$G_{eP,\alpha}^a = -\frac{C\Delta H_{CH_4}^{h-l}}{m_H c_{pH} + m_{H_2O} c_{pH_2O}} \left(V_P - \frac{m_H}{\rho_H} \right) L_T^A; \quad G_{eP,\alpha}^b = C\Delta H_{CH_4}^{h-l} \left(V_P - \frac{m_H}{\rho_H} \right) L_T^B + \dot{Q}_I, \quad (52)$$

The necessity of introducing two thermal limitation coefficients, L_T^A and L_T^B , arises from the linearization. They are calculated as:

$$\begin{cases} L_T^A = 0, L_T^B = 1 & \text{if } T_P < T^{\text{trans}} \\ L_T^A = \frac{1}{T^{\text{hyd}} - T^{\text{trans}}}, L_T^B = \frac{T^{\text{hyd}}}{T^{\text{hyd}} - T^{\text{trans}}}, & \text{if } T^{\text{trans}} \leq T_P \leq T^{\text{hyd}} \\ L_T^A = 0, L_T^B = 0 & \text{if } T_P > T^{\text{hyd}} \end{cases} \quad (53)$$

2.3. Slurry rheological model

The slurry rheological model used in this work is based on the work of Moradpour et al. (2011). They have introduced a rheological model for systems with large water cuts, where hydrate aggregates coexisted with unconverted water droplets. The model is developed based on the observation of Fidleris and Whitmore (1961), that the viscous force experienced by a large particle was similar both when it is immersed in a pure liquid or in a suspension of small particles with the same density and viscosity. This idea was later used by Farris (1968) to develop a theoretical model to predict the rheology of polydisperse suspensions by considering that the large particles interact to the smaller particles as if they were part of the continuous phase. However, before the application of the rheological model, we need to define which fraction of the polydisperse phase will be treated as droplets, with the remaining being treated as hydrate particles. Considering that the water and hydrate have the same density, the residual mass of water in the droplet/particle is calculated by $m_{H_2O,\alpha} = \xi_{V_P,\alpha} \rho_{H_2O} - m_H$, and the droplet/particle conversion to hydrate, χ_α , is calculated by:

$$\chi_\alpha = \frac{\xi_{m_H,\alpha}}{\xi_{m_H,\alpha} + m_{H_2O,\alpha}} \quad (54)$$

Then, we defined the conversion factor B_α for each phase of the polydisperse system as:

$$B_\alpha = \frac{1 + \tanh [L_H(\chi_\alpha - \chi^{\min})]}{2} \quad (55)$$

where $\chi^{\min} = 0.01$ is the minimum conversion for a droplet to be considered as a hydrate particle and $L_H = 10^3$ is the conversion transition factor. Then, the volumetric fraction of droplets r_d and particles r_p

are calculated as:

$$r_d = \sum_{\alpha=1}^p r_{w\alpha} (1 - B_\alpha); \quad r_p = \sum_{\alpha=1}^p r_{w\alpha} B_\alpha \quad (56)$$

with the representative primary particle diameter of the particle phases being calculated as:

$$d_p = d_{32} = \frac{\sum_{\alpha=1}^p w_\alpha B_\alpha d_{p,\alpha}^3}{\sum_{\alpha=1}^p w_\alpha B_\alpha d_{p,\alpha}^2} \quad (57)$$

Moradpour et al. (2011) considers that the oil is the continuous phase, the water droplets are the small particles, and the particle aggregates are large particles, such that the relative viscosity of the slurry ($\eta_{e/s}$) is given by:

$$\eta_{es} = \frac{\mu_{es}}{\mu_o} = \eta_e(r_d^{**}) \eta_s(r_p^*, d_p, \dot{\gamma}, \epsilon) \quad (58)$$

where η_e represents the relative viscosity of an emulsion using a droplet phase fraction calculated without considering the fraction occupied by the aggregates, r_d^{**} . On the other hand $\eta_s(r_p^*, d_p, \dot{\gamma}, \epsilon)$ represents the relative viscosity of the suspension formed by the hydrate aggregates, which depends not only on the particle phase fraction in the emulsion, r_p^* , and the primary particle diameter, d_p , but also on the local laminar shear rate and turbulent energy dissipation rate, $\dot{\gamma}$ and ϵ , respectively. The phase fractions considered in each model are calculated by:

$$r_d^{**} = \frac{r_d}{r_d + r_o}; \quad r_p^* = \frac{r_p}{r_p + r_d + r_o} \quad (59)$$

The model of Pal and Rhodes (1985) is used to estimate the emulsion relative viscosity:

$$\eta_e(r_d^{**}) = \left(1 + \frac{K r_d^{**}}{1.187 - K r_d^{**}}\right)^{2.5} \quad (60)$$

with $K = 1.351$.

However, the suspension model is more complex. When dealing with particles with cohesive forces, aggregates are formed. The relative viscosity of the suspension of hydrate particles dispersed in the water-in-oil emulsion is calculated from the Mills (1985) model, which is given as:

$$\eta_s = (1 - r_p^{*,\text{eff}}) \left(1 - \frac{r_p^{*,\text{eff}}}{r_p^{\text{max}}}\right)^{-2} \quad (61)$$

where $r_p^{\text{max}} = 4/7$ is the maximum packing fraction, and $r_p^{*,\text{eff}}$ is the effective fraction of the particle aggregates. For fractal aggregates, the effective volumetric fraction, $r_p^{*,\text{eff}}$, can be estimated from the mean

aggregate diameter d_A and the fractal dimension L_f by (Mühle, 1993):

$$r_p^{*,\text{eff}} = r_p^* \left(\frac{d_A}{d_p} \right)^{3-L_f} \quad (62)$$

A value of $L_f = 2.5$ was applied, being based on the typical values of aggregates formed under shear conditions (Hoekstra et al., 1992). The aggregate mean diameter is estimated based on the approach of Camargo and Palermo (2002), that used the maximum equilibrium diameter considering a local equilibrium of the cohesive tension and the local shear rate induced by the flow conditions.

We use the same equation as Camargo and Palermo (2002) to calculate the maximum diameter obtained considering the breakage by laminar shear:

$$d_A^{\text{max,lam}} = \left(\frac{F_a d_p^{2-L_f}}{\tau_l} \right)^{\frac{1}{4-L_f}} \quad (63)$$

where F_a is the inter-particle adhesion force, and τ_l is the laminar stress that breaks the aggregate, which was estimated by using the oil viscosity and the magnitude of shear rate fields, $\tau_l = \mu_o \dot{\gamma}$. We extended the approach of Camargo and Palermo (2002) to turbulent flows by using the model developed by Lu et al. (1998) for the maximum aggregate diameter considering several different breakage mechanisms depending on the relation between the Kolmogorov length scale, $l_k = (\nu_o^3/\epsilon)^{1/4}$, and the aggregate diameter, as follows:

1. Viscous subrange: $d_A < 10l_k$

$$d_A^{\text{max,visc}} = 2 \sqrt{\frac{F_a}{\rho_o}} (\epsilon \nu_o)^{-1/4} \quad (64)$$

2. Transition range : $10l_k < d_A < 25l_k$

$$d_A^{\text{max,trans}} = \frac{1.5}{d_p} \sqrt{\left(\frac{F_a}{\rho_o} \right) \left(\frac{\nu_o}{\epsilon} \right)} \quad (65)$$

3. Inertial subrange: $25l_k \leq d_A$

$$d_A^{\text{max,inerc}} = \left(\frac{F_a \nu_o^{3/4}}{1.9 \rho_o \epsilon^{11/12} d_p^2} \right)^{3/5} \quad (66)$$

After calculating the four d_A^{max} associated to all possible mechanisms, each one is tested against the range of validity of its model and the smallest valid aggregate diameter is considered as the local equilibrium value, d_A^{eq} . In order to provide a smooth aggregate diameter field, the following artificial transport equation was

introduced:

$$\frac{\partial (r_w d_A)}{\partial t} + \nabla \cdot (r_w \mathbf{u}_m d_A) = r_w \frac{(d_A^{\text{eq}} - d_A)}{\mathcal{T}_{d_A}} \quad (67)$$

where \mathcal{T}_{d_A} is an artificial transient relaxation factor. It was verified that $\mathcal{T}_{d_A} = 0.1$ s provided smooth solutions for d_A without large deviations from d_A^{eq} . The solution of Eq. 67 provides the d_A field effectively used in the calculation of $r_p^{*,\text{eff}}$ from Eq. 62. The d_A field is also used to calculate the representative diameter used in the drag coefficient of the water/hydrate phases, such that $d_\alpha = B_\alpha d_A + (1 - B_\alpha) d_{p,\alpha}$.

Then, the emulsion/suspension viscosity is limited to a maximum value $\eta_{es}^{\text{max}} = 100$ to avoid numerical issues, as the viscosity goes to infinity when the dispersed phase volume fraction approaches the maximum packing fraction:

$$\eta_{es}^{\text{lim}} = \max(\eta_{es}, \eta_{es}^{\text{max}}) \quad (68)$$

However, the multiphase flow model assumes that the gas phase is dispersed as bubbles when r_g is not large. Then, when r_g is large the phase topology considered above does not make sense, as the gas phase may be the continuous phase. Therefore, an additional correction to the relative viscosities was used to take this into account. We assumed inferior and superior cut-off values in order to provide a smooth viscosity field in the transition region, $r_g^{\text{inf}} < r_g < r_g^{\text{sup}}$, being considered $r_g^{\text{inf}} = 0.2$ and $r_g^{\text{sup}} = 0.4$. Then, the emulsion/suspension relative viscosity in the presence of gas, η_{es}^g , is calculated according to the following equation:

$$\eta_{es}^{g,\text{lim}} = 1 + (1 - \eta_{es}^{\text{lim}}) \min \left[\max \left(\frac{r_g^{\text{sup}} - r_g}{r_g^{\text{sup}} - r_g^{\text{inf}}}, 0 \right), 1 \right] \quad (69)$$

The water and oil viscosity correction factors are calculated considering the emulsion/suspension dynamic viscosity, $\mu_{es} = \eta_{es}^{g,\text{lim}} \mu_o$, such that:

$$(r_o + r_w) \mu_{es} = r_w f_w \mu_w + r_o f_o \mu_o \quad (70)$$

Then, it was imposed that f_α must go to 1 when r_α goes to 0, such that $f_\alpha \propto r_\alpha + 1$ and the following relation for the viscosity correction parameters was considered:

$$\frac{f_w - 1}{f_o - 1} = \frac{r_w}{r_o} \quad (71)$$

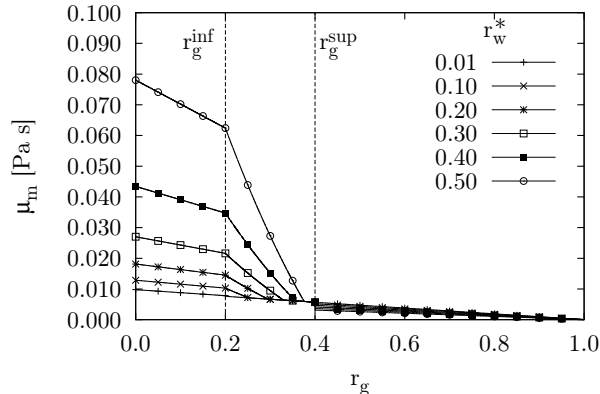


Figure 2: Effect of the gas phase fraction r_g in the mixture viscosity μ_m for several water cuts in a gas-water-oil system.

Table 1: Thermophysical properties of the phases.

Phase	Oil	Gas	Water/Hydrate
ρ [kg/m ³]	862.0	258.8	1015.8
ν [mm ² /s]	11.0	1.21×10^{-1}	8.71×10^{-1}
c_p [J/kg/°C]	2103	3299	4074
κ [W/m/°C]	0.494	0.0922	0.627

The substitution of Eq. 71 into Eq. 70 led to the following equations:

$$f_w = \frac{(r_o + r_w)\mu_{es} + \frac{r_o^2}{r_w}\mu_o - r_o\mu_o}{r_w\mu_w + \frac{r_o^2}{r_w}\mu_o}; \quad f_o = \frac{r_o}{r_w}(f_w - 1) + 1 \quad (72)$$

This completes the emulsion/suspension rheological model. In the absence of a satisfactory gas-slurry rheology model, we consider a constant gas phase viscosity correction factor $f_g = 1$. This is a common practice during the simulation of gas-liquid flows using the Eulerian two-fluid model, where the individual viscosities of each phase are kept in the calculation of the viscous stress tensor, given by Eq. 2 (Sokolichin et al., 2004).

In order to illustrate the resulting rheological model, the effect of the gas phase fraction in the mixture viscosity for a gas-water-oil system considering several water cuts $r_w^* = r_w/(r_o + r_w)$ is shown in Fig. 2. The thermophysical properties considered are shown in Table 1. For simplicity, water and hydrate were assumed to have the same thermophysical properties. The gas phase properties were estimated by considering the methane properties at 440 bar and 298.5 K (Lemmon et al., 2013).

2.4. Solution algorithm

The numerical algorithm for the solution of the coupled PB-CFD system for each time-step is as follows:

1. Loop for a given $n_{\text{outer}}^{\text{iter}}$ iterations:
 - (a) Implicitly coupled pressure-velocity coupling: For a given n_{pu}^{iter} iterations.
 - i. Assembly the pressure-velocity coupled matrix and solve for a given tolerance, as described in Ferreira et al. (2018).
 - ii. Update viscosity and turbulence fields: For a given $n_{k-\epsilon-\mu}^{\text{iter}}$ iterations.
 - Correct the effective viscosity of the phases by updating the multiphase rheology model quantities (as described in Sec. 2.3).
 - Solve the turbulence model equations and update the mixture turbulent viscosity (as described in Sec. 2.1.5).
 - (b) Update phase properties
 - i. Solve the mass and energy conservation equation of the phases (described in Secs. 2.1.2 and 2.1.3, as well as the population balance model (Sec. 2.1.4).

3. Numerical Procedure

The test cases simulated in this work consist of two-dimensional flows in a channel with partially cooled walls. The channel has a height of $H = 0.1$ m and a total length of 70 m, being separated into three sections. The first is the entrance section, with a length $L_1 = 10H$, whose walls were kept at the inlet temperature, which is slightly above the hydrate formation temperature ($T^{\text{IN}} = 25.35$ °C). It aims at developing the velocity, turbulence and phase fraction fields. and the wall temperatures in this region were kept equal to the inlet temperature, The second section is the cooled wall region. It has a length $L_2 = 100H$ and the wall temperature is set at $T^{\text{WALL}} = 4$ °C, much lower than the hydrate formation temperature considered in this case ($T^{\text{hyd}} = 25$ °C). The last section has a length $L_3 = 590H$ and was designed to show the effects of phase segregation and deposition that may occur when hydrate is formed. The wall temperature in this section is also set equal to the inlet temperature. A uniform velocity of $u^{\text{IN}} = 5$ m/s was set at the inlet, with a turbulence intensity of 5%. The configuration of the test cases together with the channel dimensions are shown in Fig. 3.

The effect of the phase composition in the deposition process was evaluated by considering three different oil-dominated phase fraction scenarios, with increasing water cut and gas fraction. Water and gas phase fractions of 5%, 10% and 20% were considered, with oil phase fractions of 90%, 80% and 60%, respectively, being referred below as cases 1, 2 and 3. A sensitivity analysis with respect to the inter-particle cohesive tension was also performed, considering three different values whose magnitudes are consistent with the

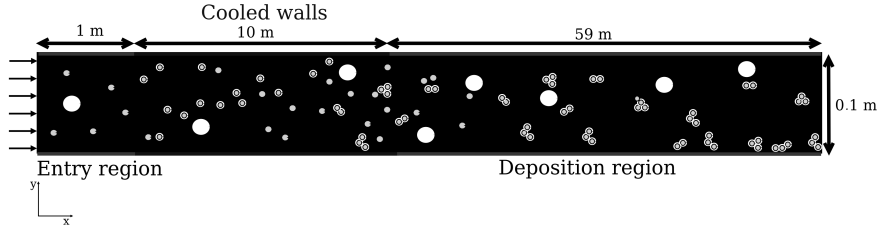


Figure 3: Conceptual picture of the simulated cases with the geometric dimensions of the channel.

water capillary bridge hypothesis: $\sigma_a = F_a/d_p = 12.5, 25$ and 50 mN/m (Camargo and Palermo, 2002), being referred below as cases a, b and c, respectively. A summary of the conditions used in the twelve test cases is shown in Table 2. The Reynolds number was calculated based on the mixture properties at the inlet conditions:

$$\text{Re}^{\text{IN}} = \frac{\rho_m u^{\text{IN}} H}{\mu_m} \quad (73)$$

All cases consider a multiphase system composed of oil, gas and a polydisperse water/hydrate phase, using the DQMOM-FC with $N_p = 2$ quadrature points for solution of the PBE. The moment set consisted on $\{\mathcal{M}_{0,0,0}, \mathcal{M}_{\frac{1}{3},0,0}, \mathcal{M}_{\frac{2}{3},0,0}, \mathcal{M}_{1,0,0}, \mathcal{M}_{0,\frac{1}{3},0}, \mathcal{M}_{0,1,0}, \mathcal{M}_{0,0,\frac{1}{3}}, \mathcal{M}_{0,0,1}\}$. The pure first order moments are included in order to ensure volume, energy and hydrate mass conservation. The fractional moments with respect to the volume of the distribution were chosen in order to provide a good approximation of the Sauter mean diameter of the primary droplet/particle population. The weights and abscissas of the droplet/particle distribution at the inlet were calculated by considering the correlation developed by Turner et al. (2009a) for the droplet size distribution in water-in-oil emulsions assuming a mean droplet diameter of $100 \mu\text{m}$ and that all droplets have the same temperature T^{IN} and an initial hydrate conversion of $\chi^{\text{IN}} = 10^{-3}$.

The employed hydrate growth model parameters are shown in Table 3. The values of $C_{\text{CH}_4}^o$ and $D_{\text{CH}_4}^s$ were based in those reported by Turner et al. (2009b). However, in order to accelerate the hydrate formation, the $D_{\text{CH}_4}^s$ value was multiplied by a scaling factor of 10^4 . This adjustment was needed in order to observe hydrate formation in our tests, given the average residence time of the fluid in the channel, which is 14 s. In the experiments performed by Turner et al. (2009b), it took several hours for a substantial quantity of hydrate to be formed, and such timescale is inadequate to test the numerical model, due to the large computational time. The hydrate equilibrium temperature is calculated based on sI pure methane hydrate and a pressure of 440 bar (Sloan and Koh, 2008).

The numerical results were produced according to the following procedure. First, the simulations were

Table 2: Summary of the conditions used in the test cases with the associated names.

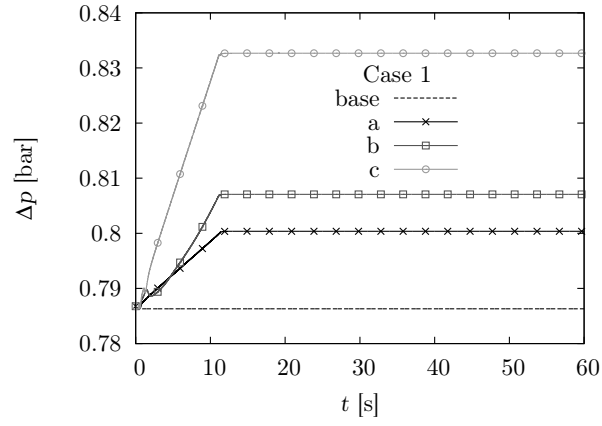
Case	$r_w = r_g$	r_o	Re^{IN}	σ_a [mN/m]	T^{WALL} [°C]
1 base	0.05	0.90	3.98×10^4	-	25.35
1a	0.05	0.90	3.98×10^4	12.5	4
1b	0.05	0.90	3.98×10^4	25.0	4
1c	0.05	0.90	3.98×10^4	50.0	4
2 base	0.10	0.80	3.41×10^4	-	25.35
2a	0.10	0.80	3.41×10^4	12.5	4
2b	0.10	0.80	3.41×10^4	25.0	4
2c	0.10	0.80	3.41×10^4	50.0	4
3 base	0.20	0.60	2.20×10^4	-	25.35
3a	0.20	0.60	2.20×10^4	12.5	4
3b	0.20	0.60	2.20×10^4	25.0	4
3c	0.20	0.60	2.20×10^4	50.0	4

run using an adiabatic model, such that hydrate growth did not occur. For all the cases analyzed it was possible to achieve a steady-state solution with a stable pressure drop. After that, the heat transfer was activated and as the temperature dropped below the hydrate formation temperature, hydrates started to grow and were carried throughout the domain.

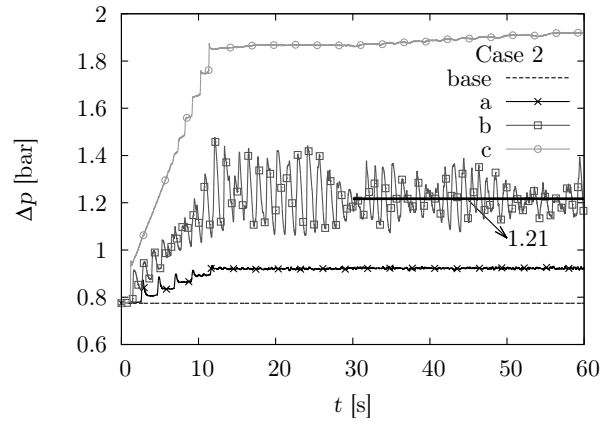
4. Results

The hydrate formation simulations were run for a total of 60 s. The resulting pressure difference between the inlet and the outlet of the channel was stored for each timestep, with the transient profiles obtained for each case being shown in Fig. 4. For the cases 1 and 3 (Figs. 4a and 4c, respectively), the pressure drop rises almost linearly during hydrate formation and then stabilizes after about 10 seconds of simulation, reaching a steady-state value. This relatively fast dynamics is related to the simplified rheology model, where it is considered that the aggregate diameter reaches its equilibrium value almost instantly. On the other hand, a more complex behavior is observed for case 2 (Fig. 4b), specially at case 2b, where large oscillations are observed and a steady state is not achieved.

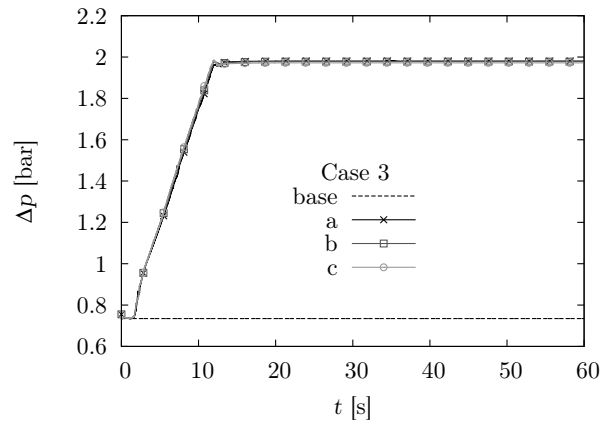
A summary of the averaged pressure drops with the quantification of the effect of hydrates formation is summarized in Table 4. As in case 2b it was not possible to achieve a steady-state solution, the average pressure drop was calculated in the interval $t = [30, 60]$ s. For the cases without hydrate formation, the pressure loss decreases as the water and gas fractions increase. With hydrate formation, cases 1 and 2 show the expected pattern of increase in the pressure loss with the increase in the adhesion force. On the other hand, case 3 shows almost the same value for the pressure loss for the three adhesion forces tested. This behavior is explained below.



(a)



(b)



(c)

Figure 4: Transient evolution of the pressure drop along the channel during hydrate formation for cases 1(a), 2(b) and 3(c).

Table 3: Parameters used in the hydrate growth model described in Sec. 2.2

Parameter	Value
$D_{\text{CH}_4}^s$ [m ² /s]	1.7×10^{-12}
$C_{\text{CH}_4}^o$ [mol/m ³]	1.3×10^3
$M_{\text{H}_2\text{O}}$ [kg/mol]	0.12
T^{hyd} [°C]	25
T^{trans} [°C]	24.5
$\Delta H_{\text{CH}_4}^{h-l}$ [kJ/mol methane]	54200

Table 4: Pressure drop calculated for each test case and the associated percentage increase due to hydrate formation.

Case	base	a	b	c
	Δp [bar], (% increase)			
1	0.79, (–)	0.80, (1.8%)	0.81, (2.6%)	0.83, (5.9%)
2	0.78, (–)	0.92, (19%)	1.21, (55%)	1.89, (143%)
3	0.73, (–)	1.98, (171%)	1.98, (171%)	1.97, (170%)

The mixture viscosity fields for the cases 1 to 3 without hydrate formation are shown in Fig. 5. Due to the high aspect ratio of the geometry, the results in these figures are presented in a 1×100 scale. The observed viscosity field is a result of the phase segregation induced by the gravitational effect. As the mixture flows downstream the channel, the top wall becomes richer in gas, while the bottom wall becomes richer in water.

The profiles along a vertical line located at $x = 35$ m for the gas and water phase fractions, the mixture viscosity and the x -component of the mixture velocity are presented in Fig. 6. Figures 6a and 6b show that the increase in the water and gas phase fractions results in a larger phase segregation, resulting in a more inhomogeneous viscosity field, as shown in Fig 6c. This results in the deflection of the maximum of the velocity profile towards the top wall of the channel, as shown in Fig. 6d. The decrease in the mixture viscosity near the top wall explains why the pressure loss diminishes when the water and gas phase fraction are increased, as shown in Table 4.

The results for hydrate formation in cases 1, 2 and 3 are shown in Fig. 7, 8 and 9, respectively. The gas and water phase fraction profiles for case 1 are shown in Figs 7a and 7b. The increase of σ_a results in a lower phase segregation, as shown in Fig. 7a. This is explained by the fact that a higher viscosity results in a larger drag between the phases. The mixture viscosity profiles shown in Figure 7c also display the expected results, with an overall increase in the mixture viscosity with the increase in σ_a value. It is shown in Fig. 7d that the hydrate formation has little effect on the velocity profile for this case. All variable fields obtained for case 1 were smooth and the simulations quickly reached a steady state. However, this does not happen for case 2, and, therefore, the results presented in Fig. 8 are for $t = 60$ s. The viscosity fields for cases 2a and 2b show regions of small viscosity peaks near the bottom wall, where the polydisperse water/hydrate

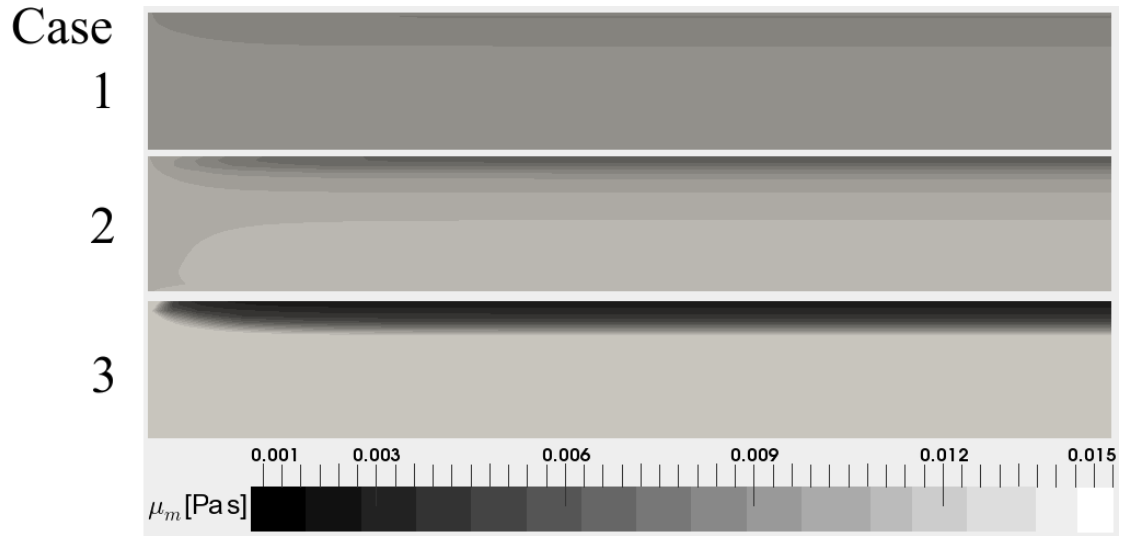


Figure 5: Steady-state values for the mixture viscosity without hydrate formation for the base cases using a 1×100 scale.

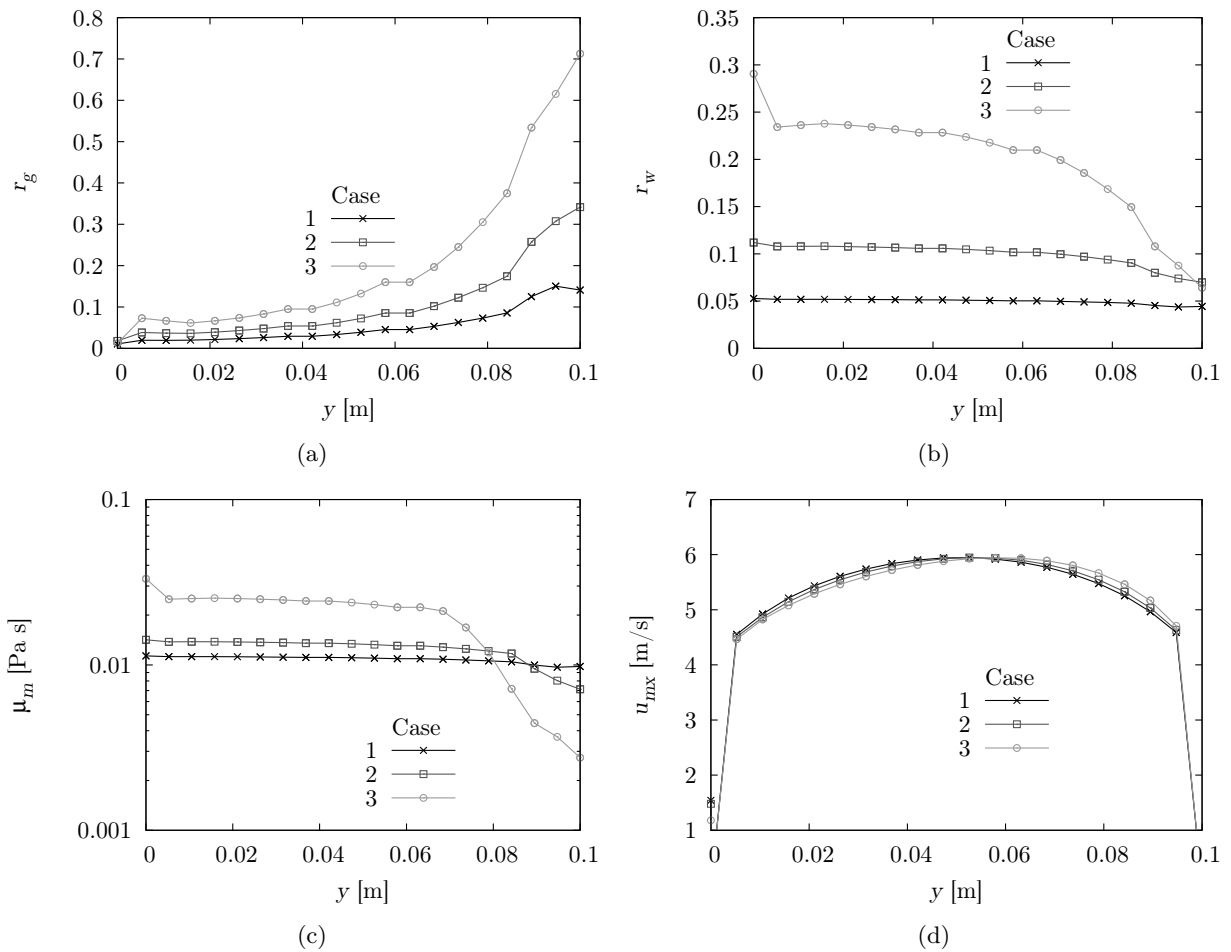


Figure 6: Steady-state results for a vertical line at $x = 35$ m for the flow without hydrates for the cases 1, 2 and 3: (a) gas and (b) water phase fractions, (c) mixture viscosity and (d) velocity.

phase accumulated, forming dune-like structures. These structures are shown in Fig. 10. The formation of these dunes resulted in the oscillating patterns in the pressure drop displayed in Fig. 4b. They appear to be caused by a complex coupling between the turbulent and mixture viscosities, whose ratio is shown in Fig. 11. When the dune is formed, the mixture velocity profile is deflected upwards, which generates more turbulence. This turbulence is responsible for the breakage and dispersion of the aggregates, making deposition more difficult in a region downstream of the dune. Then, without this deposition the velocity and turbulence profiles return to their original values (i.e. before being disturbed by the dune) and the process repeats periodically downstream of the channel. Comparison between cases 2a and 2b shows that increasing σ_a results in a smaller distance between the dunes. It appears that this pattern is no longer observed if σ_a is increased to a point that the distance between the dunes falls below a critical value, with the apparent collapse of these structures occurring in case 2c. The gas and water phase fractions in the middle of the channel are shown in Figs 8a and 8b, and due to the dune structures they appear to be more irregular than those for case 1. The viscosity profiles, displayed in Fig. 8c, become flat at the center of the channel. This happens due to the viscosity limitation imposed by Eq. 68. The x -component of the mixture velocity profile, shown in Fig. 8d, shows that the higher viscosification effect due to the hydrates formation has a larger effect in the velocity profiles, displaying a larger deflection towards the top wall.

The profiles for case 3, shown in Fig. 9 display the same values irrespective of the σ_a value, explaining why the pressure drop results shown in Table 4 were the same for this case. The mixture viscosity profile shown in Fig. 9c is saturated at the maximum relative viscosity in almost all the domain, with the exception of the gas rich vicinity of the top wall. Despite the fact that the maximum viscosity imposed in the model is merely a numerical artifact to avoid convergence problems, the emergence of a slurry relative viscosity of 100 times can characterize a risk of high plugging (Zerpa et al., 2012). However, pipeline blocking could not be observed in the current analysis, as a constant velocity boundary condition was imposed. In order to observe the plug buildup, a fixed pressure drop boundary condition has to be imposed.

5. Conclusions

This work presented a new computational fluid dynamics framework to simulate the hydrate formation in a oil-dominated flow and predict the effect of the hydrate slurry formation in the observed system pressure drop. Hydrate growth is taken into account by using a trivariate population balance model in terms of volume, energy and hydrate mass for the polydispersed water droplets. A multiphase mixture viscosity model was implemented, based on the combination of emulsion and suspension rheology models. The

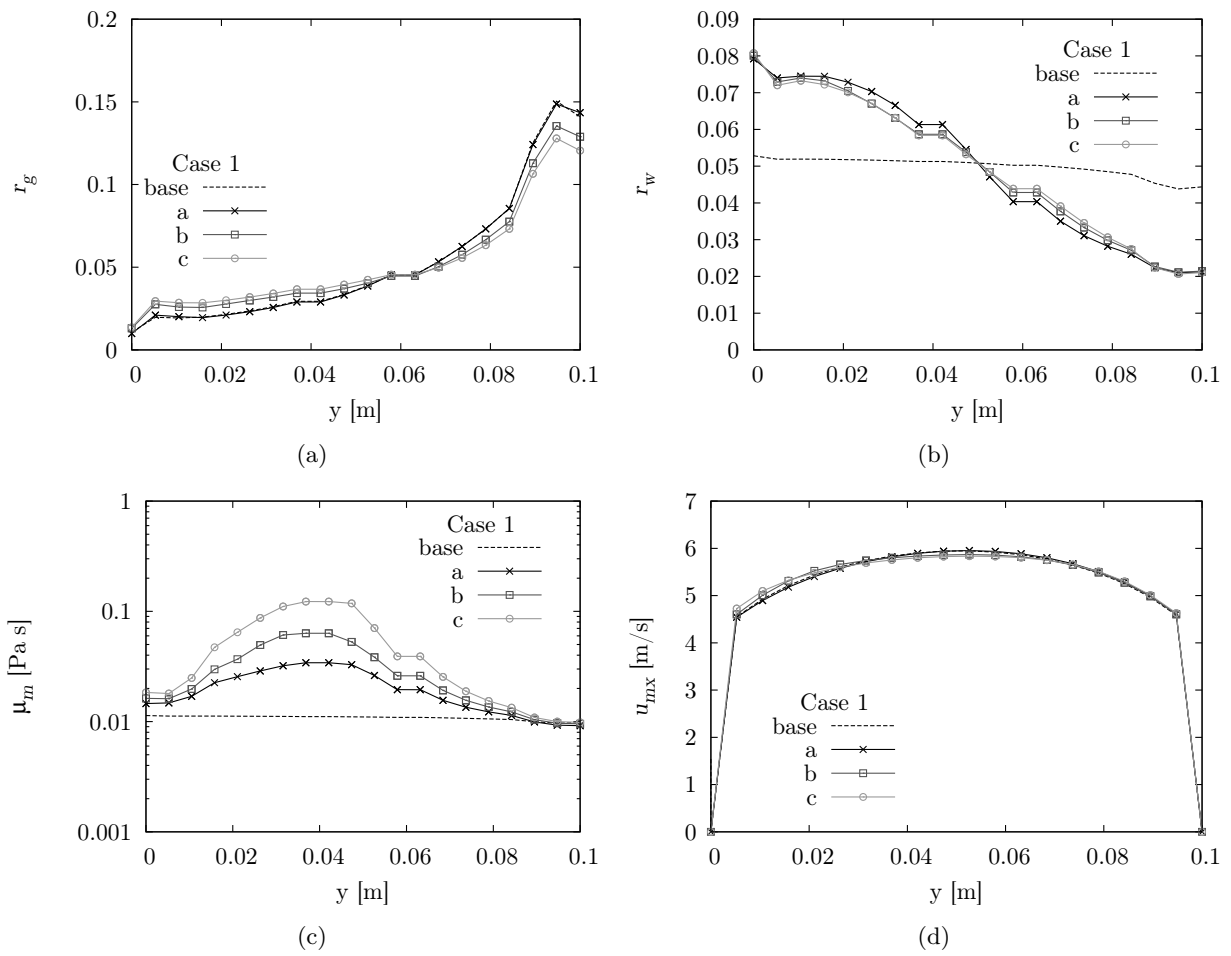


Figure 7: Results for case 1 at $t = 60$ s: vertical line at $x = 35$ m for the flow with hydrate formation for three different values of the inter-particle adhesion force: (a) gas and (b) water phase fractions, (c) mixture viscosity and (d) velocity.

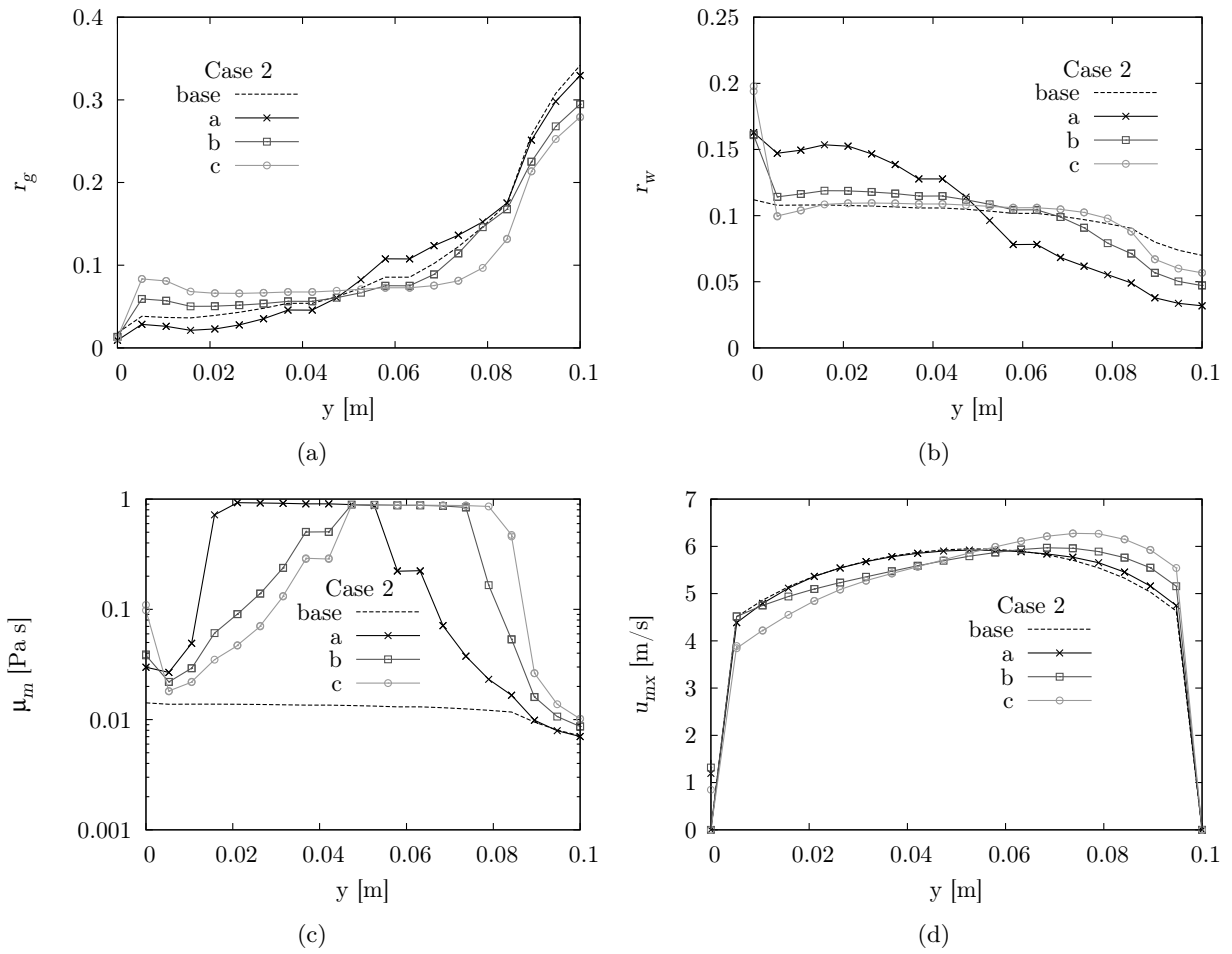


Figure 8: Results for case 2 at $t = 60$ s: vertical line at $x = 35$ m for the flow with hydrate formation for three different values of the inter-particle adhesion force: (a) gas and (b) water phase fractions, (c) mixture viscosity and (d) velocity.

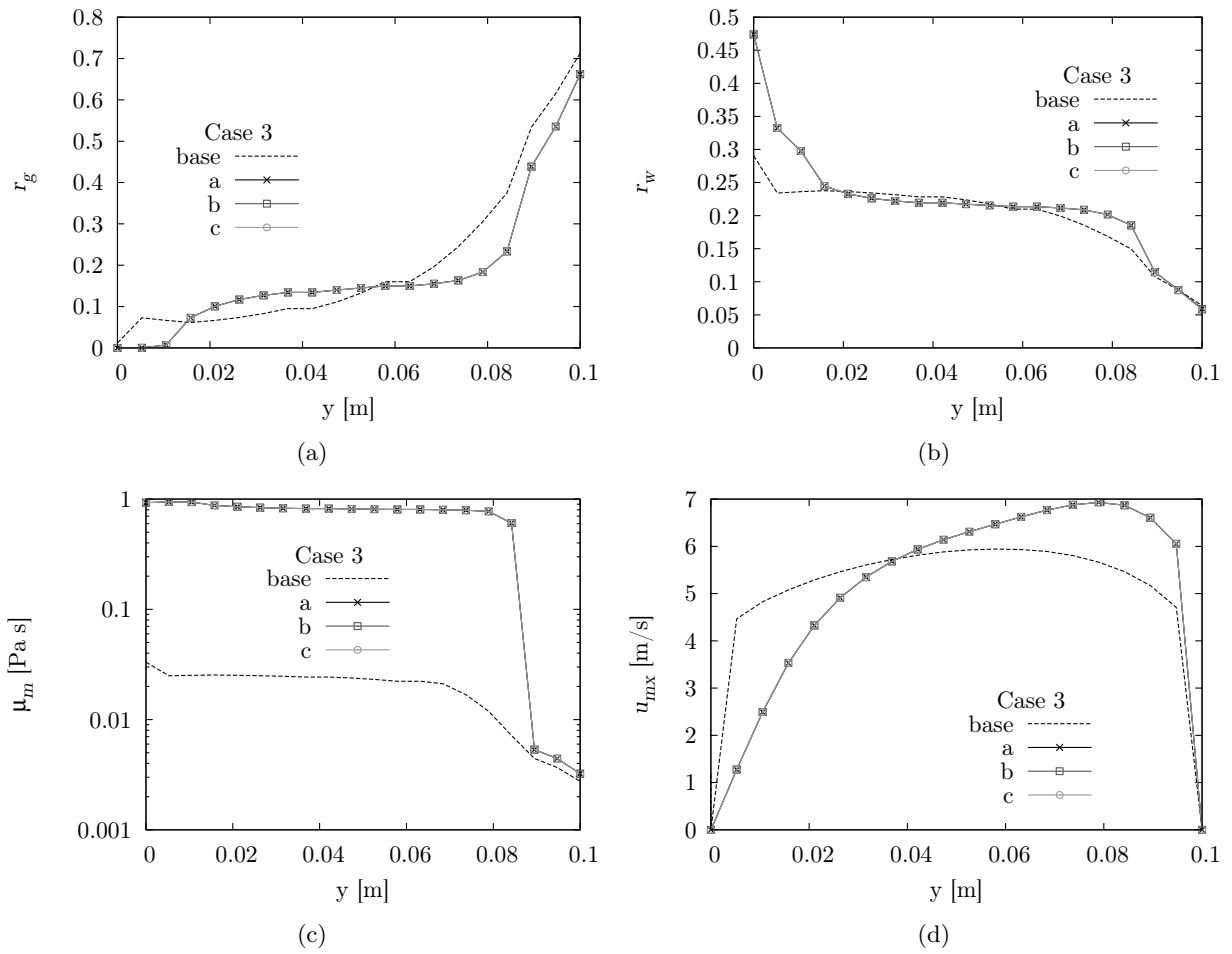


Figure 9: Results for case 3 at $t = 60$ s: vertical line at $x = 35$ m for the flow with hydrate formation for three different values of the inter-particle adhesion force: (a) gas and (b) water phase fractions, (c) mixture viscosity and (d) velocity.

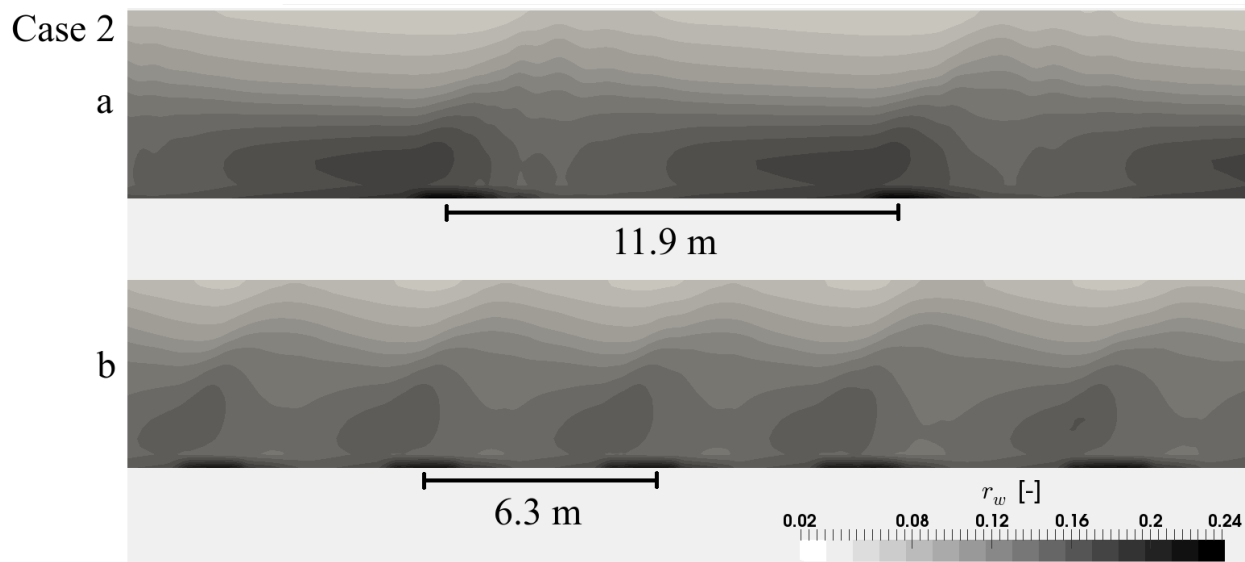


Figure 10: Detail of the formation of dune-like structures and distance between them for cases 2a and 2b in $t = 60$ s using a 1×50 scale.

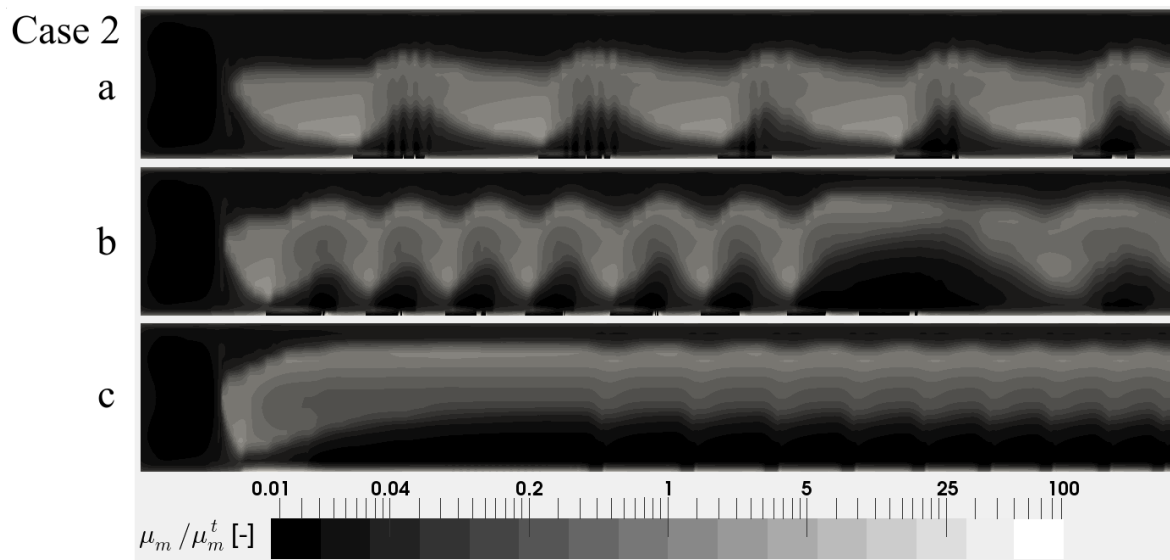


Figure 11: Ratio between the viscosity of the mixture, μ_m , and the turbulent viscosity of the mixture, μ_m^t , in $t = 60$ s for cases 2a, 2b, and 2c using a 1×100 scale.

hydrate aggregate formation is taken into account by using an algebraic model, where the maximum diameter is calculated based on the local laminar and turbulent shear rate conditions.

The effect of hydrate formation on the pressure drop agreed with what was qualitatively expected, and the hydrate formation enhancing the water/hydrate phase deposition at the bottom wall of the channel. The increase in the pressure loss has shown to be strongly dependent on the water volume fraction and the hydrate cohesive tension, being between 1.8% and 170%. It was also observed that the results were insensitive to the hydrate cohesive tension in the case with the higher water cut. This happened because the maximum viscosity of the slurry rheological model was limited to 100 times the oil viscosity to avoid numerical issues. Then, despite the increase in the cohesive tension, the mixture viscosity was limited to the maximum value in all these cases for most of the domain, hence the similarity of the profiles.

At certain conditions, the hydrate aggregates deposition resulted in the formation of dune-like structures at the bottom of the channel. The stability of these dunes was directly influenced by the cohesive tension between the hydrate particles, with their distances being reduced from 11.9 m to 6.3 m when the cohesive tension was increased from 12.5 mN/m to 25.0 mN/m.

6. Acknowledgments

The authors thanks PETROBRAS for the financial support. Paulo L. C. Lage acknowledges the financial support from CNPq, grants nos. 456905/2014-6 and 305265/2015-6, and from FAPERJ, grant no. E-26/111.361/2010. Gabriel G. S. Ferreira acknowledges the financial support from CNPq, grant no. 140292/2013-6 and from CAPES - Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education within the Ministry of Education of Brazil.

Nomenclature

C molar concentration (mol m^{-3})

C_D drag coefficient

c_p average heat capacity

C_μ $k - \epsilon$ model constant

d diameter (m)

\mathbf{D} deformation rate tensor ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$)

D molar diffusion coefficient (m^2s^{-1})

\tilde{D} particle diffusion coefficient (m^2s^{-1})

e enthalpy

f number density function

F force

\mathbf{g} gravitational field (m s^{-2})

$\dot{\mathbf{G}}$ growth rate (m s^{-2})

h heat transfer coefficient

k turbulent kinetic energy

L_T thermal limitation factor

m mass

M molar mass

\mathcal{M} moments of the number density function

n number of iterations

N_d number of dimensions of the number density function

N_p number of quadrature points

N_t number of phases

\dot{N} molar flux

Nu Nusselt number

p pressure

Pr Prandtl number

\mathbf{q} heat flux

Q_I interfacial heat transfer

r volumetric phase fraction

R droplet/particle radius

Re Reynolds number

Sc^t turbulent Schmidt number

t time (s)

T temperature (C)

\mathbf{T} stress tensor (s)

\mathcal{T}_{d_A} aggregates relaxation time (s^{-1})

\mathbf{u} velocity ($m\ s^{-1}$)

V volume

w weight

\mathbf{x} internal variables space coordinate

\mathbf{z} physical space coordinate

$\dot{\mathbf{Z}}$ physical space advection

Greek Letters

ΔH^{h-l} hydrate heat of formation per mole of methane

ϵ rate of dissipation of turbulent kinetic energy

η relative viscosity

κ thermal conductivity

μ dynamic viscosity ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)

ν kinematic viscosity ($m^2\ s^{-1}$)

ν_H hydration number

ξ abscissa

ρ density (kg m^{-3})

σ cohesive tension

χ droplet conversion to hydrate

Subscripts

α phase α

β phase β

A the aggregates

CH_4 methane

D the drag

es the emulsion/suspension

g gas phase

H hydrate

H_2O water

m mixture

o oil phase

P particle

r relative quantity

w polydispersed water phase

Superscripts

* modified quantity

$\langle \rho \rangle$ mass weighted quantity

eff effective

eq equilibrium

hyd relative to the hydrate

IN the inlet

inert inertial

inf inferior

iter iterations

l laminar

lim limited

m molecular

max maximum

ref reference

s hydrate shell

sup superior

trans transition

visc viscous

WALL the wall

Abbreviations

CFD computational fluid dynamics

DQMOM direct quadrature method of moments

DQMOM-FC direct quadrature method of moments-fully conservative

NDF number density function

OLGA oil and gas simulator

OpenFOAM open source field operation and manipulation

PBE population balance equation

References

- Balakin, B.V., Hoffmann, A.C., Kosinski, P., 2010. Population balance model for nucleation, growth, aggregation, and breakage of hydrate particles in turbulent flow. *AIChE Journal* 56, 2052–2062.
- Balakin, B.V., Hoffmann, A.C., Kosinski, P., 2011. Experimental study and computational fluid dynamics modeling of deposition of hydrate particles in a pipeline with turbulent water flow. *Chemical Engineering Science* 66, 755–765.
- Balakin, B.V., Lo, S., Kosinski, P., Hoffmann, A.C., 2016. Modelling agglomeration and deposition of gas hydrates in industrial pipelines with combined CFD-PBM technique. *Chemical Engineering Science* 153, 45–57.
- Ballard, A.L., Sloan, E.D., 2002. The Next Generation of Hydrate Prediction: An Overview. *Journal of Supramolecular Chemistry* 2, 385–392.
- Baxter, L.L., Smith, P.J., 1993. Turbulent dispersion of particles: the STP model. *Energy & Fuels* 7, 852–859.
- Behzadi, A., Issa, R.I., Rusche, H., 2004. Modelling of dispersed bubble and droplet flow at high phase fractions. *Chemical Engineering Science* 59, 759–770.
- Bendiksen, K.H., Maines, D., Moe, R., Nuland, S., 1991. The dynamic two-fluid model OLGA: theory and application. *SPE Production Engineering* 6, 171–180.
- Boxall, J., Davies, S., Nicholas, J., Koh, C., Sloan, E.D., Turner, D., Talley, L., 2008. Hydrate blockage potential in an oil-dominated system studied using a four inch flow loop, in: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver*.
- Buffo, A., Vanni, M., Marchisio, D.L., Fox, R.O., 2013. Multivariate quadrature-based moments methods for turbulent polydisperse gas-liquid systems. *International Journal of Multiphase Flow* 50, 41–57.
- Camargo, R., Palermo, T., 2002. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil, in: *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama*.
- Davies, S.R., Boxall, J., Dieker, L.E., Sum, A.K., Koh, C., Sloan, E.D., Creek, J.L., Xu, Z.G., 2010. Predicting hydrate plug formation in oil-dominated flowline. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 72, 302–309.
- Farris, R.J., 1968. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. *Transactions of the society of rheology* 12, 281–301.
- Favero, J.L., Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., 2015. Modeling and simulation of mixing in water-in-oil emulsion flow through a valve-like element using a population balance model. *Computers & Chemical Engineering* 75, 155–170.
- Ferreira, G.G.S., Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., Jasak, H., Favero, J.L., 2018. Implementation of an implicit pressure-velocity coupling for the Eulerian multi-fluid model. *Computers & Fluids* (Submitted for publication) .
- Fidleris, V., Whitmore, R.L., 1961. The physical interaction of spherical particles in suspensions. *Rheologica Acta* 1, 573–580.
- Gidaspow, D., 1994. *Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions*. 1st ed., Academic press, New York.
- Hoekstra, L.L., Vreeker, R., Agterof, W.G.M., 1992. Aggregation of colloidal nickel hydroxycarbonate studied by light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* 151, 17–25.
- Ishii, M., Hibiki, T., 2006. *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. 1 ed., Springer, Nova York, USA.

- Jassim, E.I., 2008. Locating Hydrate Deposition in Multiphase Compressed Natural Gas Flow Lines Using Computational Fluid Dynamics Techniques. Ph.D. thesis. Memorial University of Newfoundland.
- Launder, B.E., Spalding, D.B., 1972. Mathematical models of turbulence .
- Launder, B.E., Spalding, D.B., 1974. The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 3, 269–289.
- Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O., 2013. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology. URL: <https://www.nist.gov/srd/refprop>.
- Lo, S., 2011. CFD Modelling of Hydrate Formation in Oil-dominated Flows, in: *Offshore Technology Conference*, Houston.
- Lu, S., Ding, Y., Guo, J., 1998. Kinetics of fine particle aggregation in turbulence. *Advances in Colloid and Interface Science* 78, 197–235.
- Marchisio, D.L., 2007. Quadrature Method of Moments for Poly-Disperse Flows, in: Marchisio, D.L., Fox, R.O. (Eds.), *Multiphase Reacting Flows: Modelling and Simulation*. Springer. CISM Courses and Lectures, pp. 41–77.
- Marchisio, D.L., Fox, R.O., 2005. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science* 36, 43–73.
- Mills, P., 1985. Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique Lettres* 46, 301–309.
- Moradpour, H., Chapoy, A., Tohidi, B., 2011. Bimodal model for predicting the emulsion-hydrate mixture viscosity in high water cut systems. *Fuel* 90, 3343–3351.
- Mühle, K., 1993. *Coagulation and flocculation: Theory and applications*. CRC Press, New York.
- Pal, R., Rhodes, E., 1985. A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions. *Journal of colloid and interface science* 107, 301–307.
- Palermo, T., Riviere, L., Boireau, C., 2017. Capex savings might raise flow assurance challenges, in: *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates*, Denver.
- Pope, S.B., 2000. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Ramkrishna, D., 2000. *Population Balances — Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. Academic Press, San Diego.
- Ranz, W.E., Marshall, W.R., 1952. Evaporation from Drops, Part I. *Chemical Engineering Progress* 48, 141–146.
- Rusche, H., 2002. *Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fractions*. Ph.D. thesis. Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- Sampaio, T.P., Tavares, F.W., Lage, P.L.C., 2017. Non-isothermal population balance model of the formation and dissociation of gas hydrates. *Chemical Engineering Science* 163, 234–254.
- Schiller, L., Naumann, A.Z., 1993. Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung. *Ver. Deut. Ing.* 77, 318–320.
- Silva, L.F.L.R., Lage, P.L.C., 2011. Development and implementation of a polydispersed multiphase flow model in OpenFOAM. *Computers & Chemical Engineering* 35, 2653–2666.
- Sloan, E., Koh, C., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed., CRC Press, Boca Raton.
- Sloan, E.D., Creek, J., Sum, A.K., 2011. Where and how are hydrate plugs formed?, in: Sloan, E.D., Koh, C., Sum, A.K., Ballard, A.L., Creek, J., Eaton, M., Lachance, J., McMullen, N., Palermo, T., Shoup, G., Talley, L. (Eds.), *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Gulf Professional Publishing, Boston, pp. 13–36.

- Snabre, P., Mills, P., 1996. I. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles. *Journal de Physique III France* 6, 1811–1834.
- Sokolichin, A., Eigenberger, G., Lapin, A., 2004. Simulation of Buoyancy Driven Bubbly Flow: Established Simplifications and Open Questions. *Fluid Mechanics and Transport Phenomena* 50, 24–45.
- Torvik, R., Svendsen, H.F., 1990. Modelling of Slurry reactors: A fundamental approach. *Chemical Engineering Science* 45, 2325–2332.
- Turner, D.J., 2005. Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions. Ph.D. thesis. Colorado School of Mines.
- Turner, D.J., Miller, K.T., Sloan, E.D., 2009a. Direct conversion of water droplets to methane hydrate in crude oil. *Chemical Engineering Science* 64, 5066–5072.
- Turner, D.J., Miller, K.T., Sloan, E.D., 2009b. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions. *Chemical Engineering Science* 64, 3996–4004.
- Volkov, K., 2007. Near-wall modelling in computations of turbulent flows on unstructured grids. *Thermophysics and Aeromechanics* 14, 107–123.
- Weller, H.G., 2002. Derivation, modelling and solution of the conditionally averaged two-phase flow equations. Technical Report. Technical Report TR/HGW/02, Nabla Ltd.
- Wolfshtein, M., 1969. The velocity and temperature distribution in one-dimensional flow with turbulence augmentation and pressure gradient. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 12, 301–318.
- Zerpa, L.E., Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, A.K., 2012. Hydrate risk assessment and restart-procedure optimization of an offshore well using a transient hydrate prediction model. *Oil and gas facilities* 1, 49–56.