



MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA APLICADO À  
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MISTURAS CONTÍNUAS COM O  
MODELO DE DIFUSÃO DE MAXWELL-STEFAN.

Antonio de Oliveira Samel Moraes

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

MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA APLICADO À  
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MISTURAS CONTÍNUAS COM O  
MODELO DE DIFUSÃO DE MAXWELL-STEFAN.

Antonio de Oliveira Samel Moraes

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. Pedro Henrique Rodrigues Alijó, D.Sc.

---

Prof. Víctor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO DE 2018

Moraes, Antonio de Oliveira Samel

Método de caracterização adaptativa aplicado à transferência de massa em misturas contínuas com o modelo de difusão de Maxwell-Stefan./Antonio de Oliveira Samel Moraes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIV, 68 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. 58 – 68.

1. transferência de massa. 2. misturas contínuas.  
3. Maxwell Stefan. 4. DQMoM. 5. caracterização adaptativa. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.*  
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico este trabalho à minha  
esposa Janaína e ao Professor  
Paulo Lage.*

# Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me agraciado com os meus pais e irmãos, cujo incondicional e constante apoio, carinho, paciência e amor me permitiram chegar até este momento.

Agradeço aos meus orientadores, os Professores Paulo Lage e Luiz Fernando pela valiosa orientação, não apenas durante a realização deste trabalho, mas também em muitas outras situações ao longo dos últimos anos. Ao Luiz Fernando, expresso ainda meus sinceros agradecimentos por suas palavras que, em momentos determinantes dessa jornada, conseguiram me passar tranquilidade e conforto para seguir em frente. Ao Paulo, um agradecimento mais do que especial pela confiança, contribuição e pela defesa, por vezes por detrás das linhas, da realização e finalização deste trabalho.

Agradeço aos membros da banca, os Professores Argimiro Resende Secchi, Pedro Henrique Rodrigues Alijó e Víctor Rolando Ruiz Ahón pelo aceite do convite para avaliação dessa tese e pelas valorosas contribuições realizadas no melhoramento deste documento. Em especial ao Argimiro, meu orientador durante o mestrado, pela confiança e pela contribuição na minha formação até aqui.

Aos meus colegas do Laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD), Amanda, Gabriel, Fábio Santos, Flávio, Andressa e, como não poderia faltar, ao Antonio (meu xará) pelo apoio, seja técnico ou pessoal, e pelas valiosas conversas que ajudaram bastante a encarar essa empreitada.

Agradeço também pela paciência e constante apoio, seja técnico ou pessoal, dos amigos que conviveram comigo durante essa jornada, em especial ao Guilherme Cunha, ao Jovani Favero, ao Rodrigo Dias e ao Daniel Bruno. Fico muito tranquilo em saber que posso contar com a competência desse pessoal para seguir em frente.

Por fim, um agradecimento mais do que especial à minha esposa, Janaína Elias Neves, pelo incondicional apoio, amor, carinho e paciência. Eu tenho consciência do quanto deve ser difícil me aguentar. Mas posso dormir tranquilo, pois sei que ela é capaz disso!

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

MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA APLICADO À  
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MISTURAS CONTÍNUAS COM O  
MODELO DE DIFUSÃO DE MAXWELL-STEFAN.

Antonio de Oliveira Samel Moraes

Fevereiro/2018

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

Programa: Engenharia Química

O método de caracterização adaptativa de misturas contínuas por pseudo-componentes foi estendido para problemas de transferência de massa usando o modelo de difusão de Maxwell-Stefan. Ele é baseado no método direto dos momentos fechado por quadratura (DQMoM - *Direct Quadrature Method of Moments*), que utiliza uma regra de quadratura para discretizar a distribuição de fração molar da mistura contínua. O método foi aplicado a dois problemas unidimensionais de transferência de massa: a difusão transiente em um tubo de Loschmidt e a difusão estacionária em um filme fino. Neste último caso, demonstrou-se que as equações do DQMoM reduzem a um problema equivalente ao de uma caracterização fixa e que métodos de solução tipicamente usados na teoria linearizada podem ser aplicados. Para esses dois problemas, o método proposto foi validado usando distribuições contínuas de fração molar como condições iniciais ou de contorno. Os resultados mostraram que o método de caracterização adaptativa conseguiu prever acuradamente propriedades da mistura com a redução em uma ordem de magnitude no número de pseudo-componentes em relação aos métodos padrões baseados em componentes discretos.

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

ADAPTIVE CHARACTERIZATION METHOD APPLIED TO MASS  
TRANSFER IN CONTINUOUS MIXTURES WITH THE MAXWELL-STEFAN  
DIFFUSION MODEL.

Antonio de Oliveira Samel Moraes

February/2018

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

Department: Chemical Engineering

The adaptive pseudo-component characterization method for continuous mixtures was extended to mass transfer problems using the Maxwell-Stefan diffusion model. Being based on the direct quadrature method of moments (DQMoM), it uses a quadrature rule to discretize the molar fraction distribution of the continuous mixture. The solution method was applied to two one-dimensional mass transfer problems: the transient diffusion in a Loschmidt tube and the steady-state diffusion in a thin film. In the latter, it was showed that the DQMoM equations reduce to an equivalent problem with a fixed characterization and the solution methods for linearized theory problems can be employed. For these two problems, the proposed method was validated using continuous molar fraction distributions as initial or boundary conditions. Results showed that the adaptive method accurately predicts mixture properties with one order of magnitude reduction in the number of the pseudo-components when compared to the discrete component model.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Organização do texto . . . . .	3
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Equação geral de balanço . . . . .	5
2.2 Conservação de massa de espécies químicas em misturas multicomponentes . . . . .	6
2.2.1 Generalização dos fluxos térmico e mássicos em misturas multicomponentes . . . . .	9
2.3 Misturas contínuas e semicontínuas . . . . .	11
2.3.1 Representação discreta da mistura . . . . .	12
2.3.2 Representações contínuas e semicontínuas . . . . .	13
2.4 Conservação de massa em misturas semicontínuas . . . . .	15
2.4.1 Modelo difusivo de Fick . . . . .	16
2.4.2 Modelo difusivo de Maxwell-Stefan . . . . .	17
2.5 Caracterização fixa e adaptativa de misturas semicontínuas . . . . .	18
<b>3 Metodologia desenvolvida</b>	<b>23</b>
3.1 DQMoM aplicado à transferência de massa em misturas contínuas . . . . .	23
3.1.1 Caracterização do componente contínuo . . . . .	24
3.1.2 Equações do DQMoM . . . . .	25
3.1.3 Equações de Maxwell-Stefan . . . . .	27
3.2 Aplicação a problemas de transferência de massa . . . . .	29
3.2.1 Difusão transiente em tubo de Loschmidt . . . . .	29
3.2.2 Modelo de filme . . . . .	31
3.3 Procedimento numérico . . . . .	33

3.3.1	Difusão transiente no tubo de Loschmidt . . . . .	33
3.3.2	Modelo de Filme . . . . .	35
3.3.3	Critérios para análise de convergência do método . . . . .	37
3.4	Propriedades da mistura contínua . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>40</b>
4.1	Difusão transiente em um tubo de Loschmidt usando o DCM . . . . .	40
4.2	Difusão transiente em um tubo de Loschmidt usando o DQMoM . . . . .	40
4.3	Difusão estacionária em filme usando o DCM . . . . .	46
4.4	Difusão estacionária em filme usando o DQMoM . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>51</b>
<b>A</b>	<b>Metodologia de solução do modelo de filme</b>	<b>54</b>
<b>B</b>	<b>Discretização simplificada das equações de Maxwell-Stefan para misturas semi-contínuas</b>	<b>56</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>58</b>

# Lista de Figuras

4.1	Evolução temporal das médias espaciais das frações molares de (a) argônio e (b) metano no fundo e no topo do tubo de Loschmidt. Dados experimentais extraídos de TAYLOR e KRISHNA [14]. . . . .	41
4.2	Evolução temporal das pressões (a) de bolha, (c) de orvalho e (e) da massa específica nos volumes de controle adjacentes às paredes do fundo e do topo do tubo de Loschmidt, assim como os desvios percentuais relativos das soluções do DQMoM para essas pressões (b) de bolha, (d) de orvalho e (f) da massa específica. . . . .	43
4.3	Perfis espaciais da (a) pressão de bolha e (b) pressão de orvalho para os instantes $t = 0, 2e16[h]$ e desvio relativo percentual da solução do DQMoM para as pressões de (c) bolha e (d) de orvalho nesses instantes.	44
4.4	Distribuição discreta de fração molar para os instantes $t = 0$ e $t = 20[h]$ nas posições (a) $z = -0.25[m]$ e (b) $z = 0.25[m]$ . As frações molares do DCM são representadas pelo eixo $y$ , enquanto as barras verticais (impulsos) referem-se aos pontos de quadratura, cujos pesos são representados no eixo $y_p$ . . . . .	45
4.5	Perfis espaciais das frações molares de acetona, metanol e ar em um tubo de Stefan. Resultados experimentais extraídos do livro de CARTY e SCHRODT [102]. . . . .	47
4.6	Comparação entre os fluxos normalizados dos componentes, $Z_i = N_{i,l}/c_t D_{12}$ , calculado pela solução analítica implementada neste trabalho contra os resultados no estudo de AMUNDSON <i>et al.</i> [62]. . . . .	47
4.7	Pressões de bolha e de orvalho através do filme obtidas com o método DCM e com o DQMoM com quatro pontos de quadratura. . . . .	49
4.8	Logaritmo decimal do primeiro, segundo e terceiro momento através do filme da distribuição de fração molar dada por AMUNDSON <i>et al.</i> [62]. Método DQMoM usando quatro pontos de quadratura. . . . .	49

# Lista de Tabelas

4.1	Resultados para o estudo de independência de malha realizado com os métodos DCM e DQMoM: Valores máximos do desvio percentual relativo entre duas malhas sucessivas. . . . .	42
4.2	Valores máximo do desvio percentual relativo nas séries temporais das pressões de bolha, de orvalho e massa específica avaliados nos volumes de controle adjacentes às paredes do topo e do fundo do tubo de Loschmidt. . . . .	42
4.3	Desvios percentuais relativos para o DQMoM para as integrais definidas pela Equação 3.54 para a solução do modelo de filme. . . . .	48

# Nomenclatura

$a_{p_i}, b_{p_i}$	Termos fontes para evolução dos pesos e abscissas da quadratura
$B_{ij}$	Matriz de difusão de Maxwell-Stefan
$c$	Concentração molar
$c_t$	Concentração molar da mistura
$\mathcal{D}$	Coefficientes de difusão de Maxwell-Stefan
$\mathbf{J}$	Vetor de fluxo difusivo molar
$\mathbf{j}$	Vetor de fluxo difusivo mássico
$l$	Comprimento do tubo de Loschmidt ou espessura do filme no Modelo de Filme
$M$	Massa molar
$m$	Número de pontos de quadratura ou número de pseudo-componentes discretizados
$\bar{M}$	Massa molar média
$\mathbf{N}$	Vetor de fluxo molar
$n$	Número de espécies ou de componentes discretos em uma mistura multicomponente
$P$	Pressão
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$\mathbf{U}$	Vetor de velocidade média mássica da mistura

$\mathbf{U}_i$	Vetor de velocidade da espécie $i$ em uma mistura multicomponente
$w$	Fração mássica
$\mathbf{x}$	Vetor de posição
$y$	Fração molar
$z$	Coordenadas cartesianas

### Letras Gregas

$\delta_D$	Função delta de Dirac
$\eta$	Comprimento adimensional do filme no modelo de filme: $\eta = \frac{z}{l}$
$\lambda_k$	Momento de ordem $k$ da função de distribuição de fração molar
$\mu_k$	Integral de ordem $k$ dos fluxos molares ou “momentos” de ordem $k$ dos fluxos
$\Omega_M$	Intervalo de integração da massa molar
$\phi_k$	Vetor de fluxo fonte do sistema linear do DQMoM
$\rho$	Massa específica ou densidade mássica da mistura
$\varepsilon$	Desvio relativo percentual

### Subescritos

0	Indica condição inicial
$bub$	Indica ponto de bolha
$dew$	Indica ponto de orvalho
$i, j$	referem-se aos índices das espécies em uma mistura multicomponente ou dos pseudocomponentes discretizados em uma mistura contínua
$k$	Indica a ordem dos momentos
$n, m$	Indicam a $n$ -ésima espécie ou o $m$ -ésimo pseudo-componente
$p_i, p_j$	Indicam variáveis que são avaliadas nos pontos de quadratura, i.e. variáveis relacionados com os pseudo-componentes discretizados
$sat$	Condição de saturação

### Sobrescritos

- + Refere-se ao topo de um tubo de Loschmidt
- Refere-se ao fundo de um tubo de Loschmidt
- ^ Indica uma função de distribuição ou uma variável da função de distribuição
- $m$  Número de pontos de quadratura ou número de pseudo-componentes discretizados
- $n$  Número de espécies em uma mistura multicomponente

### **Siglas**

- CFD Computacional Fluid Dynamics
- DAE Differential Algebraic Equations
- DCM Discrete Component Model
- DQMoM-FC Fully Conservative DQMoM
- DQMoM Direct Quadrature Method of Moments
- GFL Generalized Fick Law
- GMS Generalized Maxwell-Stefan
- PDA Product Difference Algorithm
- PDF Probability Density Function
- QMoM Quadrature Method of Moments

# Capítulo 1

## Introdução

A maioria dos equipamentos da indústria petrolífera opera com frações complexas de petróleo que são, em sua maior parte, constituídas por séries homólogas de hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos, os naftênicos e os aromáticos. Nas correntes de petróleo pesados crus, onde hidrocarbonetos de elevada massa molar estão presentes, o número de compostos da mistura pode ultrapassar a ordem de  $10^6$ , como resultado das inúmeras ramificações possíveis da cadeia de carbono [1]. Com um número tão grande de espécies apresentando propriedades físico-químicas similares, torna-se quase impossível o seu completo isolamento por técnicas analíticas quantitativas. Assim, essas misturas são em geral representadas por funções de distribuição em uma ou mais variáveis como, por exemplo, a temperatura normal de ebulição e a massa molar. Em geral, para misturas de hidrocarbonetos presentes em séries homólogas, apenas uma variável é suficiente para caracterizar a mistura, sendo a massa molar usualmente escolhida. Por outro lado, quando fortes não-idealidades estão presentes, a caracterização da mistura por apenas uma variável pode ficar comprometida [2].

Mesmo que os componentes das misturas contínuas pudessem ser completamente identificados, seria extremamente custoso ou mesmo inviável realizar cálculos de processos da engenharia considerando todas essas substâncias. No caso de simulações CFD (*Computational Fluid Dynamics*) de escoamentos envolvendo processos de transferência de massa, o custo computacional seria impraticável nos dias de hoje. Com fins de redução desse custo computacional, a estratégia mais adotada no desenvolvimento de simuladores de processos é baseada nos chamados pseudo-componentes, que são compostos reais ou fictícios representativos de um conjunto de espécies constituintes de frações da mistura, as quais podem ser caracterizadas por algumas propriedades termofísicas, como por exemplo a temperatura normal de ebulição, a massa molar, a densidade, a viscosidade ou o número de átomos de carbono.

Entretanto, duas das principais limitações usualmente reportadas para a carac-

terização de frações de petróleo são (i) a escolha do melhor conjunto de pseudo-componentes e (ii) a natureza fixa da caracterização. Na verdade, a primeira limitação pode ser vista como uma consequência direta da segunda, uma vez que a distribuição de composição da mistura varia continuamente no espaço e no tempo como consequência dos processos termodinâmicos e de transporte ocorrendo no sistema. Como uma caracterização fixa não é capaz de acompanhar essas mudanças de composição, em geral é necessário escolher um número muito grande de pseudo-componentes para representar com acurácia as propriedades da mistura. Desta forma, uma única escolha dos pseudo-componentes não pode ser a mais adequada em todo o domínio do processo.

Um bom exemplo é o cálculo de torres de destilação baseadas em estágios de equilíbrio, onde o próprio processo de separação faz com que os pseudo-componentes mais pesados sejam inadequados no topo da torre, enquanto que os mais leves são inadequados no fundo [1]. Problemas similares ocorrerão em qualquer sistema onde correntes com diferentes composições são misturadas ou separadas, como nos processos envolvendo a transferência de massa em colunas de destilação, absorvedoras, combustão em fornos industriais, motores automotivos e aeroespaciais e no escoamento reativo das unidades de craqueamento catalítico e coqueamento retardado das refinarias [3].

Para superar as deficiências de uma caracterização fixa, métodos adaptativos vêm sendo desenvolvidos ao longo das últimas duas décadas [1–12]. Esses métodos buscam acompanhar as variações de composição da mistura, evoluindo a sua caracterização de acordo com os processos termo-fluidodinâmicos atuando no sistema.

Dentre esses métodos, destaca-se o desenvolvido no trabalho de LAGE [2], o qual é baseado no método QMoM (*Quadrature Method of Moments*) para a discretização das funções de distribuição de fração molar das misturas contínuas. Este método emprega uma quadratura Gaussiana em que a função peso é a própria função de distribuição e, portanto, os pseudo-componentes são representados diretamente pelas abscissas da quadratura que evoluem devido a mudanças na distribuição. Sua adaptabilidade foi demonstrada na cálculo de estágios de equilíbrio (*flashes*), e também (i) na simulação de múltiplos estágios de uma coluna de destilação [1], (ii) na simulação CFD da transferência de massa em escoamentos laminares compressíveis [9], (iii) no cálculo de equilíbrios multifásicos de misturas semicontínuas de hidrocarbonetos [10] e mais recentemente (iv) na modelagem da vaporização de gotas multicomponentes [11, 12].

A principal vantagem do método proposto por LAGE [2] é a sua elevada acurácia na caracterização da mistura em relação aos métodos existentes, o que possibilita realizar cálculos de mesma acurácia com a redução de uma ordem de magnitude no número de pseudo-componentes. Se por um lado o ganho na eficiência computa-

cional para uma simulação típica realizada em simuladores de processos pode ser considerado pequeno em termos absolutos, para simulações de escoamentos usando CFD o ganho pode significar a diferença entre a viabilidade ou não da simulação.

A possibilidade de realizar cálculos acurados em simulações de escoamentos com transferência de massa multicomponente leva a outra questão, que diz respeito à aplicabilidade dos modelos de transferência de massa mais empregados em CFD. A prática usual é assumir a lei de Fick para o transporte difusivo de massa, tomando como base a hipótese de que em escoamentos plenamente turbulentos o transporte de massa por difusão molecular é pouco importante [13]. Entretanto, tal hipótese não considera os efeitos de transporte de massa através de interfaces em escoamentos bifásicos, no interior de bolhas e gotas, em camadas limite laminares ou no escoamento em pequenos canais, como por exemplo em micro-reatores, meios porosos e filmes finos. Nestas condições, situações “atípicas” do transporte difusivo de massa podem ocorrer, como a difusão osmótica, a barreira de difusão e a difusão reversa, fenômenos esses que podem ser preditos pela teoria de Maxwell-Stefan [13, 14].

Portanto, neste trabalho foi desenvolvido um método de solução para a transferência de massa em misturas contínuas baseado no modelo de Maxwell-Stefan e na metodologia de caracterização adaptativa proposta por LAGE [2]. O método desenvolvido neste trabalho segue a formulação DQMoM (*Direct Quadrature Method of Moments*) para a discretização das equações de transporte de massa desenvolvida no trabalho de JATOBA *et al.* [9], gerando um conjunto de equações para a evolução direta dos pesos e abscissas da quadratura de uma Gauss-Christoffel [15, 16], a qual é usada para a discretização das funções de distribuição de composição da mistura contínua. Para fins de validação, o método foi aplicado na resolução de dois problemas conhecidos de transferência de massa unidimensionais: a difusão transiente em um tubo de Loschmidt e a difusão estacionária em um filme fino, este último usualmente referenciado como Modelo de Filme [14]. A metodologia de solução desenvolvida e os resultados apresentados foram submetidos à *Chemical Engineering Science* em trabalho intitulado de *Mass transfer in continuous mixtures with Maxwell-Stefan diffusion using the adaptive characterization method*, sob o número CES-D-17-02201.

## 1.1 Organização do texto

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica com foco na transferência de massa em misturas contínuas e metodologias numéricas de caracterização dessas misturas. Esse capítulo inicia com uma revisão breve sobre a modelagem clássica da transferência de massa em misturas multicomponentes, definindo o chamado método DCM (*Discrete Component Model*), o qual é usado como base de com-

paração do método de solução desenvolvido. A equação geral de balanço de uma propriedade extensiva é inserida propositalmente no início deste capítulo, pois ela é usada na dedução da equação de conservação de massa do componente contínuo. Na sequência, a Seção 2.3 apresenta o conceito de misturas contínuas e semicontínuas e o conceito de componente contínuo, definindo também as duas formas matemáticas usualmente empregadas na representação dessas misturas, através de funções de distribuição discretas ou contínuas. Na Seção 2.4 são apresentadas as equações de conservação de massa para o componente contínuo e as versões contínuas de modelos constitutivos para o fluxo difusivo desse componente, baseados na lei de Fick e no modelo de Maxwell-Stefan. Por fim, na Seção 2.5 é apresentada uma revisão sobre os métodos numéricos, de natureza fixa e adaptativa, usadas na caracterização de misturas semicontínuas.

No Capítulo 3 é apresentado o método de solução desenvolvido neste estudo. A metodologia de caracterização da mistura e as equações discretas do balanço de massa e de Maxwell-Stefan do componente contínuo são apresentadas nas Seções 3.1 e 3.2. Na Seção 3.2 esta metodologia é aplicada a dois problemas conhecidos de transferência de massa: (i) a difusão unidimensional transiente em um tubo de Loschmidt e (ii) a difusão unidimensional estacionária em um filme fino, este último conhecido na literatura como Modelo de Filme. Na seção 3.4 são apresentadas as propriedades das misturas usadas nos casos teste dos problemas de aplicação mencionados anteriormente e na Seção 3.3, os procedimentos numéricos usados na solução desses problemas.

Os resultados obtidos na aplicação do método DQMoM desenvolvido neste estudo são apresentados no Capítulo 4. Nas Seções 4.1 e 4.2 são apresentados, respectivamente, os resultados de validação do algoritmo de solução implementado para o método DCM aplicado na difusão transiente no tubo de Loschmidt e a comparação dos resultados do DQMoM frente ao DCM aplicado ao mesmo problema usando misturas representadas por distribuições discretas de 57 pseudo-componentes. Nas Seções 4.3 e 4.4 os mesmos tipos de resultado é apresentado na aplicação do método de solução à difusão estacionária em filmes finos.

Por fim, nos Capítulos 5 e 6 são descritas as principais conclusões deste estudo e as sugestões para continuação da linha de pesquisa.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Equação geral de balanço

As leis de conservação da física formam a base para o desenvolvimento das equações fundamentais que descrevem os fenômenos de transporte. Essas leis estabelecem que uma determinada propriedade de um sistema físico fechado e isolado não varia quando o sistema evolui no tempo [17, 18]. Já em sistemas dissipativos, essas leis são descritas por equações de balanço, onde a variação de uma propriedade física no sistema ocorre devido a termos associados ao fluxo dessa propriedade através de suas fronteiras e devido às fontes (ou sorvedouros) dessa propriedade no seu interior. Na mecânica do contínuo, essas leis se aplicam à massa, à quantidade de movimento linear e angular e à energia dos elementos do corpo contínuo, os quais são usualmente denominados como pontos materiais ou elementos materiais [19–21].

Considerando uma propriedade genérica  $\phi$ , integrada sobre uma região ou volume do espaço dependente do tempo  $V(t)$  de um sistema dissipativo, a descrição Lagrangeana da sua lei integral de conservação é expressa em termos da derivada temporal total:

$$\frac{D}{Dt} \left[ \int_{V(t)} \phi dV \right] = - \oint_{\delta V(t)} (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{V(t)} S(\phi) dV, \quad (2.1)$$

onde a variável  $\boldsymbol{\pi}$  apresenta ordem tensorial uma unidade maior do que a variável  $\phi$  e sua interpretação física está associada à propriedade física analisada. Para o caso da quantidade de movimento linear, ela é um tensor de 2ª ordem representando as tensões normais e cisalhantes atuando no fluido. No caso da energia, representa o vetor de fluxo difusivo de energia. Para conservação da massa total de uma mistura, tanto  $\boldsymbol{\pi}$  e  $S(\phi)$  são nulos e a equação de balanço de massa é representada pela equação de continuidade. No caso de massa de componentes de uma mistura multicomponente,  $\boldsymbol{\pi}$  representa o vetor de fluxo difusivo das massa das espécies na

mistura e  $S(\phi)$  são as taxas de reações homogêneas dessas espécies.

A descrição Euleriana dessa equação pode ser obtida pela aplicação do teorema de transporte de Reynolds [22–24], que estabelece que:

$$\frac{D}{Dt} \left[ \int_{V(t)} \phi dV \right] = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \oint_{\delta V(t)} \phi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{U}_b) dS \quad , \quad (2.2)$$

sendo  $\mathbf{n}$  o vetor normal unitário aos elementos de superfície  $S$  da fronteira  $\delta V$  e  $\mathbf{U}_b$  a velocidade desses elementos. Para o caso em que  $V(t)$  corresponde ao volume de um elemento material, a velocidade dos elementos da fronteira desta região está relacionada com a velocidade do fluido de acordo com:

$$\mathbf{U}_b \cdot \mathbf{n} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{n} \quad , \quad (2.3)$$

e, portanto, a descrição Euleriana da equação de conservação é dada por:

$$\int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \oint_{\delta V(t)} \phi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{U}) dS = - \oint_{\delta V(t)} (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{V(t)} S(\phi) dV \quad . \quad (2.4)$$

A aplicação do teorema da divergência de Gauss às integrais de superfície da Equação 2.4, resulta em:

$$\int_{V(t)} \left[ \frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\phi) + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} - S(\phi) \right] dV = 0 \quad . \quad (2.5)$$

Como esta equação se aplica qualquer elemento material arbitrário, a integral só pode ser satisfeita para o caso em que o integrando é identicamente nulo [23, 24], resultando em:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\phi) + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} - S(\phi) = 0 \quad . \quad (2.6)$$

que expressa a equação geral de balanço em sua forma diferencial.

## 2.2 Conservação de massa de espécies químicas em misturas multicomponentes

Para uma mistura multicomponente com uma caracterização discreta, i.e. composta por um número finito de espécies químicas reais ou por um conjunto fixo de pseudo-componentes, as equações de balanço de massa para cada espécie são obtidas ao se impor as seguintes definições na Equação 2.6:

$$\phi = \rho_i \quad , \quad (2.7)$$

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{j}_i , \quad (2.8)$$

$$S(\phi) = r_i , \quad (2.9)$$

onde  $\rho_i$ , é a massa específica da espécie  $i$  na mistura,  $\mathbf{j}_i$  o seu fluxo mássico difusivo e  $r_i$  são reações químicas homogêneas entre as espécies na mistura.

Com essas definições obtemos as seguintes equações para o balanço de massa das espécies na mistura [13, 14]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + r_i \quad , \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.10)$$

Este modelo de transferência de massa é usualmente referenciado como modelo de componentes discretos (DCM - *Discrete Component Model*) [9, 25]. Do ponto de vista de simulações numéricas, em geral ele é melhor expresso em termos das frações mássicas ou molares das espécies, uma vez que essas frações são limitadas ao intervalo  $[0, 1]$ . Além disso, as equações constitutivas para os fluxos difusivos são usualmente expressas em termos dos gradiente dessas frações. Em termos das frações mássicas  $w_i$ , a equação de balanço pode ser reescrita por:

$$\frac{\partial (\rho w_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho w_i \mathbf{U}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + r_i \quad , \quad i = 1, \dots, n , \quad (2.11)$$

onde, por definição,  $\rho_i = \rho w_i$  e:

$$1 - \sum_{i=1}^n w_i = 0 , \quad (2.12)$$

Os fluxos mássicos difusivos das espécies  $i$  na mistura satisfazem a seguinte relação [14]:

$$\mathbf{j}_i = \rho w_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.13)$$

onde  $\mathbf{U}_i$  é a velocidade da espécie  $i$  e  $\mathbf{U}$  é a velocidade do fluido, definida como a velocidade média mássica da mistura de acordo com:

$$\mathbf{U} = \sum_{i=1}^n w_i \mathbf{U}_i . \quad (2.14)$$

A Equação 2.11 pode ser reescrita em termos da fração molar  $y_i$ , pela sua divisão pela massa molar da espécie  $i$ ,  $M_i$ , o que fornece:

$$\frac{\partial (c_t y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (c_t y_i \mathbf{U}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i \quad , \quad i = 1, \dots, n , \quad (2.15)$$

onde  $c_t$  é a concentração molar da mistura e

$$c_i = c_t y_i = \frac{\rho w_i}{M_i}, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J}_i = \frac{\mathbf{j}_i}{M_i} = c_t y_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}), \quad (2.17)$$

$$R_i = \frac{r_i}{M_i}. \quad (2.18)$$

Fazendo algumas poucas manipulações algébricas, a relação entre a fração molar e a fração mássica definida pela Equação 2.16 pode ser reescrita como:

$$y_i = \frac{w_i}{M_i} \left( \sum_{j=1}^n \frac{w_j}{M_j} \right)^{-1}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.19)$$

onde, por definição:

$$1 - \sum_{i=1}^n y_i = 0. \quad (2.20)$$

Uma vez que a velocidade média mássica foi usada como a velocidade de referência na definição dos fluxos difusivos  $\mathbf{j}_i$  e  $\mathbf{J}_i$ , esses últimos devem satisfazer a seguinte relação:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i = \sum_{i=1}^n M_i \mathbf{J}_i = \frac{\rho}{c_t} \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{y_i} \mathbf{J}_i = 0. \quad (2.21)$$

Para fechamento do modelo DCM, modelos constitutivos para o fluxo difusivo mássico ou molar das espécies devem ser fornecidos. A lei de Fick para a difusão binária é o modelo constitutivo mais simples para o cálculo desses fluxos, tendo sido proposto por analogia à lei de Fourier para a condução de calor. Por este modelo, o fluxo mássico ou molar de uma espécie é proporcional ao gradiente da sua fração mássica ou molar na mistura. Para misturas binária de líquidos e gases, a expressão do fluxo é dada por [13, 14]:

$$\mathbf{J}_1 = -c_t D_{12} \nabla y_1, \quad (2.22)$$

onde  $D_{12}$  é os coeficiente de difusão binária entre as espécies 1 e 2, que pode ser uma função da composição.

Uma formulação desse modelo para misturas multicomponentes envolve a definição de um coeficiente de difusão efetiva de uma determinada espécie na mistura. Nessa formulação, o fluxo molar é calculado por [14]:

$$\mathbf{J}_i = -c_t D_{i,eff} \nabla y_i, \quad (2.23)$$

sendo  $D_{i,eff}$  o coeficiente de difusão efetivo da espécie  $i$  na mistura, que pode ser calculado pela fórmula de FAIRBANKS e WILKE [26]:

$$D_{i,eff} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1; j \neq i}^n \left( \frac{y_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \right)} \quad (2.24)$$

sendo  $\mathfrak{D}_{ij}$  o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan do par de espécies  $i - j$ .

Embora a lei de Fick possa fornecer boas aproximações para o fluxo de massa das espécies em muitas situações, ela não é capaz de prever fenômenos de acoplamento termo-mássicos em misturas multicomponentes, além de outros fenômenos físicos como a difusão reversa, a difusão osmótica e a barreira de difusão [13, 14]. Nesses casos, uma generalização dos modelos para esses fluxos se faz necessária.

### 2.2.1 Generalização dos fluxos térmico e mássicos em misturas multicomponentes

Uma generalização da lei de Fick para misturas multicomponentes pode ser obtida com base empírica considerando os fluxos das espécies como uma combinação linear dos gradientes de composição das espécies na mistura, de acordo com:

$$\mathbf{J}_i = -c_t \sum_{j=1}^{n-1} \mathcal{D}_{ij} \nabla y_j \quad (2.25)$$

onde deve ser observado que os coeficientes de difusão  $\mathcal{D}_{ij}$  não são equivalentes ao coeficiente binário de difusão na Equação 2.22 ou aos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan na Equação 2.22, podendo ser negativos e, em geral, não simétricos [14].

Outra forma generalizada da lei de Fick pode ser obtida a partir dos postulados da termodinâmica de processos irreversíveis, sendo que o ponto de partida é a equação para o termo de produção de entropia [27, 28]. Para fluidos Newtonianos, o postulado de Curie exclui a dependência funcional dos fluxos térmico e mássicos com gradientes de velocidades, enquanto que pelo postulado de linearidade, os fluxos mássicos e térmicos estão linearmente acoplados pelos gradientes de temperatura e pelas forças motrizes de difusão [13, 27]. As expressões para os fluxos mássicos, sujeitas às relações de reciprocidade de Onsager, são dadas por [13, 28]:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{D_i^T}{M_i} \nabla \ln T + c_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \mathbf{d}_j \quad , \quad (2.26)$$

que corresponde a uma outra forma das equações generalizadas de Fick (GFL - *Ge-*

neralized Fick Law), sendo  $D_i^T$  os coeficientes de difusão térmica multicomponente e  $\tilde{D}_{ik}$  são os coeficientes de difusão multicomponente de Fick, sendo simétricos conforme definidos em CURTISS e BIRD [28]. Os vetores  $\mathbf{d}_i$  são as forças motrizes de difusão dados por:

$$c_t RT \mathbf{d}_i \equiv c_i \nabla_{(p,T)} \mu_i + (\alpha_i - w_i) \nabla p - \rho_i \mathbf{g}_i + w_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{g}_j \quad , \quad (2.27)$$

sendo  $\mu_i$  e  $\alpha_i = c_i \bar{V}_i$  o potencial químico e a fração volumétrica da espécie  $i$  na mistura,  $p$  é a pressão e  $\mathbf{g}_i$  as forças de campo por unidade de massa atuando sobre ela. O operador  $\nabla_{(p,T)}$  corresponde ao gradiente da à pressão e temperatura constantes.

A Equação 2.26 pode ser convenientemente invertida para expressar as forças motrizes de difusão como uma função linear dos fluxos molares, conforme procedimento descrito por MERK [29]:

$$\mathbf{d}_i = -\nabla \ln T \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_i y_j}{c_t \mathfrak{D}_{ij}} \left( \frac{D_i^T}{M_i} - \frac{D_j^T}{M_j} \right) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \mathbf{J}_i - y_i \mathbf{J}_j}{c_t \mathfrak{D}_{ij}} \quad , \quad (2.28)$$

que são as equações generalizadas de Maxwell-Stefan (GMS - *Generalized Maxwell-Stefan*), sendo o primeiro termo ao lado direito associado ao termo de Soret, responsável pela difusão mássica devido a gradientes de temperatura na mistura. Os coeficientes  $\mathfrak{D}_{ij}$  são os coeficientes de difusão multicomponente de Maxwell-Stefan, sendo também simétricos. A expressão para o fluxo térmico é dada por:

$$\mathbf{q} = -k \nabla T + \sum_{i=1}^n \frac{\bar{H}_i}{M_i} \mathbf{j}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_t RT y_i y_j}{\rho_i} \frac{D_i^T}{\mathfrak{D}_{ij}} \left( \frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} - \frac{\mathbf{j}_j}{\rho_j} \right) \quad . \quad (2.29)$$

Os segundo termo ao lado direito da Equação 2.29 é chamado de termo de interdifusão de calor e o terceiro é chamado termo de Dufour, sendo que este último aparece na equação como resultado das forças motrizes de difusão. Ambos correspondem a difusão de calor devido ao fluxo mássico das espécies na mistura. Embora os termos de Dufour e Soret, presentes nas equações do fluxo térmico e mássico, sejam usualmente desprezados nas aplicações de engenharia, muitos trabalhos na literatura investigam seus efeitos na solução de problemas de transferência simultânea de calor e massa [30–35]. Particularmente, estudo de MENDOZA e KJELSTRUP [36] demonstra um efeito significativo do acoplamento termo-mássico (particularmente o efeito de Dufour no cálculo dos fluxos térmicos) na modelagem de um estágio de uma coluna de destilação empacotada para separação de água e etanol. Esses termos também são relevantes em aplicações associadas à Engenharia de Reservatórios. O

livro de ESPÓSITO *et al.* [37] apresenta estudos detalhados da aplicação da Termodinâmica de Processos Irreversíveis a essa área de conhecimento, além de mostrar, através de vários exemplos aplicados, a relevância dos gradientes térmicos e compositionais no cálculo dos fluxos termo-mássicos em reservatórios de petróleo e gás.

## 2.3 Misturas contínuas e semicontínuas

De acordo com PRAUSNITZ [38] misturas contínuas são classificadas dentro de uma classe de misturas complexas constituídas por um número muito grande de espécies químicas com propriedades físico-químicas similares, o que torna inviável ou mesmo impossível seu completo isolamento ou identificação por técnicas analíticas quantitativas. Dentre os exemplos deste tipo de mistura encontram-se soluções poliméricas e frações médias e pesadas de petróleo, essas últimas sendo constituídas principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, compreendendo os iso-parafínicos, alquil-naftênicos, alquil-aromáticos e nafteno-aromáticos. Também compõem essas frações asfaltenos, resinas e, em menores teores, compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos [39]. Em algumas situações, parte dos componentes podem ser isolados e identificados e, nestes casos, a mistura é chamada de semicontínua. Ou seja, as misturas semicontínuas são caracterizadas por apresentarem algumas espécies conhecidas e um número muito grande de espécies não identificáveis que são usualmente descritas ou caracterizadas por uma função distribuição contínua, isto é, um componente contínuo [40–42].

O número de componentes em uma mistura contínua ou semicontínua, particularmente frações pesadas de petróleo, pode ultrapassar a ordem de  $10^6$ , podendo ser ainda maior na mistura de petróleo crus que chegam por várias correntes das linhas de produção. Mesmo que pudessem ser completamente identificados, seria proibitivo o custo computacional das simulações de processos envolvendo este tipo de mistura [1, 43]. Além disso, a simulação da transferência de massa no escoamento de uma mistura contendo um número muito elevado de componentes pode ficar sujeita a elevados erros numéricos devido à pequena concentração de componentes na mistura [9].

Usualmente, o procedimento adotado no desenvolvimento de modelagem e metodologias numéricas para cálculo de processos, passa pela caracterização experimental da mistura contínua em termos de suas propriedades físico-químicas médias, como a temperatura normal de ebulição, a densidade e a viscosidade. Para tanto, há diferentes técnicas analíticas quantitativas como (i) as cromatografias gasosa e líquida, (ii) a cromatografia por fluido supercrítico, (iii) a espectrometria de massa, (iv) a ressonância magnética nuclear, (v) a curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) e (vi) a Destilação Simulada (SimDis), as duas últimas descritas, respectivamente,

pelas normas ASTM D 2892 e ASTM D 2887 [44, 45]. Essas análises químicas permitem representar as misturas através de funções de distribuição que correlacionam as propriedades da mistura em termos de uma ou mais variáveis distribuídas, como por exemplo a massa molar da mistura e o número de átomos de carbono.

### 2.3.1 Representação discreta da mistura

ECKERT e VANEK [43, 46] propuseram uma metodologia para a caracterização de misturas de petróleo por um conjunto de componentes reais. A ideia fundamental desses trabalhos foi selecionar componentes reais capazes de formar uma mistura substituta que apresente propriedades físico-químicas similares às da mistura real. Para frações leves de petróleo, o método apresentou bons resultados em relação a medidas experimentais, particularmente na correlação entre a temperatura normal de ebulição e a fração molar do destilado. Contudo, para frações pesadas de petróleo, devido à insuficiência de informações disponíveis em base de dados, a aplicação do método torna-se limitada.

Apesar do método baseado em misturas substitutas apresentar algumas vantagens, como por exemplo a disponibilidade direta das propriedades físico-químicas dos componentes substitutos, o procedimento mais usado para caracterização de misturas em simuladores de processos<sup>1</sup> consiste em agrupar os componentes das frações destiladas nos chamados pseudo-componentes, compostos fictícios representativos de um grupo de substâncias pertencentes à fração da mistura apresentando alguma propriedade termofísica dentro de uma faixa pré-estabelecida, como por exemplo, a temperatura de ebulição, a massa molar, a densidade e a viscosidade.

Usualmente, a distribuição discreta dos pseudo-componentes é dada em termos da sua concentração mássica ou molar ou da sua fração mássica ou molar na mistura. Para o caso da representação em termos da fração molar considerando apenas uma variável de caracterização, a distribuição discreta é representada por:

$$\hat{y}(I) = \sum_{i=1}^n y_i \delta_D(I - I_i) \quad (2.30)$$

onde  $\delta_D$  é a distribuição delta e Dirac e:

$$\sum_i^n y_i = 1 \quad , \quad (2.31)$$

sendo  $I$  uma variável de caracterização e cada abscissa discreta  $I_i$  representa o valor dessa variável para o pseudo-componente  $i$  com fração molar  $y_i$ . Dentre exemplos

---

<sup>1</sup>Dois exemplos de simuladores de processos baseados no uso de pseudo-componentes são o HYSYS [47] e PETROX [48].

de variável de caracterização estão, a temperatura normal de ebulição, o número de átomos de carbono ou a massa molar.

### 2.3.2 Representações contínuas e semicontínuas

Quando se assume o limite de um número infinito de componentes na mistura, as suas propriedades como, por exemplo, a sua concentração ou fração molar, podem ser representadas por distribuições contínuas e, neste caso, a mistura passa a ser representada pelo chamado componente contínuo. O conceito de componente contínuo é introduzido pela Termodinâmica Contínua[38, 40–42], uma extensão das relações clássicas da Termodinâmica aplicada a misturas com um número muito elevado de componentes, onde a sua composição e propriedades são representadas por funções de densidade de probabilidade (PDF - *Probability Density Function*) ao invés de uma série de componentes ou pseudo-componentes discretos. Este conceito tem sido muito utilizado no desenvolvimento de modelos de evaporação e vaporização de gotas multicomponentes, especialmente óleos combustíveis, incluindo processos de combustão e pirólise [49–59]

Em misturas de hidrocarbonetos de uma série homóloga, frequentemente uma única variável é suficiente para caracterizar as propriedades da mistura, sendo a massa molar usualmente utilizada [2]. Para o caso mais simples de uma mistura complexa composta por apenas um componente contínuo, a massa específica da mistura é igual a concentração mássica do componente contínuo, que é dada por:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_M} \hat{\rho}(M; \mathbf{x}, t) dM, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^3 \quad \text{e} \quad \forall t \in \mathfrak{R}, \quad (2.32)$$

onde  $\mathbf{x}$  é o vetor de coordenadas espaciais e  $\Omega_M = [M_{min}, M_{max}] \subset [0, \infty)$  é o domínio de integração da massa molar do componente contínuo. A distribuição de fração mássica é dada por:

$$\hat{w}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{\hat{\rho}(M; \mathbf{x}, t)}{\rho(\mathbf{x}, t)}, \quad (2.33)$$

que satisfaz:

$$\int_{\Omega_M} \hat{w}(M; \mathbf{x}, t) dM = 1, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^3 \quad \text{e} \quad \forall t \in \mathfrak{R}, \quad (2.34)$$

A concentração molar do fluido é definida por:

$$c_t(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_M} \hat{c}(M; \mathbf{x}, t) dM, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^3 \quad \text{e} \quad \forall t \in \mathfrak{R}, \quad (2.35)$$

onde

$$\hat{c}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{\hat{\rho}(M; \mathbf{x}, t)}{M} \quad , \quad (2.36)$$

que por sua vez define a distribuição de fração molar da mistura:

$$\hat{y}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{\hat{c}(M; \mathbf{x}, t)}{c_t(\mathbf{x}, t)} \quad , \quad (2.37)$$

que satisfaz a restrição:

$$\int_{\Omega_M} \hat{y}(M; \mathbf{x}, t) dM = 1 \quad . \quad (2.38)$$

A massa molar média da mistura contínua é definida pelo momento de ordem 1 (um) da função de distribuição de fração molar:

$$\bar{M}(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_M} M \hat{y}(M; \mathbf{x}, t) dM = \frac{\rho(\mathbf{x}, t)}{c_t(\mathbf{x}, t)} \quad , \quad (2.39)$$

ou, em termos da distribuição de fração mássica:

$$\bar{M}(\mathbf{x}, t) = \left[ \int_{\Omega_M} \frac{\hat{w}(M; \mathbf{x}, t)}{M} dM \right]^{-1} \quad . \quad (2.40)$$

As Equações 2.33, 2.36 e 2.37, juntamente com a Equação 2.39 permitem escrever:

$$\hat{y}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{\bar{M}(\mathbf{x}, t)}{M} \hat{w}(M; \mathbf{x}, t) \quad , \quad (2.41)$$

de forma que a relação entre as funções de distribuição de fração molar e mássica pode ser dada por:

$$\hat{w}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{M \hat{y}(M; \mathbf{x}, t)}{\int_{\Omega_M} M \hat{y}(M; \mathbf{x}, t) dM} \quad \text{ou} \quad \hat{y}(M; \mathbf{x}, t) = \frac{\hat{w}(M; \mathbf{x}, t)/M}{\int_{\Omega_M} \hat{w}(M; \mathbf{x}, t)/M dM} \quad . \quad (2.42)$$

No caso de misturas semicontínuas, a massa específica é dada pela Equação 2.43, a partir da qual a dependência com as coordenadas do espaço e com o tempo será omitida para simplificar a notação.

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i + \sum_{c=1}^{n_c} \int_{\Omega_M} \hat{\rho}_c(M) dM \quad , \quad (2.43)$$

Na Equação 2.43  $n$  e  $n_c$  são, respectivamente, o número de espécies identificadas e o número de componentes contínuos na mistura. Em termos das frações mássicas dos componentes (ou pseudo-componentes) discretos e dos componentes contínuos,

tem-se:

$$\sum_{i=1}^n w_i + \sum_{c=1}^{n_c} \int_{\Omega_M} \hat{w}_c(M) dM = 1 \quad , \quad (2.44)$$

onde, por definição

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad \text{e} \quad \hat{w}_c(M) = \frac{\hat{\rho}_c(M)}{\rho} \quad (2.45)$$

## 2.4 Conservação de massa em misturas semi-contínuas

Pela revisão da literatura realizada neste estudo, a primeira apresentação da equação de conservação de massa para um componente contínuo é atribuída a GAL-OR *et al.* [60]. Essa equação pode ser obtida impondo as seguintes definições na equação geral de balanço, isto é Equação 2.6:

$$\phi = \int_{\Omega_M} \hat{\rho}_c(M) dM \quad , \quad (2.46)$$

$$\boldsymbol{\pi} = \int_{\Omega_M} \hat{\mathbf{j}}_c(M) dM \quad , \quad (2.47)$$

$$S = \int_{\Omega_M} \hat{r}_c(M) dM \quad , \quad (2.48)$$

onde  $\Omega_M = [M_{min}, M_{max}] \subset [0, \infty)$ ,  $\hat{\mathbf{j}}_c(M)$  e  $\hat{r}_c(M)$  são, respectivamente, o domínio de integração da massa molar, o vetor de fluxo difusivo e é a taxa mássica de reação química homogênea do componente contínuo  $c$  na mistura contínua.

Uma vez que a variável distribuída  $M$  é independente das variáveis  $\mathbf{x}$  e  $t$ , podemos escrever:

$$\int_{\Omega_M} \left[ \frac{\partial \hat{\rho}_c(M)}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{U} \hat{\rho}_c(M)] + \nabla \cdot \hat{\mathbf{j}}_c(M) + \hat{r}_c(M) \right] dM = 0 \quad , \quad (2.49)$$

a qual deve ser satisfeita para qualquer intervalo arbitrário de integração da massa molar. Dessa forma, a equação diferencial de conservação de um componente contínuo é dada por:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_c(M)}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{U} \hat{\rho}_c(M)] = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{j}}_c(M) + \hat{r}_c(M) \quad . \quad (2.50)$$

Em termos da função de distribuição de fração mássica do componente contínuo, temos:

$$\frac{\partial [\rho \hat{w}_c(M)]}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho \mathbf{U} \hat{w}_c(M)] = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{j}}_c(M) + \hat{r}_c(M) \quad . \quad (2.51)$$

Já a equação em base molar pode ser obtida pela divisão da Equação 2.51 pela

massa molar do componente contínuo, resultando em:

$$\frac{\partial [c_t \hat{y}_c(M)]}{\partial t} + \nabla \cdot [c_t \mathbf{U} \hat{y}_c(M)] = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_c(M) + \hat{R}_c(M) \quad , \quad (2.52)$$

sendo:

$$\hat{R}_c(M) = \frac{\hat{r}_c(M)}{M} \quad , \quad (2.53)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_c(M) = \rho \hat{w}(M) \left[ \hat{\mathbf{U}}_c(M) - \mathbf{U} \right] \quad , \quad (2.54)$$

$$\hat{\mathbf{J}}_c(M) = \frac{\hat{\mathbf{j}}_c(M)}{M} = c_t \hat{y}(M) \left[ \hat{\mathbf{U}}_c(M) - \mathbf{U} \right] \quad , \quad (2.55)$$

onde  $\hat{\mathbf{U}}_c(M)$  é a velocidade do componente  $c$  que foi assumida uma função explícita da variável de distribuição.

As equações de conservação de massa para as espécies químicas identificáveis na mistura seguem o modelo de componente discretos (*DCM*) apresentado na Seção 2.2. Dessa maneira, para uma mistura semicontínua contendo  $n$  componentes discretos e  $n_c$  componentes contínuos, a velocidade média mássica  $\mathbf{U}$  é definida por:

$$\mathbf{U} = \sum_{i=1}^n w_i U_i + \sum_{c=1}^{n_c} \left[ \int_{\Omega_M} \hat{w}_c(M) \hat{\mathbf{U}}_c(M) dM \right] \quad . \quad (2.56)$$

que para  $n = 0$  e  $n_c = 1$ , ou seja, uma mistura contendo apenas um componente contínuo, se reduz à definição apresentada no trabalho de GAL-OR *et al.* [60].

Uma vez que a velocidade média mássica foi utilizada como velocidade de referência do fluido, os fluxos difusivos mássicos e molares devem satisfazer a seguinte restrição:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i + \sum_{c=1}^{n_c} \left[ \int_{\Omega_M} \hat{\mathbf{j}}_c(M) dM \right] &= \\ \sum_{i=1}^n M_i \mathbf{J}_i + \sum_{c=1}^{n_c} \left[ \int_{\Omega_M} M \hat{\mathbf{J}}_c(M) dM \right] &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (2.57)$$

### 2.4.1 Modelo difusivo de Fick

A extensão do modelo clássico de Fick para misturas contínuas envolve a definição do coeficiente de difusão efetivo para o componente contínuo, que é expresso como uma função da variável de caracterização. Neste caso, o fluxo difusivo mássico do componente contínuo é dado pela Equação 2.58.

$$\hat{\mathbf{j}}_c(M) = -\rho D_m(M) \nabla w_c(M) \quad . \quad (2.58)$$

De acordo com JATOBA *et al.* [9] o modelo de Fick é a formulação mais adotada

nos estudos de transferência de massa envolvendo misturas semicontínuas, sendo que boa parte desses estudos estão voltados a aplicação dos conceitos da Termodinâmica Contínua a problemas de vaporização de gotas como, por exemplo, os trabalhos de TAMIM e HALLETT [49], HALLETT [50], ABDEL-QADER e HALLETT [53] e ZHU e REITZ [61].

## 2.4.2 Modelo difusivo de Maxwell-Stefan

Uma extensão das equações de Maxwell-Stefan para uma mistura contínua é apresentada no trabalho de AMUNDSON *et al.* [62]. De acordo com este trabalho, as equações para uma mistura contendo apenas 1(um) componente contínuo podem ser escritas como:

$$\hat{\mathbf{d}}(M) = \int_{\Omega_M} \left[ \frac{\hat{y}(M)\hat{\mathbf{J}}(\tilde{M}) - \hat{y}(\tilde{M})\hat{\mathbf{J}}(M)}{\mathfrak{D}(M, \tilde{M})} \right] d\tilde{M} \quad (2.59)$$

Uma extensão para misturas semicontínuas é apresentado no trabalho de JATOBÁ [3], onde as equações de Maxwell-Stefan foram expressas como uma combinação linear do fluxo molar das espécies conhecidas e do componente contínuo de acordo com a Equação 2.60:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}}(M) = & \int_{\Omega_M} \frac{\hat{y}(M)\hat{\mathbf{J}}(\tilde{M}) - \hat{y}(\tilde{M})\hat{\mathbf{J}}(M)}{c_t \mathfrak{D}(M, \tilde{M})} d\tilde{M} \\ & + \sum_{j=1}^n \frac{\hat{y}(M)\mathbf{J}_j - y_j\hat{\mathbf{J}}(M)}{c_t \mathfrak{D}(M, M_j)} \quad , \end{aligned} \quad (2.60)$$

sendo que a expressão para o vetor das forças motrizes de difusão  $\mathbf{d}(M)$ , desconsiderando a atuação de forças de campo atuando sobre o sistema, é dada por:

$$c_t RT \mathbf{d}(M) = \hat{c}(M) \nabla_{(p,T)} \mu(M) + [\hat{\alpha}(M) - \hat{w}(M)] \nabla p \quad . \quad (2.61)$$

Para os componentes discretos, as equações de Maxwell-Stefan são dadas por:

$$\mathbf{d}_i = \int_{\Omega_M} \frac{y_i \hat{\mathbf{J}}(M) - \hat{y}(M) \mathbf{J}_i}{c_t \mathfrak{D}(M_i, M)} dM + \sum_{j=1}^n \frac{y_i \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_i}{c_t \mathfrak{D}_{ij}} \quad , \quad (2.62)$$

sendo a expressão para as forças motrizes de difusão dadas por:

$$c_t RT \mathbf{d}_i = c_i \nabla_{(p,T)} \mu_i + [\alpha_i - w_i] \nabla p \quad . \quad (2.63)$$

Pela revisão da literatura realizada neste estudo, os trabalhos de AMUNDSON *et al.* [62] e de JATOBÁ [3] foram os únicos trabalhos a desenvolver metodologias de

solução para transferência de massa em misturas contínuas e semi-contínuas usando o modelo de difusão de Maxwell-Stefan. Entretanto, existem muitos estudos na literatura que mostram a relevância desse modelo em aplicações envolvendo misturas não ideais com elevado número de componentes, motivando o desenvolvimento de metodologias como a que é realizada no presente estudo.

Dentre eles, merecem destaque as publicações realizadas pelo grupo de pesquisas RERI [63], que desenvolveram vários estudos fundamentados no modelo de difusão de Maxwell-Stefan para o cálculo de transferência de massa em reservatórios de petróleo. Para citar alguns, estão o trabalho de LEAHY-DIOS e FIROOZABADI [64] que apresenta um modelo para cálculo de coeficientes de difusividade em misturas multicomponentes, apresentando resultados para misturas não polares e não ideais de gases e líquidos, e os trabalhos de MOORTGAT *et al.* [65], HOTEIT [66], MOORTGAT e FIROOZABADI [67], MOORTGAT *et al.* [68], BOLTON e FIROOZABADI [69] e SHAHRAEENI *et al.* [70] que utilizando a metodologia de LEAHY-DIOS e FIROOZABADI [64], desenvolveram modelos e métodos para estudo de perfis composicionais em reservatórios de petróleo, incluindo reservatórios fraturados.

## 2.5 Caracterização fixa e adaptativa de misturas semicontínuas

Como descrito anteriormente, as análises experimentais permitem representar uma mistura complexa em termos de uma função de distribuição contínua ou discreta de fração mássica ou molar. Já as metodologias numéricas de caracterização de misturas têm como objetivo a sua representação por um número reduzido de pseudo-componentes, capazes de representar com a maior acurácia possível as propriedades da mistura, com conseqüente redução do custo computacional de simulações de processos e escoamentos.

As metodologias numéricas de solução das equações de balanço de massa multicomponente e de equilíbrio termodinâmico são baseadas em componentes discretos, sendo que o número de equações a serem resolvidas está diretamente relacionado ao número de componentes na mistura. Para o caso da mistura contínua, a dimensão do sistema de equações dependerá da metodologia utilizada para discretizar a função de distribuição que representa a mistura, que pode ser de natureza fixa ou adaptativa.

### Métodos de caracterização fixa

As primeiras metodologias de caracterização de uma mistura contínua consideraram a discretização da função de distribuição usando intervalos arbitrários de fração

molar, os quais poderiam ser uniformes ou descritos por uma função arbitrária da variável distribuída [71]. Cada intervalo, caracterizado por uma determinada propriedade média da mistura, corresponde, neste caso, a um pseudo-componente.

Atualmente, os métodos mais utilizados baseiam-se no uso de regras de quadratura Gaussiana para a discretização da função de distribuição de fração molar contínua [2, 40–42, 72–75] que, de maneira geral, permitem obter um número menor de pseudo-componentes para caracterizar a mistura [3]. O formalismo dessa metodologia de caracterização foi demonstrado por LIU e WONG [75] pela expansão das funções de distribuição em séries de polinômios ortogonais. Neste caso, as equações de transporte de massa e de equilíbrio termodinâmico podem ser avaliadas diretamente nos pontos de quadratura, o que equivale a escolher os pseudo-componentes como sendo representados diretamente por esses pontos [1–3].

Uma formulação para caracterização da mistura em termos de pseudo-componentes pode ser obtida seguindo as seções 2.2 a 2.4 do trabalho de LAGE [2]. Neste caso, seja a expansão por séries de funções ortogonais da função de distribuição de fração molar normalizada é dada pela Equação 2.64:

$$\hat{y}(I) = \sum_{i=0}^{\infty} f_i \Phi_i(I) \quad , \quad (2.64)$$

onde  $f_i$  são os coeficientes generalizados de Fourier associados à base de polinômios ortogonais  $\{\Phi_i\}_0^{\infty}$  para o espaço Euclidiano, dentro do qual o suporte da função de distribuição de fração molar está contido. Esta base é ortogonal no produto interno de acordo com:

$$\langle R, S \rangle \equiv \int_0^{\infty} W(I) R(I) S(I) dI \quad , \quad \text{sendo} \quad , \quad f_i \equiv \langle R, \Phi \rangle \quad (2.65)$$

onde  $W(I)$  é a função peso e  $R(I)$  e  $S(I)$  são quaisquer funções no espaço Euclidiano.

Para uma função de distribuição de fração molar normalizada, é possível assumir a existência de uma regra de quadratura Gaussiana de  $m$  pontos e função peso  $W(I)$  expressa por:

$$1 = \int_{\Omega_I} \hat{y}(I) dI = \int_{\Omega_I} W(I) \left[ \frac{\hat{y}(I)}{W(I)} \right] dI \approx \sum_{i=1}^m \left[ \sum_{j=0}^n \omega_{p_i} \frac{f_j \Phi_j(I_{p_i})}{W(I_{p_i})} \right] \quad , \quad (2.66)$$

onde  $\omega_{p_j}$  e  $I_{p_j}$  são, respectivamente, os pesos e as abscissas da quadratura,  $m$  é o número de pontos de quadratura e  $n$  é número de polinômios ortogonais usados no truncamento da expansão polinomial da função de distribuição de fração molar, que pertence ao subconjunto  $\{\Phi_i\}_0^n \subset \{\Phi_i\}_0^{\infty}$ .

Portanto, os pseudo-componentes são dados em termos do número de pontos de

quadratura e a suas composições podem ser definidas de acordo com a Equação 2.67:

$$y_{p_i} = \sum_{j=1}^n \Psi_{ij} f_j, \quad \text{com} \quad \sum_{i=1}^m y_{p_i} = 1, \quad (2.67)$$

sendo:

$$\Psi_{ij} = \frac{\omega_{p_i} \Phi_j(I_{p_i})}{W(I_{p_i})}. \quad (2.68)$$

Os coeficientes de Fourier dessa aproximação podem ser aproximados em termos dessa regra de quadratura de acordo com:

$$f_i \equiv \langle \hat{y}, \Phi_i \rangle \cong \sum_{j=1}^{m'} w_{p_j} \hat{y}(I_{p_j}) \Phi_i(I_{p_j}), \quad i = 0, \dots, n \quad (2.69)$$

sendo  $m' > n$  uma vez que as abscissas da quadratura correspondem aos zeros do polinômio ortogonal de ordem  $m'$ , i.e.,  $\Phi_{m'}(I_{p_j}) = 0, \forall j$  [2, 76, 77].

A definição dos pseudo-componentes que caracterizam a mistura depende, portanto, da definição do domínio de integração da variável distribuída e da base polinomial usada para representar a função de distribuição. A escolha da base polinomial depende do comportamento matemático da função de distribuição usada para representar a mistura. De acordo com JATOBÁ [3], os polinômios de Laguerre podem ser utilizados para formação desta base quando, por exemplo, distribuição o tipo Gamma são usadas para representar a distribuição de fração molar, uma vez que apresenta suporte no intervalo  $[0, \infty)$ .

## Métodos de caracterização adaptativa

Duas importantes considerações acerca da metodologia de caracterização fixa descrita anteriormente merecem destaque: (i) a primeira é que, como observado por LAGE [2], o procedimento apresentado por LIU e WONG [75] não define a melhor base funcional para representar a distribuição e a respectiva regra de quadratura (ou o conjunto de pseudo-componentes) associada à sua discretização e (ii) a segunda é que a natureza estática da caracterização compromete a sua acurácia, uma vez que a distribuição está em constante evolução devido aos processos termo-físicos ocorrendo no sistema.

No que diz respeito à escolha dos pseudo-componentes, LAGE [2] apresenta uma regra de quadratura ótima para a discretização da distribuição, que é obtida ao se fazer a função peso igual à própria distribuição de fração molar. A existência dessa quadratura é sustentada pela metodologia de GORDON [16], que calcula uma regra de quadratura de Gauss-Christoffel onde a função peso é uma função de distribuição arbitrária com suporte pertencente ao intervalo  $[0, \infty)$ . Nesta situação,

a caracterização da mistura por pseudo-componentes é independente da escolha de uma base de funções ortogonais para representar a função de distribuição e os pesos da quadratura fornecem diretamente a fração molar da mistura, uma vez que:

$$y_{p_i} \equiv \sum_{j=1}^n \Psi_{ij} f_j = \omega_{p_i} \sum_{j=1}^n \frac{f_j \Phi_j(I_{p_i})}{W(I_{p_i})} = \omega_{p_i} \frac{\hat{y}(I_{p_i})}{W(I_{p_i})} = \omega_{p_i} . \quad (2.70)$$

uma vez que a própria distribuição foi usada como função peso, isto é  $\hat{y}(I_{p_i}) = W(I_{p_i})$ .

A regra de quadratura de Gauss-Christoffel de  $m$  pontos pode ser calculada para qualquer distribuição contínua ou discreta, conhecidos os seus  $2m$  primeiros momentos ou momentos generalizados. JOHN e THEIN [78] apresentam vários métodos para calcular essa regra de quadratura, dentre os quais está o algoritmo produto-diferença (PDA - *Product Difference Algorithm*). Outro exemplo é o algoritmo de Chebyshev modificado que pode ser encontrado na biblioteca ORTHOG [15, 79–82].

Já no que diz respeito ao comprometimento da acurácia da caracterização fixa, a falta de controle de erro é o principal problema que aparece. Com efeito, LUCKS *et al.* [83] observou esse problema ao notar que, na destilação de múltiplos estágios, a caracterização fixa não levava em consideração a mudança do domínio de integração da variável distribuída na medida em que a mistura passava pelos diferentes estágios da coluna. Desse modo, ao escolher os pseudo-componentes fixos, admite-se que a variável de caracterização apresenta o mesmo domínio tanto na fase líquida quanto na fase vapor, o que poderia levar a acúmulos de erros numéricos nas simulações de processos de múltiplos estágios [39]. O mesmo problema acontece na análise de escoamento dessas misturas complexas, onde a composição local da mistura pode variar continuamente de acordo com os fenômenos de transferência de massa e equilíbrio termodinâmico locais do sistema.

De modo a superar o problema descrito no parágrafo anterior em relação à natureza fixa da caracterização, métodos de caracterização adaptativos vem sendo desenvolvidos ao longo das últimas duas décadas. A adaptabilidade desses métodos é decorrência da evolução da distribuição de acordo com os fenômenos termofluidodinâmicos presentes no sistema. Neste sentido, MARQUARDT e WATZDORF [4], BRIESEN e MARQUARDT [5] propuseram modelar as equações de equilíbrio termodinâmico através de um esquema de discretização wavelet-Galerkin. O método desenvolvido pelos autores apresenta natureza adaptativa uma vez que o nível de representação da mistura pode variar de acordo com a seleção das bases funcionais *wavelets*, o que é feito através do uso de estimadores de erros. A metodologia dos autores foi ainda melhorada através do uso de estratégias *multigrid* e comparado contra a abordagem de pseudo-componentes clássica na simulação de uma coluna

de destilação de 9 (nove) estágios e em problemas de separação dinâmica [6–8].

Mais recentemente LAGE [2] propôs um método de caracterização adaptativa baseado no método QMoM (*Quadrature Method of Moments*), formulando as equações equilíbrio termodinâmico e de balanço de massa de um estágio de separação (*flash* termodinâmico) em termos dos momentos da distribuição de fração molar. A adaptabilidade do método de LAGE [2] consiste na modificação do conjunto de pesos, i.e. fração molar dos pseudo-componentes conforme descrito pela Equação 2.70, e abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel obtida pela metodologia de GORDON [16] de acordo com evolução dos momentos pelas equações que descrevem o processo de separação no estágio.

O método de LAGE [2] foi usado como base para o desenvolvimento de metodologias adaptativas em diferentes aplicações como: (i) na simulação de múltiplos estágios de uma coluna de destilação [1], (ii) na simulação CFD da transferência de massa em escoamentos laminares compressíveis usando o modelo de Fick para o cálculo dos fluxos difusivos [9], (iii) no cálculo de equilíbrios multifásicos de misturas semi-contínuas de hidrocarbonetos reais [10] e mais recentemente (iv) na modelagem da vaporização de gotas multicomponentes [11, 12, 84].

JATOBÁ [3] iniciou o desenvolvimento da metodologia para a transferência de massa com difusão de Maxwell-Stefan, que é apresentada no Apêndice B. Contudo, o modelo apresentado não forneceu boa acurácia na caracterização das propriedades da mistura, principalmente na predição das pressões de bolha e de orvalho. Embora a autora tenham atribuído a perda de acurácia ao acúmulo de erros numéricos associados a baixa resolução da malha espacial usada no seu caso teste, o principal motivo foi que apenas o momento de ordem 0 (zero) da função de distribuição de fração mássica foi utilizado na discretização das equações de Maxwell-Stefan, resultando, portanto, em uma baixa acurácia na determinação dos fluxos difusivos.

# Capítulo 3

## Metodologia desenvolvida

Na seção 3.1 deste capítulo são desenvolvidas as equações discretizadas para transferência de massa do componente contínuo baseadas no método DQMoM. A dedução considerou as equações de balanço do componente contínuo em base molar, sendo os fluxos molares difusivos dos pseudo-componentes discretizados calculados a partir dos momentos das equações contínuas de Maxwell-Stefan. A dedução em base mássica é análoga, seguindo exatamente os mesmos passos apresentados neste capítulo. Na Seção 3.2, a metodologia desenvolvida na Seção 3.1, é aplicada a dois problemas de transferência de massa: a difusão unidimensional transiente em um tubo de Loschmidt, na Seção 3.2.1, e a difusão unidimensional estacionária em um filme fino (Modelo de Filme), na Seção 3.2.2. Segue na Seção 3.3, os procedimentos numéricos desenvolvidos para resoluções dos casos teste e, por fim, na Seção 3.4 as propriedades da mistura usada para teste da metodologia nos casos aplicados

### 3.1 DQMoM aplicado à transferência de massa em misturas contínuas

Previamente a discretização das equações de conservação de massa é apresentada, na seção a seguir, a metodologia de caracterização do componente contínuo baseada no estudo de LAGE [2]. Na seção 3.1.2 são apresentadas as equações discretizadas do balanço de massa do componente contínuo, obtidas a partir da aplicação do método DQMoM, seguindo a metodologia apresentada no estudo de JATOBA *et al.* [9]. Na Seção 3.1.3 são apresentadas equações para o cálculo dos fluxos difusivos dos pseudo-componentes discretizados obtidas a partir dos momentos das equações de Maxwell-Stefan para o componente contínuo.

### 3.1.1 Caracterização do componente contínuo

A metodologia de caracterização proposta por LAGE [2] foi utilizada neste trabalho, onde as massas molares dos pseudo-componentes são as abscissas de uma quadratura Gaussiana cuja função peso é a própria função de distribuição de fração molar, a qual pode ser contínua ou discreta. Essa quadratura de Gauss-Christoffel pode ser calculada a partir dos momentos regulares da função de distribuição, sendo que seus pesos correspondem à fração molar do novo conjunto de pseudo-componentes discretizados, como discutido na Seção 2.5.

Considere os primeiros  $2m$  momentos regulares da distribuição de fração molar,  $\lambda_k = 0, \dots, 2m - 1$ , definidos por:

$$\lambda_k(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_M} M^k \hat{y}(M; \mathbf{x}, t) dM . \quad (3.1)$$

Seja  $y_{p_i}(\mathbf{x}, t)$  e  $M_{p_i}(\mathbf{x}, t)$ ,  $i = 1, \dots, m$ , respectivamente, os pesos e as abscissas de uma regra de quadratura de Gauss-Christoffel de  $m$  pontos calculadas a partir desses momentos em uma posição do espaço  $\mathbf{x}$  em um dado instante de tempo  $t$ . Essa regra de quadratura define uma aproximação para qualquer propriedade do componente contínuo que também pode ser obtida assumindo a seguinte discretização para aproximação da distribuição  $\hat{y}$ :

$$\hat{y}(M; \mathbf{x}, t) \approx \sum_{i=1}^m y_{p_i}(\mathbf{x}, t) \delta_D [M - M_{p_i}(\mathbf{x}, t)], \quad (3.2)$$

onde  $\delta_D$  é a função delta de Dirac, que possui a seguinte propriedade [85]:

$$\int_{\Omega_M} \frac{\partial^r \delta_D(M - M_{p_i})}{\partial M^r} f(M) dM = (-1)^r \frac{\partial^r f(M_{p_i})}{\partial M^r}, \quad \forall r \in \mathbb{N} . \quad (3.3)$$

onde  $f(M)$  é qualquer função continuamente diferenciável em  $\Omega_M$ .

Para uma mistura formada por apenas um componente contínuo, a distribuição  $\hat{y}$  satisfaz a condição de normalização dada pela Equação 2.38. Portanto, os pesos da quadratura devem satisfazer:

$$1 - \sum_{i=1}^m y_{p_i}(\mathbf{x}, t) = 0 . \quad (3.4)$$

A partir de agora, a dependência com as coordenadas espaciais e com o tempo  $(\mathbf{x}, t)$  será omitida. A Equação 2.42 pode ser usada para escrever a Equação 3.1 como:

$$\lambda_k = \int_{\Omega_M} M^k \hat{y}(M) dM = \bar{M} \int_{\Omega_M} M^{k-1} \hat{w}(M) dM . \quad (3.5)$$

Considere a regra de quadratura para a função peso  $\hat{w}$  obtida usando os valores de  $\lambda_k, k = 0, \dots, 2m - 1$ , com abscissas  $M'_{p_j}$  e pesos  $w_{p_j}$ . Então, a aplicação dessa regra de quadratura e daquela definida pela Equação 3.2, resulta em:

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^m M_{p_j}^k y_{p_j} = \bar{M} \sum_{j=1}^m [M'_{p_j}]^{k-1} w_{p_j}, \quad k = 0, \dots, 2m - 1 \quad (3.6)$$

Uma vez que essas equações devem ser satisfeitas para qualquer valor de  $k$ , a solução é dada por:

$$M'_{p_j} = M_{p_j}, \quad w_{p_j} = \frac{M_{p_j}}{\bar{M}} y_{p_j}, \quad j = 1, \dots, m. \quad (3.7)$$

o que define a fração mássica dos pseudo-componentes discretizados.

### 3.1.2 Equações do DQMoM

A discretização da equação de conservação de massa do componente contínuo utilizou a metodologia de discretização do trabalho de JATOBA *et al.* [9], que é baseada no DQMoM [86]. As equações apresentadas nesta seção foram desenvolvidas, por outro lado, de maneira similar à forma totalmente conservativa (DQMoM-FC) desenvolvida por BUFFO *et al.* [87].

A aplicação do operador de momento regular  $\int_{\Omega_M} M^k(\cdot) dM$  na Equação 2.52, observando que as variáveis  $\mathbf{x}$ ,  $t$  e  $M$  são independentes, resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \underbrace{c_t \int_{\Omega_M} M^k \hat{y}(M) dM}_A \right] + \nabla \cdot \left[ \underbrace{c_t \int_{\Omega_M} M^k \mathbf{U} \hat{y}(M) dM}_B \right] = \\ - \nabla \cdot \left[ \underbrace{\int_{\Omega_M} M^k \hat{\mathbf{J}}(M) dM}_C \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

As equações discretizadas de conservação de massa do componente contínuo são obtidas pela substituição da aproximação de  $\hat{y}$  dada pela Equação 3.2 na Equação 3.8 e pelo subsequente emprego da propriedade da função  $\delta_D$  dada pela Equação 3.3.

Dessa forma, a discretização do termo  $A$  da Equação 3.8 é dada por:

$$c_t \int_{\Omega_M} M^k \hat{y}(M) dM = c_t \sum_{i=1}^m \int_{\Omega_M} M^k y_{p_i} \delta_D(M - M_{p_i}) dM = \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k y_{p_i}, \quad (3.9)$$

A discretização do termo  $B$  é dado por:

$$c_t \int_{\Omega_M} M^k \mathbf{U} \hat{y}(M) dM = \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \mathbf{U}_{p_i} y_{p_i} , \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{U}_{p_i} = \mathbf{U}(M_{p_i})$ .

O termo  $C$  é calculado considerando a definição dos vetor do  $\hat{\mathbf{J}}(M)$  dado pela Equação 2.55, que leva a:

$$\int_{\Omega_M} M^k \hat{\mathbf{J}}(M) dM = \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k y_{p_i} \mathbf{J}_{p_i} , \quad (3.11)$$

sendo os fluxos difusivos do pseudo-componente discretizado  $p_i$  definidos por:

$$\mathbf{J}_{p_i} = c_t y_{p_i} [\mathbf{U}_{p_i} - \mathbf{U}] . \quad (3.12)$$

Expandindo as derivadas temporais associadas ao termo  $A$  e agrupando os termos  $B$  e  $C$ , as seguintes equações do DQMoM para a conservação de massa do componente contínuo são obtidas:

$$\sum_{i=1}^m (M_{p_i}^k a_{p_i} + c_t y_{p_i} k M_{p_i}^{k-1} b_{p_i}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\phi}_k , \quad k = 0, 1, \dots, 2m - 1 , \quad (3.13)$$

onde

$$a_{p_i} = \frac{\partial (c_t y_{p_i})}{\partial t} , \quad i = 1, \dots, m , \quad (3.14)$$

$$b_{p_i} = \frac{\partial M_{p_i}}{\partial t} , \quad i = 1, \dots, m , \quad (3.15)$$

$$\boldsymbol{\phi}_k = \sum_{i=1}^m [M_{p_i}^k (c_t y_{p_i} \mathbf{U} + \mathbf{J}_{p_i})] = \sum_{i=1}^m [M_{p_i}^k \mathbf{N}_{p_i}] , \quad (3.16)$$

sendo o fluxo molar do pseudo-componente discretizado  $p_i$ , definido por:

$$\mathbf{N}_{p_i} = c_t y_{p_i} \mathbf{U}_{p_i} = c_t y_{p_i} \mathbf{U} + \mathbf{J}_{p_i} , \quad (3.17)$$

onde deve ser observado que a restrição dada pela Equação 3.4 é válida.

Considere  $\varphi(M)$  qualquer propriedade molar transportada pelos fluxos difusivos. Usando as Equações 2.55, 3.2 and 3.12 pode-se obter a propriedade integrada

correspondente, que é dada por:

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega_M} \varphi(M) \mathbf{J}(M) dM &= \int_{\Omega_M} \varphi(M) c_t \hat{y}(M) \left[ \hat{\mathbf{U}}(M) - \mathbf{U} \right] dM \\
&= \sum_{j=1}^m \varphi(M_{p_j}) c_t y_{p_j} \left[ \hat{\mathbf{U}}(M_{p_j}) - \mathbf{U} \right] \\
&= \sum_{j=1}^m \varphi(M_{p_j}) \mathbf{J}_{p_j} ,
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Para o caso em que  $\varphi(M) = M$ , a Equação 2.57 fornece:

$$\int_{\Omega_M} M \mathbf{J}(M) dM = \sum_{j=1}^m M_{p_j} \mathbf{J}_{p_j} = 0 . \tag{3.19}$$

A Equação 3.13 representa um sistema linear determinado de  $2m$  equações, que pode ser resolvido para  $a_{p_i}$  e  $b_{p_i}$ . Juntamente com as Equações 3.14, 3.15 e 3.4, eles formam um sistema implícito de equações algébrico-diferenciais para a evolução temporal dos pesos  $y_{p_i}(\mathbf{x}, t)$  e das abscissas  $M_{p_i}(\mathbf{x}, t)$  para cada ponto do espaço, desde que a velocidade média mássica e os fluxos difusivos dos pseudo-componentes discretizados possam ser calculados. A velocidade média mássica pode ser obtida a partir da solução das equações de conservação de massa e de quantidade de movimento do fluido. Para cálculo dos fluxos difusivos, JATOBA *et al.* [9] desenvolveu um método de solução baseado no DQMOM para o caso de fluxos Fickianos. JATOBÁ [3] iniciou o desenvolvimento da formulação baseada no modelo de Maxwell-Stefan. Como descrito no Apêndice B, seu desenvolvimento considerou apenas o momento de ordem zero das equações de Maxwell-Stefan no cálculo dos fluxos difusivos dos pseudo-componentes, comprometendo a acurácia da aproximação. No presente estudo, como apresentado a seguir, é apresentada uma formulação baseada no uso de  $m$  momentos da distribuição de fração molar.

### 3.1.3 Equações de Maxwell-Stefan

Para concentrar o foco no desenvolvimento da metodologia de caracterização, foi assumida a hipótese de uma mistura ideal. Além disso, considerou-se o caso de uma mistura formada por apenas um componente contínuo, isto é  $n = 0$  e  $n_c = 1$ . Neste caso, seguindo o trabalho de AMUNDSON *et al.* [62], as equações de Maxwell-Stefan podem ser apropriadamente descritas por:

$$\nabla \hat{y}(M) = \int_{\Omega_M} \frac{\hat{y}(M) \hat{\mathbf{J}}(\tilde{M}) - \hat{y}(\tilde{M}) \hat{\mathbf{J}}(M)}{c_t \hat{\mathbf{D}}(M, \tilde{M})} d\tilde{M} . \tag{3.20}$$

Procedendo de maneira similar à discretização de balanço de massa do componente contínuo, a aplicação do operador regular de momento, com subsequente substituição da quadratura de Gauss-Christoffel dada pela Equação 3.2, considerando ainda a definição do fluxo difusivo dada pela Equação 2.55 e a propriedade da função  $\delta_D$  dada pela Equação 3.3, resulta em:

$$\nabla \left[ \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k y_{p_i} \right] = \nabla \lambda_k = \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \left( \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_{p_j} - y_{p_j} \mathbf{J}_{p_i}}{c_t \hat{\mathbb{D}}(M_{p_i}, M_{p_j})} \right) \right]. \quad (3.21)$$

a qual pode ser reescrita como:

$$\nabla \lambda_k = \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \mathbf{\Gamma}_i, \quad (3.22)$$

onde

$$c_t \mathbf{\Gamma}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \left( \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_{p_j} - y_{p_j} \mathbf{J}_{p_i}}{\mathbb{D}_{p_{ij}}} \right). \quad (3.23)$$

sendo  $\mathbb{D}_{p_{ij}} = \hat{\mathbb{D}}(M_{p_i}, M_{p_j})$ .

Usando os valores de  $\lambda_k$ , para  $k = 0, \dots, m-1$ , o vetor  $\mathbf{\Gamma}_i$  pode ser explicitamente calculado pela solução do sistema de linear de equações dado pela Equação 3.22. Uma vez que este vetor foi determinado, os fluxos molares difusivos dos pseudo-componentes discretizados podem ser calculados pela solução do sistema linear de equações dado pela Equação 3.23, que pode ser reescrito como:

$$\sum_{j=1}^{m-1} B_{ij} \mathbf{J}_{p_j} = -c_t \mathbf{\Gamma}_i, \quad i = 1, \dots, m-1, \quad (3.24)$$

A matriz  $B_{ij}$  é obtida considerando a restrição sobre os fluxos difusivos dada pela Equação 3.19, que permite expressar o fluxo do pseudo-componente  $p_m$  como:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{p_m} &= -\frac{1}{M_{p_m}} \sum_{j=1}^{m-1} M_{p_j} \mathbf{J}_{p_j} \\ &= -\frac{1}{M_{p_m}} \left( M_{p_i} \mathbf{J}_{p_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} M_{p_j} \mathbf{J}_{p_j} \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Usando a Equação 3.25, a Equação 3.23 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
c_t \Gamma_i &= -\mathbf{J}_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{y_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} + y_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{\mathbf{J}_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} \\
&= -\mathbf{J}_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{y_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} + y_{p_i} \frac{\mathbf{J}_{p_m}}{\mathfrak{D}_{p_{im}}} + y_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} \frac{\mathbf{J}_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} \\
&= -\mathbf{J}_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{y_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} - \frac{y_{p_i}}{M_{p_m} \mathfrak{D}_{p_{im}}} \left( M_{p_i} \mathbf{J}_{p_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} M_{p_j} \mathbf{J}_{p_j} \right) + y_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} \frac{\mathbf{J}_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} \quad (3.26) \\
&= -\mathbf{J}_{p_i} \left( \frac{M_{p_i}}{M_{p_m}} \frac{y_{p_i}}{\mathfrak{D}_{p_{im}}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{y_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} \right) + y_{p_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} - \frac{M_{p_j}}{M_{p_m}} \frac{1}{\mathfrak{D}_{p_{im}}} \right) \mathbf{J}_{p_j} \\
&= -B_{ii} \mathbf{J}_{p_i} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{m-1} B_{ij} \mathbf{J}_{p_j},
\end{aligned}$$

sendo, portanto, a matriz  $B_{ij}$  definida por:

$$\begin{aligned}
B_{ii} &= \frac{M_{p_i}}{M_{p_m}} \frac{y_{p_i}}{\mathfrak{D}_{p_{im}}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{y_{p_j}}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}}, \\
B_{ij} &= -y_{p_i} \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{p_{ij}}} - \frac{M_{p_j}}{M_{p_m}} \frac{1}{\mathfrak{D}_{p_{im}}} \right). \quad (3.27)
\end{aligned}$$

## 3.2 Aplicação a problemas de transferência de massa

Para validar o método de solução DQMoM usando o modelo de difusão de Maxwell-Stefan proposto, o mesmo foi aplicado a dois problemas conhecidos de transferência de massa unidimensional: a difusão transiente em um tubo de Loschmidt e a difusão estacionária em um filme fino [14].

### 3.2.1 Difusão transiente em tubo de Loschmidt

O tubo de Loschmidt é um dispositivo empregado para estudo e medição de coeficientes de difusão. Ele é formado por dois tubos iguais de comprimento  $l$ , conectados por uma barreira removível, cada qual preenchido com uma mistura diferente. No instante  $t = 0$ , a barreira é removida e a transferência de massa começa a acontecer, sendo as composições da mistura em cada metade do tubo medidas ao longo do

tempo. Para gases ideais em condições isotérmicas e isobáricas, a composição molar da mistura  $c_t$  é constante e a transferência de massa ocorre apenas pelo mecanismo de difusão. Maiores detalhes podem ser obtidos em TAYLOR e WEBB [88] [apud 14].

### DCM aplicado ao tubo de Loschmidt

No caso transferência de massa unidimensional ocorrendo apenas pelo mecanismo de difusão, as equações do modelo DCM para o balanço de massa das espécies da mistura multicomponente, na ausência de reações químicas homogêneas, simplificam para:

$$c_t \frac{\partial y_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.28)$$

sendo  $y_i$  sujeito a restrição dada pela Equação 2.20 e os fluxos difusivos,  $J_i$ , satisfazem à Equação 2.21. Além disso, as equações de Maxwell-Stefan simplificam para:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j J_i - y_i J_j}{c_t \mathfrak{D}_{ij}}, \quad (3.29)$$

As condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 < z < l, \quad y_i &= y_{i0}^+; \\ t = 0, \quad -l < z \leq 0, \quad y_i &= y_{i0}^-; \\ t \geq 0, \quad z = \pm l, \quad J_i &= 0, \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde o índice subscrito 0 indica a condição inicial e os índices sobrescritos “-” e “+” indicam as condições de contorno no topo e no fundo do tubo.

### DQMoM aplicado ao tubo de Loschmidt

Para o caso da difusão transiente no tubo de Loschmidt, as equações de balanço de massa do modelo DQMoM, isto é Equações 3.13 a 3.16, simplificam para a seguinte forma unidimensional:

$$\sum_{i=1}^m (M_{p_i}^k a_{p_i} + y_{p_i} k M_{p_i}^{k-1} b_{p_i}) = - \frac{\partial \phi_k}{\partial z}, \quad k = 0, 1, \dots, 2m - 1, \quad (3.31)$$

onde

$$a_{p_i} = \frac{\partial (c_t y_{p_i})}{\partial t}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (3.32)$$

$$b_{p_i} = \frac{\partial M_{p_i}}{\partial t}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (3.33)$$

$$\phi_k = \sum_{j=1}^m M_{p_j}^k J_{p_j}, \quad (3.34)$$

sendo que os fluxos  $J_{p_i}$ , satisfazem às Equações 3.19 e 3.24

No instante  $t = 0$ , as composições das misturas alimentadas nas duas metades dos tubos são conhecidas. Portanto, as condições iniciais para os pesos e abscissas da quadratura também são dadas por:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 < z < l, \quad y_{p_j} &= y_{p_{j_0}}^+, \quad M_{p_j} = M_{p_{j_0}}^+, \\ t = 0, \quad -l < z \leq 0, \quad y_{p_j} &= y_{p_{j_0}}^-, \quad M_{p_j} = M_{p_{j_0}}^-. \end{aligned} \quad (3.35)$$

As condições de contorno nos dois extremos do tubo são:

$$t \geq 0, \quad z = \pm l, \quad J(M) = 0, \quad \forall M, \quad (3.36)$$

o que implica que qualquer integral de  $J(M)$  também é nula nesses contornos. Particularmente:

$$\int_{\Omega_M} M^k J(M) dM = \sum_{j=1}^m M_{p_j}^k J_{p_j} = \phi_k \quad (3.37)$$

onde a Equação 3.18 foi usada. Portanto, as condições de contorno para as equações do DQMOM são:

$$t > 0, \quad z = \pm l, \quad \phi_k = \sum_{j=1}^m M_{p_j}^k J_{p_j} = 0, \quad k = 0, \dots, 2m - 1. \quad (3.38)$$

### 3.2.2 Modelo de filme

O modelo de filme é uma idealização que considera que toda a resistência à transferência de massa ocorre dentro de um pequeno filme adjacente à fronteira entre duas fases. Além disso, a transferência de massa ocorre em estado estacionário e apenas por difusão molecular na direção normal à interface, ou seja o processo é também assumido como unidimensional. Para maiores detalhes, o leitor pode recorrer ao Capítulo 8 de TAYLOR e KRISHNA [14].

Para este caso específico, a Equação 3.13 simplifica para:

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial z} = 0, \quad \forall k = 0, \dots, 2m - 1. \quad (3.39)$$

Substituindo a definição de  $\phi_k$  dada pela Equação 3.16, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^m \left[ M_{p_i}^k \frac{\partial N_{p_i}}{\partial z} + k M_{p_i}^{k-1} N_{p_i} \frac{\partial M_{p_i}}{\partial z} \right] = 0, \quad \forall k = 0, \dots, 2m - 1. \quad (3.40)$$

Para um conjunto arbitrário de valores de  $\{M_{p_i}, N_{p_i}\}_{i=1}^m$ , o sistema linear homogêneo de equações possui apenas a solução trivial:

$$\frac{\partial N_{p_i}}{\partial z} = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial M_{p_i}}{\partial z} = 0, \quad i = 1, \dots, m. \quad (3.42)$$

Portanto, para este problema idealizado, as equações do DQMoM levam a uma caracterização fixa da mistura, isto é, abscissas fixas. Além disso, a Equação 3.21 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \nabla \lambda_k &= \frac{\partial \lambda_k}{\partial z} = \sum_{i=1}^m \left( M_{p_i}^k \frac{\partial y_{p_i}}{\partial z} + k M_{p_i}^{k-1} y_{p_i} \frac{\partial M_{p_i}}{\partial z} \right) \\ &= \sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \left( \frac{y_{p_i} J_{p_j} - y_{p_j} J_{p_i}}{c_t \mathbb{D}_{p_{ij}}} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.43)$$

que, pela Equação 3.42, simplifica para:

$$\sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \left[ \frac{\partial y_{p_i}}{\partial z} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \left( \frac{y_{p_i} J_{p_j} - y_{p_j} J_{p_i}}{c_t \mathbb{D}_{p_{ij}}} \right) \right] = 0. \quad (3.44)$$

Conseqüentemente, para um conjunto de valores arbitrários das abscissas  $\{M_{p_i}\}_{i=1}^m$ , o sistema linear homogêneo representado pela Equação 3.44 tem como solução:

$$\frac{\partial y_{p_i}}{\partial z} = \sum_{j=1; j \neq i}^m \left( \frac{y_{p_i} J_{p_j} - y_{p_j} J_{p_i}}{c_t \mathbb{D}_{p_{ij}}} \right), \quad i = 1, \dots, m. \quad (3.45)$$

Deve ser observado que as Equações 3.41 e 3.45 têm o mesmo formato das equações do modelo de filme para componentes discretos, o que possibilita usar metodologias similares para o cálculo dos fluxos [14, 89–91]. Contudo, diferente do modelo de componentes discretos, que possui o mesmo conjunto de componentes nos dois lados do filme, as caracterizações da mistura, isto é, o conjunto de pesos e abscissas são diferentes para o DQMoM. A solução apresentada neste trabalho para esse problema foi assumir que todos os pseudo-componentes discretizados que existem nos dois contornos do filme também estão presentes dentro do filme, no qual cada pseudo-componente da caracterização da mistura em um contorno tem composição ou peso nulo no outro contorno. Embora este procedimento efetivamente aumente o número de pseudo-componentes dentro do filme em relação ao número usado na caracterização da mistura nos contornos do filme, suas abscissas são constantes, e,

portanto, a dimensão do problema permanece como a de um problema típico do DQMoM. Efetivamente, o problema é resolvido impondo as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} z = 0, & \quad \begin{cases} y_{p_j} = y_{p_{j_0}}, & j = 1, \dots, m' \\ y_{p_j} = 0, & j = (m' + 1), \dots, m, \end{cases} \\ z = l, & \quad \begin{cases} y_{p_j} = 0, & j = 1, \dots, m' \\ y_{p_j} = y_{p_{j_l}}, & j = (m' + 1), \dots, m. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde o contorno do filme com  $z = 0$  foi caracterizado por  $m'$  pseudo-componentes e o contorno com  $z = l$  por  $m - m'$  pseudo componentes, com  $m' < m$ . Além disso, observa-se que  $M_{p_j} = M_{p_{j_0}}, j = 1, \dots, m'$  e  $M_{p_j} = M_{p_{j_l}}, j = (m' + 1), \dots, m$ .

### 3.3 Procedimento numérico

Nesta seção apresentamos os procedimentos numéricos para a solução dos dois problemas de aplicação descritos na Seção 3.2 e os critérios usados para análise de convergência dos resultados.

#### 3.3.1 Difusão transiente no tubo de Loschmidt

Tanto para o DCM quanto para o DQMoM, os algoritmos de solução foram baseados em uma discretização de segunda ordem das derivadas espaciais usando o método de volumes finitos [92–95] em uma malha uniforme, sendo as variáveis de caracterização da mistura,  $y_i, i = 1, \dots, n$  para o DCM e  $y_{p_i}$  e  $M_{p_i}, i = 1, \dots, m$  para o DQMoM, alocados nos centróides dos volumes de controle e os fluxos,  $J_i$  para o DCM e  $J_{p_i}$  e  $\phi_k$  para o DQMoM, alocados nas faces dos volumes.

As equações discretizadas para cada modelo formam um sistema acoplado de equações algébrico diferenciais (DAEs) que foram implicitamente integradas no tempo usando o pacote DASSLC, uma extensão implementada em linguagem C do código DASSL baseado no uso de fórmulas BDF (*Backward Differentiation Formula*) com ordem variável e controle adaptativo do passo de tempo baseado no erro de truncamento das aproximações das derivadas temporais ao longo da integração de DAEs de índices zero e um [96, 97]. Para integração temporal, foram usadas as tolerâncias relativas e absolutas do pacote DASSLC iguais, respectivamente, a  $10^{-8}$  e  $10^{-10}$ . Os passos do algoritmo de solução para a transferência de massa no tubo de Loschmidt são dados do Algoritmo 1:

Na implementação do Algoritmo 1 de solução do método DQMoM dada pelos passos acima deve-se destacar que (i) as faces internas da malha correspondem à posição média entre dois pontos internos da malha uniforme utilizada, (ii) no cálculo de  $\Gamma_i$  e  $J_{p_i}, i = 1, \dots, m$ , realizados nos passos 7 e 8 do algoritmo, os pesos e abs-

---

**Algoritmo 1** Algoritmo de solução para transferência de massa no tubo de Loschmidt usando o método DQMoM

---

1: Em  $t = 0$ , calcule o conjunto inicial de pesos e abcissas da Equação 3.35. No presente estudo foi usado o algoritmo PDA [16].

2: **while** ( $t < t_f$ ) **do**

3: Imponha as condições de contorno no topo e no fundo do tubo, de acordo com a Equação 3.38:

$$z = \pm l, \quad \phi_k = 0, \quad k = 0, \dots, 2m - 1.$$

4: **for all** ( *internal faces* ) **do**

5: Use a Eq. 3.6 para calcular  $\lambda_k$ ,  $k = 0, \dots, m - 1$ , nas células adjacentes à face.

6: Calcule as derivadas dos momentos  $\lambda_k$ ,  $k = 0, \dots, m - 1$ , na face.

7: Calcule  $\Gamma_i$ ,  $i = 1, \dots, m$ , usando a Eq. 3.22:

$$\sum_{i=1}^m M_{p_i}^k \Gamma_i = \frac{\partial \lambda_k}{\partial z}, \quad k = 0, \dots, m - 1$$

8: Calcule a matriz  $B_{ij}$  calculada usando a Eq. 3.27 e os fluxos  $J_{p_i}$ , usando as Eqs. 3.24 e 3.25:

$$\sum_{j=1}^{m-1} B_{ij} J_{p_j} = -\Gamma_i, \quad i = 1, \dots, m - 1,$$

$$J_{p_m} = -\frac{1}{M_{p_m}} \sum_{j=1}^{m-1} M_{p_j} J_{p_j}.$$

9: Calcule  $\phi_k$ ,  $k = 0, \dots, 2m - 1$  na face, usando a Eq. 3.34.

10: **end for**

11: **for all** ( *cells* ) **do**

12: Calcule as derivadas dos fluxos  $\phi_k$ ,  $k = 0, \dots, 2m - 1$  na célula.

13: Calcule  $a_{p_i}$  e  $b_{p_i}$  pela solução do sistema linear:

$$c_t \sum_{i=1}^m \left( M_{p_i}^k a_{p_i} + y_{p_i} k M_{p_i}^{k-1} b_{p_i} \right) = -\frac{\partial \phi_k}{\partial z}$$

14: Calcule os resíduos para integração temporal do sistema de EDAs:

$$\epsilon_{a_{p_i}} = \frac{\partial y_{p_i}}{\partial t} - a_{p_i}, \quad i = 1, \dots, m - 1,$$

$$\epsilon_{b_{p_i}} = \frac{\partial M_{p_i}}{\partial t} - b_{p_i}, \quad i = 1, \dots, m,$$

$$\epsilon_r = 1 - \sum_{i=1}^m y_{p_i}.$$

15: **end for**

16: **end while**

---

cissas nas faces do volume de controle foram obtidos por interpolação linear a partir dos pontos adjacentes à face e (iii) o cálculo do fluxo  $\phi_k$ ,  $k = 0, \dots, 2m - 1$ , realizado no passo 9, foi realizado considerando uma aproximação de 1ª ordem para as abscissas nas faces dos volumes de controle, usando um esquema de interpolação do tipo *upwind*[92–95, 98], para o qual a direção do fluxo difusivo do pseudo-componente  $i$  foi considerada. Esse esquema foi utilizado por conferir robustez e estabilidade durante a integração temporal, uma vez que não se obteve convergência usando um esquema de interpolação linear. Por outro lado, o uso desse esquema afeta diretamente a ordem de acurácia do sistema de equações discretizados do método.

Outro ponto relevante em relação ao algoritmo de solução implementado diz respeito ao número de condicionamento das matrizes dos sistemas lineares associados aos passos 7 e 13 do algoritmo. Com o aumento no número de pontos quadratura, o condicionamento dessas matrizes tende a ficar cada vez pior, levando a perda de precisão na solução dos sistemas lineares correspondentes. Para reduzir essa perda de acurácia, uma mudança de variáveis para as abscissas foi aplicada de acordo com a Equação 3.47:

$$I_{p_i} = \frac{M_{p_i}}{M_{ref}} \quad (3.47)$$

sendo

$$M_{ref} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (M_i^+ + M_i^-) \quad (3.48)$$

onde  $M_i^+$  e  $M_i^-$  são as massas molares dos componentes discretos em cada metade do tubo no instante inicial.

Essa mudança de variável efetivamente melhora o condicionamento das matrizes, reduzindo o resíduo quadrático médio absoluto das soluções dos sistemas lineares correspondentes. Para as soluções obtidas com até cinco pontos de quadratura, esses resíduos foram mantidos abaixo do tolerância absoluta usada no pacote DASSLC, que foi de  $10^{-10}$ . Contudo, para simulações com mais de cinco pontos de quadratura, não foi possível garantir essa acurácia.

O algoritmo de solução do método DCM é similar, sendo dado pelo Algoritmo 2.

No caso do DCM, todas as discretizações e interpolações espaciais consideraram um esquema linear de 2ª ordem e, portanto, o sistema discretizado de equações possui efetivamente essa acurácia durante a integração temporal.

### 3.3.2 Modelo de Filme

O procedimento de solução do modelo de filme foi baseado no solução analítica das equações de Maxwell-Stefan em estado estacionário e unidimensional, quando a concentração molar e os coeficientes de difusividade ( $\mathfrak{D}_{ij}$ ) das espécies são constantes

---

**Algoritmo 2** Algoritmo de solução para transferência de massa no tubo de Loschmidt usando o método DCM.

---

- 1: Especifique as condições iniciais e de contorno de acordo com a Eq. 3.30
- 2: **while** ( $t < t_f$ ) **do**
- 3:   **for all** ( *internal faces* ) **do**
- 4:     Calcule as derivadas das frações molares na face.
- 5:     Resolva as Equações de Maxwell-Stefan para calcular os fluxos difusivos:

$$\sum_{j=1}^{n-1} B_{ij} J_j = -c_t \frac{\partial y_i}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$J_n = -\frac{1}{M_n} \sum_{j=1}^{n-1} M_j J_j.$$

sendo:

$$B_{ii} = \frac{M_i}{M_n} \frac{y_i}{\mathfrak{D}_{in}} + \sum_{j=1; j \neq i}^n \frac{y_j}{\mathfrak{D}_{ij}},$$

$$B_{ij} = -y_i \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{ij}} - \frac{M_j}{M_n} \frac{1}{\mathfrak{D}_{in}} \right).$$

- 6:   **end for**
- 7:   **for all** ( *cells* ) **do**
- 8:     Calcule as derivadas dos fluxos difusivos  $J_i, i = 1, \dots, n-1$  na célula.
- 9:     Calcule os resíduos para integração temporal do sistema de EDAs:

$$\epsilon_{y_i} = c_t \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n-1,$$

$$\epsilon_r = 1 - \sum_{i=1}^n y_i.$$

- 10:   **end for**
  - 11: **end while**
-

[88]. Para maiores detalhes, ver o Apêndice A ou o a Seção 8.3 de TAYLOR e KRISHNA [14].

Como as equações do DQMoM têm o mesmo formato das equações do DCM, a mesma metodologia de solução é aplicada para os dois métodos. Entretanto, deve ser enfatizado que, enquanto os pseudo-componentes no DCM estão presentes nos dois contornos do filme, os pontos de quadratura que definem os pseudo-componentes discretizados no DQMoM não estão. Dessa forma, na metodologia DQMoM implementada neste trabalho foi assumido que os pseudo-componentes em um contorno do filme estão presentes dentro do filme com pesos nulos no outro contorno, o que não altera a caracterização da mistura em cada um dos contornos.

### 3.3.3 Critérios para análise de convergência do método

Devido a suas importâncias na caracterização da mistura e a suas dependências não lineares com a massa molar, as pressões de bolha e de orvalho são parâmetros adequados para medir a acurácia do método DQMoM proposto em relação aos resultados do DCM. A densidade da mistura é outra propriedade importante e também foi usada na avaliação do DQMoM. Essas propriedades foram calculadas de acordo com as seguintes equações:

$$P_{bubble} = \int_{\Omega_M} \hat{y}(M) P_{sat}(M, T) dM \cong \sum_{i=1}^m y_i P_{sat}(M_i, T), \quad (3.49)$$

$$P_{dew} = \left[ \int_{\Omega_M} \frac{\hat{y}(M)}{P_{sat}(M, T)} dM \right]^{-1} \cong \left[ \sum_{i=1}^m \frac{y_i}{P_{sat}(M_i, T)} dM \right]^{-1}, \quad (3.50)$$

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT}, \quad \bar{M} = \sum_{i=1}^m y_i M_i. \quad (3.51)$$

sendo  $M_i$  e  $y_i$  a massa molar e a fração molar dos pseudo-componentes no DCM e as abscissas e pesos dos pseudo-componentes discretizados no DQMoM. A pressão de saturação foi calculada usando a correlação dada por HUANG e RADOSZ [71] para hidrocarbonetos.

O desvio relativo percentual de uma propriedade genérica  $\psi$  no solução do DQMoM em relação à solução do DCM foi definida por:

$$\varepsilon_k(\psi_k, \psi^{DCM}) = \left| \frac{\psi_k - \psi^{DCM}}{\psi^{DCM}} \right| \times 100, \quad (3.52)$$

onde o índice subscrito  $k$  indica a solução para um dado nível de discretização, como por exemplo, o número de pontos de quadratura usados no DQMoM ou o número de pontos usados na malha de discretização espacial.

Para o problema de Loschmidt, a média espacial de  $\psi$  na metade superior (*top*) e inferior (*bottom*) do tubo foram calculadas por:

$$[\bar{\psi}(t)]^+ = \frac{1}{l} \int_0^l \psi(z, t) dz, \quad [\bar{\psi}(t)]^- = \frac{1}{l} \int_{-l}^0 \psi(z, t) dz, \quad (3.53)$$

sendo  $\bar{\psi}$  a média de  $\psi$  e os índices sobrescritos + e - são usados para indicar as metades do topo e do fundo do tubo.

Em relação ao modelo de filme, é importante verificar a acurácia da solução para os fluxos mássicos através do filme. Para tal, a seguinte integral foi definida:

$$\mu_k = \int_{\Omega_M} M^k N(M) dM \cong \sum_{i=1}^q M_i^k N_i, \quad (3.54)$$

onde, para o DCM,  $q = n$  e  $M_i$  e  $N_i$  são, respectivamente, a massa molar e o fluxo molar dos componentes ou pseudo-componentes discretos. Para o DQMoM  $q = m$  e  $M_i = M_{p_i}$  e  $N_i = N_{p_i}$  são a massa molar (abscissas) e fluxos mássicos associados aos pseudo-componentes discretizados. Os  $\mu_k$  são os chamados “momentos” dos fluxos mássicos.

Além disso, os momentos da distribuição de fração molar, dados pela Equação 3.6 para o DQMoM, e por

$$\lambda_k^{DCM} = \sum_{i=1}^n M_i^k y_i, \quad (3.55)$$

para o DCM, também são importantes na análise da acurácia do DQMoM. Portanto, o erro percentual relativo de  $\mu_k$  e  $\lambda_k$  entre os métodos foram usados para verificar a acurácia do DQMoM aplicado ao modelo de filme.

### 3.4 Propriedades da mistura contínua

Para as duas aplicações descritas na seção anterior, o método de solução DQMoM desenvolvido foi validado contra resultados do modelo de componentes discretos DCM utilizando a distribuição normalizada fornecida no Exemplo 7 de AMUNDSON *et al.* [62]:

$$y_0(p) = \begin{cases} \frac{(p-2)(p-16)^2}{8866}, & 6 \leq p < 16 \\ 0, & p \geq 16, \end{cases} \quad (3.56)$$

$$y_l(p) = \begin{cases} \frac{(p-12)(30-p)}{1661}, & 12 < p \leq 20 \\ 0, & 6 \leq p \leq 12, \end{cases} \quad (3.57)$$

onde  $p$  foi assumido como sendo uma variável contínua.

Essas distribuições foram usadas como condição de contorno para o modelo de filme,  $y(p, 0) = y_0(p)$ ,  $y(p, l) = y_l(p)$ , e como condições iniciais para as duas metades do tubo de Loschmidt,  $y_0^-(p) = y_0(p)$ ,  $z \in [-l, 0)$ ,  $y_0^+(p) = y_l(p)$ ,  $z \in (0, l]$ .

O modelo DCM foi resolvido para uma caracterização dessa mistura usando um modelo de *lumping* com 57 pseudo-componentes, com a variável contínua discretizada de acordo com AMUNDSON *et al.* [62]:

$$p_i = 6 + \frac{i-1}{4}, \quad i = 1, 2, \dots, 57. \quad (3.58)$$

A fórmula de Fuller-Schettler-Giddings [99, 100] foi usada para calcular os coeficientes binários de difusão de Maxwell-Stefan :

$$\mathbb{D}_{ij} = c \frac{T^{1,75}}{P} \frac{\sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{\left(\bar{V}_i^{1/3} + \bar{V}_j^{1/3}\right)^2}, \quad (3.59)$$

onde  $M_i$  é a massa molar e  $\bar{V}_i$  é o volume parcial de difusão molecular do pseudo-componente  $i$  que, de acordo com o trabalho de AMUNDSON *et al.* [62], foram aproximados, respectivamente, por  $M_i = 13.8p_i$  e  $\bar{V}_i = 20p_i$ , o que parece ser uma aproximação apropriada para misturas de hidrocarbonetos. Além disso, foi assumido a temperatura de  $T = 500[K]$ , a pressão de  $P = 5[Bar]$  e constante  $c = 1,013 \times 10^{-2}$  em todos os casos.

Finalmente, cada metade do tubo de Loschmidt foi de  $l = 0.4055[m]$  e a espessura do filme no modelo de filme foi de  $l = 0.0859[m]$ .

# Capítulo 4

## Resultados

Nesta Seção são comparados os resultados do método de solução baseado no DQMoM contra os resultados da solução com o DCM para os dois problemas apresentados na Seção 3.2. Para esses dois problemas, os resultados foram obtidos usando as distribuições de fração molar definidas na Seção 3.4 como condições iniciais, no caso do tubo de Loschmidt, ou como condições de contorno, no caso do modelo de filme. Uma vez que o DCM é usado para verificar o DQMoM, primeiramente a sua implementação é validada contra resultados experimentais ou numéricos disponíveis na literatura para os dois problemas abordados.

### 4.1 Difusão transiente em um tubo de Loschmidt usando o DCM

O método DCM implementado foi validado contra dados experimentais disponíveis no Exemplo 5.5.1 do livro de TAYLOR e KRISHNA [14], onde as duas metades do tubo são preenchidas com misturas de metano, argônio e hidrogênio. A Figura 4.1 ilustra a evolução temporal da média das composições de argônio ( $Ar$ ) e metano ( $CH_4$ ) em cada metade do tubo, onde nota-se a boa concordância com os dados experimentais [14, 101]. As médias em cada metade foram calculadas de acordo com Equação 3.53.

### 4.2 Difusão transiente em um tubo de Loschmidt usando o DQMoM

Antes de comparar os resultados do DQMoM com aqueles obtidos pelo DCM, um estudo de independência da malha espacial foi realizado para ambos os métodos. O número de pontos da malha usados para discretizar o domínio na coordenada  $z$  foi

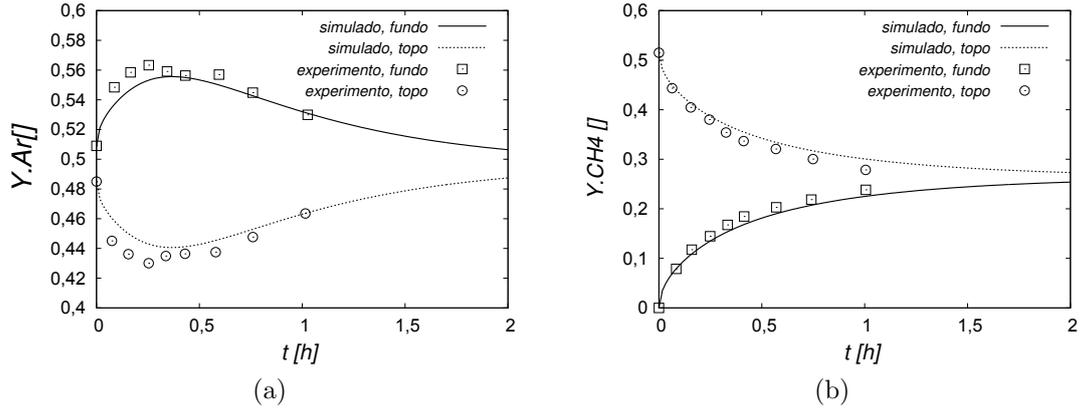


Figura 4.1: Evolução temporal das médias espaciais das frações molares de (a) argônio e (b) metano no fundo e no topo do tubo de Loschmidt. Dados experimentais extraídos de TAYLOR e KRISHNA [14].

aumentado e a diferença máxima ao longo do tempo da média espacial das pressões de bolha e de orvalho nas duas metades do tubo foram calculadas para duas malhas sucessivas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1. Como pode ser visto, se o valor de 1% no erro relativo máximo dado pela Equação 3.52 for considerado como parâmetro de convergência, a independência com a malha espacial foi obtida com 41 volumes para ambos os métodos.

Portanto, a malha com 41 volumes foi usada para avaliar a acurácia do método DQMoM contra a solução DCM usando o desvio percentual relativo definido pela Equação 3.52. A Tabela 4.2 mostra os valores máximo do conjunto de valores temporais do desvio percentual relativo das pressões de bolha, de orvalho e da massa específica obtidos nos volumes adjacentes à parede do topo e do fundo do tubo. Pode ser observado que todos os valores ficaram abaixo ou em torno de 1% para as simulações com o DQMoM com 4 pontos de quadratura. Usando este valor como critério para o máximo do desvio relativo, a convergência foi alcançada com 4 ou 5 pontos de quadratura.

A Figura 4.2 mostra a evolução temporal das pressões de bolha, de orvalho e da massa específica nos volumes adjacentes às paredes superior e inferior do tubo e o correspondente desvio percentual relativo do DQMoM com 4 e 5 pontos de quadratura em relação à solução do DCM. Os resultados apresentados nesta figura, juntamente com os resultados da Tabela 4.2, mostram claramente que a solução do DQMoM é bastante acurada com apenas 4 ou 5 pontos de quadratura.

Na Figura 4.3 são apresentados os perfis das pressões de bolha e de orvalho ao longo do tubo e os respectivos desvios relativos percentuais da solução do DQMoM para diferentes instantes de tempo usando  $m = 5$ , isto é, 5 pontos de quadratura. Esta figura mostra que o valor máximo do desvio relativo para a pressão de bolha foi

Tabela 4.1: Resultados para o estudo de independência de malha realizado com os métodos DCM e DQMoM: Valores máximos do desvio percentual relativo entre duas malhas sucessivas.

		$\max_t \{ \varepsilon_k (\bar{P}_k, \bar{P}_{k-1}; t) \}$ (%)			
		$[\bar{P}_{bub}]^-$	$[\bar{P}_{bub}]^+$	$[\bar{P}_{dew}]^-$	$[\bar{P}_{dew}]^+$
		DCM, $n = 57$			
	11	–	–	–	–
	21	3,61	2,76	0,98	4,63
	41	1,87	1,52	0,47	2,40
	61	0,35	0,53	0,09	0,81
	81	0,11	0,27	0,03	0,41
		DQMoM, $m = 4$			
1	11	–	–	–	–
2	21	0,96	2,85	0,76	4,29
3	41	1,07	1,77	0,26	2,17
4	61	0,53	0,71	0,13	0,72
5	81	0,31	0,41	0,12	0,36

Tabela 4.2: Valores máximo do desvio percentual relativo nas séries temporais das pressões de bolha, de orvalho e massa específica avaliados nos volumes de controle adjacentes às paredes do topo e do fundo do tubo de Loschmidt.

$m$	$\max_t \{ \varepsilon_m (P_m, P^{DCM}; t) \}$					
	$P_{bub}^-$	$P_{bub}^+$	$P_{dew}^-$	$P_{dew}^+$	$\rho^-$	$\rho^+$
2	32,40	37,25	45,40	45,02	2,06	1,38
3	3,67	1,71	0,37	1,08	0,47	0,29
4	0,77	0,46	0,18	1,05	0,23	0,16
5	0,80	0,15	0,11	0,65	0,18	0,10

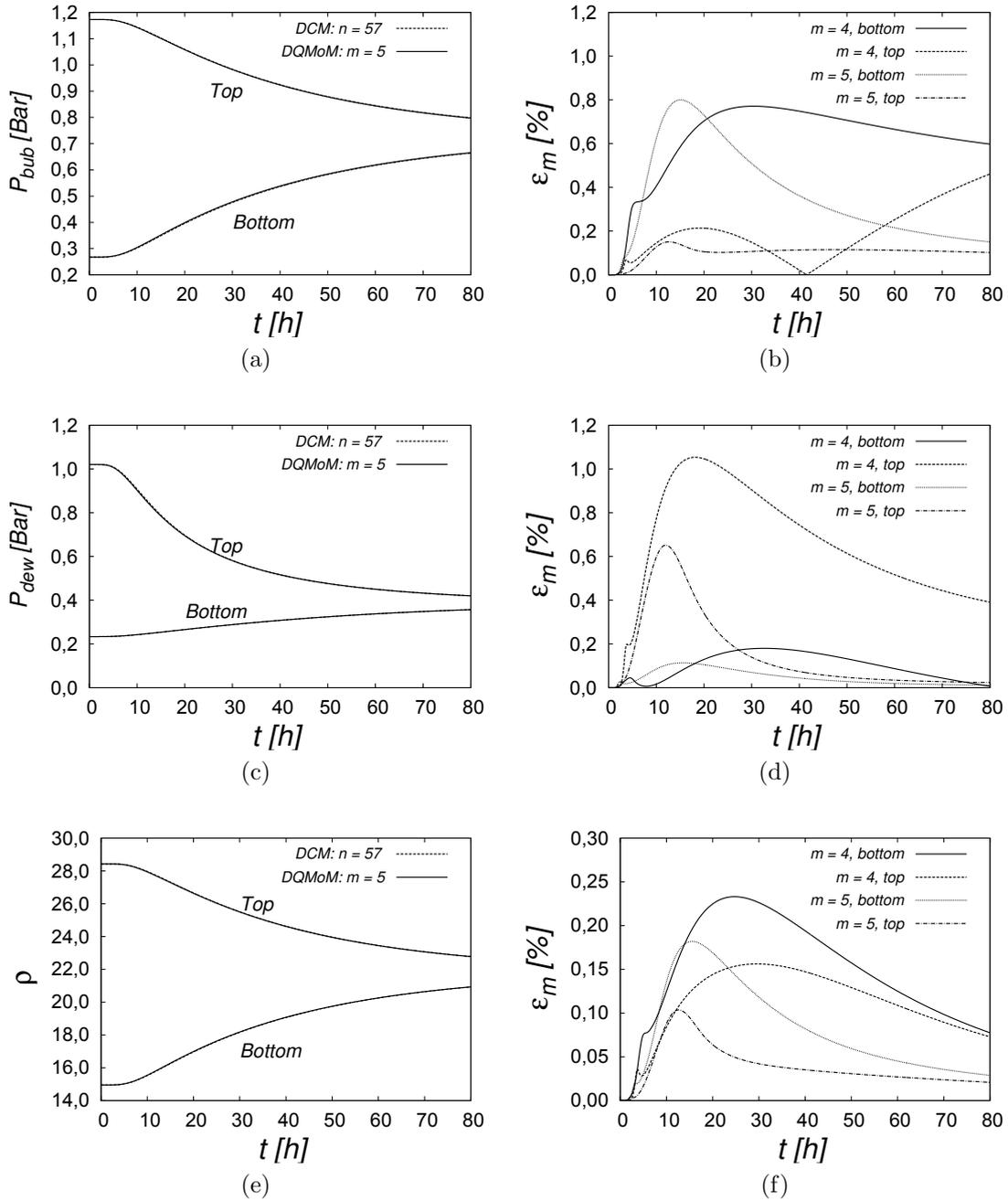


Figura 4.2: Evolução temporal das pressões (a) de bolha, (c) de orvalho e (e) da massa específica nos volumes de controle adjacentes às paredes do fundo e do topo do tubo de Loschmidt, assim como os desvios percentuais relativos das soluções do DQMoM para essas pressões (b) de bolha, (d) de orvalho e (f) da massa específica.

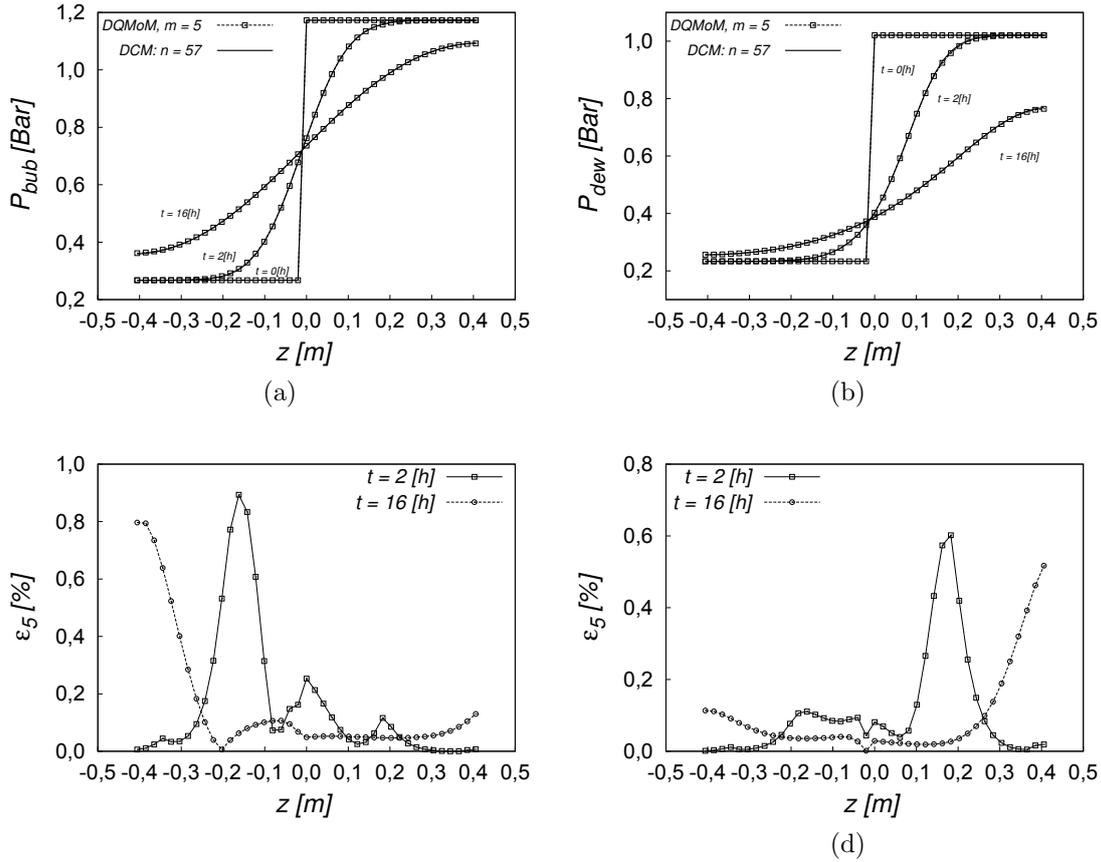
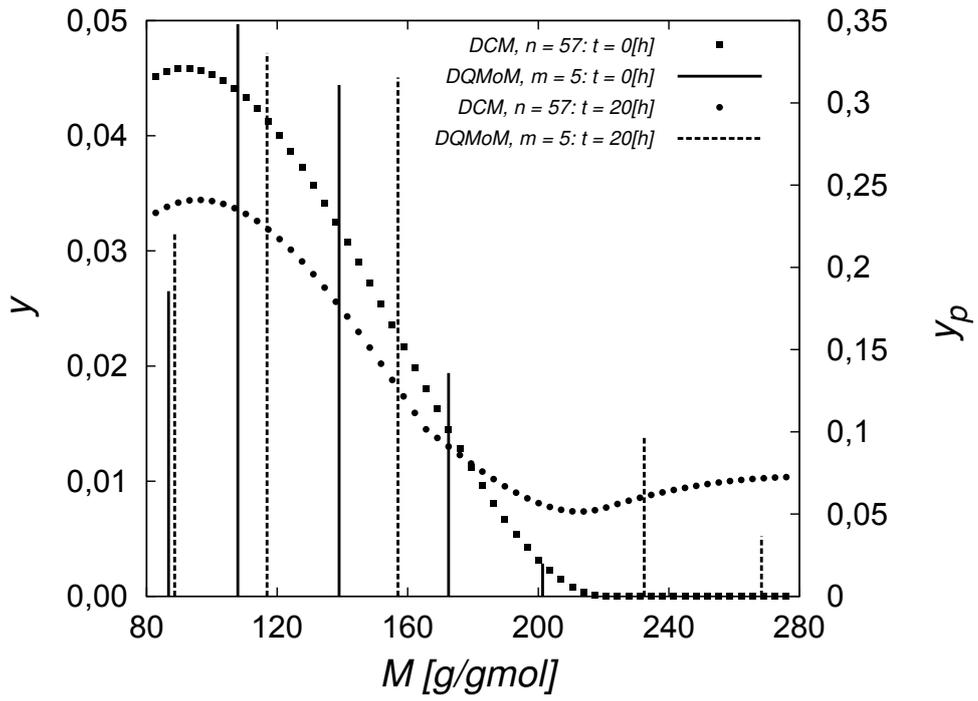


Figura 4.3: Perfis espaciais da (a) pressão de bolha e (b) pressão de orvalho para os instantes  $t = 0, 2, 16$  [h] e desvio relativo percentual da solução do DQMoM para as pressões de (c) bolha e (d) de orvalho nesses instantes.

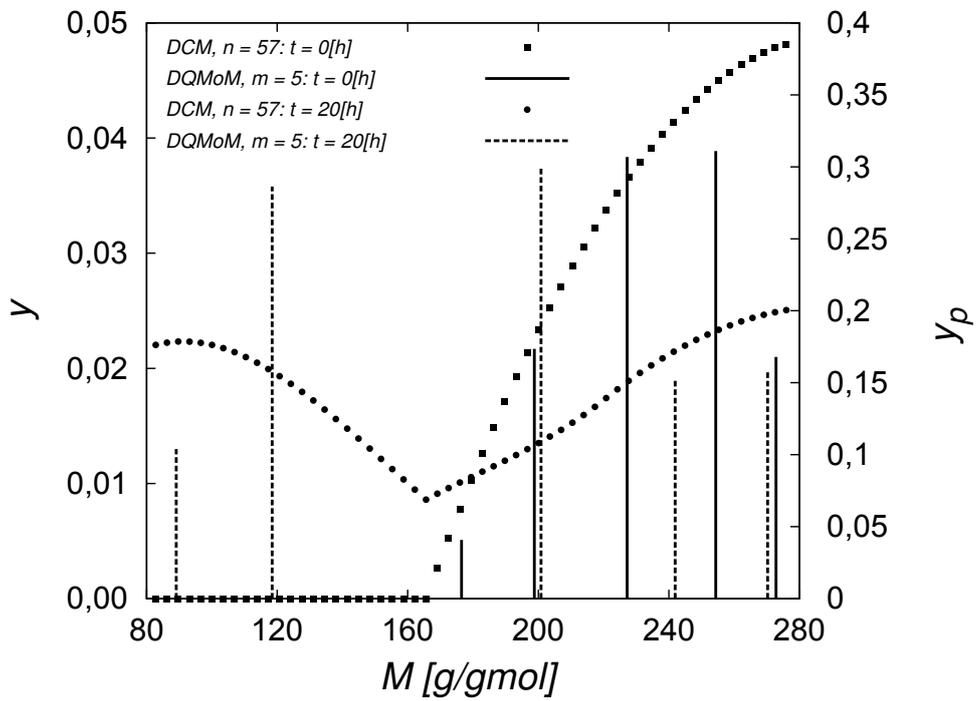
menor do que 0,9% para o instante de tempo  $t = 2$  [h] e 0,8% para  $t = 16$  [h]. Para a pressão de orvalho foi menor do que 0,6% para ambos os instantes de tempo. Este resultado reforça a conclusão sobre a alta acurácia obtida na solução do DQMoM para este problema.

A Figura 4.4 ilustra a distribuição discreta de fração molar obtida com o DCM e os respectivos pontos de quadratura obtidos com o DQMoM em duas posições espaciais ( $z = -0,25$  [m] e  $z = 0,25$  [m]) nos instantes  $t = 0$  e  $t = 20$  [h]. Nota-se claramente a adaptabilidade das abscissas da quadratura resultantes das mudanças de composição devido à transferência.

Finalmente, é importante comparar o custo computacional das soluções obtidas com o DCM e com o DQMoM. As duas foram obtidas usando um computador com um processador Intel Core(TM) i7-3537U com 2,00GHz e 8GB de memória RAM DDR3 com 1600MHz. O tempo de CPU para as simulações na malha de 41 volumes, foram de 1085[s] para o DCM e 37 e 85[s] para o DQMoM com, respectivamente,  $m = 4$  e  $m = 5$ . Ou seja, as soluções obtidas com o DQMoM foram aproximadamente 29 e 13 vezes mais rápidas do que aquelas obtidas com o DCM. Esse *speedup* era



(a)



(b)

Figura 4.4: Distribuição discreta de fração molar para os instantes  $t = 0$  e  $t = 20$  [h] nas posições (a)  $z = -0.25$  [m] e (b)  $z = 0.25$  [m]. As frações molares do DCM são representadas pelo eixo  $y$ , enquanto as barras verticais (impulsos) referem-se aos pontos de quadratura, cujos pesos são representados no eixo  $y_p$ .

esperado, uma vez que o tempo computacional não está ligado apenas à redução no número de equações de balanço de massa que são resolvidas, mas também à dimensão do sistema linear resultante das equações de Maxwell-Stefan. Deve ser observado também que este custo computacional foi obtido usando o algoritmo acoplado de solução de DAEs da DASSLC, com os seus *solvers* padrões para matrizes Jacobinas densas. É possível que o uso de algoritmos de solução e *solvers* lineares mais eficazes para esses tipos de problema, afetem os *speedups* obtidos.

### 4.3 Difusão estacionária em filme usando o DCM

O procedimento numérico de solução descrito na Seção 3.2.2 foi validado com os Exemplos 2.1.1, 8.3.1 e 8.5.1 de TAYLOR e KRISHNA [14] e com os Exemplos 1, 2a, 2b, 2c, 3 e 7 de AMUNDSON *et al.* [62], para misturas com 3, 8 e 57 espécies ou pseudo-componentes. Para a maioria desses exemplos, os resultados obtidos foram muito próximos aos resultados apresentados no trabalho original, sendo que, em particular, os resultados foram idênticos, dentro da precisão apresentada, aos resultados fornecidos nos exemplos de TAYLOR e KRISHNA [14]. Para ilustrar, a Figura 4.6 apresenta os perfis de composição de acetona, metanol no tubo de Stefan apresentado no Exemplo 2.1.1 de TAYLOR e KRISHNA [14], comparando contra resultados experimentais obtidos do trabalho de CARTY e SCHRODT [102]. Já na Figura 4.5, são apresentados os fluxos normalizados dos 57 pseudo-componente difundindo no tubo de Stefan apresentado no Exemplo 7 de AMUNDSON *et al.* [62], sendo comparado com resultados numéricos apresentados por essa última referência.

### 4.4 Difusão estacionária em filme usando o DQ-MoM

Os “momentos” dos fluxos, conforme definidos pelas integrais definidas na Equação 3.54 para vários valores de  $k$ , foram avaliados com as soluções do DCM e DQMoM. A Tabela 4.3 mostra os resultados do DCM para  $k = 1, \dots, 8$  e os desvios relativos entre as duas soluções conforme definido pela Equação 3.52. Nota-se que, para o problema especificamente tratado de difusão equimolar, o fluxo molar total da mistura é nulo, isto é,  $N_t = 0$  (cf. Equação A.10 no Apêndice A) e, conseqüentemente, o “momento” de ordem 0 (zero) dos fluxos, é por definição, igualmente nulo. Pode ser observado que usando apenas dois pontos de quadratura em cada contorno do filme, os desvios percentuais relativos foram menor do que 0,7% na predição de todas as integrais. Além disso, os desvios foram muito baixos para  $m = 3$  e  $m = 4$ , sendo efetivamente

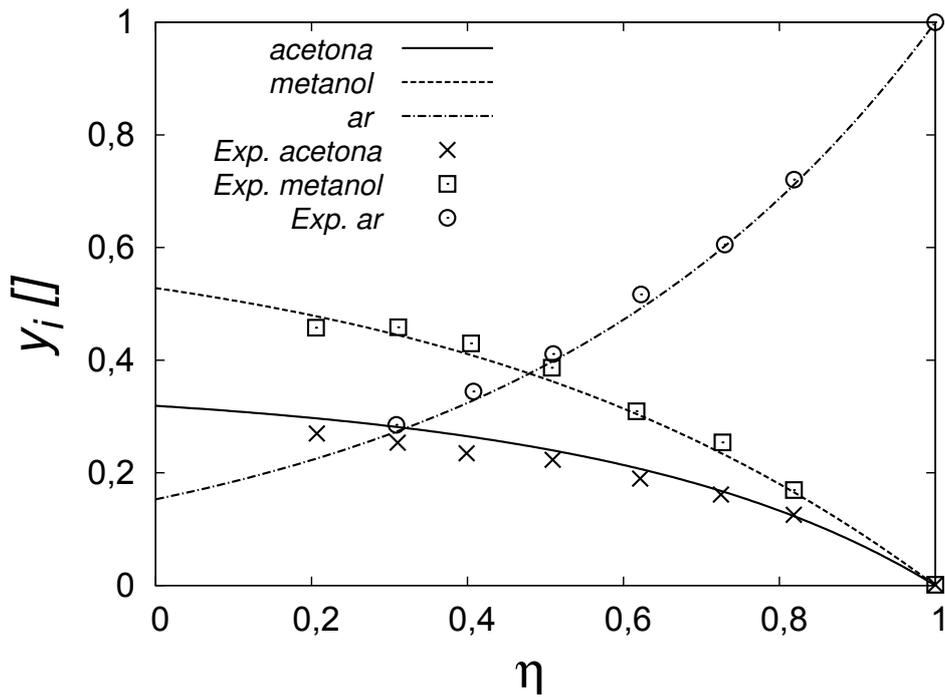


Figura 4.5: Perfis espaciais das frações molares de acetona, metanol e ar em um tubo de Stefan. Resultados experimentais extraídos do livro de CARTY e SCHRODT [102].

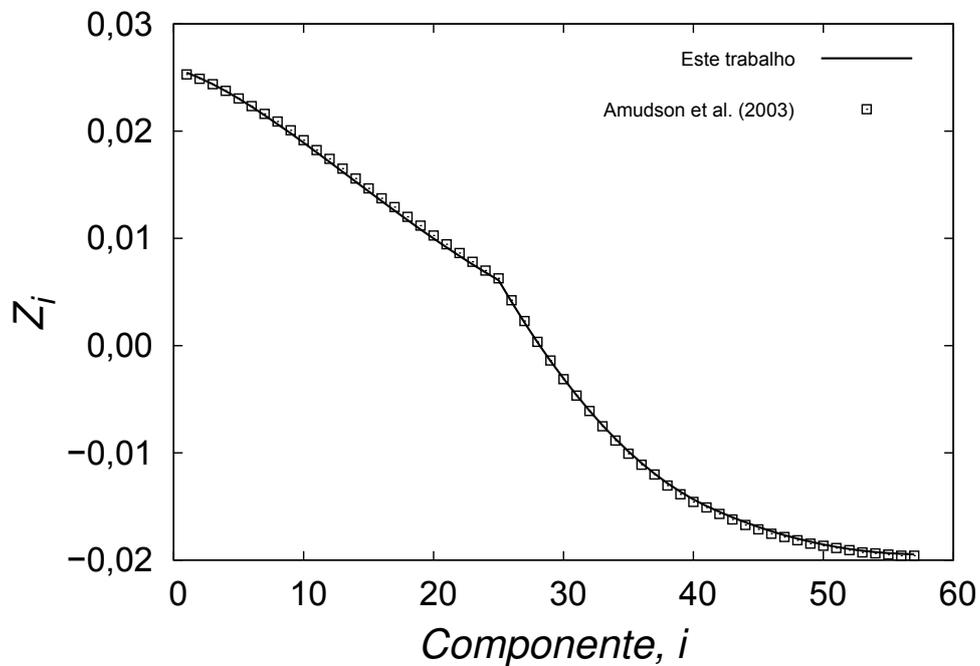


Figura 4.6: Comparação entre os fluxos normalizados dos componentes,  $Z_i = N_i l / c_i D_{12}$ , calculado pela solução analítica implementada neste trabalho contra os resultados no estudo de AMUNDSON *et al.* [62].

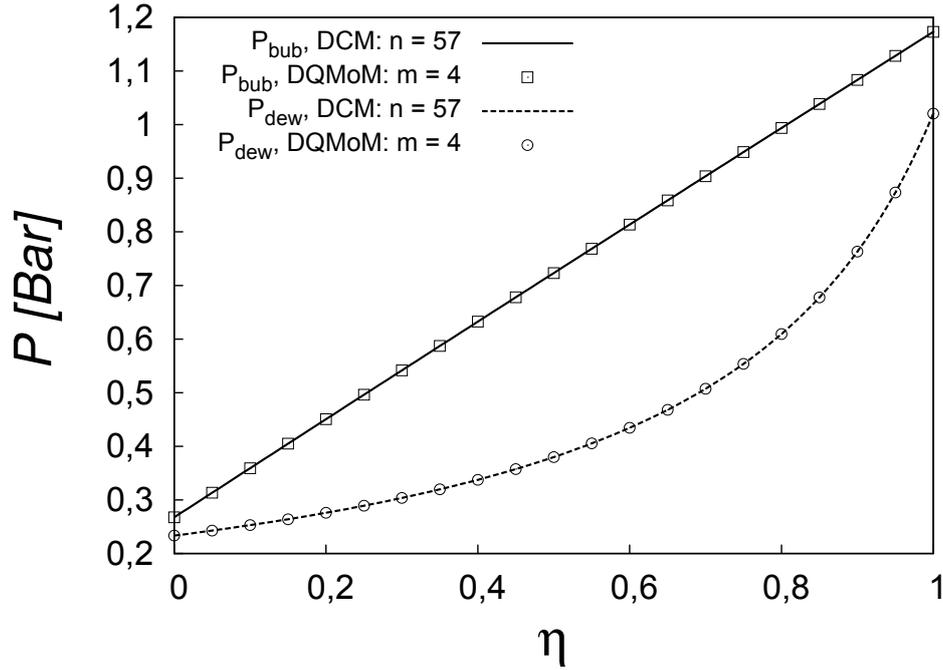


Figura 4.7: Pressões de bolha e de orvalho através do filme obtidas com o método DCM e com o DQMoM com quatro pontos de quadratura.

nulos para  $m = 7$  dentro da precisão reportada, que foi de oito casas decimais. Esse resultado mostra que o DQMoM foi extremamente acurado na predição dessas integrais.

Tabela 4.3: Desvios percentuais relativos para o DQMoM para as integrais definidas pela Equação 3.54 para a solução do modelo de filme.

$k$	$\mu_k^{DCM}$	$\varepsilon_m[\%]$				
		$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 7$
1	$-1,22964109 \times 10^{-1}$	5,296	0,249	0,013	$6,734 \times 10^{-4}$	0
2	$-4,35508900 \times 10^1$	3,570	0,249	0,013	$3,738 \times 10^{-4}$	0
3	$-1,22380569 \times 10^4$	4,199	0,135	0,007	$2,942 \times 10^{-4}$	0
4	$-3,20714066 \times 10^6$	6,631	0,110	0,006	$2,597 \times 10^{-4}$	0
5	$-8,20294546 \times 10^8$	10,338	0,119	0,005	$2,435 \times 10^{-4}$	0
6	$-2,08278762 \times 10^{11}$	14,884	0,193	0,004	$2,348 \times 10^{-4}$	0
7	$-5,28700913 \times 10^{13}$	19,942	0,366	0,005	$2,304 \times 10^{-4}$	0
8	$-1,34577549 \times 10^{16}$	25,272	0,672	0,006	$2,289 \times 10^{-4}$	0

A Figura 4.7 mostra os resultados para as pressões de bolha e de orvalho através do filme calculados pelo DCM e pelo DQMoM, esse último com quatro pontos de quadratura. Nota-se que os resultados apresentados para os dois métodos nesta figura são indistinguíveis dentro da resolução dos gráficos reportados.

A Figura 4.8 apresenta o primeiro, o segundo e o terceiro momentos da distribuição de fração molar,  $\lambda_k$ , através do filme, para o DCM e DQMoM, o último com

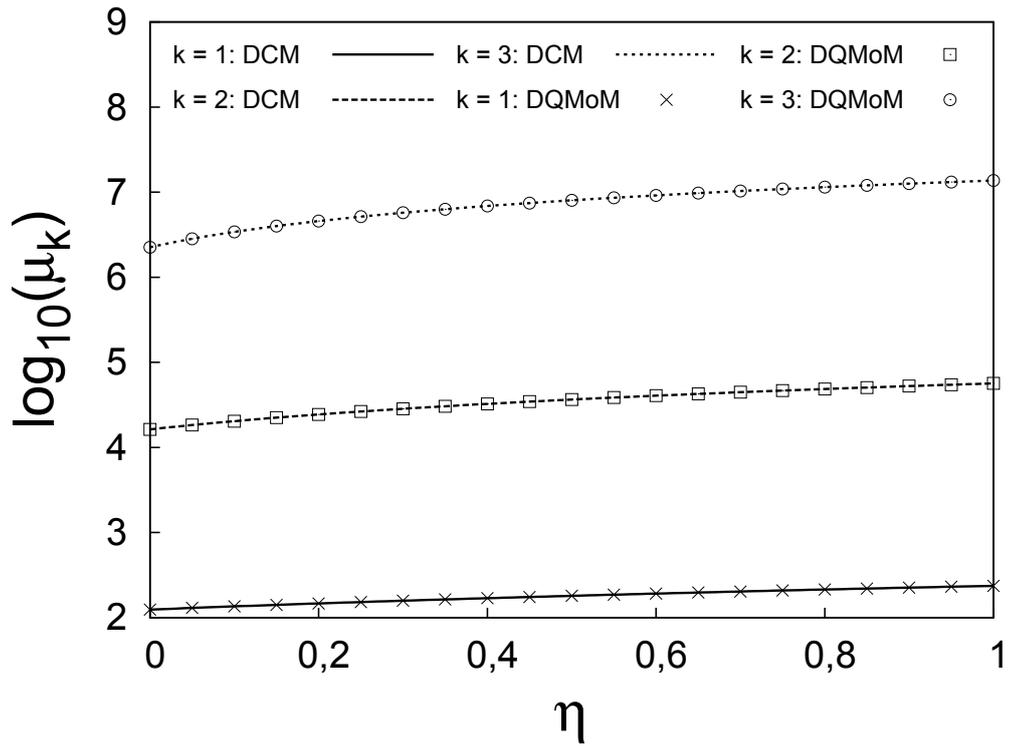


Figura 4.8: Logaritmo decimal do primeiro, segundo e terceiro momento através do filme da distribuição de fração molar dada por AMUNDSON *et al.* [62]. Método DQMoM usando quatro pontos de quadratura.

$m = 4$ , como definido pelas Equações 3.1 e 3.55. Novamente, os resultados do DCM e do DQMoM são muito próximos um do outro, ratificando a elevada acurácia da quadratura na predição dos momentos da distribuição.

# Capítulo 5

## Conclusões

O método de caracterização adaptativa por pseudo-componentes para misturas contínuas de LAGE [2] e JATOBA *et al.* [9] foi estendido para problemas de transferência de massa com difusão de Maxwell-Stefan e aplicado para problemas clássicos de difusão transiente em um tubo de Loschmidt e difusão estacionária em filmes finos (*Film Model*). Para este último problema, foi demonstrado que as equações do DQMoM reduzem-se para um esquema de caracterização fixa da mistura. A solução do problema de caracterização foi resolvido permitindo que todos os pseudo-componentes discretizados pelo DQMoM nos dois contornos do filme existam dentro do filme.

Para a difusão transiente no tubo de Loschmidt, os resultados obtidos com o DQMoM para pressões de bolha e de orvalho da mistura apresentaram-se em excelente acordo com os resultados obtidos pelo modelo DCM. Durante a evolução temporal, o máximo desvio relativo das pressões de bolha e de orvalho nas paredes do topo e do fundo do tubo foram inferiores a 0,8% usando cinco pontos de quadratura. Considerando os algoritmos de solução implementados, as simulações realizadas neste trabalho mostraram ainda que o método DQMoM obteve uma elevada eficiência computacional, sendo cerca de 13 a 29 vezes mais rápido que o DCM, respectivamente, para quatro e cinco pontos de quadratura.

Para o modelo de filme, os resultados para os “momentos” dos fluxos mássicos, momentos da distribuição de fração molar e para as pressões de bolha e de orvalho foram extremamente acurados. Os desvios relativos percentuais dos “momentos” dos fluxos de ordem um até oito foram menores do que 0,02% e 0,001% usando apenas três e quatro pontos de quadratura, respectivamente.

Portanto, pelos resultados apresentados na solução desses dois problemas de transferência de massa, conclui-se que o método de caracterização adaptativa por pseudo-componentes para transferência de massa pode ser estendido com elevada acurácia para problemas com o modelo de difusão de Maxwell-Stefan.

# Capítulo 6

## Sugestões para trabalhos futuros

As sugestões para continuação do presente estudo são separadas em duas vertentes: a primeira diz respeito ao melhoramento dos procedimentos numéricos para resolução dos problemas aplicados de transferência de massa propostos e a segunda está relacionada à extensão da metodologia para tratamento de escoamentos não-isotérmicos e escoamentos multifásicos.

No que se refere à primeira vertente, cabe destacar que, embora os resultados apresentados mostrem elevada acurácia e eficiência da solução obtida com o DQMoM frente aos resultados do método clássico DCM, a implementação acoplada desenvolvida neste estudo para o método DQMoM foi extremamente sensível ao esquema de interpolação usado para as abscissas no cálculo dos fluxos  $\phi_k$ ,  $k = 0, \dots, 2m - 1$ , i.e. passo 9 do Algoritmo 1. Não foi obtida a convergência na integração temporal com a utilização de esquema de interpolação linear das abscissas nas faces dos volumes de controle. Por outro lado, os resultados apresentados foram obtidos com o uso do esquema de interpolação de 1ª ordem do tipo *upwind* usando a direção dos fluxos difusivos dos pseudo-componentes. O uso desse esquema efetivamente degrada a ordem de acurácia da interpolação e conseqüentemente do algoritmo de solução adotado. Portanto, o estudo de novos esquemas de interpolação de 2ª ordem numericamente estáveis, que sejam ao mesmo tempo capazes de preservar a realizabilidade da função de distribuição é sugerido.

Outro ponto relevante em relação ao algoritmo de solução implementado diz respeito à sua perda de robustez com o aumento do número de pontos de quadratura. Foi observada uma rápida queda na acurácia da solução dos sistemas lineares realizados nos passos 7 e 14 do Algoritmo 1 com o aumento do número de pseudo-componentes. Essa perda de acurácia está relacionada a um aumento no grau de mau-condicionamento das matrizes desses sistemas lineares na medida em que se aumenta a ordem do sistema. Como descrito na Seção 3.3.1 a mudança de variável aplicada nas abscissas efetivamente melhorou o condicionamento das matrizes, mas não foi possível garantir a resolução desejada para mais de cinco pontos de quadra-

tura. Como uma possível solução para reduzir essa perda de resolução, sugere-se a avaliação da utilização de pré-condicionadores para as matrizes densas desses sistemas lineares.

O desenvolvimento de algoritmos de solução mais robustos é outro ponto que deve motivar novos estudos antes da extensão da metodologia para problemas mais complexos. Com efeito, também foram observados erros associados ao mau condicionamento da matriz Jacobiana do sistema não linear de equações durante a integração temporal na DASSLC, evidenciando um possível problema de singularidade na solução. Nesse sentido, o estudo de uma reformulação numérica das equações do DQMoM associado ao balanço de massa das espécies e das equações de Maxwell-Stefan é de fato um ponto que merece atenção.

No que se refere à segunda vertente, a sequência natural do desenvolvimento da linha de pesquisa é a extensão da metodologia para escoamentos não-isotérmicos. Esse desenvolvimento pode ser feito tanto para a formulação Fickiana para a transferência de massa desenvolvida no trabalho de JATOBA *et al.* [9], quanto para a formulação de Maxwell-Stefan desenvolvida neste estudo. É relevante também a comparação das duas formulações na aplicação a problemas de transferência de massa para evidenciar suas diferenças e relevância no caso da transferência de massa em misturas contínuas.

No que concerne a extensão da metodologia para tratamento de escoamentos multifásicos, o primeiro ponto é definir a abordagem multifásica a ser adotada. Seguindo estudos para transferência de massa em sistemas bifásicos, é possível adotar uma formulação homogênea de equações médias de conservação das fases e técnicas numéricas de reconstrução explícita da interface [103–110] ou uma formulações multifluido, que resolvem as equações médias de conservação para cada fase independente, calculando os termos de transferência interfacial, em geral, através de termos algébricos de fechamento [111–113].

Partindo de uma formulação homogênea é possível avaliar a extensão para misturas contínuas da formulação discreta proposta nos trabalhos de GANGULI e KENIG [107], KENIG *et al.* [108] ou de MARSCHALL *et al.* [109], que apresentaram um modelo contínuo para transferência de massa através de interfaces. Com efeito, durante a realização deste trabalho, foi conduzido um estudo paralelo estendendo a metodologia proposta por MARSCHALL *et al.* [109] para escoamentos compressíveis [114], extensão essa que foi validada na simulação da ascensão de gotas de n-butanol e ácido succínico em água, frente a dados experimentais de YANG e MAO [110]. Pelos estudos realizados, considera-se que a formulação das equações de transferência de massa pode ser aplicada diretamente a componentes contínuos e, conseqüentemente, o desenvolvimento da extensão da metodologia de solução desenvolvida neste estudo é também sugerida.

Para formulações do tipo multi-fluido, o primeiro passo sugerido é o desenvolvimento de um modelo de duplo-filme, estendendo diretamente a metodologia de solução do modelo de filme para misturas contínuas apresentado neste trabalho. Esse modelo é base para os cálculos dos fluxos mássicos, permitindo implementar um mecanismo de acoplamento entre as fases nos cálculos de transferência de massa interfacial [113, 115, 116]. Além disso, o desenvolvimento de um modelo de duplo filme permitirá o desenvolvimento de metodologias para resolução de problemas típicos de transferência de massa aplicados à Engenharia Química, e.g. processos de destilação, evaporação e condensação [14], em sistemas misturas contínuas.

# Apêndice A

## Metodologia de solução do modelo de filme

Usando notação indicial cartesiana, a forma matricial das equações de Maxwell-Stefan e suas condições de contorno nos dois lados do filme são dadas por TAYLOR e WEBB [88] apud TAYLOR e KRISHNA [14].

$$\begin{aligned}\frac{dy_i}{d\eta} &= \Phi_{ij} y_j + \phi_i, \\ y_i|_{\eta=0} &= y_{i,0}, \\ y_i|_{\eta=1} &= y_{i,l},\end{aligned}\tag{A.1}$$

onde  $\eta = z/l$ , sendo  $l$  o comprimento ou espessura do filme.

Os coeficientes da matriz  $\Phi_{ij}$  e o vetor  $\phi_i$  são definidos por:

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{c_t \mathfrak{D}_{in}/l} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{N_k}{c_t \mathfrak{D}_{ik}/l}.\tag{A.2}$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \left( \frac{1}{c_t \mathfrak{D}_{ij}/l} - \frac{1}{c_t \mathfrak{D}_{in}/l} \right).\tag{A.3}$$

$$\phi_i = -\frac{N_i}{c_t \mathfrak{D}_{in}/l}.\tag{A.4}$$

Para os coeficientes de difusividade de  $\mathfrak{D}_{ij}$  e concentração molar  $c_t$  constantes, o sistema de Equações A.1 apresenta solução analítica dada por[14]:

$$y_i - y_{i,0} = [\exp(\Phi_{ij}\eta) - \delta_{ij}] [\exp(\Phi_{ij}) - \delta_{ij}]^{-1} (y_{j,l} - y_{j,0}).\tag{A.5}$$

Os fluxos difusivos podem ser obtidos em  $\eta = 0$  a partir de:

$$J_{i,0} = -\frac{c_t}{l} B_{ij,0}^{-1} E_{ij} (y_{j,l} - y_{j,0}),\tag{A.6}$$

onde

$$E_{ij} = \Phi_{ij} [\exp(\Phi_{ij}) - \delta_{ij}]^{-1} . \quad (\text{A.7})$$

A matriz  $E_{ij}$  é chamada matriz de correção, sendo função dos fluxos molares. Ela é singular para problemas de difusão equimolar, isto é problemas onde a soma dos fluxos molares é igual a zero. Nesses casos, TAYLOR e WEBB [88] sugerem a seguinte expansão da sua inversa em série de potências:

$$E_{ij}^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \Phi_{ij}^k . \quad (\text{A.8})$$

que, segundo os autores, é uma série convergente mesmo quando  $\Phi$  é singular.

Os fluxos molares  $N_i$  podem ser calculados através do seguinte sistema de equações não lineares:

$$N_i = J_{i,0} + y_{i,0} \sum_{j=1}^n N_j, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i N_i = 0, \quad (\text{A.10})$$

onde  $\nu_i$  são chamados de coeficientes de determinação, que definem o tipo de problema. Por exemplo, para  $\nu_i = 1, \forall i$ , o problema corresponde a difusão equimolar e para  $\nu_n = 1$ , o problema é chamada do difusão de Stefan.

O sistema não linear de equações dado pelas Equações A.9 d A.10 foi resolvido usando o método de Newton-Raphson para obtenção dos fluxos  $N_i$ .

## Apêndice B

# Discretização simplificada das equações de Maxwell-Stefan para misturas semi-contínuas

As Equações 2.60 e 2.62, descritas na Secção 2.4.2, apresentam o modelo de Maxwell-Stefan para misturas semi-contínuas, composta por um único componente contínuo e  $n$  componente discretos, conforme proposto no estudo de JATOBÁ [3]. Para obtenção de uma formulação discreta dos fluxos difusivos dos pseudo-componentes baseada no DQMoM, a autora propõem a seguinte integração da equação para o componente contínuo:

$$c_t \int_{\Omega_M} \hat{\mathbf{d}}(M) dM = \int_{\Omega_M} \int_{\Omega_M} \frac{\hat{y}(M) \hat{\mathbf{J}}(\tilde{M}) - \hat{y}(\tilde{M}) \hat{\mathbf{J}}(M)}{\mathfrak{D}(M, \tilde{M})} d\tilde{M} dM + \int_{\Omega_M} \sum_{j=1}^n \frac{\hat{y}(M) \mathbf{J}_j - y_j \hat{\mathbf{J}}(M)}{c_t \mathfrak{D}(M, M_j)} dM, \quad (\text{B.1})$$

Aplicando a regra de quadratura de Gauss-Christoffel dada pela Equação 3.2 com o subsequente uso da propriedade da função  $\delta_D$  definido pela Equação 3.3, a seguinte Equação é apresentada nesta referência:

$$c_t \sum_{i=1}^m \mathbf{d}_{p_i} = \sum_{i=1}^m \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_{p_k} - y_{p_k} \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_{p_k})} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_j)}. \quad (\text{B.2})$$

Os termos dentro dos somatórios no índice  $i$  podem ser agrupados resultando em:

$$\sum_{i=1}^m \underbrace{\left[ c_t \mathbf{d}_{p_i} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_{p_k} - y_{p_k} \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_{p_k})} - \sum_{j=1}^n \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_j)} \right]}_{A_{p_i}} = 0. \quad (\text{B.3})$$

A solução apresentada no estudo de JATOBÁ [3] consiste na solução trivial para a Equação B.3, que é obtida ao se considerar que todos os termos do somatório são identicamente nulos, i.e.  $A_{p_i} = 0$ ,  $i = 1, \dots, m$ . Neste caso:

$$c_t \mathbf{d}_{p_i} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^m \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_{p_k} - y_{p_k} \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_{p_k})} + \sum_{j=1}^n \frac{y_{p_i} \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_{p_i}}{\mathfrak{D}(M_{p_i}, M_j)}, \quad i = 1, \dots, m. \quad (\text{B.4})$$

As equações para as espécies químicas conhecidas da mistura semi-contínua são obtidas ao se aplicar a regra de quadratura e as propriedades da função  $\delta_D$  a Equação 2.62. O resultado apresentado pela autora é:

$$c_t \mathbf{d}_i = \sum_{k=1}^m \frac{y_i \mathbf{J}_{p_k} - y_{p_k} \mathbf{J}_i}{\mathfrak{D}(M_i, M_{p_k})} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_i \mathbf{J}_j - y_j \mathbf{J}_i}{\mathfrak{D}(M_i, M_j)}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{B.5})$$

Portanto, nota-se que a solução apresentada no trabalho de JATOBÁ [3] corresponde a uma formulação simplificada para o cálculo dos fluxos difusivos das espécies e pseudo-componentes de uma mistura semi-contínua, que é obtida ao se considerar a solução trivial das equações resultantes da discretização do momento de ordem 0 (zero) das equações de Maxwell-Stefan do componente contínuo. Essa simplificação justifica a baixa acurácia dos resultados apresentados neste trabalho com este modelo.

# Referências Bibliográficas

- [1] RODRIGUES, R. C., AHÓN, V. R. R., LAGE, P. L. C. “An adaptive characterization scheme for the simulation of multistage separation of continuous mixtures using the quadrature method of moments.” *Fluid Phase Equilibria*, v. 318, pp. 1–12, 2012.
- [2] LAGE, P. L. C. “The quadrature method of moments for continuous thermodynamics”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 31(7), pp. 782–799, 2007.
- [3] JATOBÁ, L. F. C. *Desenvolvimento de métodos numéricos para simulação da transferência de massa no escoamento de misturas multicomponentes semicontínuas com caracterização adaptativa*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química da COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- [4] MARQUARDT, W., WATZDORF, R. *Reduced Modelling of Complex Fluid Mixtures by the Wavelet-Galerkin Method*. Relatório técnico, RWTH Aachen University of Technology, 1995.
- [5] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. “Fully adaptive model size reduction for multicomponent separation problems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, pp. S811–S816, 1997.
- [6] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. “An adaptive multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixture separation process”, *Industrial And Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 11, pp. 2334–2348, 2003.
- [7] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. “Adaptive multigrid solution strategy for the dynamic simulation of petroleum mixture process”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, pp. 139–148, 2004a.
- [8] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. “New approach to refinery process simulation with adaptive composition representation”, *A.I.Ch.E Journal*, v. 50, n. 3, pp. 633–645, 2004b.

- [9] JATOBA, L., LAGE, P., SILVA, L., et al. “Simulation of the compressible flow with mass transfer of semi-continuous mixtures using the direct quadrature method of moments”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 64, n. 7, pp. 153–166, 2014.
- [10] PETITFRERE, M., NICHITA, D. V., MONTEL, F. “Multiphase equilibrium calculations using the semicontinuous thermodynamics of hydrocarbon mixture”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, pp. 365–378, 2014.
- [11] SINGER, S. L. “Direct Quadrature Method of Moments with delumping for modeling multicomponent droplet vaporization”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 103, pp. 940–954, 2016.
- [12] LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P. “Quadrature method of moments for modeling multi-component spray vaporization”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 36, n. 1, pp. 51 – 59, 2010.
- [13] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. 2<sup>nd</sup> ed. , LTC, 2002.
- [14] TAYLOR, R., KRISHNA, R. *Multicomponent Mass Transfer*. Jhon Wiley & SONS, INC., 1993.
- [15] GAUTSCHI, W. *A Survey of Gauss-Christoffel Quadrature Formulae*. Relatório técnico, Department of Computer Sciences, Purdue University, West Lafayette, Ind. (USA), 1981. Accessed: 2018-02-28.
- [16] GORDON, R. G. “Error bounds in equilibrium statistical mechanics”, *Journal of Mathematical Physics*, v. 9, n. 5, pp. 655–663, 1968.
- [17] CROWELL, B. “Light and Matter”. Creative Commons Attribution-ShareAlike license, 2015.
- [18] WIKIPEDIA. “Conservation Law”. Creative Commons Attribution-ShareAlike License, 2018. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Conservation\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Conservation_law)>. Accessed: 2018-03-12.
- [19] LAI, W. M., RUBIN, D., KREMPL, E. *Introduction to Continuum Mechanics*. Third ed. , Butterworth-Heinemann, 1999.
- [20] MASE, G. T., MASE, G. E. *Continuum Mechanics for Engineers*. Second ed. , CRC Press, 1999.
- [21] GURTIN, M. E. *An Introduction to Continuum Mechanics*. Academic Press, Inc., 1981.

- [22] REYNOLDS, O. “The Sub-Mechanics of the Universe”, *Papers on Mechanical and Physical Subjects*, v. 3, 1903.
- [23] ARIS, R. *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. New York, Dover Publications, Inc., 1989.
- [24] LEAL, L. G. *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge, Cambridge University Press, 2007.
- [25] RA, Y., REITZ, R. D. “A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 35, pp. 101–117, 2009.
- [26] FAIRBANKS, D., WILKE, C. “Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixture”, *Industrial And Engineering Chemistry*, v. 42, pp. 471–475, 1950.
- [27] DE GROOT, S. R., MAZUR, P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam, 1966.
- [28] CURTISS, C. F., BIRD, R. B. “Multicomponent Diffusion”, *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 38, pp. 2515–2522, 1999. doi: 10.1021/ie9901123.
- [29] MERK, H. J. “The macroscopic equations for simultaneous heat and mass transfer in isotropic, continuous and closed systems.” *Applied Science Research*, v. A8, pp. 73–99, 1959.
- [30] COELHO, R., TELLES, A. S. “Extended Graetz problem accompanied by Dufour and Soret effects”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, n. 15, pp. 3101 – 3110, 2002.
- [31] ABREU, C., ALFRADIQUE, M., TELLES, A. S. “Boundary layer flows with Dufour and Soret effects: I: Forced and natural convection”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 13, pp. 4282–4289, 2006.
- [32] RYZHKOV, I. I. “The extended Graetz problem with specified heat flux for multicomponent fluids with Soret and Dufour effects”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 66, n. 0, pp. 461 – 471, 2013.
- [33] TSAI, R., HUANG, J. “Heat and mass transfer for Soret and Dufours effects on Hiemenz flow through porous medium onto a stretching surface”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 52, n. 910, pp. 2399 – 2406, 2009.

- [34] NARAYANA, P. L., SIBANDA, P. “Soret and Dufour effects on free convection along a vertical wavy surface in a fluid saturated Darcy porous medium”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 53, n. 1516, pp. 3030 – 3034, 2010.
- [35] TAI, B.-C., CHAR, M.-I. “Soret and Dufour effects on free convection flow of non-Newtonian fluids along a vertical plate embedded in a porous medium with thermal radiation”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 37, n. 5, pp. 480 – 483, 2010.
- [36] MENDOZA, D., KJELSTRUP, S. “Modeling a non-equilibrium distillation stage using irreversible thermodynamics”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 12, pp. 2713 – 2722, 2011.
- [37] ESPÓSITO, R. O., ALIJÓ, P. H. R., SCILIPOTI, J. A., et al. *Compositional Grading in Oil and Gas Reservoir*. Gulf Professional Publishing. Elsevier, 2017.
- [38] PRAUSNITZ, J. “Phase equilibria for complex fluid mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 1 – 18, 1983.
- [39] RODRIGUES, R. C. *Simulação da destilação de misturas contínuas utilizando o métodos dos momentos fechado por quadratura*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química da COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [40] RATZSCH, M. T., KEHLEN, H. “Continuous thermodynamics of complex mixture”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 225–234, 1983.
- [41] COTTERMAN, R. L., BENDER, R., PRAUSNITZ, J. M. “Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design”, *Industrial And Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, pp. 194–203, 1985.
- [42] COTTERMAN, R. L., PRAUSNITZ, J. M. “Flash Calculations for Continuous ou Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State”, *Industrial And Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, pp. 434–443, 1985.
- [43] ECKERT, E., VANEK, T. “New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes”, *Computer & Chemical Engineering*, v. 30, pp. 343–356, 2005.

- [44] PANTOJA, P. A. *Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica. Universidade de São Paulo., São Paulo, Brasil, 2010.
- [45] FARAH, M. *Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade*. Tese de Doutorado, Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro., Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [46] ECKERT, E., VANEK, T. “Extended Utilization of the characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components”, *Chem. Pap*, v. 59(6a), pp. 428–433, 2005.
- [47] ASPENTECH. “Optimize Hydrocarbon Processes with Aspen HYSYS”. <http://home.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>. Accessed: 2017-12-30.
- [48] NIEDERBERGER, J., ZECH, I. A., DA SILVA, J. A., et al. “PETROX - Petrobras’ Process Simulator”. In: *2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering on 4<sup>th</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Costa Verde, RJ, 2005. ENPROMER.
- [49] TAMIM, J., HALLETT, W. “A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 18, pp. 2933 – 2942, 1995.
- [50] HALLETT, W. L. “A simple model for the vaporization of droplets with large numbers of components”, *Combustion and Flame*, v. 121, n. 12, pp. 334 – 344, 2000.
- [51] ZHU, G.-S., REITZ, R. D. “A model for high-pressure vaporization of droplets of complex liquid mixtures using continuous thermodynamics”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, n. 3, pp. 495 – 507, 2002.
- [52] ARIAS-ZUGASTI, M., ROSNER, D. E. “Multicomponent fuel droplet vaporization and combustion using spectral theory for a continuous mixture”, *Combustion and Flame*, v. 135, n. 3, pp. 271 – 284, 2003.
- [53] ABDEL-QADER, Z., HALLETT, W. L. “The role of liquid mixing in evaporation of complex multicomponent mixtures: modelling using continuous thermodynamics”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 6, pp. 1629 – 1640, 2005.

- [54] HALLETT, W., CLARK, N. “A model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets”, *Fuel*, v. 85, n. 4, pp. 532 – 544, 2006.
- [55] ZHANG, L., KONG, S.-C. “Modeling of multi-component fuel vaporization and combustion for gasoline and diesel spray”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 16, pp. 3688 – 3696, 2009.
- [56] HALLETT, W., BEAUCHAMP-KISS, S. “Evaporation of single droplets of ethanolfuel oil mixtures”, *Fuel*, v. 89, n. 9, pp. 2496 – 2504, 2010.
- [57] HALLETT, W., LEGAULT, N. “Modelling biodiesel droplet evaporation using continuous thermodynamics”, *Fuel*, v. 90, n. 3, pp. 1221 – 1228, 2011.
- [58] ZHANG, L., KONG, S.-C. “High-pressure vaporization modeling of multi-component petroleumbiofuel mixtures under engine conditions”, *Combustion and Flame*, v. 158, n. 9, pp. 1705 – 1717, 2011.
- [59] SAZHIN, S., ELWARDANY, A., SAZHINA, E., et al. “A quasi-discrete model for heating and evaporation of complex multicomponent hydrocarbon fuel droplets”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 54, n. 1920, pp. 4325 – 4332, 2011.
- [60] GAL-OR, B., CULLINAN, H. T., GALLI, R. “New Thermodynamic-Transport Theory for Systems with Continuous Component Density Distributions.” *Chemical Engineering Science*, v. 30, pp. 1085–1092, 1975.
- [61] ZHU, G.-S., REITZ, R. D. “A model for high-pressure vaporization of droplets of complex liquid mixtures using continuous thermodynamics”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, n. 3, pp. 495 – 507, 2002.
- [62] AMUNDSON, N., PAN, T., PAULSEN, V. “Diffusing with Maxwell and Stefan”, *AIChE Journal*, v. 49(4), pp. 813–830, 2003.
- [63] RERI. “Reservoir Engineering Research Institute”. <http://rerinst.org/rational/AboutUs.html>, 2018. Accessed: 2018-03-20.
- [64] LEAHY-DIOS, A., FIROOZABADI, A. “Unified Model for Nonideal Multicomponent Molecular Diffusion Coefficients”, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, v. 53, n. 11, pp. 2932–2939, 2007.
- [65] MOORTGAT, J., LI, Z., FIROOZABADI, A. “Three-Phase Compositional Modeling of  $CO_2$  Injection by Higher-Order Finite Element Methods with CPA Equation of State”. In: *SPE 141907*, Woodlands, Texas, USA, 2011.

- [66] HOTEIT, H. “Modeling diffusion and gasoil mass transfer in fractured reservoirs”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 105, pp. 1–17, 2013.
- [67] MOORTGAT, J., FIROOZABADI, A. “Higher-order compositional modeling of three-phase flow in 3D fractured porous media based on cross-flow equilibrium”, *Journal of Computational Physics*, v. 250, pp. 425–445, 2013.
- [68] MOORTGAT, J., LI, Z., FIROOZABADI, A., et al. “CO<sub>2</sub> Injection in Vertical and Horizontal Cores: Measurements and Numerical Simulations”. In: *SPE 135563*, New Orleans, USA, 2013.
- [69] BOLTON, E. W., FIROOZABADI, A. “Numerical modeling of temperature and species distributions in hydrocarbon reservoirs”, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH: SOLID EARTH*, v. 119, pp. 18–31, 2014.
- [70] SHAHRAEENI, E., MOORTGAT, J., FIROOZABADI, A. “High-resolution finite element methods for 3D simulation of compositionally triggered instabilities in porous media”, *Comput Geosci*, v. 19, pp. 899–920, 2015.
- [71] HUANG, S. H., RADOSZ, M. . “Phase behavior of reservoir fluids III: Molecular lumping and characterization”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, pp. 1 – 21, 1991.
- [72] COTTERMAN, R. L., CHOU, G., PRAUSNITZ, J. M. “Comments on flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state”, *Industrial And Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, pp. 840–841, 1986.
- [73] SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., BEHRENS, R. A. “Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 8, pp. 1977 – 1988, 1987.
- [74] KEHLEN, H., RTZSCH, M. T. “Complex multicomponent distillation calculations by continuous thermodynamics”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 2, pp. 221 – 232, 1987.
- [75] LIU, J. L., WONG, D. S. H. “Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, pp. 113 – 127, 1997.
- [76] JR., E. C. B., SECCHI, A. R. “Métodos Numéricos em Engenharia Química”. cap. 6, 2017. Disponível em: <<http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/EQE358/>>.

- [77] PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T., et al. “Numerical Recipes in C”. cap. 4, Cambridge University Press, 1997.
- [78] JOHN, V., THEIN, F. “On the efficiency and robustness of the core routine of the quadrature method of moments (QMOM)”, *Chemical Engineering Science*, v. 75, pp. 327–333, 2012.
- [79] GAUTSCHI, W. “On generating orthogonal polynomials”, *SIAM J. Sci Stat. Comput.*, v. 3, pp. 289–317, 1982.
- [80] GAUTSCHI, W. “Computational problems and applications of orthogonal polynomials”. In: *Orthogonal Polynomials and Their Applications, IMACS Annals Comput. Appl. Math*, pp. 61–71, 1991.
- [81] GAUTSCHI, W. “Orthogonal polynomials (in Matlab)”, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v. 178, n. 1, pp. 215 – 234, 2005.
- [82] GAUTSCHI, W. “Algorithm 726. ORTHPOL: A package of routines for generating orthogonal polynomials and Gauss-type quadrature rules”. <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=174605>, 1994. Accessed: 2017-12-30.
- [83] LUCKS, K., TUREK, E., KRAGAS, T. “Asymptotic Effects Using Semicontinuous vis--vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 10, pp. 2101–2106, 1990.
- [84] LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P. “Continuous thermodynamics for droplet vaporization: Comparison between Gamma-PDF model and QMoM”, *Comptes Rendus Mecanique*, v. 337, n. 6, pp. 449 – 457, 2009. Combustion for aerospace propulsion.
- [85] CORTIZO, S. F. *ON DIRAC’S DELTA CALCULUS*. Relatório técnico, Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, 1995. Accessed: 2018-01-03.
- [86] MARCHISIO, D. L., FOX, R. O. “Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 1, pp. 43–73, 2005.
- [87] BUFFO, A., VANNI, M., MARCHISIO, D. L., et al. “Multivariate Quadrature-Based Moments Methods for turbulent polydisperse gas–liquid systems”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 50, pp. 41–57, 2013.

- [88] TAYLOR, R., WEBB, D. R. “Film Models for Multicomponent Mass Transfer; Computational Methods: The Exact Solution of the Maxwell-Stefan Equations”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 5, pp. 61–73, 1981.
- [89] ALOPAEUS, V., NORDÉN, H. V. “A calculation method for multicomponent mass transfer coefficient correlations”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, pp. 1177–1182, 1999.
- [90] ALOPAEUS, V., AITTAMAA, J., NORDÉN, H. V. “Approximate high flux corrections for multicomponent mass transfer models and some explicit methods”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 4267–4271, 1999.
- [91] ALOPAEUS, V. “On approximate calculation of multicomponent mass transfer fluxes”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, pp. 461–466, 2002.
- [92] FERZIGER, J. H., PERIĆ, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 2nd edition ed. Germany, Springer, 1997.
- [93] PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Publishing Corporation, 1981.
- [94] HIRSCH, C. *Numerical computation of internal and external flows*. John Wiley & Sons, 1991.
- [95] VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W. *Computational Fluid Dynamics*. Longman Scientific & Technical, 2005.
- [96] SECCHI, A. R. *DASSLC. User Manual*. GIMSCOP. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS-Brasil, 2007.
- [97] PETZOLD, L. R. *Differential algebraic system solver*. Relatório técnico, Sandia National Laboratories, Livermore, California, 1983.
- [98] MOUKALLED, F., MANGANI, L., DARWISH, M. *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics*. Springer, 2015.
- [99] FULLER, E. N., SCHETTLER, P. D., GIDDINGS, J. C. “A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 5, pp. 61–73, 1966.
- [100] FULLER, E. N., ENSLEY, K., GIDDINGS, J. C. “Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Sections.” *Journal of Physical Chemistry*, v. 73, pp. 3679–3685, 1969.

- [101] ARNOLD, K. R., TOOR, H. L. “Unsteady Diffusion in Ternary Gas Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 13, n. 5, pp. 909–914, 1967.
- [102] CARTY, R., SCHRODT, J. T. “Concentration Profiles in Ternary Gaseous Diffusion”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 14, pp. 276–278, 1975.
- [103] HAELSSIG, J. B., TREMBLAY, A. Y., THIBAUT, J., et al. “Direct numerical simulation of interphase heat and mass transfer in multicomponent vapourliquid flows”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 53, pp. 3947–3960, 2010.
- [104] CUI, X., LI, X., SUI, H., et al. “Computational fluid dynamics simulations of direct contact heat and mass transfer of a multicomponent two-phase film flow in an inclined channel at sub-atmospheric pressure”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, pp. 5808–5818, 2012.
- [105] HASSANVAND, A., HASHEMABADI, S. H. “Direct numerical simulation of interphase mass transfer in gasliquid multiphase systems”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 38, pp. 943–950, 2011.
- [106] J. SCHLOTTKE, B. W. “Direct numerical simulation of evaporating droplets”, *Journal of Computational Physics*, v. 227, pp. 5215–5237, 2008.
- [107] GANGULI, A. A., KENIG, E. Y. “A CFD-based approach to the interfacial mass transfer at free gasliquid interfaces”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 3301–3308, 2011.
- [108] KENIG, E., GANGULI, A. A., ATMAKIDI, T., et al. “A novel method to capture mass transfer phenomena at free fluidfluid interfaces”, *Chemical Engineering Processing*, v. 50, pp. 68–76, 2011.
- [109] MARSCHALL, H., HINTERBERGER, K., SCHULER, C., et al. “Numerical simulation of species transfer across fluid interfaces in free-surface flows using OpenFOAM”, *Chemical Engineering Science*, v. 78, pp. 111–127, 2012.
- [110] YANG, C., MAO, Z. S. “Numerical simulation of interphase mass transfer with level set approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 2643–2660, 2005.
- [111] VAN BATEN, J. M., KRISHNA, R. “Modelling sieve tray hydraulics using computational fluid dynamics”, *Chemical Engineering Journal*, v. 77, pp. 143–151, 2000.

- [112] GESIT, G., NANDAKUMAR, K., CHUANG, K. T. “CFD Modeling of Flow Patterns and Hydraulics of Commercial-Scale Sieve Trays”, *AIChE Journal*, v. 49, n. 4, pp. 910–924, 2003.
- [113] BREACH, M. R., ANSARI, N. “Modeling non-ideal vaporliquid phase equilibrium, mass and energy transfer in a binary system via augmentation of computational fluid dynamical methods”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 1047–1054, 2007.
- [114] MORAES, A. O. S., FAVERO, J. L., SERFATY, R. “Modelo CST aplicado a escoamentos bifásicos, compressíveis e turbulentos”. In: *I Congresso Brasileiro de Fluidodinâmica Computacional*, Campina Grande, PB, 2016. CBCFD.
- [115] PADOIN, N., DALTO, A. T., RANGEL, L. P., et al. “Heat and mass transfer modeling for multicomponent multiphase flow with CFD”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 73, pp. 239 – 249, 2014.
- [116] DALTO, A. T., PADOIN, N., ROPELATO, K., et al. “Cross diffusion effects in the interfacial mass and heat transfer of multicomponent droplets”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 85, pp. 830 – 840, 2015.