COPPE
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
UFRJ

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA A SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO ESCOAMENTO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES SEMICONTÍNUAS COM CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

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
Maio de 2014

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA A SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO ESCOAMENTO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES SEMICONTÍNUAS COM CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

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. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Gustavo Mendes Platt, D.Sc.

Prof. Jorge Otávio Trierweiler, Dr.-Ing.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2014

Jatobá, Livia Flavia Carletti

Desenvolvimento de métodos numéricos para a simulação da transferência de massa no escoamento de misturas multicomponentes semicontínuas com caracterização adaptativa/Livia Flavia Carletti Jatobá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XXI, 178 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 140 – 149.

1. multicomponente. 2. Maxwell-Stefan. 3. termodinâmica de misturas contínuas. 4. DQMOM. 5. OpenFOAM. 6. escoamento compressível. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Learning is finding out what you already know. Doing is demonstrating that you know it. Teaching is reminding others that they know just as well as you. You are all learners, doers, and teachers."
Richard Bach

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Agradeço a minha família por estar sempre ao meu lado. Agradeço a minha mãe, meu irmão Lucas e cunhada Nathalia pela paciência durante os anos da dura rotina de morar com uma pós-graduanda, com todo o trabalho extra que precisa ser feito de casa. Agradeço ao meu pai, por participar cada vez mais, mesmo distante.

Agradeço as minhas meninas Andréia Fonseca, Fernanda Carletti, Gabriela Vargas, Julianna Jatobá, Marianna Carletti, Priscila Angra, Stephani Carletti e Thereza Jatobá pelo amor, carinho, solidariedade e companhia nas horas difíceis e nas horas de lazer. E por acreditarem mais em mim do que eu mesma. Vocês são a minha força.

Agradeço ao meu marido Tee Cardaci, pela dedicação, compreensão e entrega.

Agradeço aos amigos do mestrado Aldo, Elis, Felipe, Gisele, Guillermo e Karen pelo parceria e apoio durante toda esta caminhada. Obrigada pelo ombro amigo, conselhos e por compreenderem como ninguém as dificuldades dessa empreitada.

Agradeço a todos os companheiros do LTFD, que participaram e me ajudaram nos momentos de dúvidas e angústias no laboratório: desde os mais recentes, Amanda, Juliana, Luiz Felipe, Tatiana e Thainá, aqueles que já participam dos desafios há mais tempo, Fabio, Gabriel, Jovani, João Felipe e Thais.

Agradeço aos meus orientadores Luiz Fernando e Paulo pela confiança e ensinamentos desde 2008. Agradeço também ao Antônio Gonçalves Neto, pelo companheirismo durante todos esses anos de LTFD.

Agradeço a CNPq pelo suporte financeiro.

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

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA A SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO ESCOAMENTO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES SEMICONTÍNUAS COM CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Livia Flavia Carletti Jatobá

Maio/2014

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

Programa: Engenharia Química

A simulação computacional do escoamento de misturas semicontínuas representa um grande desafio devido ao alto custo computacional associado ao número elevado de pseudocomponentes necessários para caracterizar com precisão cada componente contínuo. Misturas contínuas são descritas através de uma função distribuição de sua composição. Regras de quadratura são adotadas para discretizar em pseudocomponentes esta distribuição, os quais são usados para resolver o transporte de massa na mistura.

O presente trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia para a simulação fluidodinâmica do transporte de massa multicomponente no escoamento de mistura semicontínuas. O método de caracterização adaptativa do componente contínuo foi denominado de DQMoM *(Direct Quadrature Method of Moments)*. A principal contribuição consiste em um método para simulação do escoamento compressível de misturas multicomponentes semicontínuas usando DQMoM e os modelos de difusão de Fick ou de Maxwell-Stefan. A metodologia foi validada para o caso particular de um processo de misturação em canal "T" em escoamento laminar e isotérmico de um gás ideal. Os resultados preliminares mostram que o DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan e 6 pseudocomponentes é 10 vezes mais rápido que a solução convencional com 58 componentes e reproduz as propriedades da mistura real, como pressão de bolha e orvalho, com um erro de 2%. Já a solução do DQMoM com o modelo de Fick e 6 pseudocomponentes foi $1,5$ vezes mais rápida e apresentou um erro de $1,5\%$ na previsão das propriedades termodinâmicas da mistura.

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

DEVELOPMENT OF NUMERICAL METHODS FOR THE MASS TRANSFER IN THE FLOW OF MULTICOMPONENT SEMI-CONTINUOUS MIXTURES WITH ADAPTIVE CHARACTERIZATION

Livia Flavia Carletti Jatobá

May/2014

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

Department: Chemical Engineering

CFD simulation of transient flow of semi-continuous mixtures is still a major challenge due to the high computational cost associated with the excessive number of pseudo-components needed to accurately characterize the continuous component. Continuous mixtures are represented by a continuous component using a distribution function for its composition. In order to solve the mass transport equations of such mixtures using the conventional discrete component approach, the distribution function has to be discretized into pseudo-components that are usually determined by quadrature based methods.

In the present work, a new method was developed to solve the mass transfer in the flow of a semi-continuous multicomponent mixture. The continuous component was adaptively characterized using the DQMoM *(Direct Quadrature Method of Moments)*. The main contribution is a method to solve the compressible flow with mass transfer of a semi-continuous mixture using the DQMoM and the Fick or Maxwell-Stefan diffusion models. The new method has been validated for a mixing process in a "T" channel in a laminar and isothermal flow of an ideal gas. Preliminary results show that the DQMoM using the Maxwell-Stefan model and 6 pseudo-components is 10 times faster than the conventional solution of a mixing flow with 58 components, reproducing the conventional thermodynamic mixture properties, such as dew and bubble pressures, with a 2% error. On the other hand, the DQMoM using the Fick model and 6 pseudo-components is 1.5 times faster and showed an error of 1.5% in the thermodynamic properties of the mixture.

Sumário

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xvi**

Nomenclatura **xvii**

1 Introdução **1**
1.1 Contexto 1
1.1.1 Transporte de Massa Multicomponente 1
1.1.2 Misturas Contínuas 2
1.1.3 Fluidodinâmica Computacional 3
1.2 Motivação 4
1.3 Objetivos 4
1.4 Organização do Texto 5

2 Fenômenos de Transporte **6**
2.1 Fundamentos Teóricos 6
2.1.1 Equações de Conservação 6
2.1.2 Transporte de Massa Multicomponente 12
2.2 Fluidodinâmica Computacional 18
2.2.1 Método dos Volumes Finitos 19
2.2.2 Discretização Temporal 22
2.2.3 Programa para Simulação CFD 22
2.3 Trabalhos sobre Transporte de Massa Multicomponente 24

3 Revisão do Tratamento de Misturas Multicomponentes **28**
3.1 Misturas com Elevado Número de Componentes 29
3.2 Problemas de Campo com Misturas Contínuas 32
3.3 Histórico do Grupo de Pesquisa 34

4 Fundamentos de Misturas Semicontínuas **36**
4.1 Fundamentos Teóricos 36

4.2 Métodos de Caracterização 38
4.2.1 Métodos de Caracterização Fixa 39
4.2.2 Métodos de Caracterização Adaptativa 41
4.3 Conservação de Massa para um Componente Contínuo 43
4.3.1 Modelos de Transporte de Massa 46
4.3.2 Métodos de Solução da Equação de Conservação 47

5 Metodologia Desenvolvida **51**
5.1 Definições 51
5.2 Equações de Conservação 52
5.3 Transporte de Massa Multicomponente 53
5.4 Caracterização do Componente Contínuo 55
5.4.1 Equações de Maxwell-Stefan 58
5.5 DQMoM para Misturas Contínuas 61
5.5.1 Modelo de Fick 61
5.5.2 Modelo de Maxwell-Stefan 62
5.6 Implementação do Escoamento Compressível 63
5.6.1 Equação da Continuidade 63
5.6.2 Equação de Quantidade de Movimento 64
5.6.3 Equação de Correção da Velocidade 64
5.6.4 Equação da Pressão 64
5.6.5 Equação para os Componentes Discretos 65
5.6.6 Equação para os Pseudocomponentes Discretizados 66
5.6.7 Equações de Maxwell-Stefan 68
5.6.8 Algoritmos de Solução 68

6 Resultados **74**
6.1 Tubo de Stefan 74
6.2 Descrição do Caso Teste 75
6.3 Procedimento Numérico 80
6.3.1 Funções de Interpolação 80
6.3.2 Controle da Convergência 80
6.3.3 Solução dos Sistemas Lineares 81
6.3.4 Pós-Processamento 81
6.4 Obtenção do Estado Estacionário 82
6.4.1 Modelo de Fick 82
6.4.2 Modelo de Maxwell-Stefan 87
6.5 Convergência de Malha 92
6.5.1 Modelo de Fick 92
6.5.2 Modelo de Maxwell-Stefan 97

6.6 Análise da Simulação DQMoM 101
6.6.1 Caracterização das Correntes de Entrada 101
6.6.2 Modelo de Fick 102
6.6.3 Modelo de Maxwell-Stefan 109
6.7 Custo Computacional 132
6.7.1 Modelo de Fick 132
6.7.2 Modelo de Maxwell-Stefan 133

7 Conclusões e Sugestões **135**
7.1 Síntese e Conclusões 135
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 138

Referências Bibliográficas **140**

A Algoritmo Produto Diferença **150**

B Conservação de Massa do Componente Contínuo **152**
B.1 Modelo de Fick 153

C Equações de Maxwell-Stefan para uma Mistura Semicontínua **154**

D Equação de conservação de massa para um componente contínuo **158**
D.1 Modelo de Fick 160
D.2 Modelo de Maxwell-Stefan 164

E Propriedades da Mistura **166**
E.1 Viscosidade 166
E.2 Coeficiente de Difusão 167
E.3 Pressão de Bolha e Orvalho 168

F Histórico dos Algoritmos de Acoplamento **169**

Lista de Figuras

2.1 Esquema de representação bidimensional de um volume de controle da malha. 19

6.1 Geometria do tubo de Stefan onde $l = 0,238m$. 75
6.2 Solução do perfil de composição do tubo de Stefan (a) no presente trabalho e (b) em TAYLOR e KRISHNA [1]. 75
6.3 Geometria do canal "T": L = 0,5 m; D = 0,01 m; H = 0,21 m. 76
6.4 Composição da mistura (a) entrada 1, (b) entrada 2 e (c) saída. . . . 79
6.5 Evolução temporal da solução do DCM pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 84
6.6 Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 4$ pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 85
6.7 Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 8$ pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 86
6.9 Erro relativo máximo (conforme Equação 6.3) entre os instantes de tempo $t_1 = 14s$ e $t_2 = 16s$ para solução do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan e diferentes valores de N_p. 88
6.8 Evolução temporal da solução do DCM pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 89

6.10 Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 4$ pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 90
6.11 Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 8$ pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3. 91
6.12 Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para $\boldsymbol{v}_x$ na (a) linha A e (b) linha B. 93
6.13 Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para a massa específica da mistura na (a) linha A, (b) linha B e os erro relativo $\delta_{mesh}(\rho^n)$ na (c) linha A e (d) linha B. 94
6.14 Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para pressão de bolha na (a) linha A (b) linha B e seus respectivos erros relativos $\delta_{mesh}(P^n_{bub})$ na (c) linha A e (d) linha B. 95
6.15 Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para pressão de orvalho na (a) linha A (b) linha B e seus respectivos erros relativos $\delta_{mesh}(P^n_{dew})$ na (c) linha A e (d) linha B. 96
6.16 Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para $\boldsymbol{v}_x$ (a) linha A (b) linha B. . . 97
6.17 Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para ρ na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(\rho^2)$ na (c) linha A e (d) linha B. . . 98
6.18 Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para pressão de bolha na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ na (c) linha A e (d) linha B. 99
6.19 Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para pressão de orvalho na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ na (c) linha A e (d) linha B. 100
6.20 Erro de caracterização, $\delta(\varphi)$, para pressão de bolha e de orvalho nas entradas para diferentes valores de N_p. 101

6.21 Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de massa específica da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B. 104
6.22 Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de mass molar da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B. 104
6.23 Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de pressão de bolha da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B. 105
6.24 Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de pressão de orvalho da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B. 105
6.25 Solução transiente para o valor *bulk* integrado (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$ na saída do canal para o DCM. Os respectivos error relativos de caracterização da simulação com o DQMoM para diferentes valores N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$. 106
6.26 Valor *bluk* integrado da concentração mássica do pseudocomponente $\overline{\rho}_{p_j}$ na saída do canal em $t = 2,5s$. 107
6.27 Solução transiente para o valor *bluk* integrado (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$ na saída do canal para o DCM. Os respectivos error relativos de caracterização da simulação com o DQMoM para diferentes valores N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$. 108
6.28 Campo de ρ_{20} ($M_{20} = 142,3kg/kmol$) próximo a entrada 2 em $t = 0,5$s na simulação do DCM. 109
6.29 Solução transiente para o valor *bluk* integrado da (a) concentração mássica e (b) massa molar dos pseudocomponentes na saída do canal para simulação DQMoM com $N_p = 4$. 109
6.30 Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de massa específica da mistura no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B. 110
6.31 Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de massa molar da mistura no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B. 111
6.32 Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de pressão de bolha no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B. 112
6.33 Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de pressão de orvalho no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B. 112

6.34 Campo de fração molar de y_4 ($M_4 = 94,8kg/kmol$) próximo à entrada 2, no estacionário ($t = 7s$), (a) para solução pelo modelo de Fick e (b) para a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan. 113
6.35 Campo de fração molar de y_{50} ($M_{50} = 324,6kg/kmol$) próximo à entrada 2, no estacionário ($t = 7s$), (a) para solução pelo modelo de Fick e (b) para a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan. 113
6.36 Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{29,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{29,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$). 115
6.37 Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{30,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{30,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$). 116
6.38 Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{31,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{31,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$). 117
6.39 Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de massa específica da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B. 120
6.40 Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de massa molar da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B. 120
6.41 Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de pressão de bolha da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B. 121
6.42 Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de pressão de orvalho da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B. 122
6.43 Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 4$ e pseudocomponente 2 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{p2,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p2,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_2}. 125
6.44 Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 6$ e pseudocomponente 3 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{p3,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p3,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_3}. 126

6.45 Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 8$ e pseudocomponente 3 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{p_3,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p_3,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_3}. 127
6.46 Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na linha A de (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$. 128
6.47 Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na linha A de (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$ e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$. . 129
6.48 Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na saída do canal de (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$. . . . 130
6.49 Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na saída do canal de (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$ e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$. . 131
6.50 Solução transiente para o valor *bluk* integrado da (a) concentração mássica ρ_{p_j} e (b) massa molar M_{p_j} dos pseudocomponentes na saída do canal para simulação DQMoM com $N_p = 6$. 131

F.1 Máximo erro de concentração mássica em todo o domínio de cálculo (Erro ρ_A^{max}). 176
F.2 Número de iterações necessárias para atingir o critério de erro misto em ρ_A e obter a convergência no acoplamento mássico ($nMass$). . . . 177
F.3 Erro misto na pressao relativa. 178

Lista de Tabelas

6.1 Composição da mistura de hidrocarbonetos na entrada 1 caracterizada pelo QMoM para misturas contínuas. 77
6.2 Composição da mistura de hidrocarbonetos na entrada 2 caracterizada pelo QMoM para misturas contínuas. 78
6.3 Malhas utilizadas. 79
6.4 Erro de caracterização do modelo de Fick de propriedades integradas ao longo da linha A do canal no estado estacionário ($t = 10s$). 102
6.5 Erro de caracterização do modelo de Fick de propriedades integradas ao longo da saída do canal no estado estacionário ($t = 10s$). 103
6.6 Erro de caracterização do modelo de Maxwell-Stefan de propriedades integradas ao longo da linha A do canal no estado estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). 118
6.7 Erro de caracterização do modelo de Maxwell-Stefan de propriedades integradas na saída do canal no estado estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). 119
6.8 Custo computacional modelo de Fick: malha 100.000, intervalo de $[0 - 3, 5]s$ e $\Delta t = 1, 0e - 5$. 132
6.9 Custo computacional modelo de Fick: malha 100.000, intervalo de $[3, 5 - 10s]s$ e $Co = 0, 6$ ($\Delta t \approx 5e - 5$). 132
6.10 Custo computacional modelo de Maxwell-Stefan: malha 16.000, intervalo de $[0 - 3, 5]s$ e $\Delta t = 4, 0e - 5$. 133

E.1 Volume de difusão atômica. 167

Nomenclatura

A área

B matriz de coeficientes de Maxwell-Stefan

$\widehat{c}_c(I)$ função distribuição de concentração molar do componente contínuo, em função da variável I

c concentração molar

c_t concentração molar da mistura

$Đ_{A,B}$ coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan de A em B

$\boldsymbol{d}_A$ força motriz do componente discreto

$\boldsymbol{d}_{p_j}$ força motriz do pseudocomponente

$\mathbf{D}$ tensor deformação

$\mathscr{D}_{AB}$ coeficiente de difusão binário de Fick de A em B

$\widehat{\boldsymbol{d}}_c(M)$ função que descreve a força motriz do componente contínuo, em função da massa molar M

D_A^T coeficiente de difusão térmica

D_{Am} coeficiente de difusão efetiva de A na mistura

e energia interna

e_{tot} energia total

$\mathbf{f}_m$ força de campo

f_φ termo fonte volumétrico da grandeza φ

$\overline{H}_A$ entalpia parcial molar de A

$\mathbf{I}$ tensor identidade

I variável de distribuição qualquer

$\boldsymbol{J}_A^v$ fluxo difusivo molar de A

$\boldsymbol{J}_{p_j}^v$ fluxo difusivo molar do pseudocomponente

$\boldsymbol{j}_A$ fluxo difusivo mássico de A

$\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M)$ função que descreve o fluxo difusivo molar do componente contínuo, em função da massa molar M

M massa molar da mistura

$\boldsymbol{N}_A$ fluxo molar da espécie química

$\boldsymbol{n}_A$ fluxo mássico da espécie química

$\boldsymbol{N}_t$ fluxo molar total

$\boldsymbol{n}_t$ fluxo mássico total

$\mathbf{n}$ vetor normal externo

N_{cont} número de componentes contínuos

N_{esp} número de espécies químicas

N_p número de pseudo-componente discretizados ou pontos da quadratura

P pressão total

p pressão dinâmica

$\dot{q}_v$ taxa volumétrica de calor

$\mathbf{q}$ fluxo difusivo de calor

R constante de gás ideal

$\mathbf{S}$ vetor de área normal à superfície

S superfície

S_c superfície do volume de controle

S_f superfície do volume de fluido

$\mathbf{t}_\varphi$ termo de transporte na superfície da grandeza φ

T temperatura

t tempo

U energia potencial

V volume

V_c volume de controle

V_f volume de fluido

$\mathbf{x}$ vetor de coordenadas espaciais

$W(I)$ função peso da quadratura

$\widehat{Y}_c(I)$ função distribuição de fração mássica em função da variável I

$\widehat{y}_c(I)$ função distribuição de fração molar em função da variável I

Y fração mássica

y fração molar

Letras Gregas

η abscissa ponderada

ϕ fluxo de massa

φ grandeza qualquer

Γ coeficiente de difusão genérico

κ condutividade térmica

μ' viscosidade dilatacional

λ_k momento k

μ viscosidade cinemática

μ_A potencial químico da espécie química

$\dot{\omega}_A$ taxa de produção mássica da espécie química no volume

$\underline{\dot{\omega}}_A$ taxa de produção molar da espécie química no volume

ω peso da quadratura

$\widehat{\rho}_c(I)$ função distribuição de concentração mássica em função da variável I

ρ massa específica

ρ_A concentração mássica da espécie química

$\boldsymbol{\tau}$ tensor tensão

$\boldsymbol{\tau}'$ tensor de cisalhamento

$\boldsymbol{v}$ velocidade do fluido

Subscritos

A propriedade da espécie química A

c propriedade do componente contínuo

f interpolação para a face

p propriedade do pseudo-componente discretizado

Sobrescritos

$\widehat{\ }$ variável distribuída

Siglas

BDF *Backward Differencing Formula*

BDS *Blended Differencing Scheme*

CCM *Continuous Component Model*

CDS *Central Differencing Scheme*

CFD *Computacional Fluid Dynamics*

COPPE Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia

DCM *Discrete Component Model*

DQMoM *Direct Quadrature Method of Moments*

EDP Equação Diferencial Parcial

FOAM *Field Operation and Manipulation*

FVM *Finite Volume Method*

GFL *Generalized Fick's Law*

IDD *Internal Domain Decomposition*

LTFD Laboratório de Termofluidodinâmica

MSE *Maxwell-Stefan's Equations*

PDA *Product Difference Algoritm*

PDF *Probability Density Function*

QMoM *Quadrature Method of Moments*

TVD *Total Variation Diminishing*

UDS *Upwind Differencing Scheme*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contexto

A indústria química, motivada pela competitividade imposta pelo mercado e pela constante evolução em relação a regulamentos ambientais e práticas de segurança, depende cada vez mais de soluções de alta tecnologia [1]. Intensificação e otimização de processos, flexibilidade de unidades industriais e capacidade de adaptação de um dado equipamento a diferentes caracterizações de correntes de alimentação são exemplos enfrentados pelas indústrias e que exigem soluções que dependem de um constante desenvolvimento tecnológico e científico. Nesse contexto, a simulação computacional constitui uma solução adotada para suprir tais demandas tanto na engenharia básica quanto no desenvolvimento de novos processos. Ferramentas de simulação tem sido utilizadas em projetos conceituais de novos equipamentos e processos, permitindo uma redução nos custos em relação a testes de laboratório e aumento de escala. Além disso, o seu uso permite uma redução no tempo de resposta no lançamento ou adaptação de unidades industriais [1, 2].

O objetivo dos simuladores é representar a realidade encontrada nos processos industriais. A viabilidade e qualidade dos resultados de uma simulação depende dos modelos matemáticos, algoritmos, métodos numéricos e ferramentas computacionais adotadas para prever os fenômenos físico-químicos encontrados nas diferentes etapas desses processos. Assim, para que a informação obtida pela simulação computacional seja útil, ela deve representar adequadamente o processo. Em tempo, quão maior for a complexidade do processo, maior a dificuldade em representá-lo de forma fidedigna.

1.1.1 Transporte de Massa Multicomponente

Um exemplo de processo físico de alta complexidade é o transporte de massa multicomponente existente em colunas de destilação e absorvedoras, na combustão em fornos industriais e motores para aplicações automotiva e aeroespacial ou no esco-

amento reativo encontrado em unidades de craqueamento catalítico e coqueamento retardado em refinarias. Existem diferentes modelos para o transporte de massa multicomponente. Quanto maior for a complexidade do processo de transferência ou da mistura multicomponente, maior será a complexidade do modelo capaz de representar o fenômeno com acurácia.

O modelo de Fick para difusão é o mais frequentemente adotado na simulação do transporte de massa multicomponente. No entanto, este modelo é válido apenas para misturas binárias, tornando-se um aproximação quando aplicado a casos com um maior número de componentes. O modelo de difusão de Maxwell-Stefan é capaz de representar melhor o comportamento de uma mistura com mais de dois componentes, prevendo efeitos como a contra-difusão, a difusão osmótica e a barreira de difusão. Assim, misturas multicomponentes são melhor representadas pelo modelo de Maxwell-Stefan [3].

1.1.2 Misturas Contínuas

Um tipo particular de mistura multicomponente caracterizada por um elevado número de componentes é a mistura contínua. Essas são misturas de difícil caracterização pois seus componentes possuem propriedades químicas semelhantes [4–6]. Como exemplo, podem-se citar misturas de hidrocarbonetos derivadas do petróleo (querosene, gasolina, diesel, óleo combustível), soluções poliméricas, resinas, óleo de xisto, líquidos derivados do carvão, misturas de ácidos graxos e ésteres em óleos vegetais (biocombustíveis). É importante ressaltar que o elevado número de componentes presentes nas misturas contínuas torna proibitiva a simulação fluidodinâmica devido ao alto custo computacional. Assim, métodos que simplificam a caracterização podem ser adotados com o objetivo de diminuir a complexidade do problema e viabilizar a solução das equações de equilíbrio e transporte de massa multicomponente.

A solução de compromisso adotada para superar as dificuldades técnicas associadas à determinação da composição dessas misturas consiste em uma aproximação, onde informações conhecidas de fração molar (ou mássica) de uma série de componentes com propriedades semelhantes são agrupadas através da sua distribuição em uma dada propriedade, como massa molar, temperatura de ebulição ou número de carbonos. Se a propriedade considerada for discreta, a mistura é caracterizada através da definição de pseudocomponentes. Por outro lado, se a propriedade escolhida for contínua, a composição da mistura passa a ser descrita por um componente contínuo definido através de uma função de distribuição contínua.

A vantagem de adotar um método de caracterização por pseudocomponentes é que as equações do equilíbrio de fases e do transporte multicomponente são direta-

mente estendidas a partir da formulação clássica para uma mistura com composição conhecida, pois trata-se também de uma abordagem discreta. No entanto, para conseguir representar as variações de composição com acurácia, um elevado número de pseudocomponentes é necessário.

Já na caracterização da mistura a partir da definição de um componente contínuo, o elevado número de componentes é representado por uma função distribuição de massa (ou moles) contínua, que deve ser capaz de representar as propriedades da mistura. As equações de equilíbrio de fases e de transporte de massa são generalizadas para a função distribuição. Dependendo do comportamento da função distribuição, essas equações integrais podem ser resolvidas de forma analítica. No entanto, é conveniente resolver o transporte de massa e equações de equilíbrio de fases destas misturas utilizando uma abordagem semelhante àquela usando pseudocomponentes. Assim, a função distribuição contínua precisa ser discretizada em termos de pseudocomponentes e, diferentes métodos podem ser escolhidos para realizar essa caracterização.

A acurácia da solução das equações de equilíbrio e transporte de massa dependerá da natureza do método de caracterização escolhido e do número necessário de pseudocomponentes para representar as variações de composição da mistura ao longo do processo de transferência de massa, porém minimizando o custo computacional associado à solução do problema. Assim, a escolha do método de caracterização do componente contínuo é uma importante etapa na modelagem matemática dos problemas envolvendo esse tipo de mistura multicomponente.

Um método de caracterização que atende aos critérios citados é o método dos momentos fechado por uma regra de quadratura Gauss-Christoffel, chamado QMoM (*Quadrature Method of Moments*) para misturas contínuas [7]. Esse é um método de caracterização que possui uma formulação adaptativa. O QMoM é adaptativo pois modifica os pseudocomponentes que caracterizam a mistura de acordo com os processos de transferência de massa. Assim, quando comparado com outros métodos de caracterização, o QMoM necessita de um menor número de pseudocomponentes para representar a mistura. A formulação das equações de transporte de massa do componente contínuo através desse método de caracterização pode ser realizada através da solução direta da regra de quadratura, sendo chamado de DQMoM (*Direct Quadrature Method of Moments*) [8, 9].

1.1.3 Fluidodinâmica Computacional

A solução das equações de transporte de massa multicomponente em um processo físico envolvendo o escoamento de um fluido necessita de um complexo código computacional para a realização dessa simulação fluidodinâmica. Diversos simuladores

de fluidodinâmica computacional, ou CFD (*Computational Fluid Dynamics*), podem ser citados: Fluent, CFX, OpenFOAM, PHOENICS, STAR-CD, COMSOL. A escolha do simulador mais adequado depende do ferramental oferecido para implementar os modelos e equações que regem o problema do transporte de massa multicomponente. Nesse sentido, uma ferramenta de código livre é mais flexível, pois permite o acesso ao código fonte para modificações de acordo com a necessidade de cada nova modelagem.

Um exemplo de pacote CFD adotado nesses casos é o OpenFOAM (*Field Operation and Manipulation*). O OpenFOAM pode ser definido como um conjunto de bibliotecas, desenvolvidas em C++, para a solução de problemas de campo usando o Método dos Volumes Finitos (*Finite Volume Method*, FVM). Além disso, dispõem de ferramentas de pré e pós-processamento e possui diversos esquemas de interpolação e métodos de solução de sistemas algébricos usados em CFD já implementados.

1.2 Motivação

O alto custo computacional para a simulação do escoamento de misturas contínuas motiva o desenvolvimento de uma metodologia para simulação fluidodinâmica do transporte de massa multicomponente através de uma técnica de redução na ordem da caracterização da mistura em pseudocomponentes porém, mantendo a acurácia na previsão das suas propriedades.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método para a solução do transporte de massa multicomponente aplicado ao escoamento isotérmico de uma mistura semicontínua, ou seja, uma mistura contendo componentes contínuos e espécies químicas conhecidas. A metodologia proposta consiste em uma caracterização adaptativa da composição do componente contínuo por um método baseado no DQMoM [8, 9], onde a solução do transporte de massa multicomponente é modelado usando o modelo de difusão de Fick ou de Maxwell-Stefan.

Entre os objetivos parciais, é necessário desenvolver também um algoritmo de acoplamento para a solução simultânea das equações que governam o problema e implementar a metodologia numérica em uma ferramenta computacional de código livre. O pacote de fluidodinâmica computacional escolhido para a implementação das equações propostas é o OpenFOAM.

A seguir, são listadas uma série de etapas necessárias para alcançar os objetivos citados:

(a) Solução do transporte de massa multicomponente através da formulação convencional para espécies químicas conhecidas usando os modelos difusivos de Fick e Maxwell-Stefan.

(b) Solução do transporte de massa multicomponente através da formulação DQMoM para misturas semicontínuas usando os modelos difusivos de Fick e Maxwell-Stefan.

(c) Desenvolvimento de algoritmo para solução acoplada das equações de transporte de massa e quantidade de movimento.

(d) Avaliação da influência dos diferentes modelos para o mecanismo de transporte difusivo multicomponente.

(e) Comparação dos custos computacionais da simulação fluidodinâmica da formulação DQMoM para misturas semicontínuas em relação à formulação convencional para componentes conhecidos.

1.4 Organização do Texto

Capítulo 1: É a presente introdução.

Capítulo 2: Consiste na descrição dos fundamentos teóricos do problema clássico de transporte de massa multicomponente em um escoamento.

Capítulo 3: Consiste na revisão da literatura em relação ao tratamento de misturas com elevado número de componentes e suas respectivas aplicações.

Capítulo 4: Consiste na fundamentação teórica dos processos de transferência de massa envolvendo misturas semicontínuas.

Capítulo 5: Apresenta a nova metodologia proposta para a solução do transporte de massa de misturas semicontínuas. Descreve o algoritmo de solução acoplada das equações de transporte, bem como a sua respectiva implementação computacional.

Capítulo 6: Resultados da metodologia aplicada ao estudo de caso de misturação de correntes em escoamento laminar.

Capítulo 7: Conclusões e sugestões futuras.

Capítulo 2

Fenômenos de Transporte

Este capítulo revisa as equações da mecânica do contínuo, a qual constitui a base teórica para o desenvolvimento da metodologia nesta tese. Os modelos difusivos de transporte de massa multicomponente reportados na literatura também são apresentados. Em seguida, são expostos os fundamentos dos métodos numéricos adotados na solução da fluidodinâmica computacional das equações de transporte. A ferramenta computacional escolhida para implementação da metodologia desenvolvida também é apresentada.

2.1 Fundamentos Teóricos

O estudo da termofluidodinâmica tem importância no desenvolvimento da formulação de problemas típicos de engenharia. A base teórica da mecânica do contínuo, a derivação das equações de conservação e as equações constitutivas são apresentadas em diversas referências, a citar como exemplo: HAUKE [10], SLATTERY [11], TAYLOR e KRISHNA [3] e BIRD *et al.* [12].

2.1.1 Equações de Conservação

As equações que governam a dinâmica de fluidos são derivadas a partir da aplicação das leis básicas da mecânica clássica e da termodinâmica em um dado volume de fluido [10, 11]. O balanço integral para uma propriedade φ no volume de fluido $V_f(t)$ com superfície $S_f(t)$ pode ser descrito conforme

$$\frac{d}{dt}\int_{V_f(t)} \rho\varphi \, \mathrm{d}V = \int_{S_f(t)} \mathbf{t}_\varphi \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S + \int_{V_f(t)} f_\varphi \, \mathrm{d}V \tag{2.1}$$

onde a massa específica é definida por ρ, o termo de transporte através da superfície de contorno do volume de fluido, $S_f(t)$, é representado pelo tensor $\mathbf{t}_\varphi$, cuja ordem depende da propriedade conservada, o termo volumétrico é designado por f_φ, $\mathbf{n}$ é

o vetor normal externo à superfície $S_f(t)$ e t é o tempo. Note que a dependência temporal e espacial de variáveis de campo, como por exemplo $\rho(\mathbf{x}, t)$, foram omitidas apenas para manter uma maior clareza nas equações.

A aplicação do Teorema de Transporte e do Teorema de Gauss à Equação 2.1 permite escrever o balanço integral na sua respectiva forma diferencial

$$\frac{\partial (\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\varphi \ \boldsymbol{v}) = \nabla \cdot \mathbf{t}_\varphi + f_\varphi \tag{2.2}$$

onde $\boldsymbol{v}$ é a velocidade do fluido.

Assim, a equação de conservação para cada grandeza pode ser definida a partir da equação geral, Equação 2.2.

Conservação de Massa

A equação da continuidade ou a conservação de massa é definida conforme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \ \boldsymbol{v}) = 0 \tag{2.3}$$

onde a grandeza φ é igual a um escalar unitário. Portanto, a propriedade conservada é a própria massa específica e os termos de transporte superficial e volumétrico são nulos ($\mathbf{t}_\varphi = 0$, $f_\varphi = 0$).

Conservação de Espécies Químicas

O presente trabalho trata de fluidos com mais de um componente e, portanto, um balanço para a conservação da massa de cada espécie química também precisa ser resolvido. A formulação convencional de misturas multicomponentes cujos componentes são conhecidos é referenciada na literatura como um modelo de componentes discretos, ou *Discrete Component Model* (DCM). A conservação de cada espécie química pode ser definida tanto em base mássica quanto em base molar. A seguir, são apresentadas as definições e equações para os dois casos.

A concentração mássica de uma espécie qualquer A é definida por

$$\rho_A = \rho Y_A \tag{2.4}$$

onde Y_A é a fração mássica da espécie.

A definição de massa específica da mistura multicomponente composta por N_{esp} espécies químicas é descrita da seguinte forma:

$$\rho = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A \tag{2.5}$$

A restrição de fração mássica é descrita por:

$$1 = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \frac{\rho_A}{\rho} = \sum_{A=1}^{N_{esp}} Y_A \tag{2.6}$$

A concentração molar de uma espécie A qualquer é definida por

$$c_A = c_t y_A \tag{2.7}$$

onde c_t é a concentração molar total por volume da mistura e y_A é a fração molar da espécie. A concentração molar da mistura é definida por:

$$c_t = \sum_{A=1}^{N_{esp}} c_A \tag{2.8}$$

A restrição para as frações molares é descrita por:

$$1 = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \frac{c_A}{c_t} = \sum_{A=1}^{N_{esp}} y_A \tag{2.9}$$

A massa molar da mistura, M, pode ser calculada a partir da fração mássica de cada espécie e sua respectiva massa molar, M_A,

$$M = \left(\sum_{A=1}^{N_{esp}} \frac{Y_A}{M_A} \right)^{-1} \tag{2.10}$$

ou a partir da fração molar:

$$M = \sum_{A=1}^{N_{esp}} y_A M_A \tag{2.11}$$

É possível calcular a concentração mássica a partir da concentração molar tanto para cada espécie química,

$$\rho_A = M_A c_A \tag{2.12}$$

quanto para a mistura:

$$\rho = M c_t \tag{2.13}$$

A fração mássica para uma espécie também pode ser obtida a partir da fração molar.

$$Y_A = \frac{y_A M_A}{M} \tag{2.14}$$

A relação inversa permite obter a fração molar:

$$y_A = \frac{Y_A}{M_A} M \tag{2.15}$$

O fluxo mássico total da espécie química, $\boldsymbol{n}_A$, é definido por:

$$\boldsymbol{n}_A = \rho_A \boldsymbol{v}_A \tag{2.16}$$

onde $\boldsymbol{v}_A$ é a velocidade da espécie A. O fluxo de massa total é dado pelo somatório da contribuição de cada espécie.

$$\boldsymbol{n}_t = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A \boldsymbol{v}_A = \rho \boldsymbol{v} \tag{2.17}$$

Assim, a velocidade do fluido $\boldsymbol{v}$ é a velocidade média mássica das espécies químicas.

$$\boldsymbol{v} = \frac{\sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A \boldsymbol{v}_A}{\rho} = \sum_{A=1}^{N_{esp}} Y_A \boldsymbol{v}_A \tag{2.18}$$

O fluxo difusivo da espécie A é definido por:

$$\boldsymbol{j}_A = \rho_A \left(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v} \right) \tag{2.19}$$

Diferentes equações constitutivas que modelam o fluxo difusivo multicomponente são reportadas na literatura e estas são discutidas em detalhes na Seção 2.1.2.

A conservação de massa da espécie A derivada a partir do balanço diferencial geral da Equação 2.2 é representada por

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_A \, \boldsymbol{v} \right) = -\nabla \cdot \boldsymbol{j}_A + \dot{\omega}_A \tag{2.20}$$

onde $\varphi = Y_A$, o fluxo difusivo é $\mathbf{t}_\varphi = -\boldsymbol{j}_A$ e a taxa de produção de A por unidade de volume por uma reação química homogênea é $f_\varphi = \dot{\omega}_A$.

Sabendo as definições do fluxo mássico total da espécie A e difusivo de cada espécie, Equações 2.16 e 2.19 respectivamente, é possível escrever a Equação 2.20 de conservação de massa de cada espécie química da seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{n}_A = \dot{\omega}_A \tag{2.21}$$

A definição do fluxo molar de cada espécie é descrita por

$$\boldsymbol{N}_A = \frac{\boldsymbol{n}_A}{M_A} = c_A \boldsymbol{v}_A \tag{2.22}$$

e o fluxo molar total é o somatório do fluxo molar das espécies.

$$\boldsymbol{N}_t = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{N}_A \tag{2.23}$$

É possível ainda definir o fluxo difusivo molar da espécie A:

$$\boldsymbol{J}_A^v = \frac{\boldsymbol{j}_A}{M_A} = c_A \left(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}\right) \tag{2.24}$$

Assim, sabendo as definições das Equações 2.12 e 2.24, o balanço diferencial molar da espécie é descrito conforme

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla \cdot \left(c_A \, \boldsymbol{v}\right) = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_A^v + \underline{\dot{\omega}}_A \tag{2.25}$$

onde a taxa volumétrica molar da reação homogênea é igual a $\underline{\dot{\omega}}_A = \dot{\omega}_A / M_A$.

Por fim, a conservação molar também pode ser escrita em função do fluxo molar total da espécie:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{N}_A = \underline{\dot{\omega}}_A \tag{2.26}$$

Conservação de Quantidade de Movimento

A equação de conservação de quantidade de movimento é deduzida a partir da segunda lei de Newton e, portanto, a propriedade φ neste caso é a velocidade do fluido, $\boldsymbol{v}$. O transporte de quantidade de movimento através da superfície de um volume de fluido é dado pela definição do tensor tensão $\boldsymbol{\tau}$ e, portanto, $\mathbf{t}_\varphi = \boldsymbol{\tau}$. O tensor tensão é definido pela soma das tensões normais associadas a pressão e da tensão viscosa

$$\boldsymbol{\tau} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}' \tag{2.27}$$

onde p é a pressão, $\mathbf{I}$ é o tensor identidade e $\boldsymbol{\tau}'$ é o tensor das tensões viscosas. A equação constitutiva do tensor tensão viscoso adotada é o modelo de fluido Newtoniano

$$\boldsymbol{\tau}' = \left(\mu' - \frac{2}{3}\mu\right)\left(\nabla \cdot \boldsymbol{v}\right)\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{D} \tag{2.28}$$

onde μ é a viscosidade dinâmica, μ' é a viscosidade dilatacional e $\mathbf{D}$ é o tensor deformação, definido por:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}\left[\nabla\boldsymbol{v} + \left(\nabla\boldsymbol{v}\right)^T\right] \tag{2.29}$$

Por fim, o termo de transporte volumétrico referente à contribuição de uma força de campo qualquer, $\mathbf{f}_m$, é definido como $f_\phi = \rho\mathbf{f}_m$.

Assim, a conservação de quantidade de movimento é descrita por:

$$\frac{\partial\left(\rho\boldsymbol{v}\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\right)=-\nabla p+\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}'+\rho\mathbf{f}_m \tag{2.30}$$

Conservação de Energia Total

A equação da energia é deduzida a partir da primeira lei da Termodinâmica, onde a energia total, e_{tot}, conservada é definida pela contribuição da energia interna, e, energia cinética e energia potencial, U. Desta forma, a propriedade $\varphi = e_{tot}$ é definida por:

$$e_{tot}=e+\frac{\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}}{2}+U \tag{2.31}$$

O transporte de energia pela superfície é dado por

$$\mathbf{t}_\phi=\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{v}-\mathbf{q} \tag{2.32}$$

onde o primeiro termo é a taxa de trabalho e o segundo termo, $\mathbf{q}$, é o fluxo difusivo de calor, cuja equação constitutiva para um sistema multicomponente é descrita por:

$$\mathbf{q}=-\kappa\nabla T+\sum_{A=1}^{N_{esp}}\frac{\overline{H}_A}{M_A}\boldsymbol{j}_A+c_tRT\sum_{A=1}^{N_{esp}}\sum_{\substack{B=1\\B\neq A}}^{N_{esp}}\frac{y_Ay_B}{\mathcal{D}_{A,B}}\frac{D_A^T}{\rho_A}(\boldsymbol{v}_A-\boldsymbol{v}_B) \tag{2.33}$$

O primeiro termo da equação acima é a condução de calor descrita pela Lei de Fourier, onde κ é a condutividade térmica e T é a temperatura. O segundo termo é a contribuição do transporte difusivo multicomponente onde $\overline{H}_A$ é a entalpia parcial molar de cada espécie química na mistura. O terceiro termo refere-se ao efeito Dufour, que é a contribuição da transferência de massa ao fluxo de calor, onde R é a constante de gás ideal, $\mathcal{D}_{AB}$ é coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan e D_A^T é o coeficiente de difusão térmica. Considerando o efeito de Dufour desprezível, a equação constitutiva para $\mathbf{q}$ pode ser descrita apenas por [3, 12]:

$$\mathbf{q}=-\kappa\nabla T+\sum_{A=1}^{N_{esp}}\frac{\overline{H}_A}{M_A}\boldsymbol{j}_A \tag{2.34}$$

Por fim, o termo volumétrico é definido pela taxa de adição de calor por unidade de volume, $\dot{q}_v$. Assim, a conservação de energia é dada por:

$$\frac{\partial\left(\rho e_{tot}\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho e_{tot}\ \boldsymbol{v}\right)=\nabla\cdot\left(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{v}\right)-\nabla\cdot\mathbf{q}+\dot{q}_v \tag{2.35}$$

2.1.2 Transporte de Massa Multicomponente

Derivados tanto a partir da mecânica estatística através da teoria cinética dos gases quanto a partir da termodinâmica de processos irreversíveis, os modelos de transporte molecular em misturas multicomponente são discutidos em referências clássicas, tais como HIRSCHFELDER *et al.* [13], CHAPMAN e COWLING [14] e TAYLOR e KRISHNA [3]. Livros de fenômenos de transporte também discutem o assunto de forma mais aplicada, como por exemplo, SLATTERY [11] e BIRD *et al.* [12].

A teoria sobre difusão multicomponente é consideravelmente complexa devido ao elevado número de espécies químicas e as possíveis interações intermoleculares, intramoleculares além de interações molécula-parede. A modelagem do transporte molecular multicomponente ainda é um assunto em discussão e diversos artigos de revisão podem ser citados: KRISHNA e WESSELINGH [15], CURTISS e BIRD [16], BIRD [17], KERKHOF e GEBOERS [18], KERKHOF e GEBOERS [19], WHITAKER [20], DATTA e VILEKAR [21] e WHITAKER [22].

A seguir, são apresentados os principais modelos para cálculo do fluxo difusivo multicomponente.

Modelo de Fick

Tradicionalmente, o modelo de Fick é o mais adotado para o cálculo do fluxo difusivo na solução de problemas usando CFD, sendo

$$\boldsymbol{j}_A = -\rho \mathscr{D}_{AB} \nabla Y_A \tag{2.36}$$

onde $\mathscr{D}_{AB}$ é o coeficiente de difusão binário [3].

Originalmente formulado para uma mistura binária, esse modelo pode ser estendido para misturas multicomponentes porém com aplicações restritas. No caso de misturas multicomponentes, onde as espécies estão diluídas em um solvente N, a fração molar do solvente é muito maior do que as frações molares das espécies ($y_A \to 0$, $y_N \to 1$) . Assim, essa aproximação implica que cada espécie apenas sofre interação com o solvente N e o modelo é descrito por:

$$\boldsymbol{j}_A = -\rho \mathscr{D}_{AN} \nabla Y_A \tag{2.37}$$

A formulação para uma mistura multicomponente pode ser descrita ainda em função de um coeficiente de difusão efetiva, $\mathscr{D}_{Am}$, para cada espécie na mistura,

$$\boldsymbol{j}_A = -\rho \mathscr{D}_{Am} \nabla Y_A \tag{2.38}$$

onde a fórmula de FAIRBANKS e WILKE [23] para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo é frequentemente usada:

$$\mathscr{D}_{Am} = \frac{(1 - y_A)}{\sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}} \frac{y_B}{\mathscr{D}_{AB}}} \tag{2.39}$$

Esse modelo foi desenvolvido para casos onde uma espécie A difunde em $N_{esp} - 1$ espécies de fluxo nulo ($\boldsymbol{N}_B = 0$, para $B \neq A$). Entretanto, essa formulação é adotada para calcular o fluxo de todas as espécies na mistura mesmo nos casos onde nenhum dos fluxos é nulo [3].

O modelo de Fick para a mistura multicomponente possui validade restrita e não é capaz de prever alguns comportamentos de maior complexidade em processos difusivos envolvendo misturas multicomponentes, tais como, a difusão mesmo na ausência de um gradiente de concentração da espécie ou ainda o efeito da contra-difusão. Além disso, não pode ser aplicado quando existem forças de campo externas afetando a difusão, tais como, forças eletrostáticas ou centrífuga [15].

Modelo de Maxwell-Stefan

O modelo de Maxwell-Stefan é uma formulação que possui um limite de validade maior do que o modelo de Fick. Esse modelo é mais apropriado para descrever o transporte difusivo de misturas multicomponentes, pois sua formulação matemática leva em consideração interações de maior complexidade, além da possibilidade de incluir formalmente a influência de forças de campo externas [3].

A generalização da equação de Maxwell-Stefan, conhecida na literatura como *Maxwell-Stefan's Equations* (MSE), é expressa conforme

$$\boldsymbol{d}_A = -\sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_A y_B (\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}_B)}{Đ_{A,B}} - \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_A y_B}{Đ_{A,B}} \left(\frac{D_A^T}{\rho_A} - \frac{D_B^T}{\rho_B} \right) \frac{\nabla T}{T} \tag{2.40}$$

e a força motriz, $\boldsymbol{d}_A$, é definida por

$$c_t RT \boldsymbol{d}_A \equiv c_A \nabla_{T,P} \mu_A + (\phi_A - Y_A) \nabla P - Y_A (\rho \mathbf{f}_A - \sum_{B=1}^{N_{esp}} \rho_B \mathbf{f}_B) \tag{2.41}$$

onde μ_A é o potencial químico e ϕ_A é a fração volumétrica da espécie A. O primeiro termo da Equação 2.41 refere-se a difusão por diferença de concentração, o segundo termo é a difusão por diferença de pressão e o último é a contribuição do efeito de uma força de campo que atua diferentemente sobre as espécies. Já na Equação 2.40, o primeiro termo é um balanço de troca de quantidade de movimento entre as espécies e o segundo termo refere-se ao efeito de Soret, que é a contribuição da

difusão térmica.

No caso de uma mistura ideal, o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan é independente da composição e é igual ao coeficiente de difusão de Fick para uma mistura binária correspondente ($Đ_{A,B} = \mathscr{D}_{A,B}$). Além disso, a expressão da força motriz pode ser simplificada [3]:

$$\boldsymbol{d}_A \equiv \nabla y_A + (y_A - Y_A)\frac{\nabla P}{P} - \frac{Y_A}{P}(\rho \mathbf{f}_A - \sum_{B=1}^{N_{esp}} \rho_B \mathbf{f}_B) \tag{2.42}$$

Considerando uma formulação onde o efeito de Soret é desprezível, a Equação 2.40 escrita em função do fluxo difusivo molar é conforme:

$$c_t \boldsymbol{d}_A = \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}} \frac{(y_A \boldsymbol{J}_B^v - y_B \boldsymbol{J}_A^v)}{Đ_{AB}} \tag{2.43}$$

De modo geral, o modelo de Maxwell-Stefan é manipulado para descrever uma relação para o fluxo difusivo molar das espécies e resolvido através de uma formulação matricial,

$$c_t(\boldsymbol{d}) = -[B](\boldsymbol{J}^v) \tag{2.44}$$

onde $\boldsymbol{d}$ e $\boldsymbol{J}^v$ são, respectivamente, a matriz coluna formada pela força motriz e pelo fluxo molar das espécies. O sistema formado pela Equação 2.44 é singular, pois $\sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{d}_A = 0$ possuindo apenas $N_{esp} - 1$ equações independentes e, portanto, qualquer uma das N_{esp} equações pode ser substituída pela seguinte relação de fechamento [20]:

$$\sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{j}_A = \sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{J}_A^v M_A = 0 \tag{2.45}$$

Substituindo a relação de fechamento da Equação 2.45 na forma

$$\boldsymbol{J}_{N_{esp}}^v = -\sum_{B=1}^{N_{esp}-1} \frac{\boldsymbol{J}_B^v M_B}{M_{N_{esp}}} \tag{2.46}$$

na Equação 2.43, é possível definir o sistema matricial da Equação 2.44 por

$$c_t \boldsymbol{d}_A = -B_{AA}\boldsymbol{J}_A^v - \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}-1} B_{AB}\boldsymbol{J}_B^v \tag{2.47}$$

onde

$$B_{AA} = \frac{y_A M_A}{Đ_{AN_{esp}} M_{N_{esp}}} + \sum_{\substack{C=1 \\ C \neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_c}{Đ_{AC}} \tag{2.48}$$

$$B_{AB} = -y_A \left(\frac{1}{Đ_{AB}} - \frac{M_B}{Đ_{AN_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \tag{2.49}$$

e $A, B = 1, ..., N_{esp} - 1$.

A formulação generalizada de Maxwell-Stefan é capaz de prever fenômenos como:

(a) difusão osmótica: existe fluxo difusivo mesmo na ausência de gradiente de concentração da espécies

$$||\nabla y_A|| = 0 \ , \ ||\boldsymbol{J}_A^v|| \neq 0 \ ; \tag{2.50}$$

(b) contra-difusão: existe fluxo difusivo em sentido contrário ao negativo do gradiente da espécie

$$\frac{\boldsymbol{J}_A \cdot (-\nabla y_A)}{||\boldsymbol{J}_A|| \ ||\nabla y_A||} < 0 \ ; \tag{2.51}$$

(c) barreira de difusão: o fluxo difusivo é nulo mesmo existindo gradientes de concentração da espécie

$$||\nabla y_A \neq 0|| \ , \ ||\boldsymbol{J}_A|| = 0 \ . \tag{2.52}$$

O modelo generalizado de Maxwell-Stefan (*Maxwell-Stefan's Equantions*, MSE) também é tratado na literatura pela sua forma equivalente, conhecida como lei de Fick multicomponente generalizada (*Generalized Fick's Law*, GFL) [3, 13, 16]. Na formulação GFL, o fluxo difusivo é descrito por um comportamento linear em relação a força motriz. É importante destacar que a literatura do transporte de massa multicomponente apresenta diferentes formas da formulação GFL, variando conforme a definição do coeficiente de difusão multicomponente HIRSCHFELDER *et al.* [13], CURTISS e BIRD [16]. Uma das formulações GFL apresentadas na literatura é a de HIRSCHFELDER *et al.* [13], que descreve uma relação para o fluxo difusivo mássico,

$$\boldsymbol{j}_A = \frac{\rho M_A}{\overline{M}^2} \sum_{B=1}^{N_{esp}} M_B D_{AB} \boldsymbol{d}_B - D_A^T \frac{\nabla T}{T} \tag{2.53}$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão multicomponente. Neste caso, o coeficiente de difusão multicomponente não tem significado físico tal como o coeficiente de difusão binário, podendo assumir tanto um valor positivo quanto negativo, a relação de simetria não é valida ($D_{AB} \neq D_{BA}$) e por definição $D_{AA} \equiv 0$. O coeficiente de difusão multicomponente pode ser obtido a partir do coeficiente de difusão binária pela seguinte relação [24],

$$\sum_{B=1}^{N_{esp}} \left(\frac{1}{\mathscr{D}_{AB}} \right) [c_B M_C D_{AB} + c_A M_A D_{BA} - c_A M_C D_{BC}] = \rho \, (1 - \delta_{AC}) \tag{2.54}$$

onde δ_{AC} é a função delta de Kronecker.

As aplicações do modelo de Maxwell-Stefan são amplas, porém, a literatura apresenta algumas discussões em relação a suas restrições. Desenvolvido por CHAPMAN e COWLING [14] ou HIRSCHFELDER *et al.* [13], o modelo é analisado por KERKHOF e GEBOERS [18, 19, 25] como uma forma simplificada da equação de conservação de quantidade de movimento das espécies. Uma das simplificações apontada pelos autores é o fato de que, no referencial escolhido, não existe aceleração da espécies.

Além disso, no modelo de Maxwell-Stefan uma espécie A troca quantidade de movimento com uma espécie B mas não entre si. Desta forma, o modelo é valido quando a velocidade média das espécies são aproximadamente iguais. De fato, quando a colisão entre espécies A e B é muito mais frequente que a colisão entre moléculas de uma mesma espécie (colisão $A - A$) a tendência é de que a velocidade média das espécies sejam próximas. Assim, o modelo de Maxwell-Stefan é limitado a aplicações onde o cisalhamento entre espécies de mesma natureza é desprezível e apenas a troca de quantidade de movimento entre duas espécies diferentes é considerada [18, 19].

O modelo de Maxwell-Stefan apresentado foi derivado da solução da equação de Boltzmann, onde foi considerada a flutuação da velocidade da espécie em relação a velocidade média mássica. KERKHOF e GEBOERS [18, 25] reportam que essa escolha limita a aplicação do modelo a casos onde a ordem de grandeza da velocidade das espécies é diferente da velocidade média mássica. Em problemas de escoamento capilar, as velocidades das espécies são da mesma ordem de grandeza da velocidade média mássica e apenas o modelo de Maxwell-Stefan não é suficiente para descrever esse tipo de escoamento [18]. KERKHOF e GEBOERS [18] demonstraram que a predição do mesmo difere das observações experimentais quando existe contradifusão em um capilar. Entretanto, a análise do problema realizada pelos autores considerou uma formulação onde a velocidade do gás na parede é nula.

A usual afirmação de que a velocidade do escoamento de um gás sobre uma superfície, como por exemplo a parede de um tubo, é igual a velocidade da mesma não é rigorosamente correta quando existe um gradiente de velocidade perpendicular à parede, um gradiente de temperatura paralela à parede ou, no caso de uma mistura multicomponente, um gradiente de concentração paralela à parede [26]. KRAMERS e KISTEMAKER [26] apresentam evidências experimentais da velocidade ao longo da parede no escoamento de um gás em um capilar. Essa observação é contrária a condição de contorno de não deslizamento (*no-slip*), ou velocidade nula na parede, normalmente adotada. Assim, a condição de contorno de deslizamento nulo de um fluido viscoso não se aplica a uma mistura de gás quando há um gradiente de concentração ao longo da superfície [27]. Nesse caso, existe uma velocidade não

nula na superfície denominada velocidade de deslizamento difusional (reportada na literatura como *wall-slip*, *diffusion creep* ou *diffusion slip velocity*) [18, 19, 27].

Tal fenômeno é descrito como uma superfície de esferas de forma compacta onde a probabilidade de uma espécie, após sofrer colisões com a parede, possuir a mesma velocidade tangencial de antes do impacto é maior do que contrário. Assim, quando existe um fluxo líquido do gás em uma direção, mais moléculas serão refletidas na direção do escoamento [19, 27]. KRAMERS e KISTEMAKER [26] formularam o cálculo da velocidade de deslizamento na parede para um problema isotérmico, isobárico e binário. YOUNG e TODD [28] apresentam a extensão da formulação para uma mistura multicomponente. Porém, os exemplos analisados pelos autores são binários. YOUNG e TODD [28] afirmam ainda que o efeito da velocidade de deslizamento difusional na parede ocorre em qualquer escoamento de uma mistura multicomponente gasosa, mesmo em problemas isobáricos e independente do número de Knudsen.

KERKHOF e GEBOERS [25] revisitaram o trabalho de Maxwell e Stefan e optaram por desenvolver uma nova solução para a equação de Boltzmann porém, considerando uma flutuação da velocidade das espécies em volta da sua própria média. Essa formulação deriva uma equação de conservação de quantidade de movimento para as espécies sem qualquer uma das aproximações citadas. Assim, esse modelo pode ser visto como um modelo mais geral que o modelo de Maxwell-Stefan [3, 17]. SALCEDO-DÍAZ *et al.* [29] compararam os resultados da solução do tubo de Stefan pela formulação de KERKHOF e GEBOERS [25] com a solução clássica através da formulação MSE. Os autores adotam a condição de contorno de Maxwell para a velocidade de cada espécie na parede porém, não corrigiram a condição de contorno da velocidade na parede na formulação MSE. MILLS e CHANG [30] reportaram a solução de um problema de escoamento de um gás binário através da formulação MSE porém, substituindo a condição de contorno de não deslizamento pela velocidade de deslizamento difusional na parede. Desta forma, os autores argumentam que não existe a necessidade do uso da formulação proposta por KERKHOF e GEBOERS [25] para o caso estudado.

Considerando resultados reportados na literatura, é possível concluir que o escoamento de um gás em um capilar precisa da condição de contorno de velocidade de deslizamento difusional (*diffusion slip*). No entanto, considerando o escoamento de uma mistura de gás multicomponente, não está claro a partir de qual dimensão o efeito da colisão molécula-parede pode ser considerado desprezível e em quais casos a condição de contorno de não deslizamento pode ser usada [27]. Nota-se que existem diversas questões que cercam o tema e o mesmo pode ser considerado um problema em aberto, que necessita um maior desenvolvimento pela comunidade científica.

De modo geral, se a ordem de grandeza da velocidade de deslizamento difusi-

onal na parede é da ordem de grandeza da velocidade do escoamento, esse efeito deve ser considerado. Tal ocorrência é observada em escoamentos induzidos pela difusão, como o tubo de Stefan por exemplo, em escoamento capilar e em meio poroso [27]. Desta forma, optou-se por não investigar os detalhes da formulação da velocidade de deslizamento difusional na parede para uma mistura multicomponente, a equação de conservação de quantidade de movimento para as espécies desenvolvida por KERKHOF e GEBOERS [25] e os demais modelos reportados na literatura para o transporte de massa multicomponente em capilares ou em meio poroso, pois, estes modelos são considerados fora do escopo de investigação do presente trabalho.

2.2 Fluidodinâmica Computacional

Fluidodinâmica Computacional, ou *Computational Fluid Dynamics* (CFD), pode ser descrita como uma técnica computacional adotada para realizar numericamente a análise de uma dada grandeza que sofre uma variação no espaço e/ou no tempo, ou seja, é aplicável a problemas de campo típicos da mecânica do contínuo. O resultado de simulações CFD tem sido utilizado na predição, interpretação e visualização da solução das equações de conservação em problemas envolvendo o escoamento de fluidos e seus respectivos processos de transferência de massa e energia. VERSTEEG e MALALASEKERA [31] e SCHÄFER [32] podem ser citados como referências sobre a área multidisciplinar da fluidodinâmica computacional. A presente seção não tem como objetivo fundamentar todos os conceitos já desenvolvidos acerca do assunto, mas sim meramente referenciar métodos e algoritmos adotados como base para o desenvolvimento da metodologia proposta.

Uma simulação CFD pode ser dividida nas seguintes etapas:

(a) construção da geometria: modelo computacional capaz de representar a geometria física real;

(b) construção da malha: subdivisão imposta na geometria para solução do problema através de um método numérico baseado na discretização espacial;

(c) pré-processamento: modelagem física do problema - definição das equações que governam o problema e respectivas condições de contorno e condições iniciais, equações constitutivas e propriedades dos materiais;

(d) solução: a solução em si do problema através do uso de uma técnica numérica adotada para a discretização das equações diferenciais parciais e subsequente solução do sistema de equações algébricas ou algébrico-diferenciais obtido;

(e) pós-processamento: técnica computacional para visualização da geometria, malha e resultados das variáveis de campo.

A etapa de solução é discutida em maiores detalhes pois representa a etapa de maior interesse no desenvolvimento do presente trabalho. O método numérico adotado para a discretização das equações diferenciais parciais que representam a conservação de uma grandeza, tal qual a Equação 2.2, é o Método dos Volumes Finitos (*Finite Volume Method* - FVM). O FVM é um método numérico cuja formulação é baseada em equações discretas que satisfazem os princípios de conservação [31, 33].

Não serão discutidos os detalhes da formulação dos métodos de solução do sistema de equações algébricas obtido após a discretização do problema usando o FVM, sendo apenas citados quais métodos foram utilizados em cada caso, quando necessário.

2.2.1 Método dos Volumes Finitos

O princípio do Método dos Volumes Finitos consiste na integração da equação de conservação, a Equação 2.2 por exemplo, em cada volume de controle obtido após a discretização do domínio durante a construção de malha. A Figura 2.1 mostra uma representação bidimensional desse volume de controle (V_c), onde P é o centro do volume, f é uma face qualquer de área A e N é o centro de um volume vizinho.

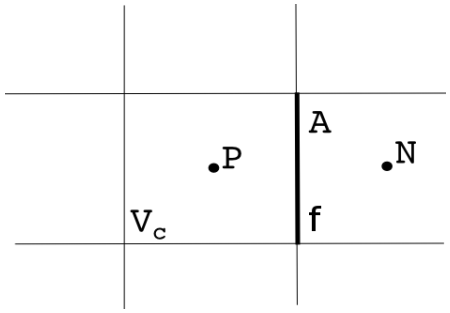


Figura 2.1: Esquema de representação bidimensional de um volume de controle da malha.

A integração da Equação 2.2 em apenas um volume de controle da malha, desconsiderando a variação temporal da grandeza φ, é descrita por

$$\int_{V_c} \nabla \cdot (\rho\varphi\boldsymbol{v}) \ \mathrm{d}V - \int_{V_c} \nabla \cdot (\Gamma\nabla\varphi) \ \mathrm{d}V = \int_{V_c} f_\varphi \ \mathrm{d}V \tag{2.55}$$

onde o termo de transporte difusivo foi descrito de forma genérica por

$$\mathbf{t}_{\boldsymbol{\varphi}} = \Gamma\nabla\varphi \tag{2.56}$$

e Γ é uma propriedade qualquer de transporte molecular.

A solução numérica é derivada a partir da Equação 2.55 usando o Teorema de Gauss que leva a

$$\sum_f \underbrace{\int_{S_c} (\rho\varphi\boldsymbol{v}) \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S}_{\text{fluxo advectivo na face } f} - \sum_f \underbrace{\int_{S_c} (\Gamma \nabla\varphi) \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S}_{\text{fluxo difusivo na face } f} = \underbrace{\int_{V_c} f_\varphi \, \mathrm{d}V}_{\text{termo fonte}} \tag{2.57}$$

onde as integrais dos fluxos advectivos e difusivos normais às superfícies do volume de controle devem ser aproximadas através de uma técnica de integração numérica apropriada.

A Equação 2.57 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\sum_f F_f^a - \sum_f F_f^d = \int_{V_c} f_\varphi \, \mathrm{d}V \tag{2.58}$$

onde F_f^a corresponde à aproximação do fluxo advectivo e F_f^d do fluxo difusivo em uma face f qualquer do volume de controle. Esta aproximação consiste na etapa de maior importância do FVM e as técnicas numéricas adotadas são citadas a seguir.

Fluxo Advectivo

A aproximação da integral do fluxo advectivo na superfície do volume de controle pode ser descrita por:

$$F_f^a = \int_{S_c} (\rho\varphi\boldsymbol{v}) \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S \approx \sum_f (\varphi)_f \, (\rho\boldsymbol{v} \cdot \mathbf{n})_f \, A_f \tag{2.59}$$

Assim, as integrais de superfície são aproximadas pelos seus respectivos valores nas faces, $(\varphi)_f$. Para tanto, esquemas (ou funções) de interpolação usando os valores no centro do volume de controle devem ser adotados para se obter os valores no centro das faces. O esquema de interpolação mais simples consiste na aproximação por diferenças centrais ou *Central Differencing Scheme* (CDS). No CDS, uma interpolação linear entre os valores no centro dos volumes é adotada para computar os valores dos termos advectivos nas faces.

A escolha do esquema de interpolação na aproximação do fluxo advectivo é uma etapa de fundamental importância em alguns casos de escoamentos advectivo-difusivos pois, dependendo do método escolhido, o esquema de interpolação pode falhar e resultar em cálculos errôneos do fluxo. JASAK [34] apresenta uma discussão a respeito dos detalhes de formulação, restrições numéricas e ordem de aproximação de esquemas de interpolação para o cálculo desses fluxos.

Em escoamentos puramente advectivos, onde o CDS é inadequado por ser este um método que não permite ponderar a interpolação de acordo com a direção do

escoamento, esquemas de alta ordem, híbridos ou com limitadores de fluxo devem ser adotados.

O esquema de interpolação *upwind* (*Upwind Differencing Scheme* - UDS) [35] é uma alternativa ao CDS que possui estabilidade numérica apesar de apresentar caráter dissipativo. A formulação do UDS leva em consideração a direção do escoamento ao determinar os valores nas faces: o valor advectado da propriedade $(\varphi)_f$ na face é considerado igual ao valor do volume a montante.

Esquemas híbridos (*Blended Differencing Scheme* - BDS) [36] são uma combinação linear dos métodos UDS e CDS, onde o número de Péclet local é adotado como referência para avaliar o fluxo líquido através do volume de controle. Assim, para valores de Péclet local abaixo de 2, o CDS é usado, enquanto que para valores de Péclet maior que 2, o UDS é usado. Podem ser citados ainda os esquemas com limitadores de fluxo TVD (*Total Variation Diminishing*) [37] e NVD (*Normalised Variable Diagram*) [38, 39], derivados para eliminar oscilações numéricas.

Fluxo Difusivo

Da mesma forma que o fluxo advectivo, a aproximação da integral do fluxo difusivo na face do volume de controle pode ser descrita por

$$F_f^d = \int_{S_c} (\Gamma \nabla \varphi) \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S \approx \sum_f (\Gamma \mathbf{n} \cdot \nabla \varphi)_f \, A_f \tag{2.60}$$

onde o índice f refere-se a uma face qualquer do volume de controle.

Diferentes esquemas de interpolação podem ser derivados para a aproximação do termo difusivo, como o cálculo por diferenças centrais e o método dos mínimos quadrados.

Termo Fonte

De modo geral, os termos de uma equação de transporte que não são advectivos ou difusivos, são definidos como termo fonte. O termo fonte pode ser implícito, onde é incluído na diagonal da matriz do sistema de equações algébricas formado após a discretização pelo FVM, ou explícito, sendo adicionado ao vetor do termo fonte do sistema linear. O tratamento implícito do termo é adotado quando o mesmo aumenta a dominância diagonal do sistema formado, contribuindo para uma melhor convergência da solução. Caso contrário, o termo fonte é adicionado de forma explícita.

A aproximação das integrais em volume para o tratamento do termo fonte é realizada considerando a aproximação para o valor da função no centro do volume

de controle:

$$\int_{V_c} f_\varphi \, \mathrm{d}V \approx (f_\varphi)_P V_c \tag{2.61}$$

Equação Discretizada

A formulação do FVM considera as aproximações para os fluxos advectivo e difusivo, realizadas de modo que os valores dos volumes vizinhos são utilizados no cálculo dos valores das faces de contorno do volume de controle. Assim, chega-se a uma expressão geral para um volume de controle V_c,

$$a_P \Phi_P + \sum_N a_N \Phi_N = b_P \tag{2.62}$$

onde Φ é a propriedade a ser calculada e a_P, a_N e b_P são os coeficientes provenientes da discretização da equação de conservação.

Por fim, um sistema algébrico de equações para o FVM é obtido após a aplicação das aproximações citadas a todos os volumes de controle da malha e considerando as condições de contorno apropriadas para cada caso [32].

2.2.2 Discretização Temporal

Nas seções anteriores foram apresentadas as formas de discretização dos termos no espaço. A seguir, são citados os métodos de discretização temporal adotados para obtenção da solução transiente da integração temporal das equações de transporte.

De modo geral, os métodos de Euler e suas variantes são baseados na discretização por diferenças finitas seguida de uma aproximação por série de Taylor. Esses métodos podem ser classificados como explícitos ou implícitos, onde os métodos implícitos incluem informação de valores em tempos futuros ainda não determinados. Dentre os métodos implícitos, dois principais podem ser citados: o método de Euler implícito e o *Backward Differentiation Formula* (BDF) de 2^a ordem. A diferença entre os métodos é que o BFD adota a informação de mais de um instante no passado na construção da solução discreta [32].

2.2.3 Programa para Simulação CFD

A solução das equações de conservação que governam um processo físico envolvendo o escoamento de um fluido depende da escolha de um simulador CFD. Diversos simuladores de fluidodinâmica computacional podem ser citados, tais como os simuladores proprietários Fluent, CFX, PHOENICS, STAR-CD, COMSOL e, os de códigos livre, OpenFOAM, FreeCFD, OpenFVM e OpenFlower. A escolha do simulador mais adequado depende do ferramental oferecido para resolver os modelos

e equações que regem o problema. Nesse sentido, uma ferramenta de código livre é mais flexível, pois permite o acesso ao código fonte para modificações de acordo com a necessidade de cada nova estratégia de modelagem.

O OpenFOAM (*Field Operation and Manipulation*) se destaca entre os pacotes CFD pela maturidade do código livre distribuído pela ESI [40] e pela liberdade de implementação disponível em sua estrutura. O OpenFOAM corresponde a um conjunto de bibliotecas, desenvolvidas em C++, para solução de problemas de campo e possui uma série de operações matemáticas já implementadas, tais como: cálculos tensoriais, diversas funções de interpolação, métodos de discretização temporal e solução de sistemas algébricos.

A discretização de equações diferenciais parciais (EDP) no OpenFOAM é baseada no Método dos Volumes Finitos. As operações vetoriais, como por exemplo o divergente ou o laplaciano de uma variável de campo, podem ser discretizadas na sua forma implícita ou explícita. A discretização implícita de um operador vetorial forma um sistema de equações lineares que representa a discretização da EDP na malha, onde o sistema de equações formado precisa ser resolvido para determinar a solução da variável no campo no próximo instante de tempo. Já na discretização explícita do operador vetorial, o mesmo é calculado considerando o resultado da operação usando o valor presente da variável na malha.

No OpenFOAM, as operações são representadas através de uma estrutura de código que se assemelha à descrição matemática utilizada na modelagem do problema físico. Desta forma, é possível fazer uma correspondência entre a implementação e a equação original. Este conceito é alcançado através da programação orientada a objetos e da técnica de sobrecarregamento de operadores utilizada nas bibliotecas do OpenFOAM, que permite a simplificação na notação e encapsulamento dos detalhes dos procedimentos computacionais. O Código 2.1 é um exemplo da representação da implementação computacional da solução da equação da continuidade (Equação 2.3), onde `fvm` representa uma discretização implícita, `fvc` é a discretização explícita, `div` representa o operador divergente, `ddt` é a discretização temporal, `rho` é a massa específica e o fluxo de massa `phi` é um campo definido nas faces dos volumes de controle por $\phi_f = \int_{S_f} \rho \boldsymbol{v} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S$ [34, 41]. A função `solve()` retorna a solução do sistema algébrico formado, onde o método de solução é escolhido pelo usuário.

Os aplicativos do OpenFOAM podem ser classificados em duas grandes categorias: os *solvers* e os utilitários. Os *solvers* são os aplicativos desenvolvidos para resolver um problema específico da mecânica do contínuo, como por exemplo a solução de um escoamento compressível. Os utilitários são aplicativos desenvolvidos para manipular dados, como por exemplo o cálculo da magnitude de um campo de velocidade. O OpenFOAM é distribuído já com uma série de *solvers* para solução

de problemas típicos de simulação CFD como problemas de convecção natural, escoamento turbulento e escoamento reativo, por exemplo.

Código 2.1: Trecho de código em OpenFOAM que descreve a solução da equação da continuidade.

```
solve
(
        fvm::ddt(rho)
      + fvc::div(phi)
);
```

Diversos recursos estão disponíveis nesta ferramenta, tais como: ferramentas de pré e pós-processamento, computação paralela e malhas móveis. Além disso, é distribuído gratuitamente junto com o código fonte, permitindo grande flexibilidade no desenvolvimento de novos modelos.

Assim, o OpenFOAM mostra-se adequado para servir como base para o desenvolvimento de novas metodologias como, por exemplo, a implementação de um código CFD para a solução de um escoamento de um fluido viscoelástico [42, 43], a solução de um escoamento polidisperso [44, 45] ou ainda a solução de um escoamento de uma mistura multicomponente em meio poroso [46].

2.3 Trabalhos sobre Transporte de Massa Multicomponente

A solução do transporte de massa multicomponente em problemas de campo é um tema que permeia diferentes aplicações. Vários códigos CFD incluem o transporte difusivo descrito pelo modelo de Fick e, apesar de menos explorado, o modelo de Maxwell-Stefan também é reportado em algumas aplicações [46, 47]. A solução das equações de transporte de massa pelo modelo de Fick é mais simples, uma vez que não existe um acoplamento do fluxo difusivo entre as espécies. Já a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan demanda uma análise numérica que contemple o acoplamento entre os componentes presentes na mistura.

Existem diferentes estratégias para a solução do transporte difusivo pelo modelo de Maxwell-Stefan. É possível calcular os fluxos difusivos pela solução direta da formulação generalizada de Maxwell-Stefan, conforme a Equação 2.40 (*Maxwell–Stefan Equations*, MSE). A vantagem em adotar essa formulação é que os coeficientes do sistema linear formado dependem apenas do cálculo dos coeficientes de difusão binários. Entretanto, nesta formulação o termo difusivo é tratado como um termo fonte explícito na solução da equação de conservação e algoritmos de convergência iterativos são necessários para garantir o acoplamento dos fluxos difusivos. No caso

de processos transientes, esses algoritmos iterativos precisam atingir a convergência dos fluxos em cada passo de tempo, garantindo a consistência com o campo de fração molar das espécies [3, 46, 48, 49].

Em uma formulação equivalente, a matriz de coeficientes de difusão multicomponente é determinada através da solução de um sistema linear e os fluxos difusivos são obtidos por uma multiplicação matricial. Nesse caso, o fluxo difusivo é uma combinação linear da força motriz das espécies e depende da determinação do coeficiente de difusão multicomponente (*Generalized Fick's Law*, GFL). Entretanto, mais de uma forma da formulação GFL é reportada na literatura onde a diferença consiste no cálculo do coeficiente de difusão multicomponente [13, 16]. Vale observar também que, apesar da literatura fazer referência a implementação da formulação GFL como uma formulação implícita do modelo de difusão, o cálculo do coeficiente de difusão multicomponente depende da composição da mistura logo, o processo iterativo também é necessário nessa formulação [13, 48, 50].

De modo geral, uma solução implícita é preferida pois permite o uso de passos de tempo maiores porém, os métodos implícitos demandam mais memória. As formulações explícitas requerem um menor custo de memória porém, dependem de passos de tempo menores e algoritmos iterativos para garantir a convergência do acoplamento das equações [51, 52].

Determinar qual formulação é mais conveniente depende de diversos fatores. Uma implementação implícita do fluxo difusivo pode ser adotada através da formulação GFL, que, entretanto depende da determinação da matriz de coeficientes de difusão multicomponente. A formulação GFL pode ser considerada uma estratégia interessante em aplicações CFD devido à semelhança da equação de transporte com o modelo de Fick [50]. No entanto, apesar de GANDHI [50] afirmar que esta formulação é apropriada quando a mistura possui um elevado número de componentes, deve-se considerar que a solução simultânea das equações de transporte das espécies pode não ser interessante pois a dimensão do sistema formado torna essa estratégia desvantajosa [48]. Além disso, na formulação GFL o coeficiente de difusão multicomponente não é conhecido de forma explícita, enquanto na formulação MSE o coeficiente de difusão é diretamente calculado a partir do coeficiente de difusão binária e uma correção para misturas não-ideais.

A implementação semi-implícita para um problema puramente difusivo 1-D é reportada na literatura pela formulação GFL [13] através da solução segregada das equações de transporte das espécies onde os termos da diagonal da matriz de coeficientes de difusão multicomponentes são integrados de forma implícita e os demais são explícitos [48, 51]. Já GANDHI [50] apresentou a solução de um problema difusivo 1-D através de uma formulação GFL diferente, conforme modelo reportado por CURTISS e BIRD [16].

KUMAR e MAZUMDER [52] reportam ainda um método de solução acoplada do escoamento laminar de uma mistura multicomponente 2-D usando a formulação GFL [13] porém, com uma estratégia de divisão da malha em sub-domínios pequenos o suficiente para serem resolvidos implicitamente sem problema de memória. O método consiste em uma decomposição interna do domínio de simulação (*Internal Domain Decomposition*, IDD) com solução implícita para cada sub-domínio e tratamento explícito com acoplamento por condição de contorno do sub-domínio adjacente. Assim, o método também depende de um processo iterativo para convergência do acoplamento entre os sub-domínios.

Uma outra questão na análise do problema de transporte de massa multicomponente é a estratégia adotada para impor o somatório das frações dos componentes. Em geral, dois tipos de fechamentos explícitos são adotados: a solução de $N_{esp} - 1$ equações de transporte onde o campo da última espécie é obtido por diferença ($y_{N_{esp}} = 1 - \sum_{A=1}^{N_{esp}-1} y_A$) ou, solução de todas as equações para as espécies seguida de uma normalização dos campos de frações. A primeira forma é a mais frequentemente adotada, especialmente nos casos onde um dos componentes é um solvente em excesso. Entretanto, dependendo do problema estudado, a escolha arbitrária de um componente cuja equação de transporte não é resolvida pode gerar frações negativas enquanto que a imposição do somatório de fração das espécies através da normalização em um algoritmo iterativo é estável. PEERENBOOM *et al.* [53] reportaram um caso onde um esquema de interpolação exponencial é adotado na discretização do fluxo difusivo pela formulação GFL onde a restrição da fração das espécies é consequência da formulação proposta e também não precisa ser calculada explicitamente.

É possível encontrar ainda formulações menos convencionais, como a reportada por CHANG e STAGG [54], que apresentam uma solução lagrangiana para a quantidade de movimento das espécies aplicada a um problema de escoamento com onda de choque em misturas gasosas multicomponentes. O método consiste no uso de uma malha móvel cuja velocidade é a velocidade média mássica da mistura e, portanto, a massa do sistema é constante. As velocidades das espécies são obtidas para a malha da mistura e usadas para construir uma malha temporária. Assim, as concentrações das espécies são calculadas pelo mapeamento da solução de cada espécie da malha temporária para a malha da mistura. A escolha da solução para a velocidade das espécies, ao invés da solução pelo modelo de Maxwell-Stefan, é justificada pelos autores pois acredita-se que as diferenças inerciais entre as espécies são relevantes na análise de instabilidades hidrodinâmicas encontradas no processo de misturação estudado.

A solução do escoamento laminar de uma mistura multicomponente é reportada tanto pelo modelo MSE quanto GFL, em *software* livre e proprietário, respectiva-

mente. NOVARESIO *et al.* [46] implementaram o MSE e modelos para o escoamento em meio poroso na ferramenta CFD de código livre, o OpenFOAM, para aplicação no estudo de células combustíveis. SPILLE-KOHOFF *et al.* [47] reportaram a solução CFD pelo modelo GFL no estudo de caso de um processo de misturação em escoamento laminar no *software* proprietário distribuído pela Ansys, o CFX.

Assim, a partir dessa análise geral da literatura, é possível destacar a importância e a complexidade da formulação de um problema de campo de uma mistura multicomponente.

Capítulo 3

Revisão do Tratamento de Misturas Multicomponentes

O objetivo deste capítulo é apresentar a revisão da literatura do transporte de massa de uma mistura caracterizada por um elevado número de componentes, como por exemplo combustíveis derivados do petróleo (querosene, gasolina, diesel). Esse tipo de mistura é de difícil caracterização pois seus componentes possuem propriedades químicas semelhantes. Assim, pretende-se expor os desafios que cercam o tema, destacando as principais contribuições reportadas.

Dentre os desafios, pode-se citar os seguintes: custo computacional e acurácia. O elevado número de componentes presente nesse tipo de mistura torna proibitiva a simulação fluidodinâmica devido ao alto custo computacional. Assim, são encontradas na literatura diversas formulações que reduzem a complexidade do problema porém, por ser tratarem de uma aproximação da composição original da mistura, a sua acurácia deve ser considerada. Além disso, a acurácia do cálculo do equilíbrio de fases e do escoamento desse tipo de mistura é agravada devido a erros numéricos decorrentes das baixas concentrações de alguns componentes. É importante destacar que esses componentes não devem ser desprezados pois mesmo em baixa concentração eles podem alterar significativamente as propriedades termodinâmicas da mistura.

O problema do transporte de massa de misturas com elevado número de componentes é encontrado em diversas aplicações: combustão, destilação, escoamento reativo, etc. Assim, pretende-se cobrir apenas os trabalhos que motivam o desenvolvimento da metodologia do presente trabalho.

Desta forma, a análise da revisão da literatura foi dividida nos seguintes tópicos:

(a) formulações reportadas para a solução do equilíbrio de fases ou de processos transientes de misturas complexas contendo um elevado número de componentes com propriedades semelhantes.

(b) problemas de campo: revisão dos problemas envolvendo o escoamento de misturas contínuas, incluindo aplicações CFD.

(c) histórico contendo a contribuição do presente grupo de pesquisa na área.

3.1 Misturas com Elevado Número de Componentes

A formulação clássica de problemas envolvendo misturas multicomponentes assume que as espécies químicas que a compõem e suas composições são conhecidas. No entanto, algumas misturas são compostas por uma grande quantidade de componentes com propriedades semelhantes, dificultando sua caracterização completa. PRAUSNITZ [55] definiu este tipo de mistura como uma mistura complexa cujos componentes não são quimicamente identificáveis.

Quando algumas espécies químicas podem ser identificadas, essas misturas complexas podem ser caracterizadas por estes componentes chave. Nessa aproximação, as frações (molar ou mássica) dessas espécies químicas conhecidas são calculadas através de um ajuste de propriedades, de modo que a mistura substituta formada pelos componentes chave possui propriedades semelhantes às da mistura real [56].

O uso de pseudocomponentes na caracterização desse tipo de mistura é uma das principais formulações adotadas para aproximar a sua composição. A formulação representa uma fração dos componentes com propriedades semelhantes através de um critério para definição do pseudocomponente. A técnica permite reduzir o número de equações e se ajusta aos casos onde não é possível determinar cada componente presente na mistura [55].

De qualquer forma, uma caracterização detalhada da mistura é necessária e depende de uma análise química para determinar alguma informação parcial a respeito da natureza e das concentrações dos compostos presentes. Desta forma, estas misturas podem ser fracionadas através de diferentes técnicas experimentais e, assim, caracterizadas através de alguma propriedade, como por exemplo massa molar, número de átomos de carbono, aromaticidade ou ponto de ebulição. Existem algumas técnicas analíticas utilizadas para obter essa informação mínima necessária sobre as propriedades da mistura, tais como curva de destilação ou cromatografia [57, 58]. Os dados obtidos por diferentes técnicas experimentais caracterizam a mistura através da distribuição de uma propriedade em função de uma ou mais variáveis de caracterização.

Assim, a composição destas misturas são descritas através de uma função distribuição e, por este motivo, passaram a ser definidas na literatura como misturas contínuas [4]. Diferentes funções podem ser adotadas para representar uma série de

componentes com propriedades semelhantes, tais como hidrocarbonetos asfaltênicos, naftênicos ou aromáticos. Quando algumas espécies químicas identificáveis estão presentes em sua composição, essas são chamadas de misturas semicontínuas. No modelo semicontínuo, a mistura é composta por componentes discretos conhecidos e os demais componentes com propriedades semelhantes são caracterizados por uma função distribuição contínua, ou seja, por um componente contínuo [4–6]. A formulação matemática de uma mistura semicontínua é apresentada em detalhes no capítulo seguinte.

A função que descreve a distribuição de fração molar de uma mistura contínua corresponde a uma aproximação da composição real e, portanto, a caracterização dessa função deve ser feita de forma adequada para que se aproxime do comportamento experimental da mistura. Assim, as variáveis de caracterização, ou variáveis de distribuição, devem ser escolhidas tendo como base esse objetivo. Algumas misturas complexas podem ser bem representadas por uma função distribuição com apenas uma variável de distribuição, como é o caso de misturas de hidrocarbonetos de uma série homóloga, que são bem caracterizadas apenas pela massa molar [7]. Conforme aumenta a complexidade dos compostos presentes na mistura, a caracterização da função distribuição por apenas uma variável de distribuição passa a não ser suficiente para descrever suas propriedades, sendo necessário um número maior de variáveis de caracterização [5]. No presente trabalho, apenas misturas caracterizadas por funções de distribuição monovariadas são consideradas.

O modelo de mistura semicontínua foi inicialmente reportado na solução do equilíbrio líquido-vapor aplicado a uma coluna de absorção de gás natural em um solvente parafínico [5]. Desde então, o modelo é adotado na literatura para a solução de diversos problemas envolvendo o cálculo do equilíbrio de fases onde o componente contínuo é descrito por uma função distribuição (como Gama, Gaussiana ou exponencial) e considerando diferentes equações de estado [59, 60].

Dependendo do comportamento da função distribuição, essas equações podem ser resolvidas de forma analítica. No entanto, é conveniente resolver essas equações com uma abordagem semelhante à convencional usando pseudocomponentes. Inicialmente, a discretização da função distribuição era realizada com base em intervalos arbitrários, que eram definidos uniformemente ou a partir de uma função [61]. Posteriormente, regras de quadratura passaram a ser adotadas para descrever a função distribuição contínua em termos de pseudocomponentes [5, 62–64].

LAGE [7] reportou um método de discretização por uma regra de quadratura adaptativa onde a função peso da quadratura é a função distribuição que caracteriza o componente contínuo. Neste método, os momentos da função distribuição são usados no cálculo da quadratura e, por este motivo, é referenciado como QMoM (*Quadrature Method of Moments*) para misturas contínuas. O QMoM foi inicial-

mente reportado para a solução de uma equação de balaço populacional (*Population Balance Equation*, PBE), que consiste em uma equação de conservação para uma função distribuição de número de partículas, como por exemplo a população de gotas em um aerossol [65]. Apesar de representarem fenômenos físicos distintos, uma PBE e a transformação de um componente contínuo possuem um denominador comum: a evolução de uma função distribuição.

No QMoM para misturas contínuas, a função distribuição do componente contínuo é aproximada por um conjunto de pseudocomponentes discretizados que podem ser recalculados de acordo com as mudanças de composição da mistura. Desta forma, quando comparado com outras regras de quadratura, é possível obter uma melhor acurácia na caracterização com um menor número de pseudocomponentes [7]. As vantagens do método foram destacadas em problemas de equilíbrio de fases em estudo de casos de *flash*, incluindo a aproximação de misturas de petróleo com dados reais [66, 67].

Além disso, o QMoM também foi aplicado na simulação de um processo de vaporização de uma gota de querosene [68–70]. A solução do modelo transiente foi realizada tanto pelo método dos momentos (QMoM) quanto pela solução direta da regra de quadratura (*Direct* QMoM). O resultado do QMoM e do DQMoM foram comparados com a aproximação da composição por uma função Gama além da solução para uma composição do querosene com 36 componentes. Foi possível equiparar o resultado da caracterização com 36 componentes com apenas 4 pseudocomponentes calculados pelo QMoM e DQMoM, que foram mais acurados que a mistura caracterizada pela função Gama. Além disso, tanto o QMoM quanto o DQMoM apresentaram uma redução de 60% no custo computacional, quando comparados com o caso convencional de 36 componentes . A diferença entre o QMoM e o DQMoM foi observada no final da vaporização da gota, onde o DQMoM apresentou maior acurácia [68–70].

De modo geral, é possível constatar que a acurácia da solução depende do método de caracterização escolhido e do número de pseudocomponentes necessários para representar as variações de composição da mistura. Assim, a escolha do método de caracterização do componente contínuo é uma importante etapa na modelagem matemática dos problemas envolvendo esse tipo de mistura multicomponente. Os demais métodos de caracterização e suas respectivas formulações são vistos em detalhes na Seção 4.2 do Capítulo 4.

3.2 Problemas de Campo com Misturas Contínuas

A aplicação envolvendo misturas com elevado número de componentes pode ser observada no estudo de modelos difusivos aplicado à engenharia de reservatório de petróleo e nos processos de vaporização de gotas de combustíveis [71, 72]. Boa parte da modelagem desse tipo de processo considerava o modelo aproximado da mistura como um único componente mas, com o avanço da capacidade computacional, a implementação de códigos com uma modelagem multicomponente passou a ser adotada por representar melhor a mistura real [72, 73]. Assim, a formulação do problema de misturas com um elevado número de componentes a partir dos conceitos de misturas contínuas passa, portanto, a ser uma alternativa adotada como estratégia de modelagem.

A solução de problemas unidimensionais considerando o modelo de misturas contínuas tem sido tratada na literatura através do estudo de casos aplicados à vaporização de gotas de misturas multicomponentes, tipicamente combustíveis tratados como misturas contínuas [68, 74]. Tais aplicações são frequentemente voltadas para áreas da engenharia química, mecânica e aeroespacial, tal como a modelagem de colunas de *sprays* e de motores de combustão [73].

A solução do problema de vaporização de uma gota através da modelagem de misturas continuas foi inicialmente tratado por TAMIM e HALLETT [74]. Os referidos autores adotaram o método da termodinâmica de misturas contínuas para descrever o modelo da vaporização de uma gota multicomponente, caracterizando a fase líquida por uma função distribuição Gama e adotando uma estratégia de modelagem semicontínua para a fase vapor. O problema físico estudado consistiu no aquecimento e vaporização de uma única gota, onde o transporte difusivo foi descrito por Fick e o modelo assumiu gradientes nulos de concentração e temperatura na fase líquida. Os autores utilizaram o método dos momentos e derivaram as equações de conservação para o caso estudado, que foram resolvidas numericamente através do método das diferenças finitas. HALLETT [75] fez uma extensão do trabalho de TAMIM e HALLETT [74] considerando o efeito do transporte convectivo através da teoria do filme estagnante.

ZHU e REITZ [76] estudaram o processo de vaporização de misturas semicontínuas definidas a partir de uma função distribuição do tipo Gama para caracterizar um combustível diesel. O método dos momentos foi adotado na solução do transporte do componente contínuo, onde o transporte difusivo também foi aproximado pelo modelo de Fick. Uma equação de estado do tipo cúbica foi adotada para realizar os cálculos de equilíbrio de fases e os resultados foram comparados com uma estratégia adotando apenas um componente para caracterizar o combustível. Os au-

tores demonstram a diferença na predição de diversas propriedades termodinâmicas e na taxa de vaporização, mostrando a importância de considerar a natureza multicomponente da mistura através da modelagem contínua.

ABDEL-QADER e HALLETT [77] investigaram a influência do gradiente de concentração no interior de uma gota durante o processo de vaporização com a caracterização da mistura por até duas funções de distribuição. A solução das equações de conservação, inclusive para a a fase líquida, foi através do método dos momentos e foi adotado o modelo difusivo de Fick. Os autores demonstraram em quais casos a aproximação de concentração constante na fase líquida pode ser adotada e qual a influência do gradiente de concentração interna no comportamento da gota. Em seguida, HALLETT e CLARK [78] consideraram a aproximação de concentração constante na fase líquida e aplicaram a metodologia desenvolvida em HALLETT [75] para um caso de evaporação seguida de pirólise de uma gota de um óleo derivado de biomassa. A mistura semicontínua foi representada por diferentes funções distribuição para representar a fração de lignina, de ácidos orgânicos, de cetonas e aldeídos e de água. Os resultados teóricos foram comparados com um experimento realizado em uma gota pendente e o modelo apresentou predições compatíveis com relação aos eventos ocorridos durante o tempo de vida da gota: aquecimento, evaporação dos componentes voláteis e pirólise.

HALLETT e LEGAULT [79] e HALLETT e BEAUCHAMP-KISS [80] estudaram experimentalmente a evaporação de misturas de biodiesel e de uma mistura combustível a base de parafinas e etanol, respectivamente. Os autores aplicaram a metodologia de HALLETT [75] para comparar os resultados experimentais com o modelo teórico. HALLETT e BEAUCHAMP-KISS [80] demonstram a importância de adotar uma equação de estado apropriada para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas contendo álcool, uma vez que a o modelo ideal de Raoult não reproduz os resultados experimentais.

AMUNDSON *et al.* [81] reportou a primeira extensão do modelo difusivo de Maxwell-Stefan em uma mistura contínua. O caso estudado foi um problema unidimensional de difusão pura, estacionário e isobárico onde a mistura contínua foi caracterizada por até 57 componentes. Desde então, a formulação de Maxwell-Stefan ainda não foi estendida para aplicações envolvendo o escoamento de misturas semicontínuas e a solução do escoamento desse tipo de mistura foi reportada apenas considerando o modelo difusivo de Fick.

A aplicação do modelo de misturas contínuas em CFD foi inicialmente reportada por ZHANG e KONG [82], que estenderam a metodologia de caracterização de misturas contínuas à simulação da vaporização e combustão em *spray*. Uma função distribuição Gama foi adotada para caracterizar o componente contínuo e os resultados foram comparados com a solução considerando o combustível como

um único componente. A solução das equações de transporte foram implementadas conforme o método dos momentos e o resultado encontrado para a mistura contínua foi consistente com os resultados experimentais. Em seguida, ZHANG e KONG [83] avaliaram a importância da aplicação de uma equação de estado apropriada no processo de vaporização de misturas contínuas em condições de alta pressão e concluíram que o modelo de Peng-Robinson se aplica ao processo estudado.

SAZHIN e KONG [84] estudaram um modelo CFD para vaporização de gota de combustível caracterizado por uma função distribuição e adotaram uma técnica de redução de ordem caracterizando a mistura por pseudocomponentes. Os autores demonstram um método para a escolha dos pseudocomponentes baseado no número de átomos de carbonos. Por fim, o modelo estudado incluiu ainda os efeitos de gradiente de temperatura e difusão no interior da gota de combustível.

JATOBA [9] desenvolveu o método DQMoM para a simulação CFD do transporte de massa no escoamento de uma mistura semicontínua em um processo de vaporização/condensação. A metodologia desenvolvida consistiu na primeira extensão da metodologia de caracterização adaptativa QMoM para uma mistura contínua em um problema de campo. A conservação do componente contínuo foi formulada pela solução direta da regra de quadratura adaptativa e, portanto, o método é conhecido como DQMoM para misturas contínuas. O caso estudado foi considerado incompressível e a aproximação de baixas taxas de transporte de massa permitiu o uso do modelo de Fick para o transporte difusivo. JATOBA [9] demonstrou ser possível reduzir a caracterização de uma mistura complexa de até 57 componentes para 6 pseudocomponentes através da metodologia citada.

Assim, a extensão da caracterização adaptativa QMoM na solução do escoamento compressível de misturas semicontínuas tanto pelo modelo de Fick quanto pelo modelo de Maxwell-Stefan não foi reportado na literatura e constitui o objeto de contribuição do presente trabalho.

3.3 Histórico do Grupo de Pesquisa

O Laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD) do Programa de Engenharia Química da COPPE atua no estudo teórico e experimental do comportamento dinâmico dos fluidos e dos fenômenos associados de transferência de calor e massa em equipamentos de separação, mistura ou reação. Uma das principais linhas de pesquisa do laboratório é a análise experimental, modelagem e simulação CFD de processos multifásicos.

O presente tema de tese envolvendo a modelagem, simulação e métodos numéricos aplicados ao escoamento de misturas multicomponentes faz parte das linhas de pesquisa do LTFD.

A metodologia de caracterização adaptativa QMoM para misturas contínuas adotada neste trabalho foi desenvolvida pelo professor Paulo Lage em 2007 [7]. A continuidade do desenvolvimento desta metodologia passou a seguir duas sub-linhas principais no LTFD: a aplicação a processos de separação e mistura envolvendo estágios de equilíbrio e a aplicação ao escoamento com transferência de calor e massa.

Desde então, o professor Paulo Lage orientou alguns trabalhos de pós-graduação nas sub-linhas de pesquisas citadas: uma dissertação de mestrado, uma tese de doutorado e o atual trabalho. A dissertação de mestrado de JATOBA [9] foi orientada em conjunto com Dr. Flávio Barboza Campos (PETROBRAS). A tese de doutorado de RODRIGUES [85], foi orientada em conjunto com o professor Victor Rolando Ruiz Ahón (UFF).

Assim, o método de caracterização adaptativa QMoM aplicado ao estudo de problemas de *flash* por RODRIGUES *et al.* [67] e PETITFRERE *et al.* [66], de vaporização por LAURENT *et al.* [68, 69] e BRUYAT *et al.* [70] e, na solução CFD por JATOBA [9] representam exemplos da continuidade do desenvolvimento da metodologia de caracterização de misturas contínuas proposta originalmente por LAGE [7].

Capítulo 4

Fundamentos de Misturas Semicontínuas

Neste capítulo, os conceitos de misturas semicontínuas são apresentados. Os modelos e fundamentos matemáticos necessários para a definição de uma mistura semicontínua, bem como os métodos de caracterização do componente contínuo, também são reportados.

4.1 Fundamentos Teóricos

Uma mistura semicontínua composta por N_{esp} espécies químicas conhecidas e N_{cont} componentes contínuos possui a sua a massa específica definida por

$$\rho = \sum_{l=1}^{N_{cont}} \int_{\Omega} \widehat{\rho}_{c_l}(I)\mathrm{d}I + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A \tag{4.1}$$

onde $\widehat{\rho}_c(I)$ é a função distribuição de concentração mássica de um componente contínuo e I é uma propriedade distribuída qualquer, como massa molar, número de carbonos, ponto de ebulição, etc. Nota-se que a concentração mássica do componente contínuo é obtida a partir da integração da função distribuição $\widehat{\rho}_c(I)$ em todo o domínio Ω de validade da propriedade distribuída I. Desta forma, é possível definir a concentração mássica de um componente contínuo, ρ_c, como:

$$\rho_c = \int_{\Omega} \widehat{\rho}_c(I)\mathrm{d}I \tag{4.2}$$

A fração mássica de um componente contínuo, Y_c, é definida por

$$Y_c = \int_{\Omega} \frac{\widehat{\rho}_c(I)}{\rho}\ \mathrm{d}I = \int_{\Omega} \widehat{Y}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.3}$$

onde $\widehat{Y}_c(I)$ é a função distribuição de fração mássica.

Assim, a restrição de fração mássica para os componentes de uma mistura semi-contínua é descrita por:

$$1 = \sum_{l=1}^{N_{cont}} Y_{c_l} + \sum_{A=1}^{N_{esp}} Y_A \tag{4.4}$$

De forma similar à definição mássica, a concentração molar da mistura semi-contínua é definida por

$$c_t = \sum_{l=1}^{N_{cont}} \int_{\Omega} \widehat{c}_{cl}(I)\ \mathrm{d}I + \sum_{A=1}^{N_{esp}} c_A \tag{4.5}$$

onde $\widehat{c}_c(I)$ é a função distribuição de concentração molar de um componente contínuo. A concentração molar de um componente contínuo, c_c, é definida da seguinte forma:

$$c_c = \int_{\Omega} \widehat{c}_c\,(I)\,\mathrm{d}I \tag{4.6}$$

A fração molar de um componente contínuo, y_c, é definida por

$$y_c = \int_{\Omega} \frac{\widehat{c}_c(I)}{c_t}\ \mathrm{d}I = \int_{\Omega} \widehat{y}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.7}$$

onde $\widehat{y}_c(I)$ é a função distribuição de fração molar.

Assim, a restrição de fração molar para os componentes de uma mistura semi-contínua é descrita por:

$$1 = \sum_{l=1}^{N_{cont}} y_{c_l} + \sum_{A=1}^{N_{esp}} y_A \tag{4.8}$$

A função distribuição que caracteriza o componente contínuo pode ser tanto uma função contínua quanto uma função discreta. Se a função considerada for discreta, a mistura é caracterizada através da definição de componentes (reais ou não) [7] e pode ser descrita por um somatório de funções delta de Dirac

$$\widehat{y}_c(I) = \sum_{i=1}^{N} y_i \delta_D(I - I_i) \tag{4.9}$$

onde y_i é a fração molar do componente caracterizado pela propriedade I_i e N é o número total de componentes na mistura.

Por outro lado, se a propriedade escolhida for contínua, a composição da mistura passa a ser descrita por um componente contínuo definido através de uma função de distribuição contínua, como, por exemplo, uma função distribuição Gama,

$$\widehat{y}_c(I) = \frac{I^{a-1}}{\Gamma(a)} exp(-I) \tag{4.10}$$

onde a é um parâmetro da distribuição Gama.

As características matemáticas de uma mistura composta por componentes contínuos difere em alguns aspectos das misturas multicomponentes clássicas cujas espécies são conhecidas. As propriedades de misturas contínuas que dependem da sua composição passam a ter uma dependência funcional com a distribuição de fração molar. Outro ponto a ser destacado, é o fato de que o cálculo do equilíbrio termodinâmico e da transferência de massa envolvendo um componente contínuo precisa ser generalizado a partir da formulação discreta convencional gerando uma formulação em termos da função distribuição. Assim, a termodinâmica envolvendo o equilíbrio de fases e a equação de conservação para um componente contínuo foram desenvolvidas e apresentadas na literatura, sendo aplicadas a estudos de casos como processos de destilação e vaporização [4, 7, 55, 56, 74]. A formulação da conservação de massa para um componente contínuo é apresentada na Seção 4.3.

A complexidade da solução do equilíbrio termodinâmico e do transporte de massa depende das características da função distribuição escolhida para descrever o componente contínuo. Em alguns casos, soluções analíticas podem ser diretamente obtidas, no entanto, é conveniente resolver o problema utilizando uma abordagem semelhante àquela usando pseudocomponentes [6]. Assim, métodos numéricos são adotados na solução da integração da função distribuição, que é discretizada em termos de pseudocomponentes discretizados [7, 63]. Os métodos de solução da equação de transporte de massa de um componente contínuo são discutidos na Seção 4.3.2.

A acurácia da solução das equações de equilíbrio e transporte de massa dependerá da natureza do método de caracterização escolhido para discretizar a função distribuição e do número necessário de pseudocomponentes capaz de representar as variações de composição da mistura ao longo do processo de transferência de massa porém, minimizando o custo computacional associado à solução do problema. Assim, a escolha do método de caracterização da mistura contínua é uma importante etapa na modelagem matemática dos problemas envolvendo esse tipo de mistura.

4.2 Métodos de Caracterização

As análises experimentais de misturas contínuas, como curvas de destilação ou cromatografia por exemplo, fornecem como resultado uma distribuição de concentração em função de uma propriedade. Essa informação é usada para estabelecer a função distribuição que define a composição dessa mistura. Já o método de caracterização da mistura ou componente contínuo é definido como o método numérico adotado para descrever a função distribuição matematicamente. Dentre esses, dois tipos de caracterização de misturas contínuas podem ser destacados: a fixa e a adaptativa.

Os métodos de caracterização fixa consistem em métodos de discretização onde os pseudocomponentes são os mesmos em todas as fases e durante todo o processo. A grande desvantagem dos métodos de caracterização fixa para a simulação de processos é a ocorrência de alguns pseudocomponentes apenas durante um pequeno espaço de tempo ou em regiões específicas do processo. Estes casos são típicos em colunas de destilação, por exemplo, onde os pratos superiores estão mais concentrados nos pseudocomponentes mais leves enquanto que os pratos inferiores permanecem mais concentrados nos pseudocomponentes mais pesados. Para superar esta limitação, um número elevado de pseudocomponentes deve ser adotado, implicando em um custo computacional maior. Além disso, um pseudocomponente com fração molar quase nula dificulta a solução do problema e aumenta os erros numéricos.

Com o objetivo de superar esta desvantagem, os métodos adaptativos foram desenvolvidos. No método adaptativo, a caracterização da mistura é modificada de acordo com os processos de transferência de massa e, consequentemente, acompanha as mudanças de composição da mistura. Assim, um menor conjunto de pseudocomponentes é necessário para caracterizar o componente contínuo.

4.2.1 Métodos de Caracterização Fixa

Os principais procedimentos de discretização para caracterização de um componente contínuo por pontos fixos são: discretização uniforme, discretização através de uma função arbitrária e discretização através de uma regra de quadratura generalizada de Gauss [61, 63]. A discretização uniforme e a discretização através de uma função tratam-se de métodos arbitrários que resultam em uma caracterização com um maior número de pseudocomponentes [61]. HUANG e RADOSZ [61] justificam o uso destes métodos com o objetivo de simplificar os cálculos de obtenção dos pseudocomponentes. No entanto, o número de pseudocomponentes necessário para caracterizar a mistura é maior do que nos métodos de discretização por uma regra de quadratura Gaussiana, o que é uma desvantagem quando o objetivo final da caracterização é a simulação computacional.

De modo geral, os métodos mais utilizados são baseados em uma regra de quadratura generalizada de Gauss. O formalismo da discretização pela quadratura Gaussiana foi rigorosamente demonstrada por LIU e WONG [63], que expandiram as funções de interesse em polinômios de bases ortonormais. A primeira etapa deste método consiste em aproximar a função distribuição que caracteriza o componente contínuo, como por exemplo a distribuição de fração molar normalizada $\widehat{y}_{c,n}(I)$

$$\int_{\Omega} \widehat{y}_{c,n}(I)\mathrm{d}I = 1 \tag{4.11}$$

por bases de funções polinomiais ortonormais, Φ_i, conforme

$$\widehat{y}_{c,n}(I) \approx \sum_{i=1}^{m} f_i \Phi_i(I) \tag{4.12}$$

onde m é o número de polinômios ortonormais e f_i são os coeficientes de Fourier da expansão da função distribuição na base polinomial Φ_i.

Depois desta aproximação, a integral da função distribuição é realizada usando uma regra de quadratura Gaussiana e, assim, são calculados os respectivos pseudo-componentes discretizados da mistura,

$$1 = \int \widehat{y}_{c,n}(I) dI = \int W(I) \left[\frac{\widehat{y}_{c,n}(I)}{W(I)} \right] dI \cong \sum_{j=1}^{N_p} w_j \left[\sum_{i=1}^{m} \frac{f_i \Phi_i(I_{p_j})}{W(I_{p_j})} \right] \tag{4.13}$$

onde $W(I)$ é a função peso, ω_j são os pesos, I_{p_j} são as abscissas da quadratura (I_{p_j} também são as raízes do polinômio Φ_{N_p}) e N_p é o número de pontos da quadratura e, portanto, o número de pseudocomponentes discretizados.

A aproximação do método consiste no truncamento da expansão em $m = N_p$ e a definição da composição do pseudocomponente discretizado por:

$$y_{p_j} \equiv \sum_{i=1}^{N_p} \left(\frac{w_j \Phi_i(I_{p_j})}{W(I_{p_j})} \right) f_i \tag{4.14}$$

Uma matriz de transformação Ψ_{ji} é definida por

$$\Psi_{ji} \equiv \frac{w_j \Phi_i(I_{p_j})}{W(I_{p_j})} \tag{4.15}$$

de forma que a fração do pseudocomponente discretizado, y_{p_j}, pode ser calculada através de

$$y_{p_j} = \sum_{i=1}^{N_p} \Psi_{ji} f_i \tag{4.16}$$

onde $j = 1, .., N_p$.

A caracterização da mistura através deste método depende da definição de um intervalo $[I_{min}, I_{max}]$ de integração para a variável de distribuição, da escolha de uma base polinomial e do número de pontos da quadratura. A base de funções polinomiais ortonormais escolhida para calcular os pseudocomponentes discretizados dependerá do comportamento matemático da função distribuição. No entanto, LIU e WONG [63] não apontam um método para a escolha desta base.

Uma opção, é o uso dos polinômios de Laguerre para a definição desta base. Nesse caso, bases polinomiais de Laguerre são aplicadas quando do uso de funções

distribuição Gama, por exemplo,

$$\widehat{y}_c(I) = \frac{Cp^{m+1}I^m e^{-pI}}{\Gamma(m+1)} \tag{4.17}$$

onde C é a constante de normalização que deve ser utilizada devido à alteração nos limites de integração para um intervalo truncado em $[I_{min}, I_{max}]$, $\Gamma(\cdot)$ é a função Gama e p e m são dois parâmetros da distribuição [62].

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

$$\widehat{y}_c(I) = Ce^{-DI}, \tag{4.18}$$

onde D é um parâmetro da distribuição [62].

4.2.2 Métodos de Caracterização Adaptativa

Os métodos de caracterização adaptativa de misturas contínuas são métodos mais recentes e procuram superar as desvantagens dos métodos de caracterização fixa. Assim, os métodos adaptativos propõem soluções para ajustar a composição da mistura complexa a cada nova condição de equilíbrio ou processo de transporte de massa e aumentar a eficiência da simulação computacional deste tipo de mistura.

Discretização pelo Método de *wavelet*-Galerkin

O método inicialmente proposto por VON WATZDORF e MARQUARDT [86] consiste na discretização do problema de misturas contínuas através do uso de esquemas de discretização de *wavelet*-Galerkin. Este método é adaptativo, de modo que o nível de representação pode variar de acordo com a seleção do conjunto de bases *wavelet*, que atuam reduzindo a ordem da caracterização da mistura contínua com base no erro de aproximação. O método foi aplicado em problemas de equilíbrio termodinâmico em colunas de destilação e em casos transientes envolvendo o craqueamento térmico e evaporação de uma mistura de hidrocarbonetos [87–89]. BRIESEN e MARQUARDT [90] sugerem ainda que uma das vantagens do método é a flexibilidade em relação ao tipo de função distribuição, que pode ser contínua ou discreta e possuir um comportamento tanto suave quanto irregular. Após a etapa de discretização, um algoritmo de solução é adotado e o problema é resolvido através de um processo iterativo de correção de um valor inicial aproximado. A principal desvantagem deste método é a dificuldade de adaptação a códigos e simuladores já

existentes, uma vez que não é baseado em pseudocomponentes.

Discretização pela Quadratura de Gauss-Christoffel

O método de caracterização adaptativa baseada na regra de quadratura Gauss-Christoffel consiste em adotar a própria função distribuição que caracteriza o componente contínuo como a função peso na regra de quadratura. Desta forma, considerando a função distribuição normalizada de fração molar como exemplo, a regra de quadratura é conforme,

$$1 = \int \widehat{y}_{c,n}(I)dI = \int W(I)\left[\frac{\widehat{y}_{c,n}(I)}{W(I)}\right]dI \cong \sum_{l=1}^{N_p}\omega_j \tag{4.19}$$

onde $\widehat{y}_{c,n}(I) = W(I)$. Assim, os pesos ω_j da quadratura correspondem às frações molares, y_{p_j} dos pseudocomponentes discretizados caracterizados pela abscissas I_{p_j}:

$$y_{p_j} \equiv w_j \frac{\widehat{y}_{c,n}(I_{p_j})}{W(I_{p_j})} = w_j \tag{4.20}$$

LAGE [7] propôs o cálculo da quadratura Gauss-Christoffel a partir dos momentos da função distribuição que caracteriza o componente contínuo, o QMoM (*Quadrature Method of Moments*). Nesse método, o cálculo dos pesos ω_j e das abscissas I_{p_j} é realizado através do algoritmo produto-diferença descrito por GORDON [91]. O algoritmo produto-diferença, ou PDA (*Product Difference Algoritm*), consiste em uma regra de quadratura onde a função peso é uma função distribuição monovariada qualquer e o conjunto de pesos e abscissas são calculados a partir dos momentos dessa função distribuição.

Desta forma, é necessário definir o momento, λ_k, da função distribuição que caracteriza o componente contínuo. Por exemplo, usando $\widehat{y}_{c,n}(I)$

$$\lambda_k = \int_\Omega I^k \widehat{y}_{c,n}(I)dI \tag{4.21}$$

é o momento de ordem k.

Se a função distribuição for discreta, descrita conforme a Equação 4.9, o momento λ_k é dado por:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{N} I_i^k y_i \tag{4.22}$$

No PDA, os pesos ω_j e abscissas I_{p_j} de uma quadratura de N_p pontos são determinados com base nos primeiros $2N_p$ momentos λ_k da função distribuição, onde $k = 0, .., 2N_p - 1$. O PDA consiste em um problema de cálculo de autovalor de uma matriz tridiagonal e o procedimento é descrito no Apêndice A.

Efetuado o cálculo dos pesos e abscissas, a função distribuição que caracteriza o componente contínuo é aproximada por uma nova distribuição discreta formada por conjunto de dados de ordem $N_p < N$:

$$\widehat{y}_{c,n}(I) \approx \sum_{l=1}^{N_p} \omega_j \delta_D(I - I_{p_j}) \tag{4.23}$$

Uma vantagem do método consiste na sua flexibilidade em relação a natureza da função distribuição, uma vez que o cálculo da quadratura é realizado a partir dos momentos da distribuição, seja ela contínua ou discreta. Assim, como a função distribuição não precisa ser necessariamente uma função contínua, o método não depende da definição de uma base ortonormal para o cálculo da quadratura.

Já a adaptabilidade do método consiste na possibilidade de calcular novos pesos e abscissas sempre que a distribuição de fração molar da mistura for alterada. Assim, os momentos desta nova distribuição podem ser utilizados no cálculo de um novo conjunto de pesos e abscissas, ou seja, os pseudocomponentes são adaptados de acordo com as mudanças de composição da mistura. Além disso, como a função peso da quadratura é a própria função distribuição que caracteriza a mistura contínua, esta quadratura mostra-se acurada para representar as propriedades da mesma [7].

A caracterização de misturas contínuas através do método adaptativo QMoM representa, portanto, um método para a escolha dos pseudocomponentes discretizados que leva em conta as características da própria mistura, além do domínio de definição da variável de distribuição [7]. O método já foi aplicado no estudo de casos de *flash* de misturas ideais [7], no cálculo de colunas de destilação (misturas ideais e reais) [67], no *flash* bi e trifásico de óleos reais PETITFRERE *et al.* [66], em modelos unidimensionais de vaporização de gotas LAURENT *et al.* [68, 69], BRUYAT *et al.* [70] e na simulação CFD do transporte de massa incompressível JATOBA [9]. Assim, o QMoM mostra-se um método de caracterização de misturas contínuas com redução de ordem promissor para aplicações onde o número elevado de pseudocomponentes é um fator limitante, como nos casos de simulação fluidodinâmica.

4.3 Conservação de Massa para um Componente Contínuo

A próxima etapa na descrição matemática do problema de transporte de massa envolvendo misturas semicontínuas é a dedução da equação de conservação de massa para um componente contínuo [74]. Em uma mistura semicontínua, a conservação das espécies químicas conhecidas segue o modelo convencional de componentes discretos (*Discrete Component Model*, DCM), conforme a Equação 2.20 demonstrada

no Capítulo 2.

O fluxo de massa total de uma mistura semicontínua, $\boldsymbol{n}_t$, é definido pelo somatório das contribuições dos componentes discretos e dos componentes contínuos

$$\boldsymbol{n}_t = \sum_{l=1}^{N_{cont}} \int_{\Omega} \widehat{\rho}_{c_l}(I)\widehat{\boldsymbol{v}}_{c_l}(I)\ \mathrm{d}I + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A \boldsymbol{v}_A \tag{4.24}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)$ é a função que caracteriza a velocidade de um componente contínuo. Assim, é possível definir o fluxo mássico de apenas um componente contínuo como,

$$\boldsymbol{n}_c = \int_{\Omega} \widehat{\boldsymbol{n}}_c(I)\ \mathrm{d}I = \int_{\Omega} \widehat{\rho}_c(I)\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.25}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{n}}_c(I)$ é a função que descreve o fluxo mássico total de um componente contínuo.

A velocidade de um fluido formado por uma mistura semicontínua é definida como uma velocidade média mássica dos seus componentes:

$$\boldsymbol{v} = \sum_{l=1}^{N_{cont}} \int_{\Omega} \widehat{Y}_{c_l}(I)\widehat{\boldsymbol{v}}_{c_l}(I)\ \mathrm{d}I + \sum_{A=1}^{N_{esp}} Y_A \boldsymbol{v}_A \tag{4.26}$$

O fluxo difusivo de um componente contínuo, $\boldsymbol{j}_c$, é definido por

$$\boldsymbol{j}_c = \int_{\Omega} \widehat{\boldsymbol{j}}_c(I)\ \mathrm{d}I = \int_{\Omega} \widehat{\rho}_c(I)\left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I) - \boldsymbol{v}\right]\ \mathrm{d}I \tag{4.27}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I)$ é a função que descreve o fluxo difusivo mássico de um componente contínuo. Os modelos para cálculo do fluxo difusivo segundo a definição de uma mistura multicomponente convencional foram descritos no Capítulo 2, Seção 2.1.2. Já os modelos para o cálculo do fluxo difusivo de uma mistura semicontínua são apresentados na Seção 4.3.1.

A conservação de massa para um componente contínuo pode ser deduzida tal qual o princípio de conservação de massa para uma espécie química conhecida. Porém, a concentração mássica de um componente contínuo é definida a partir de uma função distribuição $\widehat{\rho}_c(I)$, conforme a Equação 4.2 [74].

Desta forma, a conservação de massa para um componente contínuo é descrita por

$$\frac{\partial \widehat{\rho}_c(I)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\widehat{\rho}_c(I)\boldsymbol{v}\right] = -\nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{j}}_c(I) + \widehat{\omega}_c(I) \tag{4.28}$$

onde $\widehat{\omega}_c(I)$ é a função que descreve a taxa de produção de massa do componente contínuo no volume por uma reação química homogênea. Os detalhes da dedução da conservação de massa para um componente contínuo são apresentados

no Apêndice B.

Considerando a definição da distribuição do fluxo mássico total do componente contínuo,

$$\widehat{\boldsymbol{n}}_c(I) \equiv \widehat{\rho}_c(I)\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I) \tag{4.29}$$

a conservação de massa do componente contínuo pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \widehat{\rho}_c(I)}{\partial t} + \nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{n}}_c(I) = \widehat{\omega}_c(I) \tag{4.30}$$

Conhecendo a distribuição de concentração molar do componente contínuo, $\widehat{c}_c(I)$, é possível definir o fluxo molar do componente contínuo, $\boldsymbol{N}_c$,

$$\boldsymbol{N}_c = \int_\Omega \widehat{\boldsymbol{N}}_c(I)\ \mathrm{d}I = \int_\Omega \widehat{c}_c(I)\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.31}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{N}}_c(I)$ é a função que descreve o fluxo molar total do componente contínuo. A definição do fluxo difusivo molar do componente contínuo, $\boldsymbol{J}_c^v$, é dada por

$$\boldsymbol{J}_c^v = \int_\Omega \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(I)\ \mathrm{d}I = \int_\Omega \widehat{c}_c(I)\left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I) - \boldsymbol{v}\right]\ \mathrm{d}I \tag{4.32}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(I)$ é a função que descreve o fluxo difusivo molar do componente contínuo.

Assim, a conservação do componente contínuo pode ser escrita em função da sua distribuição de concentração molar, $\widehat{c}_c(I)$, na forma

$$\frac{\partial \widehat{c}_c(I)}{\partial t} + \nabla \cdot [\widehat{c}_c(I)\boldsymbol{v}] = -\nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(I) + \widehat{\underline{\omega}}_c(I) \tag{4.33}$$

ou em função do fluxo molar total do componente contínuo

$$\frac{\partial \widehat{c}_c(I)}{\partial t} + \nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{N}}_c(I) = \widehat{\underline{\omega}}_c(I) \tag{4.34}$$

onde $\widehat{\underline{\omega}}_c(I)$ é a função de taxa molar de produção do componente contínuo.

A seguir, são apresentadas as extensões do modelos de Fick e Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua reportados na literatura. Já a modelagem do termo de taxa de produção do componente contínuo por reação está fora do escopo do presente trabalho, uma vez que não serão considerados estudo de casos com reação química.

4.3.1 Modelos de Transporte de Massa

Modelo Difusivo de Fick

O modelo de Fick é a formulação mais adotada para o cálculo do fluxo difusivo em problemas de transporte de massa de misturas semicontínuas. Reportado inicialmente por TAMIM e HALLETT [74] em um problema de vaporização de uma mistura contínua, a extensão das aplicações do modelo é ampla e discutida para diferentes estudos de casos na Seção 2.3 do Capítulo 3.

O modelo de Fick pode ser estendido para o cálculo do fluxo difusivo de um componente contínuo em uma mistura semicontínua através da definição de um coeficiente de difusão efetivo para o componente contínuo expresso como sendo uma função da variável de caracterização, $D_m(I)$. Assim, considerando a definição da distribuição de fração mássica do componente contínuo na Equação 4.3, o fluxo difusivo é expresso por

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I) = -\rho D_m(I) \nabla \widehat{Y}_c(I) \tag{4.35}$$

Modelo Difusivo de Maxwell-Stefan

A extensão da formulação de Maxwell-Stefan para uma mistura multicomponente caracterizada por um função distribuição foi inicialmente reportada por AMUNDSON *et al.* [81]. A formulação foi descrita para o problema restrito de transporte de massa puramente difusivo, isobárico e unidimensional.

Assim, o modelo de Maxwell-Stefan foi descrito para uma mistura contínua caracterizada por uma função distribuição normalizada de fração molar conforme

$$\int_{I_{min}}^{I_{max}} \widehat{y}_{c,n}(I)\ \mathrm{d}I = 1 \tag{4.36}$$

onde I_{min} e I_{max} são os limites inferior e superior da variável de caracterização.

A concentração molar da mistura contínua é dada por:

$$\int_{I_{min}}^{I_{max}} \widehat{c}_c(I)\ \mathrm{d}I = c_t \tag{4.37}$$

A principal restrição do modelo consiste no problema difusivo equimolar onde a conservação do fluxo molar total é descrita por:

$$\int_{I_{min}}^{I_{max}} \widehat{\boldsymbol{N}}_c(I)\ \mathrm{d}I = 0 \tag{4.38}$$

onde $\widehat{\boldsymbol{N}}_c(I)$ é a função que descreve o fluxo molar da mistura contínua e a formulação implica que não existe escoamento ($\boldsymbol{v} = \boldsymbol{0}$).

O coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan foi considerado uma função bivariada da variável distribuída, $D(I, \tilde{I})$, onde $\tilde{I}$ também é a coordenada da variável de caracterização de limites $[I_{min}, I_{max}]$.

Assim, a formulação de Maxwell-Stefan proposta por AMUNDSON *et al.* [81] para uma mistura contínua é conforme:

$$-c_t \frac{\mathrm{d}\widehat{y}_{c,n}(I)}{\mathrm{d}z} = \widehat{\boldsymbol{N}}_c(I) \int_{I_{min}}^{I_{max}} \frac{\widehat{y}_{c,n}(\tilde{I})}{D(I,\tilde{I})}\, \mathrm{d}\tilde{I} - \widehat{y}_{c,n}(I) \int_{I_{min}}^{I_{max}} \frac{\widehat{\boldsymbol{N}}_c(\tilde{I})}{D(I,\tilde{I})}\, \mathrm{d}\tilde{I} \tag{4.39}$$

AMUNDSON *et al.* [81] reportou resultados para uma mistura contínua de hidrocarbonetos caracterizada por até 57 pseudocomponentes. O coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan adotado nos cálculos foi derivado a partir da formula de Fuller [3], dada por:

$$D(I_{p_i}, I_{p_j}) = c\frac{T^{1,75}}{P} \frac{\sqrt{\dfrac{1}{I_{p_i}} + \dfrac{1}{I_{p_j}}}}{\left(\sqrt[3]{I_{p_i}} + \sqrt[3]{I_{p_j}}\right)^2} \frac{1}{\sqrt{13,8}(20)^{2/3}} \tag{4.40}$$

Apesar da publicação de AMUNDSON *et al.* [81] ser datada de 2003, até a presente data ainda não foi reportada a extensão da referida metodologia a problemas advectivos-difusivos envolvendo misturas semicontínuas.

4.3.2 Métodos de Solução da Equação de Conservação

A seguir, são apresentados os métodos de solução da equação de conservação de massa para um componente contínuo que, por se tratar de uma equação diferencial parcial para uma função distribuição, depende do método de caracterização dessa.

Se a função distribuição que caracteriza o componente contínuo for discreta, ou ainda, uma função distribuição contínua que foi discretizada, o componente contínuo é caracterizado através de pseudocomponentes. Desta forma, a equação de conservação obtida é semelhante à formulação DCM clássica para espécies químicas conhecidas, sendo dada por:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i\, \boldsymbol{v}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{j}_i + \dot{\omega}_i \tag{4.41}$$

onde ρ_i é a concentração mássica, $\boldsymbol{j}_i$ o fluxo difusivo e $\dot{\omega}_i$ a taxa de geração de massa do pseudocomponente através de reação química homogênea. A concentração do pseudocomponente é obtida após a solução dessa equação por um método numérico, como o Método das Diferenças Finitas ou Método dos Volumes Finitos.

Por outro lado, se a função distribuição for uma função contínua, outros métodos de solução devem ser empregados. O método dos momentos é um método de solução tipicamente adotado nesse caso [74, 76]. O método dos momentos consiste em in-

tegrar a equação de conservação do componente contínuo através do operador de momento:

$$\lambda_k = \int_\Omega I^k(\cdot)\ \mathrm{d}I \tag{4.42}$$

Aplicando este operador à Equação 4.28 obtém-se a equação de conservação do momento k para a função distribuição de concentração mássica,

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\lambda_k\ \boldsymbol{v}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\Lambda}_k + \int_\Omega I^k \widehat{\omega}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.43}$$

onde o termo difusivo $\boldsymbol{\Lambda}_k$ é dado por:

$$\boldsymbol{\Lambda}_k = \int_\Omega I^k \widehat{\boldsymbol{j}}_c(I)\ \mathrm{d}I \tag{4.44}$$

Considerando uma função distribuição biparamétrica como, por exemplo, a função Gama, os três primeiros momentos, ou seja, $k = 0, 1$ e 2, são necessários para resolver o perfil de concentração do componente contínuo. Esse conjunto de equações de conservação de momentos obtido deve ainda ser resolvido através de um método numérico adequado.

Um segundo método de solução baseado no método dos momentos que pode ser citado é quando o componente contínuo é caracterizado pelo método QMoM [7, 65]. Nesse caso, a função distribuição de concentração mássica do componente contínuo é aproximada por um conjunto de pesos e abscissas:

$$\widehat{\rho}_c(I) \approx \sum_{l=1}^{N_p} \omega_j \delta_D(I - I_{p_j}) \tag{4.45}$$

O método consiste na evolução dos momentos da distribuição através da solução da equação de conservação de momento e do cálculo dos pesos e abscissas pelo algoritmo produto-diferença. Desta forma, a solução da conservação do componente contínuo pelo método QMoM é adaptativa, uma vez que novos pesos e abscissas são obtidos a partir dos momentos modificados a cada passo de tempo. Entretanto, como a adaptabilidade do método está associada ao cálculo da quadratura ao longo da solução [65], em alguns casos, a solução do problema de autovalor envolvendo uma inversão matricial no PDA pode ser mal condicionada, o que pode levar a erros numéricos [70].

Assim, um terceiro método de solução derivado do método QMoM também pode ser citado. Esse método é baseado na solução através do cálculo direto da regra de quadratura adaptativa Gauss-Christofell e é chamado DQMoM (*Direct Quadrature Method of Moments*) [8, 9, 70]. Nessa proposta, a função distribuição também é aproximada pelo conjunto de pesos e abscissas da quadratura Gauss-Christoffel. A

diferença entre o QMoM e o DQMoM é que nesse último, as equações de conservação para os momentos não são resolvidas.

No DQMoM, a solução do transporte de massa do componente contínuo é formulado através de dedução de equações de transporte que acompanham diretamente a evolução dos pesos e abscissas da função distribuição discretizada. Assim, a conservação do componente contínuo é obtida a partir da solução de uma equação de transporte de peso,

$$\frac{\partial \omega_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\omega_j \boldsymbol{v}) = a_j \tag{4.46}$$

onde a_j é um termo fonte da equação de transporte que depende do modelo adotado para o fluxo difusivo. A formulação do DQMoM envolve ainda a solução para a abscissas através da variável abscissa-ponderada, η_j,

$$\eta_j = \omega_j I_{p_j} \tag{4.47}$$

onde a evolução da abscissa-ponderada é avaliada através de uma equação de transporte para a mesma,

$$\frac{\partial \eta_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_j \boldsymbol{v}) = b_j \tag{4.48}$$

e b_j é um termo fonte que também depende do modelo adotado para o transporte difusivo.

A adaptabilidade do método DQMoM está associada ao cálculo dos termos fontes das equações de transporte de peso e abscissa-ponderada, a_j e b_j, através da solução de um sistema linear formulado a partir dos momentos da equação de transporte, Equação 4.43. Desta forma, não existe mais a necessidade do cálculo da quadratura ao longo da solução do escoamento e os possíveis problemas associados ao cálculo do autovalor do algoritmo produto-diferença são evitados [8, 70].

A aplicação dos métodos QMoM e DQMoM na solução da conservação de massa de misturas contínua é bastante recente e, por este motivo, restrita a poucas publicações [9, 68–70]. No entanto, esses métodos são aplicados à solução numérica de uma equação de balanço populacional e na solução de modelo PDF (*Probability Density Function*) para escoamentos reativos com turbulência há mais de uma década [8, 65, 92, 93]. Essas formulações são matematicamente semelhantes a de conservação de massa de um componente contínuo, pois trata-se de uma equação para evolução de uma função distribuição.

As diferenças entre QMoM e DQMoM e suas limitações são temas de algumas publicações nessa área [8, 44, 70]. Tanto o método QMoM quando o DQMoM aproximam a função distribuição através da quadratura de Gauss-Christofell. Entretanto, o método DQMoM mostra-se mais vantajoso do ponto vista computacional, uma vez que o cálculo da quadratura é realizado apenas uma vez, para inicializar a

solução. No DQMoM, os pesos e abscissas são adaptados de acordo com a solução de um sistema linear para os termos fontes das suas equações de transporte. Por fim, outra diferença é que o acoplamento existente entre as propriedades discretas é mais difícil de ser tratado no QMoM, uma vez que essa formulação acompanha a evolução de uma propriedade integrada da função distribuição [8]. Desta forma, o DQMoM mostra-se mais promissor como método de solução do transporte de massa de misturas contínuas.

Capítulo 5

Metodologia Desenvolvida

Neste capítulo, a nova metodologia para a solução do transporte de massa de uma mistura semicontínua é descrita. Inicialmente é definida a modelagem matemática do problema físico encontrado em um processo de transporte de massa de tais misturas. Em seguida, o novo método de solução das equações de conservação de massa baseado no *Direct Quadrature Method of Moments* (DQMoM) é demonstrado para o problema de redução de ordem de um componente contínuo. Por fim, é apresentado o algoritmo de acoplamento das equações de transporte discretizadas e o desenvolvimento computacional necessário para a implementação da metodologia.

5.1 Definições

O fluido em questão trata-se de uma mistura multicomponente definida como uma mistura semicontínua, conforme fundamentos teóricos apresentados nos capítulos anteriores. Com o objetivo de simplificar a notação das equações, a metodologia foi desenvolvida para uma mistura semicontínua composta por N_{esp} componentes discretos conhecidos e um componente contínuo. Assim, a massa específica da mistura é dada por

$$\rho(\mathbf{x},t) = \rho_c(\mathbf{x},t) + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A(\mathbf{x},t) \tag{5.1}$$

onde a dependência temporal e espacial das variáveis foram incluídas a fim de destacar a natureza transiente da formulação do problema de campo. A concentração mássica do componente contínuo é modelada como uma função distribuição em relação a um domínio de massa molar Ω e é descrita por:

$$\rho_c(\mathbf{x},t) = \int_\Omega \widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t)\mathrm{d}M \tag{5.2}$$

É importante ressaltar que a massa molar foi escolhida como a variável distribuída porém, o desenvolvimento da metodologia não é restrito a essa escolha. Assim, a fração mássica do componente contínuo, definida na Equação 4.3, é reescrita conforme

$$Y_c(\mathbf{x},t) = \frac{\rho_c(\mathbf{x},t)}{\rho(\mathbf{x},t)} = \int_\Omega \frac{\widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t)}{\rho(\mathbf{x},t)}\,\mathrm{d}M = \int_\Omega \widehat{Y}_c(M;\mathbf{x},t)\,\mathrm{d}M \tag{5.3}$$

onde $\widehat{Y}_c(M;\mathbf{x},t) = \widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t)/\rho$ é a função distribuição de fração mássica do componente contínuo. A fração mássica do componente discreto definida na Equação 2.4 é reescrita por:

$$Y_A(\mathbf{x},t) = \frac{\rho_A(\mathbf{x},t)}{\rho(\mathbf{x},t)} \tag{5.4}$$

Desta forma, a Equação 5.1 pode ser escrita na forma:

$$1 = Y_c(\mathbf{x},t) + \sum_{A=1}^{N_{sp}} Y_A(\mathbf{x},t) \tag{5.5}$$

5.2 Equações de Conservação

O problema considerado é o escoamento laminar de uma gás ideal, isotérmico e multicomponente definido como uma mistura semicontínua. Nos casos estudados, a compressibilidade é proveniente principalmente da grande variação da massa molar do gás. A conservação de massa da mistura foi apresentada no Capítulo 2, conforme:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0 \tag{2.3}$$

A equação de conservação de quantidade de movimento é formulada para um escoamento laminar de um fluido Newtoniano, conforme Equação 2.30 porém, foi desconsiderada a contribuição de uma força de campo,

$$\frac{\partial (\rho \boldsymbol{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}\boldsymbol{v}) - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}' = -\nabla p \tag{5.6}$$

e o tensor tensão definido na Equação 2.28 é escrito para uma mistura com a viscosidade dilatacional nula ($\mu' = 0$):

$$\boldsymbol{\tau}' = \mu \left[\nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^T\right] - \frac{2}{3}\mu (\nabla \cdot \boldsymbol{v})\,\mathbf{I} \tag{5.7}$$

A Equação 2.20 de conservação de massa para um componente discreto, o DCM

(*Discrete Component Model*), é particularizada para o caso sem reação química:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \, \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_A = 0 \tag{5.8}$$

A Equação 4.28 de conservação de massa do componente contínuo, chamada CCM (*Continuous Component Model*), descrita para o caso sem reação química é conforme:

$$\frac{\partial \widehat{\rho}_c(M)}{\partial t} + \nabla \cdot [\widehat{\rho}_c(M)\boldsymbol{v}] + \nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{j}}_c(M) = 0 \tag{5.9}$$

A principal contribuição do presente trabalho consiste no desenvolvimento de um novo método numérico para a solução da Equação 5.9, onde o fluxo difusivo é descrito tanto por Fick quanto pelo modelo de Maxwell-Stefan. Apesar da literatura apresentar diversos casos onde transporte molecular de mistura semicontínua é descrito pelo modelo de Fick, o presente documento apresenta a primeira formulação compressível com caracterização adaptativa da solução do transporte de massa do componente contínuo pelo DQMoM. Além disso, o único trabalho que apresenta o modelo de Maxwell-Stefan para misturas semicontínuas foi desenvolvido para o caso particular de um problema difusivo isobárico [81]. Portanto, outra importante contribuição do presente trabalho consiste no formalismo da modelagem de Maxwell-Stefan para problemas advectivos-difusivos de misturas semicontínuas com caracterização adaptativa do componente contínuo.

5.3 Transporte de Massa Multicomponente

No modelo de Fick o fluxo difusivo do componente depende apenas do gradiente da própria variável. Desta forma, o modelo de Fick para uma mistura semicontínua consiste na aplicação direta da Equação 2.38 para os componentes discretos e na Equação 4.35 para o componente contínuo. Assim, é possível escrever a equação de conservação para DCM-Fick por

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho_A \boldsymbol{v}] - \nabla \cdot \left\{ D_{Am} \left[\nabla \rho_A - \rho_A \frac{\nabla \rho}{\rho} \right] \right\} = 0 \tag{5.10}$$

enquanto que a equação de conservação para CCM-Fick é igual a:

$$\frac{\partial \widehat{\rho}_c(M)}{\partial t} + \nabla \cdot [\widehat{\rho}_c(M)\boldsymbol{v}] = \nabla \cdot \left\{ D_m(M) \left[\nabla \widehat{\rho}_c(M) - \widehat{\rho}_c(M) \frac{\nabla \rho}{\rho} \right] \right\} \tag{5.11}$$

Já no modelo de Maxwell-Stefan, o cálculo do fluxo difusivo depende da solução de um sistema linear formado pela contribuição da força motriz de cada componente

incluindo o efeito da difusão por um gradiente de pressão. A extensão das equações de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua é expressa por uma combinação linear do fluxo molar das espécies químicas conhecidas e do componente contínuo.

Assim, a equação de Maxwell-Stefan para um componente contínuo em uma mistura semicontínua é expressa por:

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M)\ \mathrm{d}M = \ & - \int_{\Omega}\int_{\Omega} \frac{\widehat{y}_c(M)\widehat{y}_c(\tilde{M})\left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M) - \widehat{\boldsymbol{v}}_c(\tilde{M})\right]}{\mathcal{D}_c(M,\tilde{M})}\ \mathrm{d}M\ \mathrm{d}\tilde{M} \\ & - \int_{\Omega} \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{\widehat{y}_c(M) y_B \left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M) - \boldsymbol{v}_B\right]}{\mathcal{D}_c(M,M_B)}\ \mathrm{d}M \end{aligned} \tag{5.12}$$

onde $\mathcal{D}_c(M,\tilde{M})$ é definido com uma função biparamétrica para o coeficiente de difusão binário do componente contínuo avaliado no domínio de validade da variável distribuída (massa molar M e $\tilde{M}$) e $\mathcal{D}_c(M,M_B)$ é o equivalente da função avaliada para o coeficiente de difusão do componente contínuo com o componente discreto.

De acordo com a Equação 2.42, a função distribuição da força motriz do componente contínuo é dada por

$$\widehat{\boldsymbol{d}}_c(M) \equiv \nabla \widehat{y}_c(M) + \left[\widehat{y}_c(M) - \widehat{Y}_c(M)\right] \frac{\nabla P}{P} \tag{5.13}$$

onde a ação de uma força de campo foi desconsiderada.

Já a equação de Maxwell-Stefan para um componente discreto em uma mistura semicontínua é expressa por

$$\boldsymbol{d}_A = -\int_{\Omega} \frac{y_A \widehat{y}_c(M)\left[\boldsymbol{v}_A - \widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)\right]}{\mathcal{D}_c(M,M_A)}\ \mathrm{d}M - \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_A y_B\left(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}_B\right)}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{5.14}$$

onde a força motriz do componente discreto é expressa pela Equação 2.42 porém, desconsiderando a ação de uma força de campo:

$$\boldsymbol{d}_A \equiv \nabla y_A + (y_A - Y_A)\frac{\nabla P}{P} \tag{5.15}$$

O sistema linear formado pelo conjunto das Equações 5.12 e 5.14 é singular e, portanto, a relação de fechamento para a mistura semicontínua pode ser escrita por

$$\boldsymbol{j}_c + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{j}_A = 0 \tag{5.16}$$

onde o fluxo difusivo de um componente contínuo foi definido pela Equação 4.27.

É conveniente expressar as equações de Maxwell-Stefan em função do fluxo difu-

sivo molar para os componentes discretos e para o componente contínuo, conforme as Equações 2.24 e 4.32 respectivamente. Assim, a equação de Maxwell-Stefan para o componente contínuo é igual a

$$c_t \int_\Omega \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M)\ \mathrm{d}M = \int_\Omega \int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(M)\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(\tilde{M}) - \widehat{y}_c(\tilde{M})\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M)}{\mathcal{D}_c(M,\tilde{M})}\ \mathrm{d}M\ \mathrm{d}\tilde{M} + \int_\Omega \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{\widehat{y}_c(M)\mathbf{J}_B^v - y_B\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M)}{\mathcal{D}_c(M,M_B)}\ \mathrm{d}M \tag{5.17}$$

e para o componente discreto é igual a:

$$c_t \boldsymbol{d}_A = \int_\Omega \frac{y_A\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M) - \widehat{y}_c(M)\mathbf{J}_A^v}{\mathcal{D}_c(M,M_A)}\ \mathrm{d}M + \sum_{\substack{B=1 \\ B\neq A}}^{N_{esp}} \frac{(y_A\mathbf{J}_B^v - y_B\mathbf{J}_A^v)}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{5.18}$$

5.4 Caracterização do Componente Contínuo

O QMoM para misturas contínuas foi escolhido para caracterizar o componente contínuo. O método foi descrito na Seção 4.2.2 e o mesmo consiste no cálculo de pseudocomponentes discretizados a partir dos momentos da função distribuição que caracteriza o componente contínuo. A função utilizada no cálculo da regra de quadratura Gauss-Christoffel pode ser uma função distribuição em base mássica ou molar, descritas tanto pela concentração quanto pela fração do componente contínuo. De modo geral, em soluções CFD a equação de conservação de massa é preferida em relação à equação de conservação molar. Assim, no presente trabalho, optou-se pelo desenvolvimento da metodologia a partir da caracterização do componente contínuo por sua função distribuição de concentração mássica, $\widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t)$. Entretanto, é importante destacar que o desenvolvimento da metodologia não se restringe a essa escolha uma vez que é possível determinar uma distribuição molar a partir da sua respecticva ditribuição mássica.

Devido a flexibilidade do QMoM, a função distribuição pode ser tanto uma função contínua quanto uma função discreta. Assim, no caso de uma função distribuição contínua, os momentos são calculados por:

$$\lambda_k(\mathbf{x},t) = \int_\Omega M^k \widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t)\ \mathrm{d}M \tag{5.19}$$

E, para uma função distribuição discreta com N componentes (reais ou não) descrita por

$$\widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i(\mathbf{x},t)\delta_D\left(M - M_i\right) \tag{5.20}$$

os momentos são calculados conforme:

$$\lambda_k(\mathbf{x},t) = \sum_{i=1}^{N} M_i^k \rho_i(\mathbf{x},t) \tag{5.21}$$

O QMoM consiste no cálculo de uma regra de quadratura com N_p pontos, onde cada ponto representa um pseudocomponente discretizado. Os primeiros $2N_p$ momentos da distribuição, λ_k onde $k = 0, ..., 2N_p - 1$, são necessários para para calcular os pesos (ρ_{p_j}) e abscissas (M_{p_j}) dessa quadratura de Gauss-Christoffel de N_p pontos. Conforme reportado por LAGE [7], o algoritmo produto-diferença (PDA) foi utilizado no cálculo da quadratura (detalhes do algoritmo no Apêndice A). Assim, a caracterização do componente contínuo é aproximada por uma distribuição discreta dada por N_p pseudocomponentes conforme

$$\widehat{\rho}_c(M;\mathbf{x},t) \approx \sum_{j=1}^{N_p} \rho_{p_j}(\mathbf{x},t)\delta_D\left[M - M_{p_j}(\mathbf{x},t)\right] \tag{5.22}$$

onde o peso da quadratura é igual a concentração mássica do pseudocomponente (ρ_{p_j}) e a abscissa é a massa molar que caracteriza o pseudocomponente (M_{p_j}). Desta forma, a concentração mássica do componente contínuo pode ser obtida por:

$$\rho_c(\mathbf{x},t) = \sum_{j=1}^{N_p} \rho_{p_j}(\mathbf{x},t) \tag{5.23}$$

Assim, a massa específica da mistura semicontínua passa a ser descrita por um novo conjunto de dados discretos formado pelos pseudocomponentes discretizados e pelas espécies conhecidas.

$$\rho(\mathbf{x},t) = \sum_{j=1}^{N_p} \rho_{p_j}(\mathbf{x},t) + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \rho_A(\mathbf{x},t) \tag{5.24}$$

Vale observar que todas as expressões discretizadas das distribuições são derivadas das relações entre as distribuições antes da sua discretização:

$$\widehat{y}_c(M) = \frac{\widehat{c}_c(M)}{c_t} \; ; \; \widehat{Y}_c(M) = \frac{\widehat{\rho}_c(M)}{\rho} \; ; \; \widehat{c}_c(M) = \frac{\widehat{\rho}_c(M)}{M} \rightarrow \widehat{y}_c(M) = \frac{\widehat{Y}_c(M)\rho}{Mc_t} \tag{5.25}$$

Desta forma, é possível descrever a função distribuição de fração mássica aproximada por

$$\widehat{Y}_c(M;\mathbf{x},t) \approx \sum_{j=1}^{N_p} Y_{p_j}(\mathbf{x},t)\delta_D\left[M - M_{p_j}(\mathbf{x},t)\right] \tag{5.26}$$

onde $Y_{p_j}(\mathbf{x},t) = \rho_{p_j}(\mathbf{x},t)/\rho(\mathbf{x},t)$.

A massa molar da mistura semicontínua aproximada também é calculada pelo novo conjunto de dados,

$$M(\mathbf{x},t) = \left[\sum_{j=1}^{N_p} \frac{Y_{p_j}(\mathbf{x},t)}{M_{p_j}(\mathbf{x},t)} + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \frac{Y_A(\mathbf{x},t)}{M_A}\right]^{-1} \tag{5.27}$$

onde a dependência funcional destaca a diferença entre a massa molar de um componente discreto conhecido, que é um valor constante, e a massa molar do pseudocomponente discretizado, que é uma variável de campo.

A função distribuição de fração molar é expressa na sua forma aproximada por

$$\widehat{y}_c(M;\mathbf{x},t) \approx \sum_{j=1}^{N_p} y_{p_j}(\mathbf{x},t)\delta_D\left[M - M_{p_j}(\mathbf{x},t)\right] \tag{5.28}$$

onde a fração molar do pseudocomponente discretizado é calculada por:

$$y_{p_j}(\mathbf{x},t) = \frac{Y_{p_j}(\mathbf{x},t)M(\mathbf{x},t)}{M_{p_j}(\mathbf{x},t)} \tag{5.29}$$

Assim, também é possível calcular a massa molar da mistura por:

$$M(\mathbf{x},t) = \sum_{j=1}^{N_p} y_{p_j}(\mathbf{x},t)M_{p_j}(\mathbf{x},t) + \sum_{A=1}^{N_{esp}} y_A(\mathbf{x},t)M_A \tag{5.30}$$

O fluxo difusivo mássico de um componente contínuo é expresso pela substituição da aproximação da função distribuição (Equação 5.22) na sua definição (Equação 4.27) e é expresso por:

$$\boldsymbol{j}_c \approx \sum_{j=1}^{N_p} \rho_{p_j}\left[\boldsymbol{v}_c(M_{p_j}) - \boldsymbol{v}\right] \tag{5.31}$$

Assim, é possível definir o fluxo difusivo mássico de um pseudocomponente como

$$\boldsymbol{j}_{p_j} \equiv \rho_{p_j}\left[\boldsymbol{v}_c(M_{p_j}) - \boldsymbol{v}\right] \tag{5.32}$$

e escrever a aproximação da função que descreve o fluxo difusivo mássico do componente contínuo por:

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(M) \approx \sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{j}_{p_j}\delta_D\left[M - M_{p_j}\right] \tag{5.33}$$

A definição do fluxo difusivo molar do componente contínuo (Equação 4.32)

também pode ser expressa pelo conjunto de pseudocomponentes discretizados através da aproximação na Equação 5.28 e é expressa por:

$$\boldsymbol{J}_c^v \approx \sum_{j=1}^{N_p} c_t \; y_{p_j} \left[\boldsymbol{v}_c(M_{p_j}) - \boldsymbol{v}\right] \tag{5.34}$$

Da mesma forma, é possível definir o fluxo difusivo molar de um pseudocomponente

$$\boldsymbol{J}_{p_j}^v \equiv c_t \; y_{p_j} \left[\boldsymbol{v}_c(M_{p_j}) - \boldsymbol{v}\right] \tag{5.35}$$

e escrever a aproximação da sua função distribuição por:

$$\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M) \approx \sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{J}_{p_j}^v \delta_D \left[M - M_{p_j}\right] \tag{5.36}$$

Por fim, sabendo que $c_t = \rho/M$ e relação expressa na Equação 5.29, é possível concluir que:

$$\boldsymbol{j}_{p_j} = \boldsymbol{J}_{p_j}^v M_{p_j} \tag{5.37}$$

5.4.1 Equações de Maxwell-Stefan

A seguir, a aproximação do QMoM é aplicada nas equações de Maxwell-Stefan para o componente contínuo (Equação 5.17) e para os componentes discretos (Equação 5.18). O ponto de partida é a expressão da força motriz do componente contínuo. A aproximação da função distribuição de fração molar $\widehat{y}_c(M;\mathbf{x},t)$, Equação 5.28, é substituída na Equação 5.13 e a força motriz do componente contínuo é escrita por:

$$\begin{aligned} \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M) \approx & \sum_{j=1}^{N_p} \left[\nabla y_{p_j} + \left(y_{p_j} - Y_{p_j}\right) \frac{\nabla P}{P}\right] \delta_D\left(M - M_{p_j}\right) \\ - & \sum_{j=1}^{N_p} y_{p_j} \nabla M_{p_j} \delta_D'\left(M - M_{p_j}\right) \end{aligned} \tag{5.38}$$

Note que na equação de Maxwell-Stefan para o componente contínuo, Equação 5.17, a aproximação da força motriz da Equação 5.38 é integrada em relação a M. Assim, é importante observar que nesta operação o segundo termo do lado direito da Equação 5.38 é nulo (detalhes da dedução são apresentados no Apêndice C, ver Equações C.14 e C.16).

Em seguida, substituindo a aproximação do fluxo difusivo molar do componente contínuo $\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M)$, Equação 5.36, na equação de Maxwell-Stefan para um componente

contínuo, Equação 5.17, a equação discreta é dada por

$$c_t \sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{d}_{p_j} = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{N_p} \frac{y_{p_j} \boldsymbol{J}^v_{p_k} - y_{p_k} \boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_{p_k})} + \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_{p_j} \mathbf{J}^v_B - y_B \boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_B)} \tag{5.39}$$

onde

$$\boldsymbol{d}_{p_j} \equiv \nabla y_{p_j} + \left(y_{p_j} - Y_{p_j}\right) \frac{\nabla P}{P} \tag{5.40}$$

Portanto, para cada pseudocomponente

$$c_t \boldsymbol{d}_{p_j} = \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{N_p} \frac{y_{p_j} \boldsymbol{J}^v_{p_k} - y_{p_k} \boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_{p_k})} + \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_{p_j} \mathbf{J}^v_B - y_B \boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_B)} \tag{5.41}$$

e as Equações 5.41 e 5.39 mostram que a mistura semicontínua discretizada comporta-se como uma mistura de $N_{esp} + N_p$ componentes.

A aproximação de $\widehat{\boldsymbol{J}}^v_c(M)$ também e substituída na equação para o componente discreto, Equação 5.18, e fica conforme:

$$c_t \boldsymbol{d}_A = \sum_{j=1}^{N_p} \frac{y_A \boldsymbol{J}^v_{p_j} - y_{p_j} \mathbf{J}^v_A}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_A)} + \sum_{\substack{B=1 \\ B\neq A}}^{N_{esp}} \frac{(y_A \mathbf{J}^v_B - y_B \mathbf{J}^v_A)}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{5.42}$$

A definição da aproximação do fluxo difusivo mássico, conforme Equação 5.33, permite escrever a relação de fechamento expressa na Equação 5.16 em função dos pseudocomponentes como

$$\sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{j}_{p_j} + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{j}_A = 0 \tag{5.43}$$

ou, substituindo a definição da Equação 5.37, a relação de fechamento em função do fluxo difusivo molar fica conforme:

$$\sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{J}^v_{p_j} M_{p_j} + \sum_{A=1}^{N_{esp}} \boldsymbol{J}^v_A M_A = 0 \tag{5.44}$$

Substituindo a relação de fechamento da Equação 5.44 na forma

$$\boldsymbol{J}^v_{N_{esp}} M_{N_{esp}} = -\sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{J}^v_{p_j} M_{p_j} - \sum_{A=1}^{N_{esp}-1} \boldsymbol{J}^v_A M_A \tag{5.45}$$

nas Equações 5.39 e 5.42, é possível definir o sistema para uma mistura semicontínua

na forma matricial idêntica à formulação convencional na forma:

$$c_t(\boldsymbol{d}) = -[B](\boldsymbol{J}^v) \tag{2.44}$$

Para tanto, é conveniente descrever a mistura semicontínua por um conjunto de dados $N_t = N_p + N_{esp}$ onde o vetor de fração molar é definido por

$$y_\alpha = \{y_{p_1}, \ldots, y_{p_{N_p}}, y_A, \ldots, y_{N_{esp}}\} \ , \tag{5.46}$$

o vetor de massa molar é igual a

$$M_\alpha = \{M_{p_1}, \ldots, M_{p_{N_p}}, M_A, \ldots, M_{N_{esp}}\} \ , \tag{5.47}$$

o vetor da força motriz é

$$\boldsymbol{d}_\alpha = \{\boldsymbol{d}_{p_1}, \ldots, \boldsymbol{d}_{p_{N_p}}, \boldsymbol{d}_A, \ldots, \boldsymbol{d}_{N_{esp}}\} \tag{5.48}$$

e o vetor do fluxo difusivo molar é igual a:

$$\boldsymbol{J}^v_\alpha = \{\boldsymbol{J}^v_{p_1}, \ldots, \boldsymbol{J}^v_{p_{N_p}}, \boldsymbol{J}^v_A, \ldots, \boldsymbol{J}^v_{N_{esp}}\} \tag{5.49}$$

Desta forma, o sistema matricial pode ser definido por

$$c_t \boldsymbol{d}_\alpha = -B_{\alpha\alpha}\mathbf{J}^v_\alpha - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta\neq\alpha}}^{N_t-1} B_{\alpha\beta}\mathbf{J}^v_\beta \tag{5.50}$$

onde os coeficientes da matriz $[B]$ são determinados por:

$$B_{\alpha\alpha} = \frac{y_\alpha M_\alpha}{Đ_{\alpha N_{esp}} M_{N_{esp}}} + \sum_{\substack{\xi=1 \\ \xi\neq\alpha}}^{N_t} \frac{y_\xi}{Đ_{\alpha\xi}} \tag{5.51}$$

$$B_{\alpha\beta} = -y_\alpha \left(\frac{1}{Đ_{\alpha\beta}} - \frac{M_\beta}{Đ_{\alpha N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \tag{5.52}$$

Maiores detalhes de dedução da formulação são demonstrados no Apêndice C.

Por fim, o cálculo do fluxo difusivo molar pelo modelo de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua é dado pela solução do seguinte sistema linear em todo

domínio de simulação:

$$-c_t \begin{bmatrix} \boldsymbol{d}_{p_1} \\ \vdots \\ \boldsymbol{d}_{p_{N_p}} \\ \boldsymbol{d}_A \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & \cdots & & & B_{1(N_t-1)} & 0 \\ & \ddots & & & & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & 0 \\ & & & \ddots & & 0 \\ B_{(N_t-1)1} & \cdots & & & \ddots & 0 \\ M_{p_1} & \cdots & M_{p_{N_p}} & M_A & \cdots & M_{N_{esp}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{J}^v_{p_1} \\ \vdots \\ \boldsymbol{J}^v_{p_{N_p}} \\ \boldsymbol{J}^v_A \\ \vdots \\ \boldsymbol{J}^v_{N_{esp}} \end{bmatrix} \tag{5.53}$$

5.5 DQMoM para Misturas Contínuas

O DQMoM para a solução da equação de conservação de massa de um componente contínuo é derivado substituindo a aproximação da função distribuição dada pela Equação 5.22 na Equação 5.9 seguido da operação de integração conforme o operador de momento

$$\int_\Omega M^k(\cdot)\mathrm{d}M \tag{5.54}$$

na equação resultante.

A seguir, são apresentadas as equações para cada modelo difusivo.

5.5.1 Modelo de Fick

O DQMoM para o modelo de Fick foi derivado a partir da Equação 5.11. Após uma série de manipulações algébricas, expressa em detalhes no Apêndice D.1, obtém-se uma equação de transporte para o peso da quadratura (ou seja, a concentração do pseudocomponente),

$$\frac{\partial \rho_{p_j}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_{p_j} \boldsymbol{v}\right) - \nabla \cdot \left[D_m(M_{p_j}) \nabla \rho_{p_j}\right] + \nabla \cdot \left[D_m(M_{p_j}) \rho_{p_j} \frac{\nabla \rho}{\rho}\right] = a_j \tag{5.55}$$

e uma equação de transporte para a abscissa-ponderada, $\eta_j = \rho_{p_j} M_{p_j}$,

$$\frac{\partial \eta_j}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\eta_j \boldsymbol{v}\right) - \nabla \cdot \left[D_m(M_{p_j}) \nabla \eta_j\right] + \nabla \cdot \left[D_m(M_{p_j}) \eta_j \frac{\nabla \rho}{\rho}\right] = b_j \tag{5.56}$$

onde $j = 1, \cdots, N_p$.

Os termos fontes a_j e b_j das equações de transporte são determinados através da

solução do seguinte sistema linear,

$$\begin{aligned}
&\sum_{j=1}^{N_p} (1-k)\, M_{p_j}^k a_j + \sum_{j=1}^{N_p} k M_{p_j}^{k-1} b_j \\
= &\sum_{j=1}^{N_p} \left[M_{p_j}^k D''_m(M_{p_j}) + 2k M_{p_j}^{k-1} D'_m(M_{p_j}) + k(k-1) M_{p_j}^{k-2} D_m(M_{p_j}) \right] c_j \\
+ &\sum_{j=1}^{N_p} M_{p_j}^k d_j, \qquad k = 0, ..., 2N_p - 1
\end{aligned} \tag{5.57}$$

onde c_j é uma variável de campo que representa o efeito das mudanças na caracterização de mistura,

$$c_j = \rho_{p_j} \nabla M_{p_j} \cdot \nabla M_{p_j} \tag{5.58}$$

e d_j está associado ao modelo difusivo por

$$\begin{aligned}
d_j &= \nabla \cdot \left[D'_m(M_{p_j}) \nabla \eta_j \right] - M_{p_j} \nabla \cdot \left[D'_m(M_{p_j}) \nabla \rho_{p_j} \right] \\
&- D'_m(M_{p_j}) \rho_{p_j} \nabla M_{p_j} \cdot \frac{\nabla \rho}{\rho}
\end{aligned} \tag{5.59}$$

onde $D'_m(M_{p_j})$ e $D''_m(M_{p_j})$ são, respectivamente, a primeira e segunda derivadas em relação a massa molar da função que descreve o coeficiente de difusão $D_m(M)$.

Assim, a solução das equações de transporte para os pesos e para as abscissas-ponderadas, Equações 5.55 e 5.56 respectivamente, dependem do cálculo de a_j e b_j, através da solução do sistema linear na Equação 5.57 em todo do domínio de simulação.

5.5.2 Modelo de Maxwell-Stefan

O DQMoM para o modelo de Maxwell-Stefan foi derivado a partir da Equação 5.9 onde foi considerada a aproximação do fluxo difusivo conforme a Equação 5.33. Desta forma, é possível deduzir a equação de transporte de peso

$$\frac{\partial \rho_{p_j}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_{p_j} \boldsymbol{v} \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_{p_j} = 0 \tag{5.60}$$

e a equação de transporte de abscissa-ponderada

$$\frac{\partial \eta_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_j \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot \left(\boldsymbol{j}_{p_j} M_{p_j} \right) = 0 \tag{5.61}$$

onde $j = 1, \cdots, N_p$.

As equações de transporte do DQMoM para o modelo de Maxwell-Stefan foram deduzidas de modo que os termos fontes das Equações 5.60 e 5.61 são nulos pois o

sistema linear formado é identicamente nulo (detalhes da dedução no Apêndice D.2:

$$\sum_{j=1}^{N_p} (1-k)\, M_{p_j}^{k} \left[\frac{\partial \rho_{p_j}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_{p_j} \boldsymbol{v} \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_{p_j} \right] + \sum_{j=1}^{N_p} k M_{p_j}^{k-1} \left[\frac{\partial \eta_j}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\eta_j \boldsymbol{v} \right) + \nabla \cdot \left(\boldsymbol{j}_{p_j} M_{p_j} \right) \right] = 0 \tag{5.62}$$

Nesse caso, as equações de transporte para os pesos e para as abscissas-ponderadas, Equações 5.60 e 5.61 respectivamente, dependem apenas do cálculo dos fluxos difusivos através das equações de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua, obtido pela solução do sistema conforme a Equação 5.53 em todo do domínio de simulação.

5.6 Implementação do Escoamento Compressível

A seguir, são apresentados os procedimentos de discretização e os algoritmos adotados para a implementação da solução das equações que governam o problema. A versão do pacote CFD utilizada foi OpenFOAM-1.6-ext. A discretização de equações diferenciais parciais no OpenFOAM é pelo Método dos Volumes Finitos. Maiores detalhes sobre o pacote CFD escolhido foram discutidos na Seção 2.2.3 do Capítulo 2. No presente documento, a notação adotada para uma discretização implícita de φ é $\lfloor \bullet[\varphi] \rfloor$ onde $\bullet$ representa uma operação diferencial discretizada, como um divergente por exemplo. Já a notação de uma discretização explicita é representada pelo operador sublinhado [94].

5.6.1 Equação da Continuidade

A primeira etapa do procedimento de solução consiste em uma solução da equação da continuidade de acordo com a seguinte discretização

$$\left\lfloor \frac{\partial [\rho]}{\partial t} \right\rfloor + \underline{\nabla \cdot} \phi = 0 \tag{5.63}$$

onde ϕ é o fluxo de massa através das faces do volume de controle. O fluxo ϕ é uma variável de campo do tipo escalar que é calculada em cada face da malha por

$$\phi = \mathbf{S} \cdot (\rho \boldsymbol{v})_f \tag{5.64}$$

onde o sub-escrito f representa a interpolação para o centro da face e $\mathbf{S}$ é o vetor de área normal à superfície. O fluxo de massa pode ser observado em discretizações

implícitas ou explícitas de termos advectivos de uma dada variável φ como:

$$\int_{V_c} \nabla \cdot [\rho \boldsymbol{v} \varphi] \, \mathrm{d}V = \int_{S_c} [\rho \boldsymbol{v} \varphi] \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}S \approx \sum_{f_c} \phi_{f_c} \varphi_{f_c} A_c \tag{5.65}$$

onde V_c é o volume de controle poliédrico, S_c é a sua superfície, f_c e A_c representam respectivamente as faces e suas áreas.

5.6.2 Equação de Quantidade de Movimento

As Equações 5.6 e 5.7 podem ser escritas na seguinte forma semidiscreta

$$\boldsymbol{\Upsilon} = -\nabla p \tag{5.66}$$

onde

$$\boldsymbol{\Upsilon} = \left\lfloor \frac{\partial(\rho[\boldsymbol{v}])}{\partial t} \right\rfloor + \lfloor \nabla \cdot (\phi[\boldsymbol{v}]) \rfloor - \lfloor \nabla \cdot (\mu \nabla[\boldsymbol{v}]) \rfloor - \underline{\nabla \cdot} \left\{ \mu \left[\underline{\nabla}[\boldsymbol{v}]^T - \frac{2}{3} \underline{\nabla \cdot}[\boldsymbol{v}] \mathbf{I} \right] \right\} \tag{5.67}$$

5.6.3 Equação de Correção da Velocidade

A Equação 5.67 pode ser escrita na forma de um sistema linear usando a definição da matriz estendida $\mathcal{A}$,

$$\mathcal{A}\boldsymbol{v} = \mathcal{A}_S \quad \text{ou} \quad (\mathcal{A})_D \boldsymbol{v} = (\mathcal{A})_S - (\mathcal{A})_N \boldsymbol{v} = (\mathcal{A})_H \tag{5.68}$$

onde $(\mathcal{A})_S$ é o vetor do termo fonte, $(\mathcal{A})_D$ são os coeficientes diagonais, $(\mathcal{A})_N$ são os coeficientes da matriz relacionados com os volumes vizinhos e o operador "H" é $(\mathcal{A})_H = (\mathcal{A})_S - (\mathcal{A})_N \boldsymbol{v}$. Essas operações matriciais já estão implementadas no OpenFOAM. Considerando essas definições e a Equação 5.66, é possível escrever a equação de correção da velocidade por:

$$\boldsymbol{v} = \frac{(\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} - \frac{\nabla p}{(\mathcal{A})_D} \tag{5.69}$$

5.6.4 Equação da Pressão

A massa específica da mistura é uma função da pressão e pode ser escrita por

$$\rho = \psi(p + P_{ref}) \tag{5.70}$$

onde p é a pressão dinâmica do escoamento, P_{ref} é a pressão absoluta constante e ψ é a compressibilidade que depende de uma equação de estado. Sabendo que a mistura em questão é considerada um gás ideal, ψ é definido como a derivada da

massa específica a temperatura e composição constantes, dada por:

$$\psi \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,y_i} = \frac{M}{RT} \tag{5.71}$$

Considerando as Equações 5.70 e 5.71, a continuidade descrita pela Equação 2.3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial (\psi p)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0 \tag{5.72}$$

O fluxo de massa ϕ é calculado de acordo com a sua definição na Equação 5.64 através da interpolação do vetor de velocidade, dada pela Equação 5.69, para o centro das faces e calculando o produto interno com o vetor de área da face,

$$\phi = \phi^{\star} - \mathbf{S} \cdot \left\{ \frac{\rho \nabla p}{(\mathcal{A})_D} \right\}_f \tag{5.73}$$

onde

$$\phi^{\star} = \mathbf{S} \cdot \left\{ \frac{\rho (\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} \right\}_f \tag{5.74}$$

A substituição do fluxo de massa corrigido dado pela Equação 5.73 na Equação 5.72 permite escrever a equação para pressão de forma semi-implícita:

$$\left\lfloor \frac{\partial (\psi [p])}{\partial t} \right\rfloor + \underline{\nabla} \cdot \left\{ \frac{\rho (\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} \right\} - \left\lfloor \nabla \cdot \left\{ \frac{\rho}{(\mathcal{A})_D} \nabla [p] \right\} \right\rfloor = 0 \tag{5.75}$$

5.6.5 Equação para os Componentes Discretos

Modelo de Fick

A equação de transporte de massa para um componente discreto conhecido, dada pela Equação 5.10, foi implementada por uma discretização totalmente implícita,

$$\left\lfloor \frac{\partial [\rho_A]}{\partial t} \right\rfloor + \lfloor \nabla \cdot (\phi^v [\rho_A]) \rfloor + \lfloor \nabla \cdot (D_{Am} \phi^c [\rho_A]) \rfloor - \lfloor \nabla \cdot (D_{Am} \nabla [\rho_A]) \rfloor = 0 \tag{5.76}$$

onde ϕ^v é o fluxo volumétrico que atravessa a superfície do volume de controle definido por $\phi^v = \mathbf{S} \cdot (\boldsymbol{v})_f$ e ϕ^c é o fluxo volumétrico devido a compressibilidade da mistura, definido por $\phi^c = \mathbf{S} \cdot (\nabla \rho / \rho)_f$.

Modelo de Maxwell-Stefan

A implementação da equação de transporte de massa para um componente discreto considerando o modelo de Maxwell-Stefan, conforme Equação 5.8, segue uma

formulação semi-implícita baseada na solução para fração mássica do componente:

$$\begin{aligned}\left\lfloor \frac{\partial\left(\rho[Y_A]\right)}{\partial t} \right\rfloor + \lfloor \nabla\cdot\left(\phi[Y_A]\right)\rfloor &- \left\lfloor \nabla\cdot\left(\rho D_{A_{eff}}\nabla[Y_A]\right)\right\rfloor \\ +\underline{\nabla\cdot}\left(\boldsymbol{J}_A^v M_A\right) &+ \underline{\nabla\cdot}\left(\rho D_{A_{eff}}\underline{\nabla}[Y_A]\right) = 0\end{aligned} \tag{5.77}$$

Na implementação proposta, foi adicionado implicitamente e subtraído explicitamente um termo fonte do tipo laplaciano baseado em modelo de difusão com coeficiente de difusão efetivo, $\nabla\cdot\left(\rho D_{A_{eff}}\nabla Y_A\right)$. A discretização implícita desse termo tem como objetivo aumentar a dominância diagonal do sistema linear, permitindo uma melhor convergência e o uso de maiores passos de tempo.

O cálculo do coeficiente de difusão efetivo foi feito com base na fórmula de FAIRBANKS e WILKE [23], dada pela Equação 2.39, modificada para uma mistura semicontínua conforme definição do vetor de fração molar y_α na Equação 5.46:

$$D_{A_{eff}} = \frac{(1-y_A)}{\sum_{\substack{\alpha=1\\ \alpha\neq A}}^{N_t}\frac{y_\alpha}{\mathscr{D}_{A\alpha}}} \tag{5.78}$$

5.6.6 Equação para os Pseudocomponentes Discretizados

Modelo de Fick

Na formulação do DQMoM para componentes contínuos segundo o modelo difusivo de Fick, as equações de transporte de peso e abscissa-ponderada, Equações 5.55 e 5.56 respectivamente, são discretizadas de acordo com a seguinte formulação semi-implícita:

$$\begin{aligned}\left\lfloor \frac{\partial[\rho_{p_j}]}{\partial t} \right\rfloor + \left\lfloor \nabla\cdot\left(\phi^v[\rho_{p_j}]\right)\right\rfloor &+ \left\lfloor \nabla\cdot\left\{D_m(M_{p_j})\phi^c[\rho_{p_j}]\right\}\right\rfloor \\ &- \left\lfloor \nabla\cdot\left\{D_m(M_{p_j})\nabla[\rho_{p_j}]\right\}\right\rfloor = a_j\end{aligned} \tag{5.79}$$

$$\begin{aligned}\left\lfloor \frac{\partial[\eta_j]}{\partial t} \right\rfloor + \lfloor \nabla\cdot\left(\phi^v[\eta_j]\right)\rfloor &+ \left\lfloor \nabla\cdot\left\{D_m(M_{p_j})\phi^c[\eta_j]\right\}\right\rfloor \\ &- \left\lfloor \nabla\cdot\left\{D_m(M_{p_j})\nabla[\eta_j]\right\}\right\rfloor = b_j\end{aligned} \tag{5.80}$$

onde os termos fontes (a_j e b_j) são explícitos e calculados através da solução do sistema linear na Equação 5.57 para cada volume de controle da malha.

O sistema linear do DQMoM para o modelo de Fick, dado pela Equação 5.57, foi resolvido pelo método de decomposição LU em cada volume de controle da malha e, de modo a reduzir o custo computacional, a matriz foi construída recursivamente sem a necessidade do uso da função de potência.

Modelo de Maxwell-Stefan

Já na formulação do DQMoM para o modelo de Maxwell-Stefan, a implementação da equação de transporte para o peso, Equação 5.60, é dada por uma discretização semi-implícita em relação a fração mássica do pseudocomponente por

$$\left\lfloor \frac{\partial \left(\rho[Y_{p_j}]\right)}{\partial t} \right\rfloor + \left\lfloor \nabla \cdot \left(\phi[Y_{p_j}]\right) \right\rfloor \quad - \quad \left\lfloor \nabla \cdot \left(\rho D_{j_{eff}} \nabla[Y_{p_j}]\right) \right\rfloor$$
$$+ \underline{\nabla \cdot} \left(\boldsymbol{J}^{v}_{p_j} M_{p_j} \right) \quad + \quad \underline{\nabla \cdot} \left(\rho D_{j_{eff}} \underline{\nabla}[Y_{p_j}]\right) = 0 \tag{5.81}$$

onde o termo do laplaciano $\nabla \cdot \left(\rho D_{j_{eff}} \nabla Y_{p_j}\right)$ também foi adicionado com o objetivo de estabilizar a solução. O cálculo do coeficiente de difusão efetivo para o pseudocomponente é realizado de forma semelhante ao do componente discreto:

$$D_{j_{eff}} = \frac{(1 - y_{p_j})}{\sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq j}}^{N_t} \frac{y_\alpha}{\mathscr{D}_{p_j,\alpha}}} \tag{5.82}$$

A implementação da equação de transporte para a abscissa-ponderada, Equação 5.61, é proposta pela mesma estratégia de discretização semi-implícita com o coeficiente de difusão efetiva porém, em relação à $\overline{\eta}_j = M_{p_j} Y_{p_j}$:

$$\left\lfloor \frac{\partial \left(\rho[\overline{\eta}_j]\right)}{\partial t} \right\rfloor + \left\lfloor \nabla \cdot \left(\phi[\overline{\eta}_j]\right) \right\rfloor \quad - \quad \left\lfloor \nabla \cdot \left(\rho D_{j_{eff}} \nabla[\overline{\eta}_j]\right) \right\rfloor$$
$$+ \underline{\nabla \cdot} \left(\boldsymbol{J}^{v}_{p_j} M_{p_j} M_{p_j} \right) \quad + \quad \underline{\nabla \cdot} \left(\rho D_{j_{eff}} \underline{\nabla}[\overline{\eta}_j]\right) = 0 \tag{5.83}$$

Assim, a solução das Equações 5.81 e 5.83 dependem apenas da solução explícita para o fluxo difusivo molar dado pela solução do sistema linear na Equação 5.53 em todo o domínio de simulação.

Por fim, o DQMoM para componentes contínuos possui carácter adaptativo pois cada abscissa, ou seja, a massa molar de cada pseudocomponente discretizado, é uma variável de campo que sofre mudanças de acordo com os processos de transferência de massa. O cálculo da abscissa é dado conforme a definição da abscissa-ponderada, $M_{p_j} = \eta_j / \rho_{p_j}$. Entretanto, em um processo de misturação podem existir regiões do domínio onde a concentração do componente contínuo é nula. Assim, com o objetivo de evitar a divisão por um valor de ρ_{p_j} igual a zero, o cálculo da abscissa é realizado por

$$M_{p_j} = \frac{\eta_j + \varepsilon M^*_{p_j}}{\rho_{p_j} + \varepsilon} \tag{5.84}$$

onde $M^*_{p_j}$ é um valor inicial para a abscissa no domínio de simulação e ε é uma tolerância escolhida pelo usuário de modo que a abscissa permaneça igual ao valor

inicial quando o seu respectivo peso é zero, ou próximo de zero.

5.6.7 Equações de Maxwell-Stefan

Em uma mistura semicontínua onde o fluxo difusivo é descrito pelas equações de Maxwell-Stefan, a discretização do termo difusivo nas equações de transporte (Equações 5.77, 5.81 e 5.83) ocorre de forma semelhante a de um termo advectivo,

$$\int_{V_c} \nabla \cdot (\boldsymbol{J}^v_\alpha M_\alpha)\, \mathrm{d}V = \int_{S_c} (\boldsymbol{J}^v_\alpha M_\alpha) \cdot \mathbf{n}\, \mathrm{d}S \approx \sum_{f_c} (M_\alpha)_{f_c} (\boldsymbol{J}^v_\alpha \cdot \hat{\mathbf{n}})_{f_c} A_c \tag{5.85}$$

onde M_α foi definido na Equação 5.47 e o vetor de fluxo difusivo $\boldsymbol{J}^v_\alpha$ pela Equação 5.49.

Desta forma, é conveniente implementar a solução das equações de Maxwell-Stefan para o fluxo molar conservado diretamente nas faces dos volumes de controle, ou seja, resolver as equações de Maxwell-Stefan para $(\boldsymbol{J}^v_\alpha \cdot \hat{\mathbf{n}})_{f_c}$ e, assim, garantir a conservação conforme a aproximação da Equação 5.85.

O sistema linear escrito para a conservação dos fluxos nas faces é obtido pelo produto escalar do vetor da força motriz e do fluxo difusivo molar com o vetor normal à face. Assim, a solução para Equação 2.44 é reescrita por,

$$(\boldsymbol{J}^v \cdot \mathbf{n}) = -c_t [B]^{-1} (\boldsymbol{d} \cdot \mathbf{n}) \tag{5.86}$$

que substitui a Equação 5.53 na definição do sistema linear que é resolvido em cada face da malha, que fica na forma:

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{J}^v_{p_1} \cdot \mathbf{n} \\ \vdots \\ \boldsymbol{J}^v_{p_{N_p}} \cdot \mathbf{n} \\ \boldsymbol{J}^v_A \cdot \mathbf{n} \\ \vdots \\ \boldsymbol{J}^v_{N_{esp}} \cdot \mathbf{n} \end{bmatrix} = -c_t \begin{bmatrix} B_{11} & \cdots & & & B_{1(N_t-1)} & 0 \\ & \ddots & & & & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & 0 \\ & & & \ddots & & 0 \\ B_{(N_t-1)1} & \cdots & & & \ddots & 0 \\ M_{p_1} & \cdots & M_{p_{N_p}} & M_A & \cdots & M_{N_{esp}} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \boldsymbol{d}_{p_1} \cdot \mathbf{n} \\ \vdots \\ \boldsymbol{d}_{p_{N_p}} \cdot \mathbf{n} \\ \boldsymbol{d}_A \cdot \mathbf{n} \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \tag{5.87}$$

5.6.8 Algoritmos de Solução

O algoritmo proposto para solução do acoplamento das equações que governam o problema do escoamento compressível com transporte de massa multicomponente consiste na solução sequencial das equações discretizadas em um processo iterativo até que a convergência das equações é alcançada para cada passo de tempo.

A solução do transporte de massa no escoamento de uma mistura multicomponente pode apresentar elevados gradientes de massa molar e a massa específica na mistura. A variação de massa específica da mistura pode ser maior do que os gradientes encontrados em problemas de combustão uma vez que a massa molar da mistura pode mudar em várias ordens de grandeza. Assim, um procedimento numérico com base na correção da massa específica através da variação da massa molar da mistura foi usado de forma a garantir o acoplamento das equações de transporte de massa na solução do transporte compressível. Além disso, a estratégia adotada para impor o somatório das frações dos componentes consiste em um fechamento explícito através da solução da equação de transporte para todos os componentes (reais e pseudo) seguida de uma normalização dos campos.

Foi adotado um critério de tolerância mista para controlar a convergência das variáveis durante o processo de solução iterativo,

$$\max\left[\frac{|\varphi^k - \varphi^{k-1}|}{\varepsilon_{abs} + \varepsilon_{rel}|\varphi^k|}\right] < 1.0 \tag{5.88}$$

onde max[ ] é uma função que retorna o valor máximo do argumento na malha para a iteração k e a convergência depende ainda dos critérios ε_{abs} e ε_{rel} que são, respectivamente, tolerâncias absoluta e relativa especificadas pelo usuário.

Quatro *solvers* foram desenvolvidos no OpenFOAM-1.6-ext. O primeiro, chamado `mmtFoam`, foi desenvolvido para resolver um escoamento compressível isotérmico de uma mistura multicomponente cuja caracterização é conhecida e o transporte difusivo é descrito pelo modelo de Fick, ou seja, é a formulação DCM-Fick (*Discrete Component Model - Fick*). O segundo *solver*, chamado `mmtDqmomFoam`, consiste na solução do mesmo escoamento isotérmico mas para uma mistura semicontínua onde a equação de transporte de massa para o componente contínuo é resolvido pelo novo método DQMoM para misturas contínuas, considerando transporte difusivo pelo modelo de Fick.

O terceiro *solver*, chamado `msFOAM`, é a solução do escoamento isotérmico compressível cujo transporte de massa multicomponente é resolvido pelas equações de Maxwell-Stefan para uma mistura com caracterização conhecida, ou seja, é a formulação DCM-MS (*Discrete Component Model - Maxwell-Stefan*). Por fim, o último *solver*, chamado `msDqmomFOAM`, consiste na solução do escoamento compressível isotérmico para a mistura semicontínua cujo transporte de massa multicomponente é descrito pelas equações de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua e a equação de transporte do componente contínuo é resolvida pelo novo método DQMoM.

A seguir, os detalhes dos algoritmos de solução de cada *solver* são descritos.

Algoritmo 1: Modelo de Fick

A solução sequencial, conforme implementada no *solver* `mmtDqmomFoam` é descrita a seguir. Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ pelo solução da equação da continuidade, conforme Equação 5.63.

2. Discretização da quantidade de movimento, conforme Equação 5.67 para $\boldsymbol{\Upsilon}$.

3. Predição do campo de velocidade para a solução da conservação de quantidade de movimento, conforme Equação 5.66, usando uma discretização explicita do gradiente de pressão.

4. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

   4.1 Correção do fluxo volumétrico devido a compressibilidade da mistura, $\phi^c = \mathbf{S} \cdot (\nabla\rho/\rho)_f$.

   4.2 Solução do DQMoM:

      4.2.1 Laço de varredura de todos os volumes de controle da malha.

         (a) Cálculo de c_j, d_j, $D_m(M_{p_j})$, $D'_m(M_{p_j})$ e $D''_m(M_{p_j})$.

         (b) Solução do sistema linear da Equação 5.57 através do método de decomposição LU.

         (c) Armazenamento dos termos fontes a_j e b_j em cada volume de controle.

      4.2.2 Solução para $2N_p$ equações de transporte de peso e abscissa-ponderada do componente contínuo pelo DQMoM, Equações 5.79 e 5.80.

   4.3 Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação 5.76.

   4.4 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^\star$.

   4.5 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^\star$.

   4.6 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

   4.7 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

4.8 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^\star)$.

4.9 Cálculo das abscissas, ou seja, da massa molar dos pseudocomponentes, conforme Equação 5.84.

5. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

5.1 Cálculo dos operadores $(\mathcal{A})_D$ e $(\mathcal{A})_H$ da Equação 5.67.

5.2 Solução da equação para a pressão, conforme Equação 5.75.

5.3 Correção do fluxo de massa, conforme Equação 5.73.

5.4 Cálculo da massa específica da mistura, conforme Equação 5.70.

5.5 Correção do campo de velocidade, conforme Equação 5.69.

5.6 Correção do fluxo volumétrico, $\phi^v = \mathbf{S} \cdot (\boldsymbol{v})_f$.

O algoritmo de solução para o *solver* `mmtFoam`, que consiste na solução do escoamento compressível isotérmico segundo uma formulação convencional DCM-Fick, é semelhante ao algoritmo descrito anteriormente. A diferença é que não existe a etapa de solução do DQMoM (item 4.2) e, portanto, não existe a etapa de cálculo da abscissa (item 4.9). Além disso, o item 4.8 é realizado apenas para ρ_A.

Algoritmo 2: Modelo de Maxwell-Stefan

A solução sequencial, conforme implementada no *solver* `msDqmomFoam` é descrita a seguir. Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ pela solução da equação da continuidade, conforme Equação 5.63.

2. Discretização da quantidade de movimento, conforme Equação 5.67 para $\boldsymbol{\Upsilon}$.

3. Predição do campo de velocidade pela solução da equação de conservação de quantidade de movimento, conforme Equação 5.66 usando uma discretização explicita do gradiente de pressão.

4. Cálculo do campo de coeficiente de difusão efetivo, conforme Equações 5.78 e 5.82.

5. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência é atingida para Y_A, Y_{p_j} e $\overline{\eta}_j \forall A, j$ de acordo

com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

5.1 Solução das Equações de Maxwell-Stefan:

5.1.1 Cálculo da força motriz, conforme Equações 5.15 e 5.40.

5.1.2 Laço de varredura em todas as faces da malha.

(a) Cálculo do coeficiente de difusão $D_{\alpha,\beta}$.

(b) Cálculo da matriz $[B]$, conforme Equações 5.51 e 5.52.

(c) Solução do sistema linear da Equação 5.87 através do método de decomposição LU.

(d) Armazenamento dos termos $(\boldsymbol{J}_{\alpha}^{v} \cdot \hat{\mathbf{n}})_f$ em cada face da malha.

5.2 Solução para $2N_p$ equações de transporte de peso e abscissa-ponderada do componente contínuo pelo DQMoM, Equações 5.81 e 5.83.

5.3 Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos conforme Equação 5.77.

5.4 Cálculo do somatório das frações mássicas dos componentes da mistura e armazenamento do resultado como Σ.

5.5 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de Y_A, Y_{p_j} e $\overline{\eta}_j$ multiplicados pelo fator $(1/\Sigma)$.

5.6 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27.

5.7 Cálculo do campo de fração molar $y_\alpha = Y_\alpha M/M_\alpha$.

5.8 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

5.9 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

5.10 Cálculo das abscissas, ou seja, da massa molar dos pseudocomponentes, conforme Equação 5.84.

6. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

5.1 Cálculo dos operadores $(\mathcal{A})_D$ e $(\mathcal{A})_H$ da Equação 5.67.

5.2 Solução da equação para a pressão, conforme Equação 5.75.

5.3 Correção do fluxo de massa, conforme Equação 5.73.

5.4 Cálculo da massa específica da mistura, conforme Equação 5.70.

5.5 Correção do campo de velocidade, conforme Equação 5.69.

5.6 Correção do fluxo volumétrico, $\phi^v = \mathbf{S} \cdot (\boldsymbol{v})_f$.

O algoritmo de solução para o *solver* `msFoam`, que consiste na solução do escoamento compressível isotérmico segundo uma formulação convencional considerando o modelo de Maxwell-Stefan (DCM-MS), é semelhante ao algoritmo descrito anteriormente. A diferença é que não existe a etapa de solução das equações de transporte do DQMoM (item 5.2) e, portanto, não existe a etapa de cálculo da abscissa (item 5.10). Além disso, como na formulação convencional a caracterização da mistura é constante, o item 5.1.2(a) não é executado sendo o cálculo do coeficiente de difusão binário realizado uma única vez no início da simulação. Isso implica que, para a formulação convencional, o efeito do gradiente de pressão é desconsiderado no cálculo do coeficiente de difusão e a propriedade é constante durante a simulação. Essa aproximação foi realizada devido o alto custo computacional envolvido no cálculo da correlação do coeficiente de difusão em cada face do domínio para uma mistura com elevado número de componentes.

Por fim, como na formulação convencional não existe o conceito de um componente contínuo, o cálculo do coeficiente de difusão efetivo no item 4 é descrito pela Equação 2.39 e a solução das equações de Maxwell-Stefan, item 5.1 é realizado para $N_t = N_{esp}$ espécies conhecidas onde a matriz $[B]$ é descrita pelas Equações 2.48 e 2.49. Portanto, a normalização das frações, item 5.5, é realizada apenas para Y_A.

Capítulo 6

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados para a solução do escoamento isotérmico compressível laminar de uma mistura semicontínua através da nova metodologia proposta e a respectiva comparação com a solução convencional de uma mistura multicomponente.

O primeiro resultado consiste na validação da implementação das equações de Maxwell-Stefan para um problema de composição conhecida. O caso estudado foi a solução unidimensional para o tubo de Stefan. Em seguida, a nova metodologia é aplicada a um estudo de caso de misturação.

6.1 Tubo de Stefan

O problema clássico unidimensional do tubo de Stefan foi escolhido para validar a implementação das equações de Maxwell-Stefan. O caso consiste em um problema de vaporização de uma mistura de acetona e metanol em ar em uma proveta onde apenas a fase vapor é resolvida. A validação da implementação do modelo de Maxwell-Stefan foi feita usando o Algoritmo 2, reproduzindo os dados reportados TAYLOR e KRISHNA [3, página 21]. A Figura 6.1 é a geometria do tubo de Stefan. Foi adotada uma malha com 100 volumes. Vale ressaltar que o caso é unidimensional porém, a ferramenta CFD utilizada (o OpenFOAM) assume a existência das demais dimensões com apenas um volume.

As frações molares de acetona e metanol na interface são $0,319$ e $0,528$ respectivamente. Na saída da proveta, as frações de acetona e metanol são nulas e fração molar do ar é unitária. O ar é um componente não condensável e, portanto, a condição de contorno na interface é imposta como $\boldsymbol{n}_{ar} = \mathbf{0}$. A temperatura é igual a $328,5K$ e a pressão absoluta é $99,4kPa$. Foi adotado um passo de tempo constante igual a 10^{-3} e o tempo total de simulação foi de $2000s$. A solução foi considerada no estado estacionário quando não houve mais mudança no perfil de concentração dos componentes da mistura, cuja avaliação foi através de gráficos de linha em diferentes

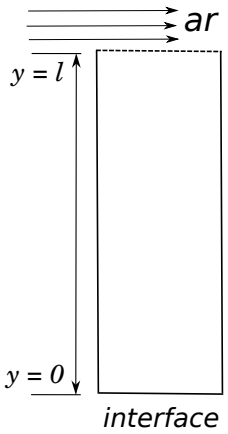
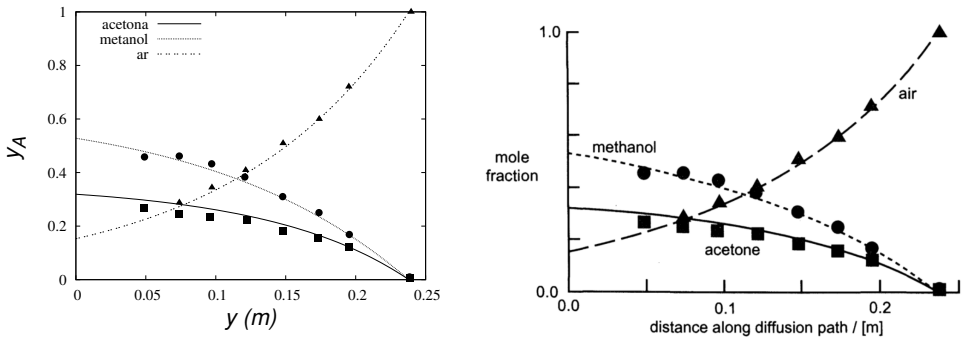


Figura 6.1: Geometria do tubo de Stefan onde $l = 0,238m$.

instantes de tempo.

A Figura 6.2 mostra o resultado da simulação no estado estacionário. A Figura 6.2(a) é a solução obtida pelo código desenvolvido no presente trabalho (Algoritmo 2 em $t = 2000s$) e a Figura 6.2(b) é a reprodução do resultado reportado do TAYLOR e KRISHNA [3]. Observa-se que os perfis são semelhantes e que o modelo de Maxwell-Stefan foi implementado com sucesso.



(a) (b)

Figura 6.2: Solução do perfil de composição do tubo de Stefan (a) no presente trabalho e (b) em TAYLOR e KRISHNA [1].

6.2 Descrição do Caso Teste

O caso teste escolhido para verificar a nova metodologia consiste na solução transiente de um processo de misturação de duas correntes de gás com composições distintas. O domínio de simulação é um canal "T" bidimensional conforme geometria e dimensões na Figura 6.3. O canal possui duas entradas opostas que convergem em uma única saída, gerando um gradiente de concentração na seção horizontal do canal. O caso teste foi escolhido com objetivo de gerar um processo de difusão

transversal ao escoamento e observar fenômenos como contra-difusão, barreira de difusão e difusão osmótica.

A Figura 6.3 mostra ainda duas linhas transversais: a linha A que está localizada 5 mm à jusante da junção "T", ou seja, na região onde se espera o maior gradiente de concentração e a linha B, que está localizada 10 mm à montante da saída do canal. As Figuras 6.4(a) e 6.4(b) correspondem à caracterização das correntes de entrada, composta por 57 hidrocarbonetos de uma série homóloga de alcanos em nitrogênio. Nota-se que a caracterização da mistura alimentada na entrada 1 é de hidrocarbonetos mais pesados que a mistura na entrada 2. A composição da saída em uma misturação perfeita das correntes no regime estacionário é apresentada na Figura 6.4(c).

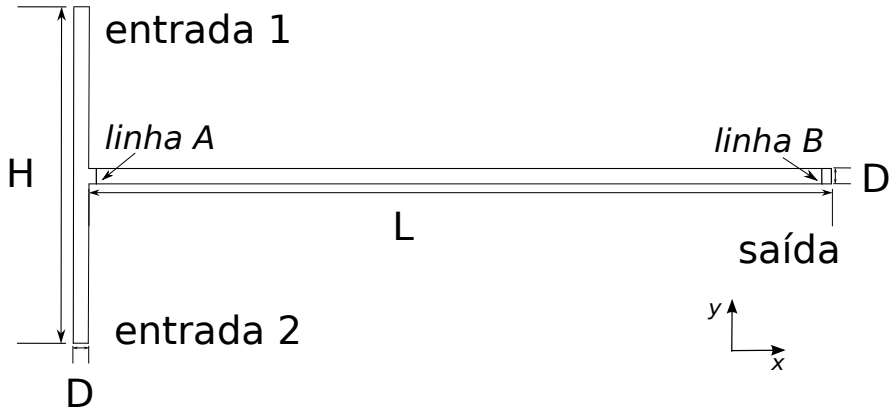


Figura 6.3: Geometria do canal "T": L = 0,5 m; D = 0,01 m; H = 0,21 m.

O escoamento é isotérmico a 650 K e a mistura de gás é considerada ideal. A condição inicial de simulação consiste no canal preenchido apenas com nitrogênio em repouso sob a pressão absoluta de 1 bar. Sob essas condições, a massa específica da mistura na corrente de entrada 1 é igual a $3,702\ kg/m^3$ e na entrada 2 é de $1,635\ kg/m^3$. Nota-se que a massa específica da corrente 1 é mais do que o dobro da corrente 2. Em seguida, as correntes de entrada 1 e 2 são alimentadas a $0,12\ m/s$ e $0,1\ m/s$, respectivamente. A pressão absoluta de 1 bar foi mantida na saída do canal. No regime estacionário, as condições impostas implicam em um escoamento laminar com número de Reynolds a saída do canal de aproximadamente 1700.

A viscosidade da mistura depende da temperatura e da sua composição. No caso teste escolhido, a temperatura é uniforme e a viscosidade depende apenas da composição da mistura. o presente trabalho considerou a viscosidade da mistura constante e igual a viscosidade da mistura na saída do canal no regime estacionário conforme composição da Figura 6.4(c) (igual a $1,3 \times 10^{-5}\ Ns/m^2$, onde os detalhes das correlações usadas estão reportados na Seção E.1 do Apêndice E). Já os detalhes das correlações adotadas no cálculo do coeficiente de difusão estão reportados na Seção E.2 do Apêndice E.

O objetivo do caso teste é comparar a solução do DQMoM para uma mistura semicontínua com a solução convencional pelo DCM. A solução convencional foi obtida através dos *solvers* `mmtFoam` e `msFoam` para o modelo de Fick e de Maxwell-Stefan, respectivamente, considerando a caracterização completa da mistura com 58 componentes (nitrogênio e hidrocarbonetos). A solução pelo método DQMoM foi obtida através dos *solvers* `mmtDqmomFoam` e `msDqmomFoam` para o modelo de Fick e de Maxwell-Stefan, respectivamente, onde a mistura de hidrocarbonetos é caracterizada por um componente contínuo. Desta forma, os pseudocomponentes discretizados para a solução do DQMoM devem ser determinado para ambas as correntes de entrada.

Os momentos da distribuição discreta formada pelos de 57 hidrocarbonetos, conforme composição da entrada 1 na Figura 6.4(a) e entrada 2 na Figura 6.4(b), são calculados através da Equação 5.21 e o algoritmo PDA é adotado para determinar os pseudocomponentes que caracterizam o componente contínuo pelo método QMoM. As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram a caracterização das correntes de entrada 1 e 2, respectivamente, para valores de $N_p = 4$ a 8.

Tabela 6.1: Composição da mistura de hidrocarbonetos na entrada 1 caracterizada pelo QMoM para misturas contínuas.

N_p	4	5	6	8
j	$M_{p_j}(kg/kmol)$			
1	145,8	128,4	115,5	100,4
2	213,1	187,9	167,5	139,3
3	275,0	246,7	219,6	181,2
4	334,3	295,5	270,1	223,9
5	-	355,0	314,9	266,1
6	-	-	370,8	302,8
7	-	-	-	344,9
8	-	-	-	388,0
j	$Y_{p_j}(kg/m^3)$			
1	$3,92 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$4,35 \times 10^{-3}$	$8,64 \times 10^{-4}$
2	$3,51 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-1}$	$7,78 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$
3	$5,30 \times 10^{-1}$	$4,82 \times 10^{-1}$	$3,10 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-1}$
4	5.19×10^{-2}	$2,90 \times 10^{-1}$	$4,65 \times 10^{-1}$	$2,71 \times 10^{-1}$
5	-	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-1}$	$4,01 \times 10^{-1}$
6	-	-	$3,42 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-1}$
7	-	-	-	$1,57 \times 10^{-2}$
8	-	-	-	$5,84 \times 10^{-4}$

O cálculo da evolução da massa molar dos pseudocomponentes, Equação 5.84, depende da especificação de sua condição inicial ($M^*_{p_j}$) e de um valor para a tolerância ε. O valor para condição inicial adotado foi igual a caracterização da entrada 2. Vale observar que essa condição inicial e as vazões diferentes nas entradas foram adotadas

Tabela 6.2: Composição da mistura de hidrocarbonetos na entrada 2 caracterizada pelo QMoM para misturas contínuas.

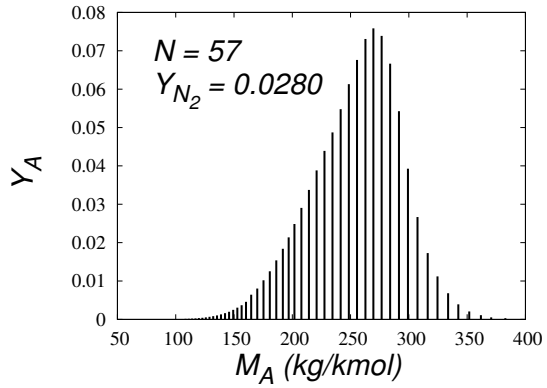
N_p	4	5	6	8
j	$M_{p_j}(kg/kmol)$			
1	101,7	96,8	93,9	90,6
2	150,0	135,4	125,0	111,8
3	210,0	184,6	166,0	142,5
4	277,2	242,4	214,1	179,0
5	-	297,4	267,1	219,5
6	-	-	318,7	263,6
7	-	-	-	304,0
8	-	-	-	357,4
j	$Y_{p_j}(kg/m^3)$			
1	$1,69 \times 10^{-1}$	$1,11 \times 10^{-1}$	$7,91 \times 10^{-2}$	$4,71 \times 10^{-2}$
2	$4,31 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-1}$	$2,54 \times 10^{-1}$	$1,46 \times 10^{-1}$
3	$2,19 \times 10^{-1}$	$3,05 \times 10^{-1}$	$3,24 \times 10^{-1}$	$2,68 \times 10^{-1}$
4	$2,32 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-1}$
5	-	$5,63 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$
6	-	-	$8,82 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-2}$
7	-	-	-	$2,40 \times 10^{-3}$
8	-	-	-	$1,72 \times 10^{-5}$

com o objetivo de gerar uma condição crítica de adaptabilidade da caracterização da mistura para o DQMoM. Já em relação ao valor adotado para as tolerâncias ε (na Equação 5.84), é importante ressaltar que o desenvolvimento da metodologia ocorreu em duas etapas: a primeira para implementação e análise dos resultados para o modelo difusivo de Fick e, posteriormente, ocorreu a implementação e análise do modelo de Maxwell-Stefan. Desta forma, o critério adotado na primeira etapa foi de tolerâncias cerca de 10^2 a 10^3 vezes menor do que o valor da menor concentração. Assim, para os casos simulados pelo modelo de Fick, $\varepsilon = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-4}, 10^{-6}$ para $N_p = 4, 5, 6, 8$, respectivamente. Foi observado que os resultados não sofriam alteração à medida que o valor da tolerância era diminuído. Assim, para a segunda etapa do desenvolvimento, ou seja, para as simulação com o modelo de Maxwell-Stefan, uma mesma tolerância de 10^{-7} foi adotada para todos os valores de N_p.

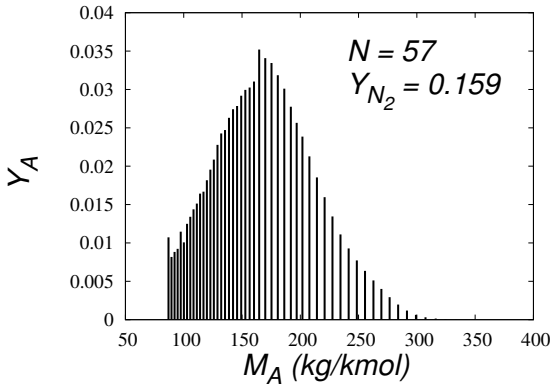
O caso teste foi simulado em três malhas diferentes, dependendo do modelo difusivo. A Tabela 6.3 mostra o número aproximado de volumes em cada caso. O modelo de Maxwell-Stefan foi simulado com um número menor de volumes devido ao alto custo computacional da formulação DCM.

Tabela 6.3: Malhas utilizadas.

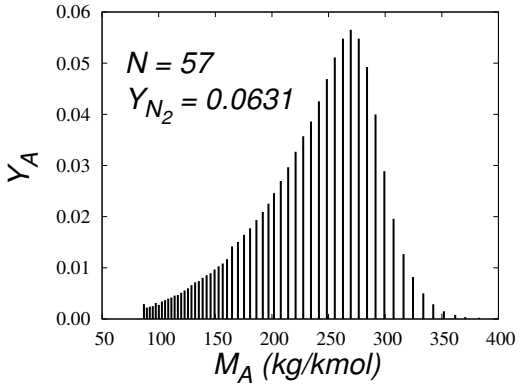
n	Modelo de Fick	Modelo de Maxwell-Stefan
1	55.000 volumes	7.000 volumes
2	100.000 volumes	16.000 volumes
3	200.000 volumes	33.000 volumes



(a)



(b)



(c)

Figura 6.4: Composição da mistura (a) entrada 1, (b) entrada 2 e (c) saída.

6.3 Procedimento Numérico

A seguir, são detalhadas as funções de interpolação para discretização dos termos advectivos, difusivos e temporais. Além disso, são especificados os métodos de solução dos sistemas algébricos formados após a discretização pelo FVM e as respectivas tolerâncias adotadas.

6.3.1 Funções de Interpolação

A discretização dos termos temporais foi realizada através do método implícito *Backward Differenciator Formula* (BDF) de 2^a ordem. O método de interpolação para as faces adotado foi a interpolação linear (CDS) para todas as operações exceto para os termos advectivos de cálculo do divergente implícito na equação de quantidade de movimento (Equação 5.67), nas equações de transporte dos componentes discretos (Equações 5.76 e 5.77 para os modelos de Fick e Maxwell-Stefan, respectivamente) e nas equações de transporte de peso e abscissa-ponderada do componente contínuo pelo DQMoM (Equações 5.79 e 5.80 para o modelo de Fick e Equações 5.81 e 5.83 para o modelo de Maxwell-Stefan). Esses termos foram discretizados por funções com limitadores de fluxo do tipo NVD [38, 39] ou TVD [37]. O esquema de interpolação do tipo Gamma NVD foi adotado para a solução do termo advectivo implícito da equação de quantidade de movimento. O esquema de interpolação linear limitado do tipo TVD [34] foi adotado na discretização dos termos advectivos implícitos das equações de transporte dos componentes discretos, dos pesos e das abscissas-ponderadas, tanto no modelo de Fick quanto no de Maxwell-Stefan.

6.3.2 Controle da Convergência

Existem dois laços de convergência em cada algoritmo de solução descrito na Seção 5.6.8. O primeiro laço, item 4 do Algoritmo 1 e item 5 do Algoritmo 2, é responsável pela convergência da composição da mistura (ρ_A, ρ_{p_j} e η_{p_j}). O segundo laço, item 5 do Algoritmo 1 e item 6 do Algoritmo 2, é responsável pela convergência do acoplamento pressão-velocidade. Esses dois laços de convergência irão iterar até que o campo dessas variáveis estejam em concordância com o critério de tolerância mista estabelecido pela Equação 5.88 ou, o número máximo de iterações especificado seja atingido.

Um número máximo de 20 iterações foi especificado para a convergência tanto da composição da mistura quanto da pressão-velocidade ($N_{mass}^{max} = N_{PISO}^{max} = 20$). As tolerâncias absoluta (ε_{abs}) e relativa (ε_{rel}) especificada para a convergência do laço de pressão-velocidade foram de 10^{-5} e 10^{-4}, respectivamente, para os dois algoritmos. Os critérios especificados de tolerância absoluta e relativa para o laço

de convergência da composição da mistura no Algoritmo 1 (item 4) foram de 10^{-7} e 10^{-5}, respectivamente.

Já em relação ao Algoritmo 2, é importante ressaltar que o custo computacional da solução pelo modelo de Maxwell-Stefan é maior que o custo da solução pelo modelo de Fick. O principal motivo para o aumento do custo é a solução do sistema linear para o fluxo difusivo calculado pelo modelo de Maxwell-Stefan, que será proporcional ao número de componentes da mistura e ao número de faces do domínio de simulação, uma vez que o sistema é resolvido para cada face. Um teste inicial mostrou que, para uma malha bidimensional de aproximadamente 100.000 células, o custo de um passo de tempo da solução do transporte de massa convencional da mistura com 58 componentes pelo modelo de Maxwell-Stefan é 13 vezes maior que pelo modelo de Fick. Assim, o critério estabelecido para a convergência do mesmo laço no Algoritmo 2 (item 5) foi reduzido para 10^{-6} para a tolerância absoluta e 10^{-4} para a relativa. Essa diferença de uma ordem de grandeza entre as tolerâncias especificadas para a solução do modelo de Fick em relação ao modelo de Maxwell-Stefan é justificada devido ao ganho de tempo computacional em relação ao número de iterações necessárias para atingir a convergência.

6.3.3 Solução dos Sistemas Lineares

O método do gradiente biconjugado [96] com precondicionador com fatoração LU foi adotado na solução do sistema de equações algébricas obtido após a discretização por FVM da equação de quantidade de movimento, das equações de transporte dos componentes discretos e das equações de transporte de peso e abscissa-ponderada do componente contínuo. O resíduo final especificado para a solução da equação de quantidade de movimento (Equação 5.67) foi 10^{-8}. Um resíduo de 10^{-12} foi especificado para a solução das equações de transporte dos componentes discretos (Equações 5.76 e 5.77 para os modelos de Fick e Maxwell-Stefan, respectivamente) e da equações de transporte de peso e abscissa-ponderada do componente contínuo (Equações 5.79 e 5.80 para o modelo de Fick e Equações 5.81 e 5.83 para o modelo de Maxwell-Stefan). Por fim, a equação para a pressão (Equação 5.75) foi resolvida pelo método multigrid [97] com precondicionador diagonal e o resíduo final especificado foi de 10^{-9}.

6.3.4 Pós-Processamento

A comparação da solução do caso teste pelo método do DQMoM para misturas semicontínuas com a solução pelo método multicomponente convencional (DCM) foi feita através do cálculo de propriedades da mistura em uma etapa de pós-processamento. Como o problema estudado é bidimensional, a análise utilizou os

valores de mistura ("*bulk*") das variáveis de interesse através da sua integração em uma dada seção reta do escoamento, conforme:

$$\overline{\varphi} = \frac{\sum_{f=1}^{N_f}(\rho \boldsymbol{v})_f \varphi_f}{\sum_{f=1}^{N_f}(\rho \boldsymbol{v})_f} \tag{6.1}$$

onde φ é a variável de interesse, N_f é o número de faces da superfície e o índice f representa a interpolação da variável para o centro da face. Foi definido também o erro de caracterização por

$$\delta(\varphi)\% = \frac{|\varphi^{DQMoM} - \varphi^{DCM}|}{|\varphi^{DCM}|} 100\% \tag{6.2}$$

que foi calculado para determinar a acurácia de uma variável qualquer φ obtida pela solução do DQMoM para misturas semicontínuas em relação ao DCM.

6.4 Obtenção do Estado Estacionário

Com o objetivo de verificar a obtenção do regime estacionário, foi realizada uma análise da evolução dos perfis de propriedades da mistura, tais como a massa específica (ρ), a pressão de bolha (P_{bub}) e a pressão de orvalho (P_{dew}). Os detalhes referente ao cálculo das propriedades termodinâmicas estão apresentados na Seção E.3 do Apêndice E. Além disso, a solução estacionária foi avaliada através da definição de um erro relativo no tempo,

$$\delta_t(\varphi) = \frac{|\varphi^{t_1} - \varphi^{t_2}|}{\varphi^{t_2}} 100\% \tag{6.3}$$

onde φ^{t_1} é a variável de interesse no instante t_1, φ^{t_2} no instante t_2 e ainda, $t_2 > t_1$.

A seguir, a análise da obtenção do estado estacionário para os modelos de Fick e Maxwell-Stefan é realizada para suas respectivas malhas intermediárias, ou seja, para malha $n = 2$ conforme Tabela 6.3.

6.4.1 Modelo de Fick

A seguinte estratégia de escolha do passo de tempo foi adotada para os *solvers* `mmtFoam` e `mmtDqmomFoam`, que apresentam a solução pelo modelo de Fick descrito no Algoritmo 1 da Seção 5.6.8: solução com passo de tempo fixo igual a 10^{-5} para o tempo de simulação de $0 - 3,5s$ e, em seguida, o passo de tempo foi controlado pelo número de Courant igual $0,6$ até $10s$, que foi o tempo total de simulação (onde o passo de tempo manteve-se aproximadamente 5×10^{-5}).

A Figura 6.5(a) mostra o perfil da massa específica da mistura na linha B em

$t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DCM (*solver* `mmtFoam` e malha $n = 2$). Não é possível notar diferença entre o perfil de ρ em $t = 5s$ e $7s$ na resolução da figura. A Figura 6.5(b) mostra o erro relativo $\delta_t(\rho)$ entre diferentes instantes de tempo. É possível observar a convergência da solução para o regime estacionário um vez que os erros relativos diminuem a cada novo intervalo de tempo. Nota-se ainda, que o erro relativo da solução em $7s$ em relação a $5s$ é da ordem de $0,1\%$. As Figuras 6.5(c) e 6.5(e) são, respectivamente, o perfil da pressão de bolha e orvalho da mistura na linha B em $t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DCM. É possível observar que os perfis em $7s$ e $5s$ também são concordantes para essas propriedades termodinâmicas. As Figuras 6.5(d) e 6.5(f) são seus respectivos erros relativos e mostram que a diferença dos perfis de $5s$ e $7s$ é menor que de $0,1\%$. Assim, apesar do tempo total de simulação ter sido de $10s$, a solução estacionária já pode ser observada em $t = 7s$, com um erro relativo da ordem de $0,1\%$.

A Figura 6.6(a) mostra o perfil da massa específica da mistura na linha B em $t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DQMoM com $N_p = 4$ (*solver* `mmtDqmomFoam` e malha $n = 2$). Não é possível notar diferença entre o perfil de ρ em $t = 5s$ e $7s$. A Figura 6.6(b) mostra o erro relativo $\delta_t(\rho)$ onde é possível observar a convergência da solução para o regime estacionário, com o erro relativo da solução em $7s$ em relação a $5s$ da ordem de $0,1\%$. As Figuras 6.6(c) e 6.6(e) são, respectivamente, o perfil da pressão de bolha e orvalho da mistura na linha B em $t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DQMoM com $N_p = 4$. É possível observar que os perfis em $7s$ e $5s$ também são concordantes para essas propriedades termodinâmicas. As Figuras 6.6(d) e 6.6(f) são seus respectivos erros relativos e mostram que a diferença dos perfis de $5s$ e $7s$ é inferior a $0,1\%$. Assim, conforme observado para a solução com o DCM, apesar do tempo total de simulação ter sido de $10s$, a solução estacionária para o DQMoM com $N_p = 4$ já pode ser observada em $t = 7s$, com um erro relativo inferior a $0,1\%$.

Por fim, a mesma análise é reproduzida para os resultados do DQMoM com $N_p = 8$. As Figuras 6.7(a), 6.7(c) e 6.7(e) são, respectivamente, o perfil de massa específica, pressão de bolha e orvalho da mistura na linha B (malha $n = 2$) em $t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DQMoM com $N_p = 8$. Observa-se que os perfis em $7s$ e $5s$ são concordantes em todos os casos. As Figuras 6.7(b), 6.7(d) e 6.7(f) são seus respectivos erros relativos e mostram que a diferença entre os perfis a $5s$ e $7s$ é inferior a $0,1\%$.

As Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 mostram que as simulações usando o modelo de Fick possuem solução transiente semelhantes tanto para o DCM quanto para o DQMoM e, são independente do número de pseudocomponentes. Vale observar que no modelo de Fick o fluxo difusivo de um componente depende apenas do gradiente da própria variável. Por fim, foi observado que o regime estacionário é alcançado a partir de $t = 7s$, ou seja, antes do tempo total de simulação (que foi de $t = 10s$).

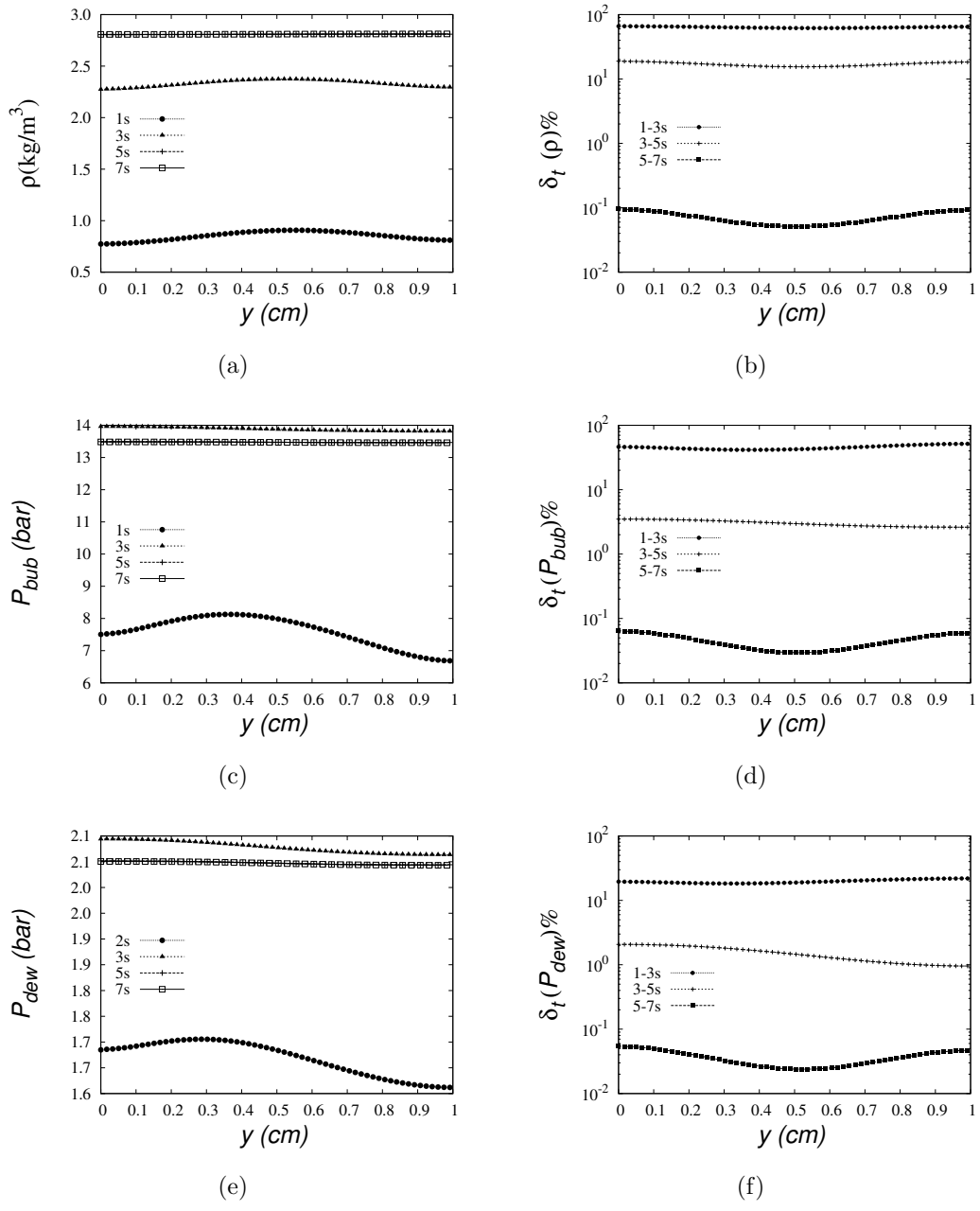


Figura 6.5: Evolução temporal da solução do DCM pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

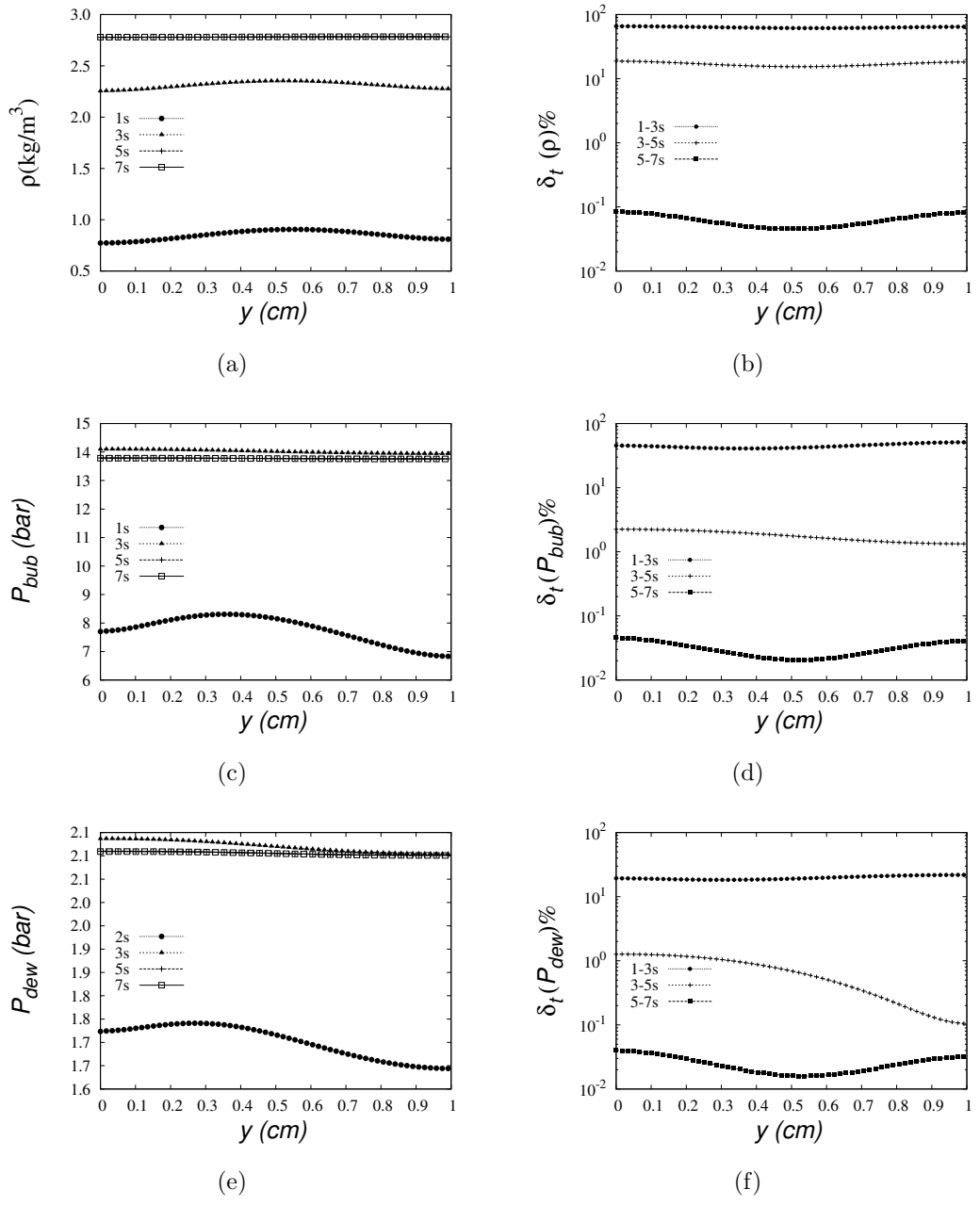


Figura 6.6: Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 4$ pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

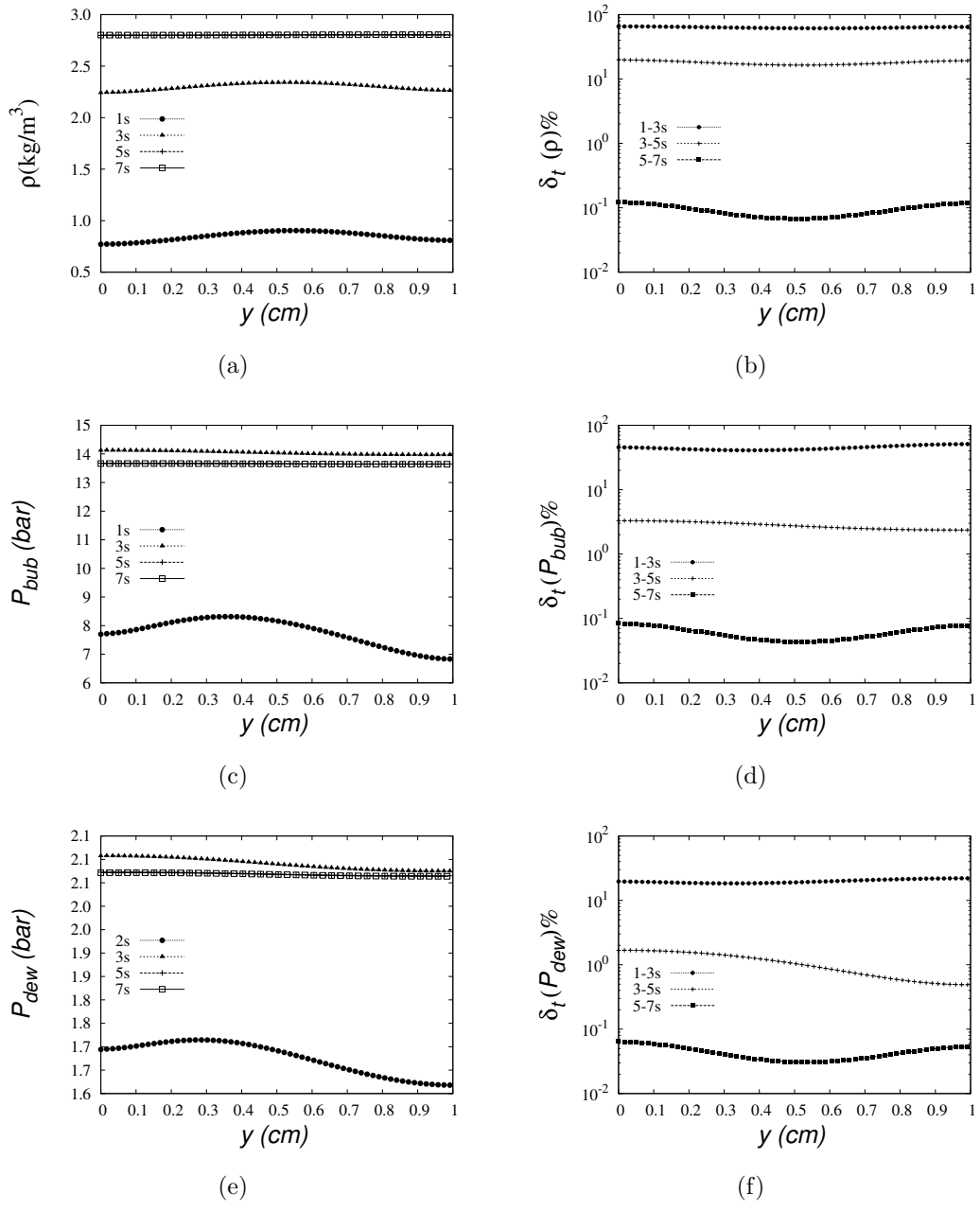


Figura 6.7: Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 8$ pelo modelo de Fick na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

6.4.2 Modelo de Maxwell-Stefan

A escolha do passo de tempo para o modelo de Maxwell-Stefan, usando os *solvers* `msFoam` e `msDqmomFoam` conforme o Algoritmo 2, foi igual a um passo de tempo constante em 4×10^{-5} para o intervalo de simulação de $0 - 3,5s$; 6×10^{-5} para o intervalo de simulação de $3,5 - 7s$ e, por fim, igual a 8×10^{-5} até o tempo final de simulação. Essa estratégia de seleção dos passos de tempo foi adotada com o objetivo de alcançar o regime estacionário mais rápido.

Na solução através do modelo de Maxwell-Stefan pelo DQMoM, existe o acoplamento da solução dos fluxos difusivos dos pseudocomponentes com a caracterização da mistura de acordo com a adaptabilidade do método. Foi observado que, devido à evolução da caracterização da mistura com o DQMoM, esta apresentou um tempo de simulação maior em relação ao DCM. Assim, o tempo final da simulação com o DCM foi de $7s$, enquanto que nas simulações do DQMoM o tempo final foi de $20s$.

A Figura 6.8 mostra a obtenção do regime estacionário para a solução do DCM com o modelo de Maxwell-Stefan para a malha intermediária (*solver* `msFoam` e malha $n = 2$ conforme Tabela 6.3). A Figura 6.8(a) mostra o perfil da massa específica da mistura na linha B em $t = 1, 3, 5$ e $7s$. Não é possível notar diferença entre o perfil de ρ em $t = 5s$ e $7s$ na resolução da figura. A Figura 6.8(b) mostra o erro relativo $\delta_t(\rho)$ entre diferentes instantes de tempo. É possível observar a convergência da solução para o regime estacionário um vez que os erros relativos diminuem a cada novo intervalo de tempo. Nota-se ainda, que o erro relativo da solução em $7s$ em relação a $5s$ é menor que $0,1\%$. As Figuras 6.8(c) e 6.8(e) são, respectivamente, o perfil da pressão de bolha e orvalho da mistura na linha B em $t = 1, 3, 5$ e $7s$ para o DCM. É possível observar que os perfis em $7s$ e $5s$ também são concordantes para essas propriedades termodinâmicas. As Figuras 6.8(d) e 6.8(f) são seus respectivos erros relativos e mostram que a diferença dos perfis de $5s$ e $7s$ é menor que de $0,1\%$. Assim, a solução estacionária já pode ser observada em $t = 7s$, com um erro relativo inferior a $0,1\%$. Além disso, a comparação das Figuras 6.5 e 6.8 mostra um mesmo padrão de obtenção da solução estacionária para os modelos de Fick e Maxwell-Stefan na formulação DCM.

As Figuras 6.10 e 6.11 mostram a obtenção da solução estacionária para o DQMoM com $N_p = 4$ e $N_p = 8$, respectivamente, através da análise dos perfis das propriedades da mistura na linha B em $t = 7, 10, 12, 14$ e $16s$ (*solver* `msDqmomFoam` e malha $n = 2$ conforme Tabela 6.3).

As Figuras 6.10(a), 6.10(c) e 6.10(e) são, respectivamente, os perfis de massa específica, pressão de bolha e pressão de orvalho na linha B nos diferentes instantes de tempo para simulação do DQMoM com $N_p = 4$. Já as Figuras 6.11(a), 6.11(c) e 6.11(e) são, respectivamente, os perfis de ρ, P_{bub} e P_{dew} na linha B para simulação

do DQMoM com $N_p = 8$. É possível observar que, tanto para $N_p = 4$ quanto para $N_p = 8$, a caracterização da mistura na região próxima a parede inferior do canal ($0 \leq y \leq 0,1$) apresenta uma evolução mais lenta, enquanto que o perfil no restante do canal apresenta solução constante a partir de $t = 7s$.

As Figuras 6.10(b), 6.10(d) e 6.10(f) apresentam os resultados para o cálculo do erro relativo (conforme a Equação 6.3) para a massa específica, a pressão de bolha e a pressão de orvalho, respectivamente, para o DQMoM com $N_p = 4$. É possível observar que erro da solução transiente é menor que 1%. Já as Figuras 6.11(b), 6.11(d) e 6.11(f) são, respectivamente, os perfis de $\delta_t(\rho)$, $\delta_t(P_{bub})$ e $\delta_t(P_{dew})$ na linha B para simulação do DQMoM com $N_p = 8$. Nesta caso, é possível observar que erro da solução transiente é menor que $0,1\%$.

Assim, é possível observar que a solução transiente do DQMoM pelo modelo de Maxwell-Stefan apresentou uma dinâmica diferente em relação ao DCM. A Figura 6.9 mostra o erro máximo (conforme Equação 6.3) entre o intervalo de tempo de $14-16s$ para a solução do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan e diferentes valores de N_p. É possível observar que, para um mesmo intervalo de tempo, o erro relativo no tempo diminui a medida que N_p aumenta. Desta forma, a solução transiente do DQMoM com Maxwell-Stefan depende do número de pseudocomponentes e o estado estacionário é alcançado mais rápido conforme aumenta o número de pseudocomponentes na mistura.

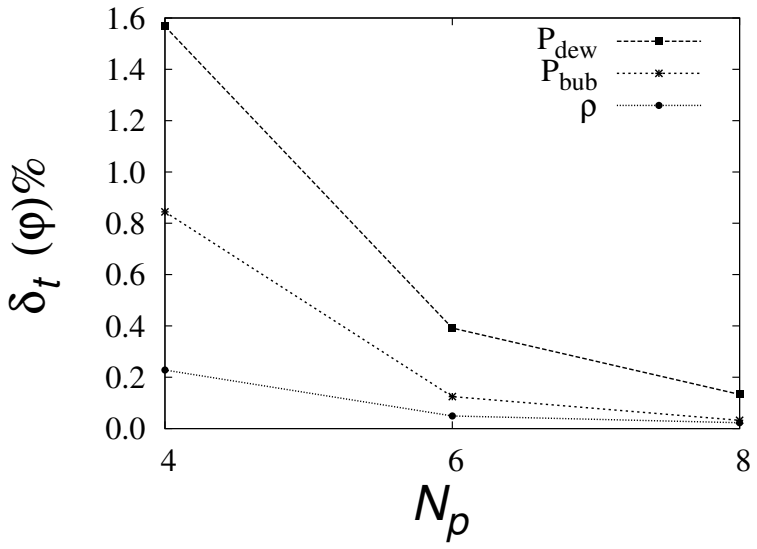


Figura 6.9: Erro relativo máximo (conforme Equação 6.3) entre os instantes de tempo $t_1 = 14s$ e $t_2 = 16s$ para solução do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan e diferentes valores de N_p.

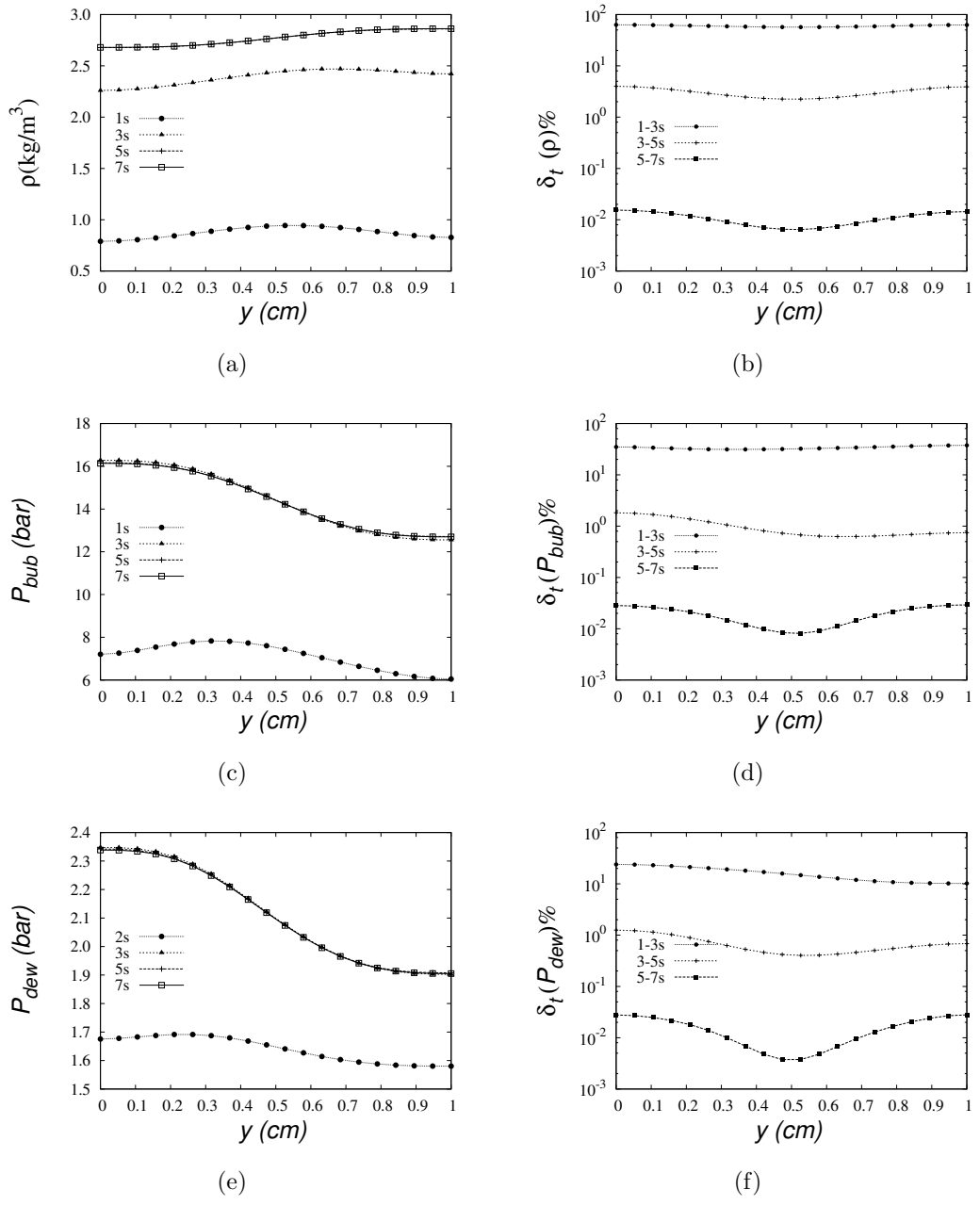


Figura 6.8: Evolução temporal da solução do DCM pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

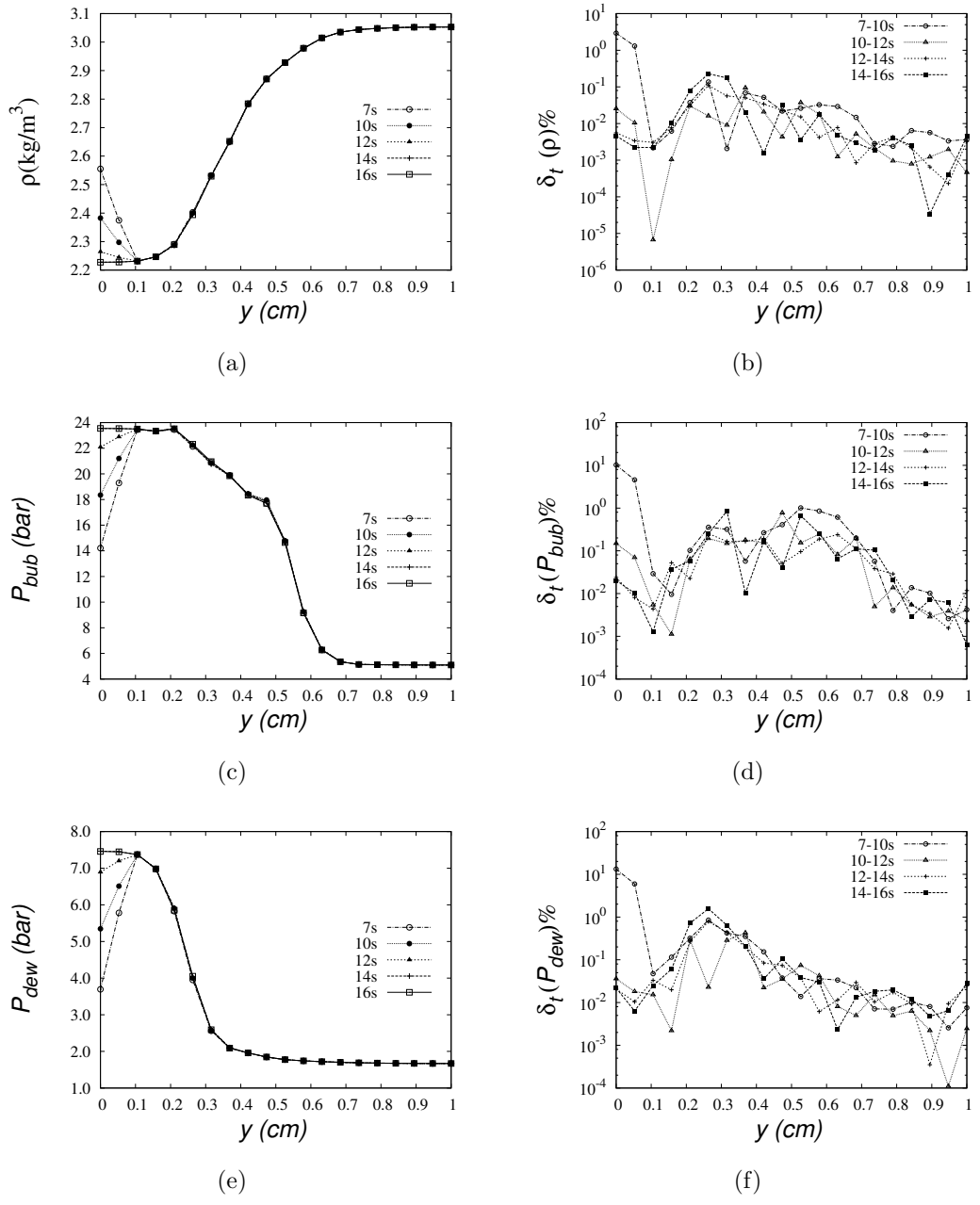


Figura 6.10: Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 4$ pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

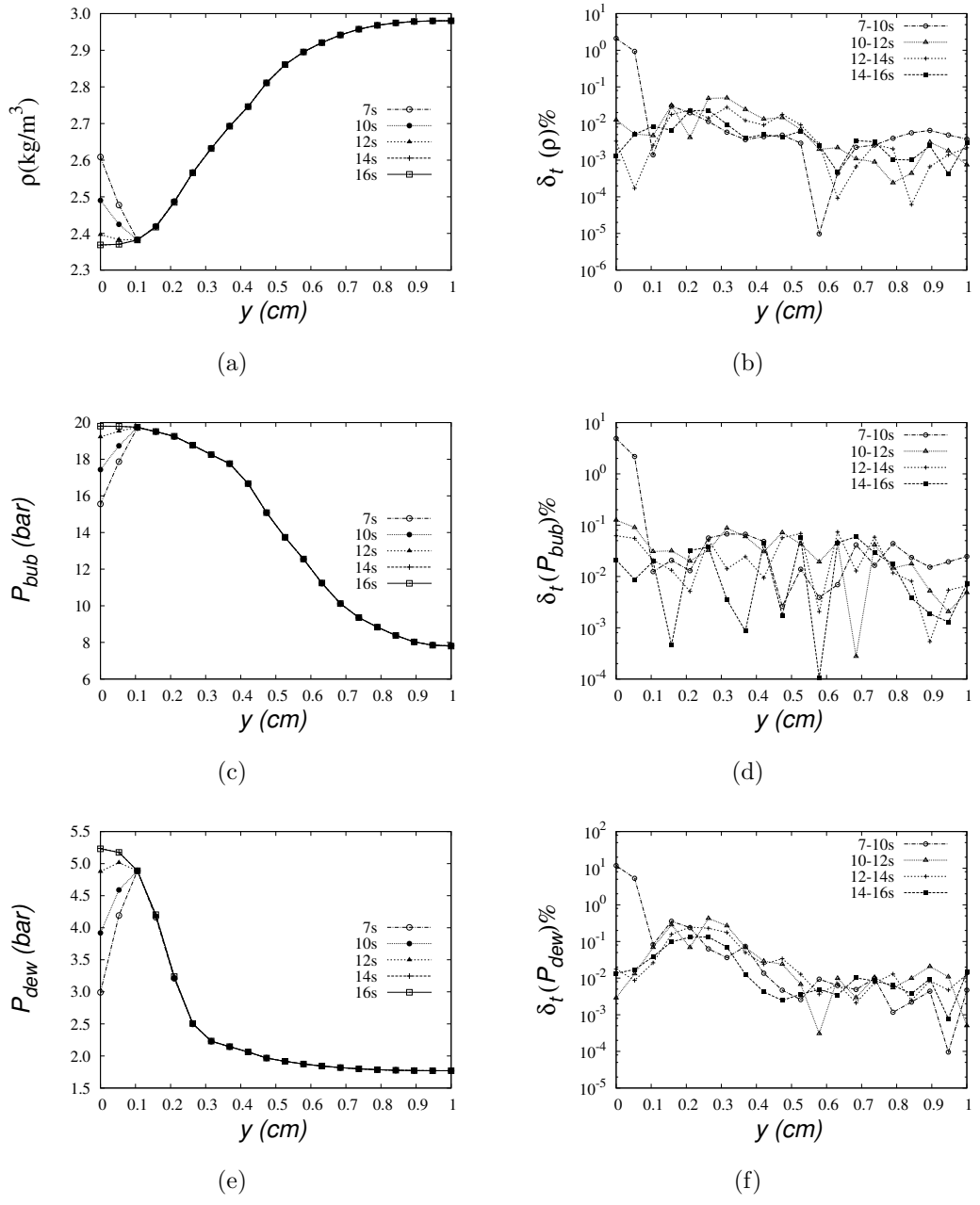


Figura 6.11: Evolução temporal da solução do DQMoM para $N_p = 8$ pelo modelo de Maxwell-Stefan na linha B (malha $n = 2$): (a) massa específica, ρ (b) erro relativo $\delta_t(\rho)$, (c) pressão de bolha, P_{bub}, (d) erro relativo $\delta_t(P_{bub})$, (e) pressão de orvalho, P_{dew} e (f) erro relativo $\delta_t(P_{dew})$, definido conforme Equação 6.3.

6.5 Convergência de Malha

A solução do caso teste através do modelo de Fick consistiu na primeira etapa de desenvolvimento do presente trabalho. Assim, de forma a validar a caracterização adaptativa do DQMoM em relação a caracterização completa da mistura com a solução pelo DCM, foi necessário garantir um erro de malha menor que o erro de caracterização obtido pela simulação do DQMoM. Este o foi motivo da seleção de malhas finas para a análise de convergência de malha pelo modelo de Fick. Assim, a convergência de malha para o modelo de Maxwell-Stefan pôde ser feita em malhas mais grosseiras de forma a garantir a solução pelo DCM com 58 componentes em tempo viável.

6.5.1 Modelo de Fick

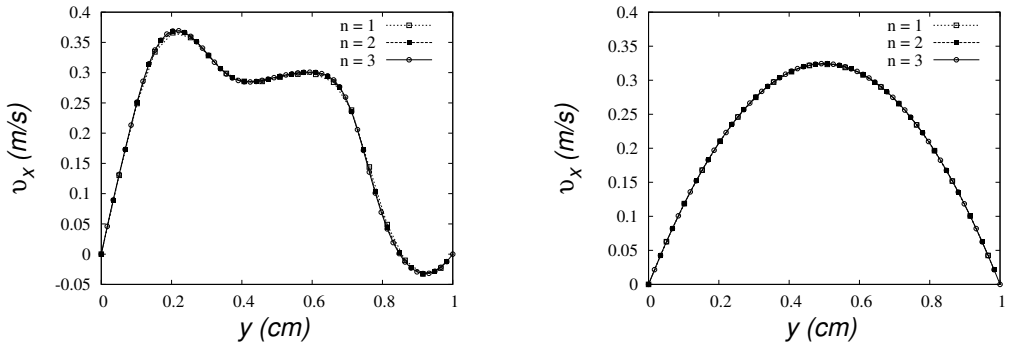
Três malhas com aproximadamente 50, 100 e 200 mil volumes hexaédricos foram construídas para a análise de convergência da solução do caso teste pelo modelo de Fick. Essas malhas foram numeradas como 1, 2 e 3, respectivamente, conforme descrição na Tabela 6.3. O número de faces da seção horizontal do canal (linhas A e B) são, respectivamente, 60, 120 e 240 para cada malha. Nos resultados apresentados a seguir, φ^n corresponde a solução da variável φ na malha de número n. Vale ressaltar que o caso teste é bidimensional porém, a ferramenta CFD utilizada (o OpenFOAM) assume a existência da terceira dimensão com apenas um volume.

As propriedades termodinâmicas, pressão de bolha (P_{bub}) e a pressão de orvalho (P_{dew}), foram calculadas para avaliar a convergência da composição da mistura de hidrocarbonetos. A convergência de malha foi avaliada através da definição do erro $\delta_{mesh}(\varphi^n)$ em relação à malha mais fina:

$$\delta_{mesh}(\varphi^n) = \frac{|\varphi^n - \varphi^3|}{|\varphi^3|} \ , \ n = 1, 2 \tag{6.4}$$

A convergência de malha pelo modelo de Fick foi realizada tanto para a solução convencional pelo DCM quanto para a solução pelo DQMoM para diferentes valores de N_p. A análise da convergência dos campos foi realizada ao longo das linhas A e B, demonstradas na Figura 6.3. Os padrões de convergência para ambos os casos (e em diferentes instantes de tempo) foram semelhantes e, portanto, são apresentados os resultados apenas para a solução pelo DCM (obtida pelo *solver* `mmtFoam`) no estado estacionário ($t = 10s$).

A Figura 6.12 mostra a convergência de malha para o componente x da velocidade. A Figura 6.12(a) mostra o resultado ao longo da linha A e a Figura 6.12(b) é o valor ao longo da linha B. Pode ser observado que os resultados para as duas malhas mais finas ($n = 2, 3$) não podem ser distinguidas na resolução desta figura.



(a) (b)

Figura 6.12: Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para $\boldsymbol{v}_x$ na (a) linha A e (b) linha B.

A Figura 6.13 mostra a convergência de malha para a massa específica da mistura onde a Figura 6.13(a) é o campo ao longo da linha A e a Figura 6.13(b) é o campo ao longo da linha B. As Figuras 6.13(c) e 6.13(d) são os erros da massa específica da mistura conforme a definição na Equação 6.4 para as linhas A e B, respectivamente. Nota-se que o erro da segunda malha, $\delta_{mesh}(\rho^2)$, é menor que $0,2\%$ na região de maior gradiente da propriedade (linha A) e $0,02\%$ no final do canal onde a mistura já é homogênea (linha B). Os resultados para a massa molar da mistura não são mostrados, pois esta variável apresentou o mesmo padrão de erro de malha observado para a massa específica da mistura.

As Figuras 6.14 e 6.15 são, respectivamente, as convergências de malha para a pressão de bolha (P_{bub}) e orvalho (P_{dew}) da mistura de hidrocarbonetos onde (a) é o perfil na linha A e (b) é o perfil na linha B. As Figuras 6.14(c) e 6.14(d) mostram o erro de malha para a pressão de bolha ao longo das linhas A e B, respectivamente. As Figuras 6.15(c) e 6.15(d) são os erros de malha para a pressão de orvalho. Nota-se que as propriedades possuem convergência semelhantes onde $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ e $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ são aproximadamente $0,5\%$ ao longo da linha A e menor que $0,05\%$ na linha B. Assim, a malha $n = 2$, com um erro de malha menor que $0,5\%$ e aproximadamente 100.000 volumes, foi utilizada na comparação dos resultados do DQMoM com DCM para o modelo de Fick.

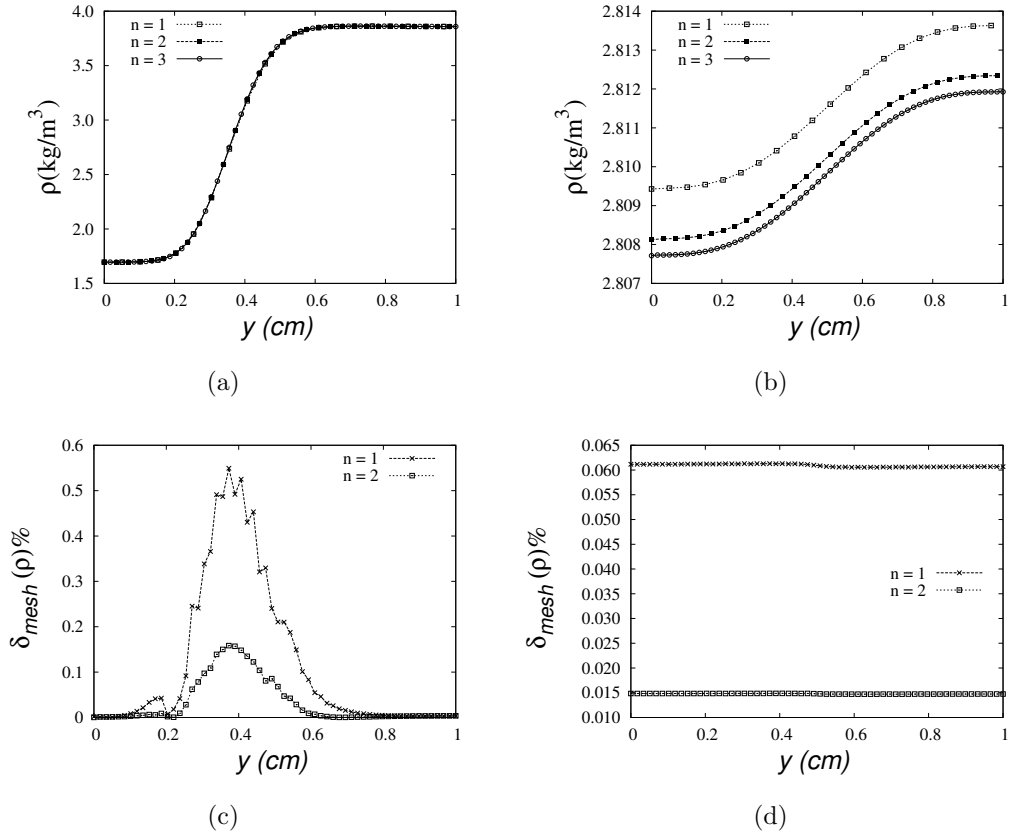


Figura 6.13: Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para a massa específica da mistura na (a) linha A, (b) linha B e os erro relativo $\delta_{mesh}(\rho^n)$ na (c) linha A e (d) linha B.

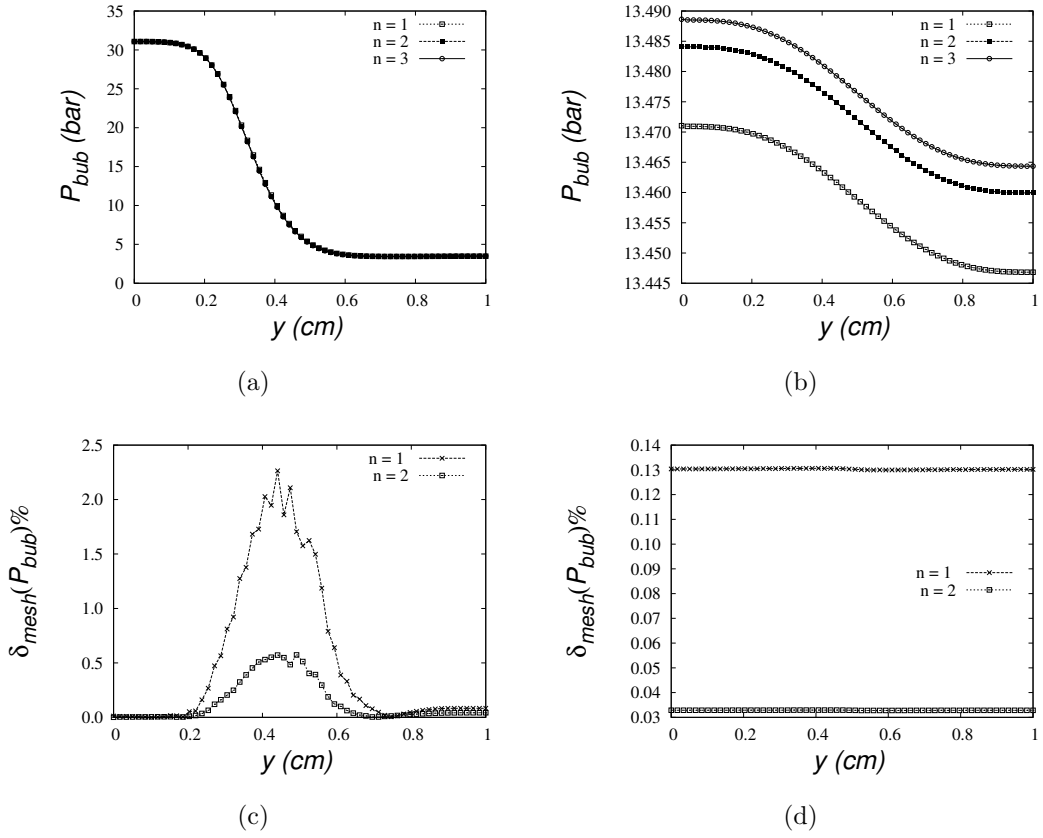


Figura 6.14: Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para pressão de bolha na (a) linha A (b) linha B e seus respectivos erros relativos $\delta_{mesh}(P^n_{bub})$ na (c) linha A e (d) linha B.

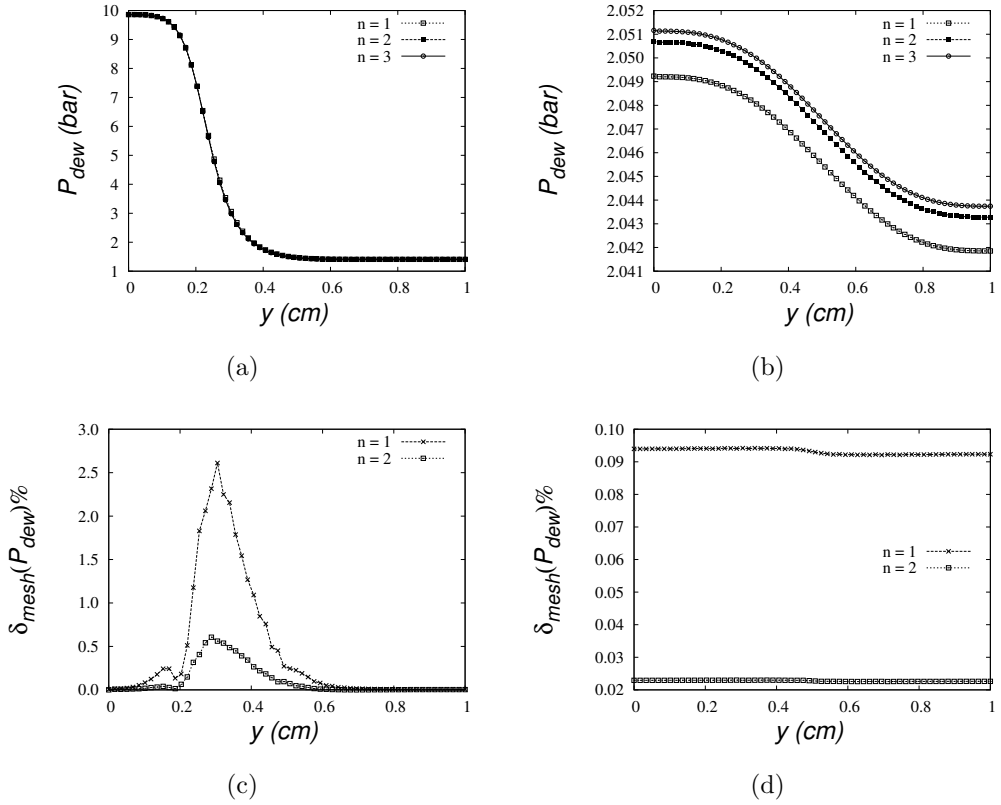


Figura 6.15: Convergência de malha do DCM com o modelo de Fick, no regime estacionário ($t = 10s$), para pressão de orvalho na (a) linha A (b) linha B e seus respectivos erros relativos $\delta_{mesh}(P^n_{dew})$ na (c) linha A e (d) linha B.

6.5.2 Modelo de Maxwell-Stefan

Três malhas com aproximadamente 7, 16 e 33 mil volumes hexaédricos foram construídas para a análise de convergência da solução do caso teste pelo modelo de Maxwell-Stefan. Devido ao alto custo computacional da formulação DCM com o modelo de Maxwell-Stefan, as malhas adotadas nessa solução são menos refinadas do que aquelas adotadas para a solução do modelo de Fick. Essas malhas foram numeradas como 1, 2 e 3, respectivamente, conforme Tabela 6.3. O número de faces da seção horizontal do canal (linhas A e B) são, respectivamente, 10, 20 e 40 para cada malha. Nos resultados apresentados a seguir, φ^n corresponde a solução da variável φ na malha de número n. Conforme observado na convergência de malha do modelo de Fick, o caso teste é bidimensional mas a ferramenta CFD assume a existência da terceira dimensão com apenas um volume.

A convergência de malha pelo modelo de Maxwell-Stefan foi realizada apenas para a solução pelo DQMoM devido ao alto custo da solução pelo DCM com 58 componentes. A análise da convergência dos campos foi realizada ao longo das linhas A e B, demonstradas na Figura 6.3. São apresentados os resultados apenas para a solução pelo DQMoM para $N_p = 4$ (obtidos pelo *solver* `msDqmomFoam`) no regime estacionário ($t = 20s$).

A Figura 6.16 mostra a convergência de malha para o componente x da velocidade. A Figura 6.16(a) mostra o resultado ao longo da linha A e a Figura 6.16(b) é o valor ao longo da linha B. Pode ser observada a convergência do resultado através da semelhança entre os perfis para as duas malhas mais finas ($n = 2, 3$). Nota-se ainda, na Figura 6.16(b), que os perfis para as duas malhas mais finas ($n = 2, 3$) não podem ser distinguidos na resolução desta figura.

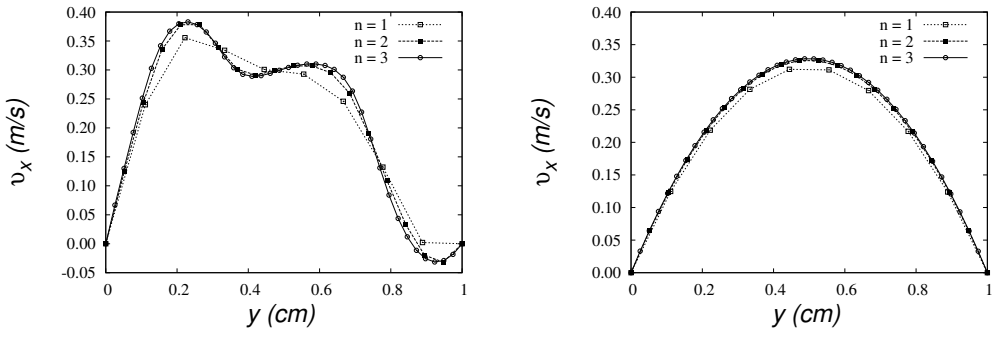


Figura 6.16: Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para $\boldsymbol{v}_x$ (a) linha A (b) linha B.

A Figura 6.17 mostra a convergência de malha para a massa específica da mistura onde a Figura 6.17(a) é o campo ao longo da linha A e a Figura 6.17(b) é o campo

ao longo da linha B. As Figuras 6.17(c) e 6.17(d) são os erros da massa específica da mistura conforme a definição na Equação 6.4 nas linhas A e B, respectivamente. Devido o elevado erro da malha mais grosseira ($n = 1$), as figuras mostram os erros apenas para a malha intermediária, $n = 2$, em relação à mais refinada. Nota-se que o erro da segunda malha, $\delta_{mesh}(\rho^2)$, é menor que $0,7\%$ na linha A e $2,5\%$ no final do canal. É importante observar que esse valor máximo é observado na região do canal onde existe um salto na propriedade ($0,2cm < y < 0,6cm$) devido à menor difusão do processo de misturação pelo modelo de Maxwell-Stefan. Na região do canal onde a propriedade é uniforme, ou seja, próximo às paredes, os erros de malha estão abaixo de $0,2\%$ e $0,5\%$, nas linhas A e B, respectivamente. Os resultados para a massa molar da mistura não são mostrados pois esta variável apresentou o mesmo padrão de erro de malha observado para a massa específica da mistura.

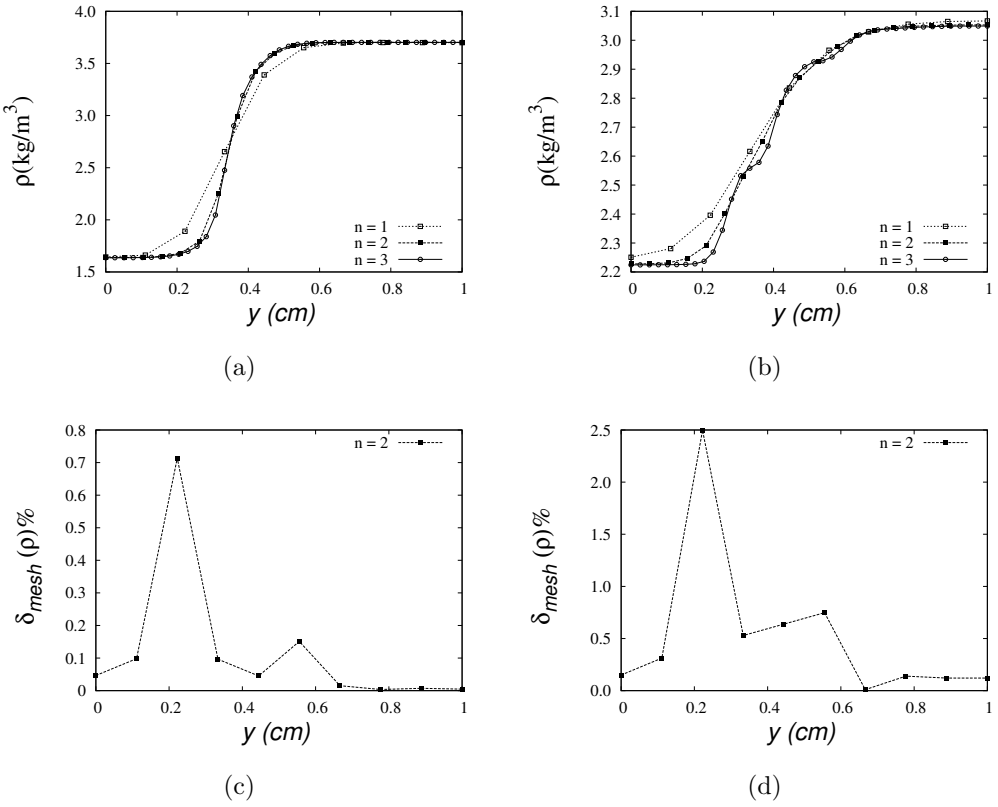


Figura 6.17: Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para ρ na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(\rho^2)$ na (c) linha A e (d) linha B.

As Figuras 6.18 e 6.19 são, respectivamente, as convergências de malha para a pressão de bolha (P_{bub}) e orvalho (P_{dew}) da mistura de hidrocarbonetos onde (a) é o perfil na linha A e (b) é o perfil na linha B. As Figuras 6.18(c) e 6.18(d) mostram o erro de malha para a pressão de bolha ao longo das linhas A e B, respectivamente, para $n = 2$. As Figuras 6.19(c) e 6.19(d) mostram a mesma análise de erro de ma-

lha para a pressão de orvalho. Nota-se que as propriedades possuem convergência semelhantes para $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ e $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$. Observa-se um elevado gradiente nas propriedades na região central do canal e, próximo à parede do canal, as propriedades são uniformes. Assim, nas regiões de salto, ou seja, de elevado gradiente na propriedade, o erro máximo da malha é de aproximadamente 5% e 20% nas linhas A e B, respectivamente. Já na região próxima à parede, o erro de malha é inferior a $0,2\%$ ao longo da linha A e 1% na linha B. Embora o ideal fosse usar a malha mais refinada, o custo computacional da solução de Maxwell-Stefan pelo DCM fez com que a malha $n = 2$ de aproximadamente 16.000 volumes, fosse utilizada na comparação dos resultados do DQMoM com DCM para o modelo de Maxwell-Stefan.

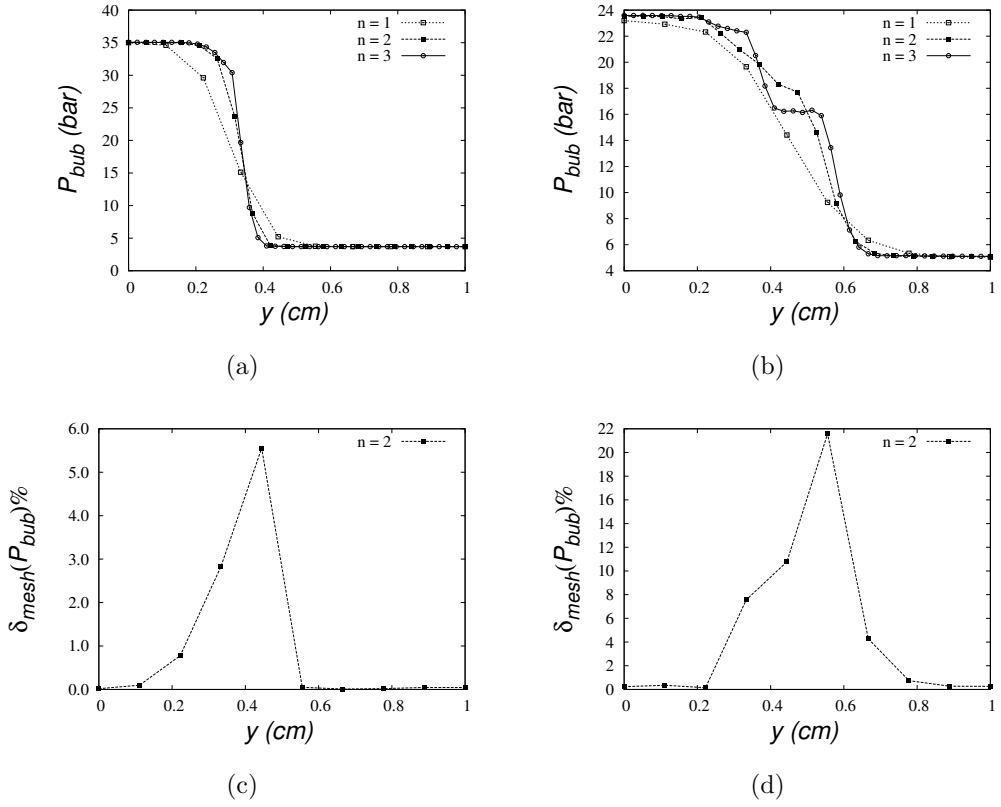


Figura 6.18: Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para pressão de bolha na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ na (c) linha A e (d) linha B.

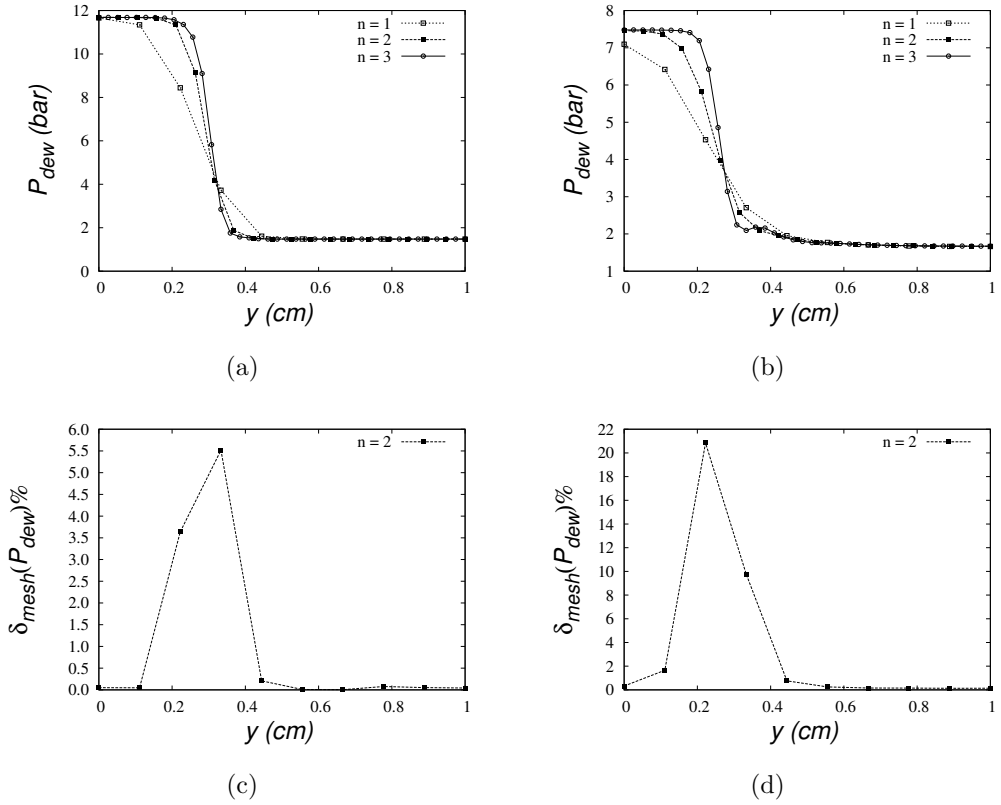


Figura 6.19: Convergência de malha do DQMoM com o modelo de Maxwell-Stefan, no regime estacionário ($t = 20s$), para pressão de orvalho na (a) linha A (b) linha B e seu respectivo erro relativo $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ na (c) linha A e (d) linha B.

6.6 Análise da Simulação DQMoM

6.6.1 Caracterização das Correntes de Entrada

As correntes de entrada foram caracterizadas por um conjunto de pseudocomponentes discretizados pelo QMoM para misturas contínuas cuja composição para diferentes valores de N_p é reportada na Tabela 6.1 e 6.2 para a entrada 1 e 2, respectivamente. A acurácia da caracterização pelo QMoM foi verificada através da comparação dos valores de pressão de bolha e orvalho da mistura de hidrocarbonetos em relação à caracterização original, ou seja, os 57 alcanos conforme Figura 6.4 à $650K$. A mistura de hidrocarbonetos na entrada 1 possui $P_{bub} = 3,746\,bar$ e $P_{dew} = 1,478\,bar$. Os valores das propriedades na entrada 2 são $P_{bub} = 35,27\,bar$ e $P_{dew} = 11,68\,bar$.

A Figura 6.20 mostra os erros de caracterização para a pressão de bolha e orvalho, $\delta(P_{bub})$ e $\delta(P_{dew})$, conforme definido na Equação 6.2, para ambas as entradas e diferentes valores de N_p. Os erros para a pressão de bolha são maiores que para a pressão de orvalho. Essa diferença pode ser justificada devido a não-linearidade da pressão de vapor dos hidrocarbonetos usados no cálculo dessas propriedades. Um erro maior na pressão de bolha indica que a cauda inferior da distribuição de massa molar é mais difícil de ser caracterizada, ou seja, a fração de hidrocarbonetos mais leves.

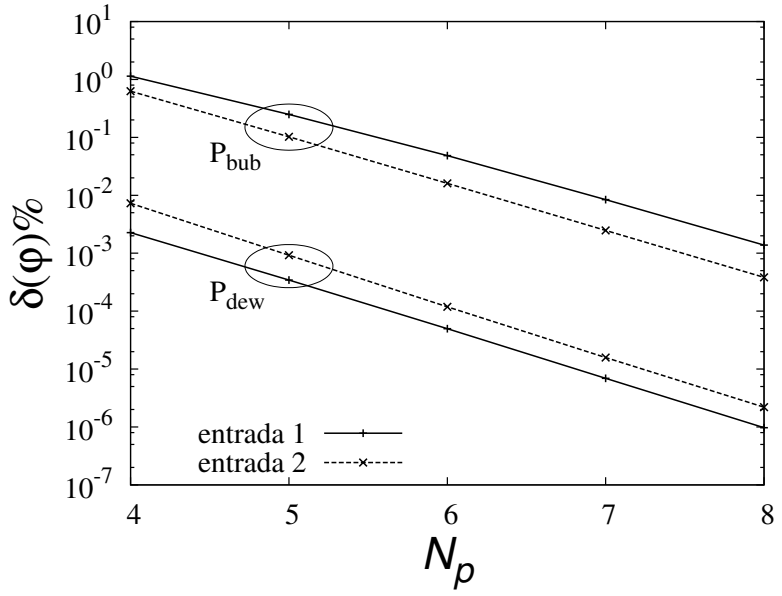


Figura 6.20: Erro de caracterização, $\delta(\varphi)$, para pressão de bolha e de orvalho nas entradas para diferentes valores de N_p.

6.6.2 Modelo de Fick

A acurácia do DQMoM em relação ao DCM para a solução do transporte de massa pelo modelo de Fick foi dividida em duas etapas: a análise da solução estacionária e da solução transiente. A seguir os resultados são apresentados para a malha intermediária ($n = 2$).

Acurácia da solução estacionária

A Tabela 6.4 mostra o erro de caracterização do DQMoM, conforme Equação 6.2, para o valor *bulk* das variáveis na superfície formada pela linha A (Equação 6.1) para diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 10s$). Observa-se que o erro da caracterização do DQMoM diminui a medida que N_p aumenta, variando de aproximadamente $0,1 - 0,8\%$ para $\overline{\rho}$ e $\overline{M}$ e de $0,7 - 3,0\%$ para $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$. Note que o erro local de malha nessa região do domínio é menor que $0,2\%$ para a massa específica e massa molar e é inferior a $0,5\%$ para a pressão de bolha e orvalho (Figuras 6.13(c), 6.14(c) e 6.15(c)). Observa-se que, para $N_p = 8$, a ordem de grandeza do erro da caracterização é semelhante à ordem de grandeza do erro local máximo da malha nessa região do domínio.

Tabela 6.4: Erro de caracterização do modelo de Fick de propriedades integradas ao longo da linha A do canal no estado estacionário ($t = 10s$).

	Erro $\delta(\varphi)$ %			
	$N_p = 4$	$N_p = 5$	$N_p = 6$	$N_p = 8$
Massa Molar ($\overline{M}$)	$0,78$	$0,53$	$0,34$	$0,13$
Massa Específica ($\overline{\rho}$)	$0,78$	$0,53$	$0,34$	$0,13$
Pressão de Bolha ($\overline{P}_{bub}$)	$1,70$	$1,87$	$1,40$	$0,69$
Pressão de Orvalho ($\overline{P}_{dew}$)	$3,00$	$2,12$	$1,49$	$0,75$

A Tabela 6.5 mostra o erro de caracterização do DQMoM para o valor *bulk* das variáveis na saída do canal para diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 10s$). Observa-se a mesma convergência na saída do canal, onde o erro da caracterização do DQMoM diminui a medida que N_p aumenta, variando de $0,2 - 1\%$ para $\overline{\rho}$ e $\overline{M}$ e de $1 - 3\%$ para $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$. Note que o erro local de malha nessa região do domínio (linha B) é menor que $0,02\%$ para a massa específica e massa molar e é inferior a $0,05\%$ para a pressão de bolha e orvalho (Figuras 6.13(d), 6.14(d) e 6.15(d)).

Tabela 6.5: Erro de caracterização do modelo de Fick de propriedades integradas ao longo da saída do canal no estado estacionário ($t = 10s$).

	Erro $\delta(\varphi)$ %			
	$N_p = 4$	$N_p = 5$	$N_p = 6$	$N_p = 8$
Massa Molar ($\overline{M}$)	1,00	0,71	0,49	0,24
Massa Específica ($\overline{\rho}$)	1,00	0,71	0,49	0,24
Pressão de Bolha ($\overline{P}_{bub}$)	2,22	2,82	2,26	1,34
Pressão de Orvalho ($\overline{P}_{dew}$)	2,84	2,12	1,62	1,01

De modo geral, observa-se que os erros de caracterização na linha A (Tabela 6.4) são inferiores aos erros no final do canal (Tabela 6.5). Os valores dos erros observados na saída do canal são, em média, 20% maiores que os valores observados na linha A, exceto para o $\delta(\overline{P}_{dew})$ em $N_p = 4, 5$, cujos erros obtidos nas duas regiões do canal são semelhantes. Assim, apesar da malha adotada ser bastante refinada (100.000 células para uma geometria 2D), ocorre acúmulo dos erros provenientes das aproximações das funções de interpolação na integração espacial ao longo do canal. Por esse motivo, os erros no final do canal são maiores. O uso de funções de interpolação com maior ordem de aproximação ou ainda, de malhas mais refinadas, pode minimizar esse efeito. Entretanto, uma avaliação de custo *versus* benefício deve ser considerada, uma vez que esses recursos implicam em um aumento no tempo computacional.

A Figura 6.21 mostra a comparação do perfil da massa específica da mistura no regime estacionário ($t = 10s$) ao longo da seção horizontal do canal para a simulação do DCM com o DQMoM para diferentes valores de N_p. A Figura 6.21(a) mostra a concordância do resultado DQMoM com o DCM no elevado gradiente de ρ ao longo da linha A. A Figura 6.21(b) mostra que no final do canal (linha B) a propriedade é mais uniforme e que o DQMoM converge para solução do DCM a medida que N_p aumenta.

A Figura 6.22 mostra a comparação dos resultados da simulação do DCM com o DQMoM para perfil de massa molar da mistura no estado estacionário ($t = 10s$) ao longo da seção horizontal do canal. A Figura 6.22(a) mostra a concordância para a solução da massa molar da mistura, que varia de aproximadamente $90-210kg/kmol$ na seção horizontal ao longo da linha A. Já a Figura 6.22(b) mostra que a massa molar da mistura na saída do canal é praticamente uniforme e, a medida que N_p aumenta, a solução do DQMoM se aproxima da solução do DCM.

A Figura 6.23 mostra a comparação do perfil da pressão de bolha ao longo da seção horizontal do canal, no estado estacionário ($t = 10s$), para a simulação DCM e DQMoM com diferentes valores de N_p. A Figura 6.23(a) mostra que os perfis de P_{bub} são semelhantes na região de elevado gradiente da propriedade termodinâmica ao longo da linha A. Já a Figura 6.23(b) mostra que a mistura de hidrocarbonetos

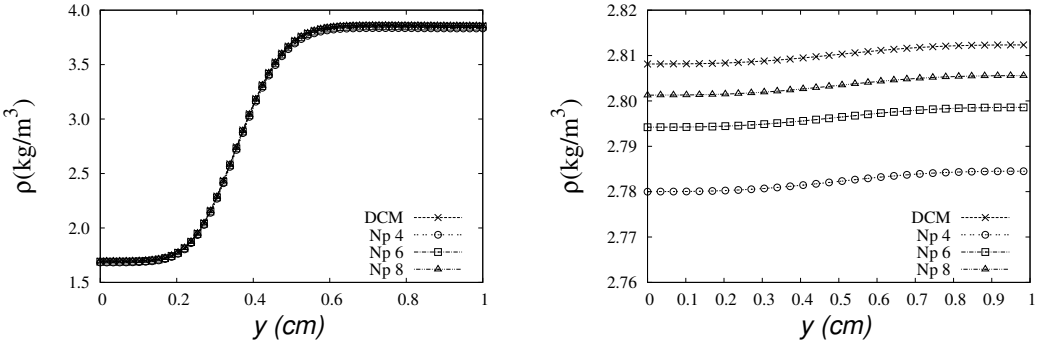


Figura 6.21: Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de massa específica da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B.

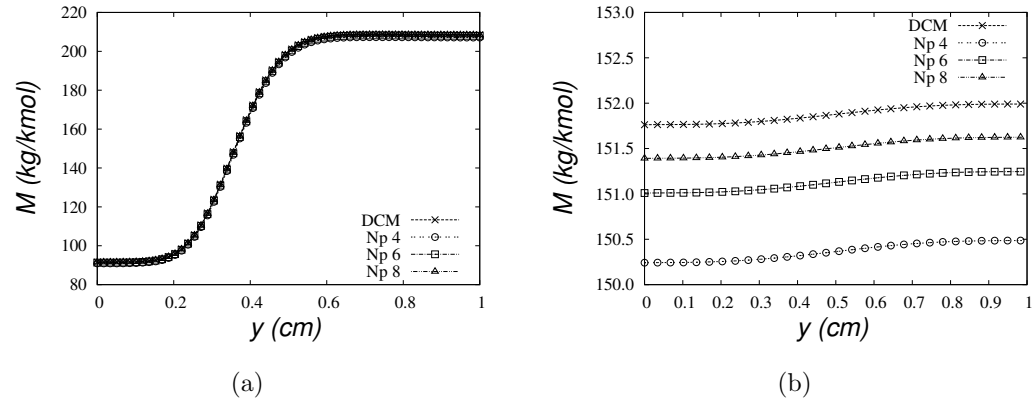
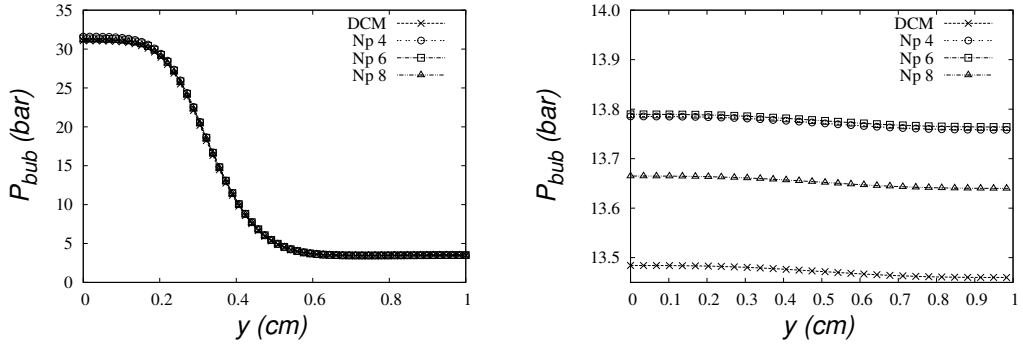


Figura 6.22: Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de mass molar da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B.

na saída do canal é uniforme e que a solução do DQMoM converge para a solução do DCM a medida que N_p aumenta.

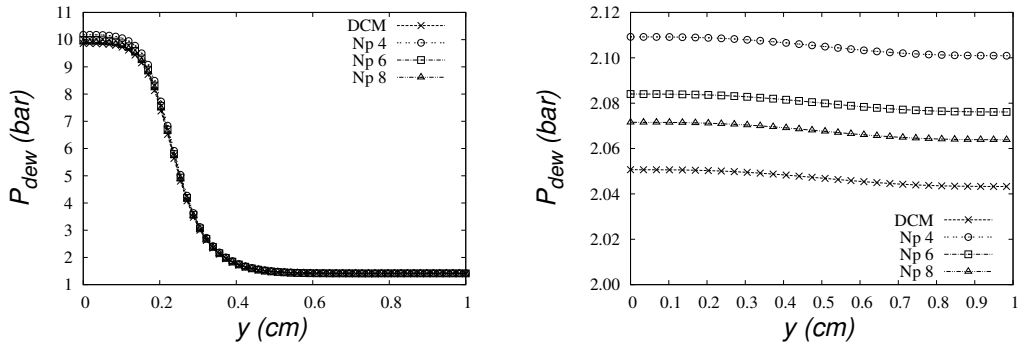
A Figura 6.24 é o perfil de pressão de orvalho da mistura de hidrocarbonetos ao longo do canal, no regime estacionário ($t = 10s$), para as simulações DCM e DQMoM para diferentes N_p. A Figura 6.24(a) é o perfil da propriedade na linha A, ou seja, a região de maior gradiente, onde a solução do DQMoM e DCM são concordantes. Já a Figura 6.24(b) mostra que na saída do canal a pressão de orvalho da mistura é uniforme e que a convergência do DQMoM aumenta com N_p.

Por fim, é possível observar que, para o modelo de Fick, o comprimento de canal especificado é longo o suficiente para promover a misturação entre as correntes de entrada e, portanto, a mistura na saída do canal é praticamente uniforme. Porém, vale destacar que o processo difusivo no modelo de Fick depende apenas do gradiente



(a) (b)

Figura 6.23: Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de pressão de bolha da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B.



(a) (b)

Figura 6.24: Comparação da solução por DCM e DQMoM do campo de pressão de orvalho da mistura pelo modelo de Fick no regime estacionário ($t = 10s$) na (a) linha A e (b) linha B.

da própria variável e, por esse motivo, a difusão é maior pois o transporte de um componente não sobre influência de outro.

Acurácia da solução integrada transiente

Durante a solução transiente, é interessante observar o valor da variável integrada *bulk* (conforme definição na Equação 6.1). Observa-se a ocorrência do acúmulo de erro de malha entre os resultados na superfície da linha A e na saída do canal. Entretanto, esse acúmulo é considerado pequeno frente ao erro de malha e a avaliação da convergência de caracterização na solução transiente é realizada apenas para as variáveis na saída do canal.

A Figura 6.25 mostra a evolução do valor *bulk* para a concentração do nitrogênio e para a massa específica da mistura. As Figuras 6.25(a) e 6.25(b) mostram, respec-

tivamente, o valor das variáveis para a simulação com o DCM e as Figuras 6.25(c) e 6.25(d) são seus respectivos erros de caracterização, $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$, para as simulações do DQMoM com diversos valores de N_p. O comportamento do erro de caracterização para a massa molar da mistura, $\delta(\overline{M})$, é semelhante ao encontrado para a massa específica e, por este motivo, o seu gráfico não é mostrado.

As Figuras 6.25(a) e 6.25(b) mostram que em menos de 1 segundo os hidrocarbonetos alcançam a saída do canal e, após $t = 6s$, a solução atinge o regime estacionário. A Figuras 6.25(c) e 6.25(d) mostram que os erros de caracterização $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$ atingem um valor máximo por volta de $t = 3s$, porém, ambos inferiores a 2%.

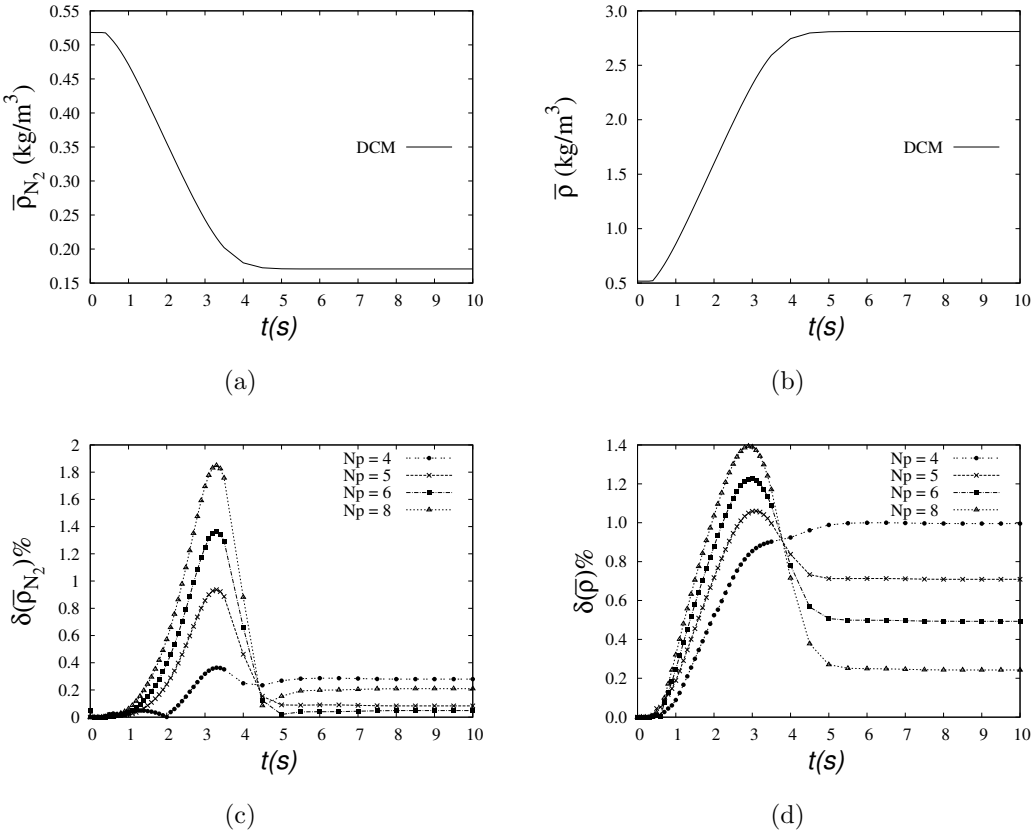


Figura 6.25: Solução transiente para o valor *bulk* integrado (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$ na saída do canal para o DCM. Os respectivos error relativos de caracterização da simulação com o DQMoM para diferentes valores N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$.

As Figuras 6.25(c) e 6.25(d) mostram que os erros de caracterização diminuem conforme N_p aumenta para $t > 5s$. Entretanto, observa-se um comportamento inverso para $t < 4s$, onde o erro aumenta conforme aumenta N_p. Esse comportamento ocorreu pois todas as simulações foram obtidas com um mesmo valor de tolerância absoluta ($\varepsilon_{abs} = 10^{-7}$), que foi especificado no controle da convergência das concentrações. Conforme aumenta N_p, a caracterização da mistura possui pseudocompo-

nentes com concentrações cada vez menores e, o valor adotado de ε_{abs} predomina sob a tolerância relativa no cálculo do critério de convergência mista pela Equação 5.88.

A Figura 6.26 mostra os valores *bulk* para as concentrações dos pseudocomponentes ($\overline{\rho}_{p_j}$) para $N_p = 4$ e 8, na saída do canal no instante de tempo de $t = 2,5s$. Nota-se que a menor concentração para $N_p = 4$ é aproximadamente 100 vezes maior que a menor concentração para $N_p = 8$. Assim, ao adotar um mesmo critério de convergência para todas as simulações, os erros numéricos durante a solução transiente foram controlados com maior rigor quanto menor o valor de N_p. Quando o regime estacionário é atingido, o erro de caracterização, que diminui conforme aumenta N_p, passa a dominar a solução. Desta forma, a Figura 6.25 mostra que o erro numérico predomina na solução transiente enquanto que o erro de caracterização predomina na solução estacionária.

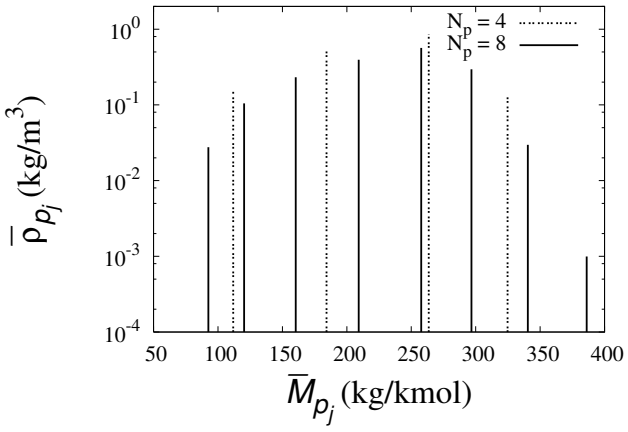


Figura 6.26: Valor *bluk* integrado da concentração mássica do pseudocomponente $\overline{\rho}_{p_j}$ na saída do canal em $t = 2,5s$.

Vale ressaltar que o erro de malha na saída do canal para a massa específica e para a massa molar da mistura é inferior a $0,02\%$ enquanto que o erro de caracterização para o mesmo campo está entre $0,2 - 1\%$.

A Figura 6.27 mostra a solução transiente para os valores *bulk* da pressão de bolha e orvalho dos hidrocarbonetos na saída do canal para $t > 1s$. As Figuras 6.27(a) e 6.27(b) mostram os valores de $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$ para a simulação com o DCM e as Figuras 6.27(c) e 6.27(d) são, respectivamente, os erros de caracterização $\delta(\overline{P}_{bub})$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ para a simulação do DQMoM com diferentes valores de N_p. Nota-se que os erros de caracterização $\delta(\overline{P}_{bub})$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ estão em torno de $1 - 3\%$. Os erros diminuem conforme N_p aumenta e, os erros de malha $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ e $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ reportados nas Figuras 6.14(d) e 6.15(d), respectivamente, são inferiores ao erro de caracterização.

O aumento de $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$ entre $2 - 4s$ na saída do canal, mostrados nas Fi-

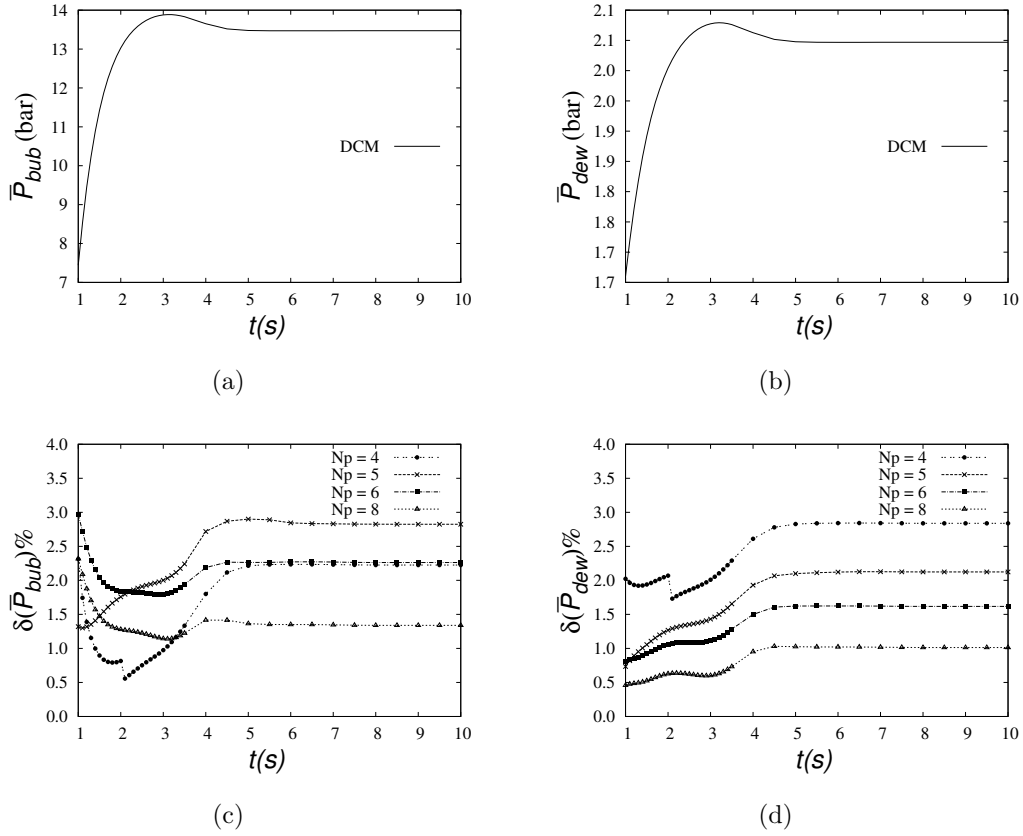


Figura 6.27: Solução transiente para o valor *bluk* integrado (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$ na saída do canal para o DCM. Os respectivos error relativos de caracterização da simulação com o DQMoM para diferentes valores N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$.

guras 6.27(a) e 6.27(b) respectivamente, é devido a difusão mais rápida dos hidrocarbonetos mais leves durante a etapa transiente de preenchimento do domínio. A Figura 6.28 mostra a frente de enchimento do vigésimo componente da simulação com o DCM próxima à entrada 2 no instante $t = 0.5s$. O efeito da difusão mais rápida dos componentes mais leves é suficiente para que a mistura que deixa o canal no início da simulação seja mais leve que a mistura na saída do canal no estado estacionário, explicando o aumento das propriedades $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$ na Figura 6.27(a) e 6.27(b).

A Figura 6.29 mostra a caracterização da mistura pela aproximação do DQMoM com 4 pseudocomponentes onde a Figura 6.29(a) é o valor *bulk* das concentrações dos pseudocomponentes ($\overline{\rho}_{p_j}$) e a Figura 6.29(b) é a evolução do valor *bulk* da massa molar dos pseudocomponentes ($\overline{M}_{p_j}$) na saída do canal. Conforme reportado na Figura 6.29(a), $\overline{\rho}_{p_j} \forall j$, aumenta continuamente ao longo do tempo na saída do canal. A Figura 6.29(b) ilustra a característica adaptativa do método proposto, onde mostra que $\overline{M}_{p_j} \forall j$, alcança um valor máximo em torno de $t = 0,5s$ e, em seguida, diminui de valor. Esse processo ocorre devido à misturação com a corrente de entrada 2, que

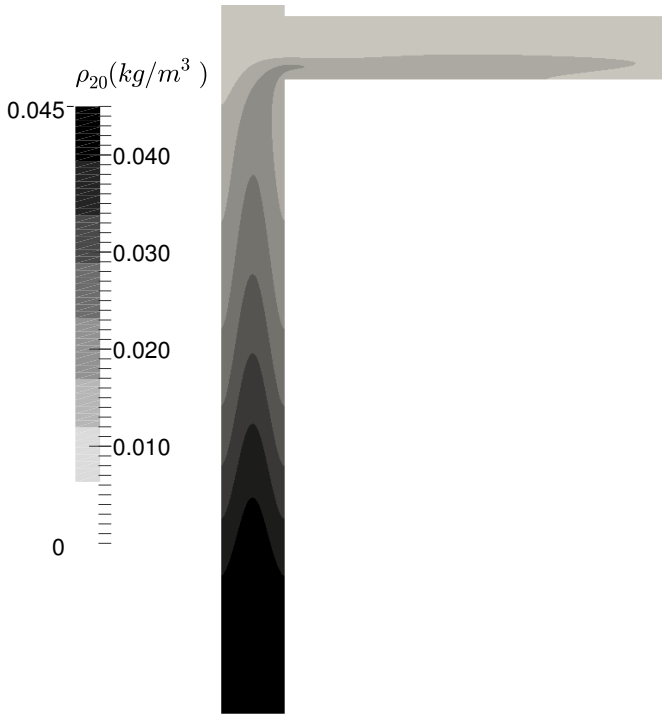
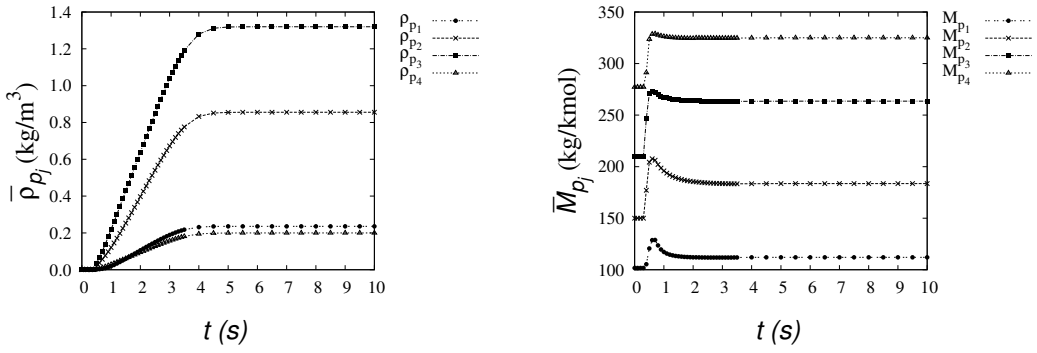


Figura 6.28: Campo de ρ_{20} ($M_{20} = 142,3kg/kmol$) próximo a entrada 2 em $t = 0,5$s na simulação do DCM.

é uma corrente de hidrocarbonetos mais leve e alimentada à uma vazão mais baixa.



(a) (b)

Figura 6.29: Solução transiente para o valor *bluk* integrado da (a) concentração mássica e (b) massa molar dos pseudocomponentes na saída do canal para simulação DQMoM com $N_p = 4$.

6.6.3 Modelo de Maxwell-Stefan

A seguir, são apresentados os resultados da simulação do caso teste pelo modelo difusivo de Maxwell-Stefan. Primeiro é feita a comparação da solução convencional

da mistura multicomponente com a caracterização completa entre os modelos de Fick e Maxwell-Stefan. Em seguida, é verificada a acurácia da solução da nova formulação DQMoM com Maxwell-Stefan para misturas semicontínuas tanto no estacionário quanto para a solução transiente.

Comparação DCM Fick *vs* Maxwell-Stefan

A solução do caso teste através da metodologia convencional DCM foi realizada tanto para o modelo difusivo de Fick quanto para o modelo de Maxwell-Stefan pelos *solvers* `mmtFoam` e `msFoam`, respectivamente. Os resultados foram comparados em relação à malha de 16.000 volumes e no estado estacionário ($t = 7s$).

A Figura 6.30 mostra a diferença do perfil de massa específica da mistura obtido pelos dois modelos difusivos ao longo da seção horizontal do canal, no estado estacionário ($t = 7s$). A Figura 6.30(a) mostra uma pequena diferença entre os perfis obtidos pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan porém, ambos ainda apresentam um elevado gradiente de ρ ao longo da linha A. Já a Figura 6.30(b) mostra a diferença entre os perfis de ρ na saída do canal. Nota-se que a mistura que deixa o canal na simulação do processo de misturação usando o modelo de Maxwell-Stefan não é tão homogênea quanto àquela obtida pelo modelo de Fick.

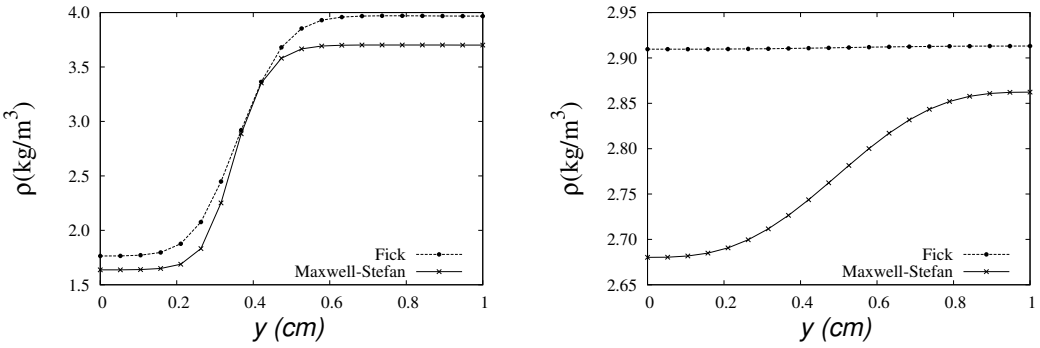
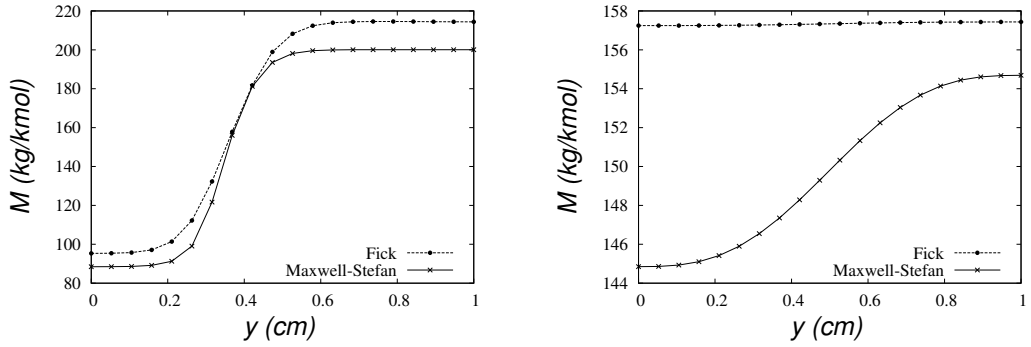


Figura 6.30: Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de massa específica da mistura no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B.

A Figura 6.31 é a comparação do perfil de massa molar da mistura entre a solução de Fick e Maxwell-Stefan ao longo da seção horizontal do canal, no regime estacionário ($t = 7s$). A Figura 6.31(a) mostra o perfil da propriedade ao longo da linha A e a Figura 6.31(b) ao longo da linha B. Nota-se que ambas as soluções apresentam um elevado gradiente de massa molar na linha A (variando de $90 - 210 kg/kmol$) porém com pequenas diferenças no perfil próximo à parede. Esse gradiente de propriedade persiste em menor intensidade até a saída do canal

(variando de $145 - 155 kg/kmol$) apenas para o modelo de Maxwell-Stefan. Já o modelo de Fick, apresenta um campo uniforme de massa molar da mistura na saída do canal.

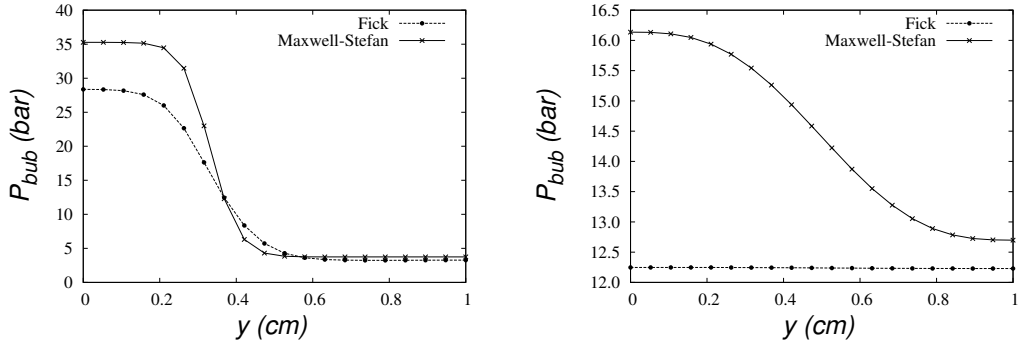


(a) (b)

Figura 6.31: Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de massa molar da mistura no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B.

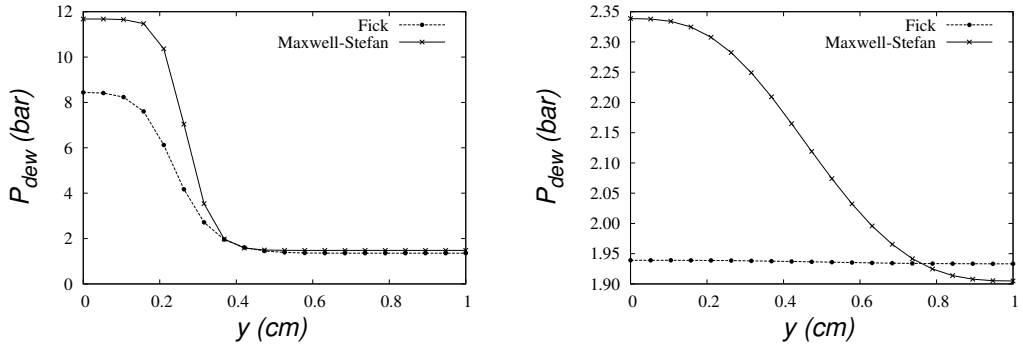
A comparação da solução entre o o modelo de Fick e Maxwell-Stefan das propriedades termodinâmicas da mistura de hidrocarbonetos é apresentada nas Figuras 6.32 e 6.33 para a pressão de bolha e orvalho, respectivamente. As Figuras 6.32(a) e 6.33(a) mostram o gradiente das propriedades ao longo da linha A no regime estacionário ($t = 7s$). Nota-se que existe uma diferença acentuada entre os valores obtidos para a parcela da mistura mais próxima à entrada 2, enquanto que o valor obtido das propriedades são bastante semelhantes na proximidade da entrada 1 do canal. Já as Figuras 6.32(b) e 6.33(b) mostram a diferença do perfil das propriedades na saída do canal (linha B). Nota-se que a solução através do modelo de Fick mostra um perfil uniforme, enquanto que a solução através do modelo de Maxwell-Stefan apresenta ainda um gradiente na pressão de bolha (variando de aproximadamente $12,5 - 16,0 bar$) e na pressão de orvalho (variando de aproximadamente $1,90 - 2,35 bar$). É possível observar que, para a simulação através do modelo de Maxwell-Stefan, o comprimento de canal especificado não foi longo o suficiente para promover uma completa misturação das correntes.

As Figura 6.32(a) e 6.33(a) indicam ainda que, devido às diferenças os fluxos difusivos dos componentes, a composição da corrente proveniente da entrada 2 que chega à região de misturação pelo modelo de Fick é diferente da solução para o modelo de Maxwell-Stefan. A Figura 6.34 mostra o campo de fração molar do componente de massa molar $94,8 kg/kmol$ (y_4) nas proximidades da região de misturação "T"no regime estacionário ($t = 7s$). A Figura 6.34(a) é a solução considerando o modelo de Fick e a Figura 6.34(b) é a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan. Observa-se que



(a) (b)

Figura 6.32: Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de pressão de bolha no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B.



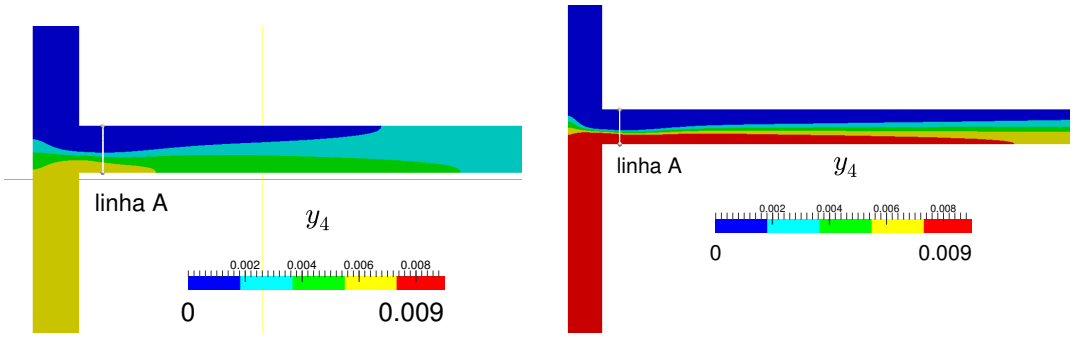
(a) (b)

Figura 6.33: Comparação da solução DCM pelo modelo de Fick e Maxwell-Stefan para o campo de pressão de orvalho no estacionário ($t = 7s$) na (a) linha A e (b) linha B.

a concentração desse componente próxima a entrada 2 é maior na solução obtida pelo modelo de Maxwell-Stefan. Essa concentração maior do componente mais leve na solução de Maxwell-Stefan justifica as propriedades termodinâmicas maiores nas Figuras 6.32(a) e 6.33(a) na região da entrada 2.

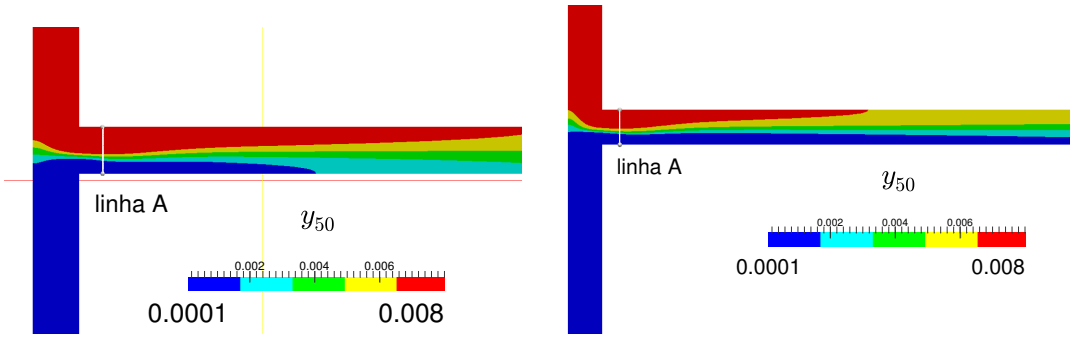
A Figura 6.35 mostra a comparação do campo de fração molar do componente de massa molar $324,6kg/kmol$ (y_{50}) nas proximidades da região de misturação "T"no regime estacionário ($t = 7s$). A Figura 6.35(a) é a solução do campo pelo modelo de Fick e a Figura 6.35(b) é a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan. Observa-se que, na linha A, os campos de fração molar são semelhantes. A concentração semelhante do componente mais pesado justifica as propriedades termodinâmicas semelhantes nas Figuras 6.32(a) e 6.33(a) na região mais próxima à entrada 1.

A diferença entre os campos também é justificada através da análise dos fluxos difusivos dos componentes que apresentam um comportamento diferente do modelo



(a) (b)

Figura 6.34: Campo de fração molar de y_4 ($M_4 = 94,8kg/kmol$) próximo à entrada 2, no estacionário ($t = 7s$), (a) para solução pelo modelo de Fick e (b) para a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan.



(a) (b)

Figura 6.35: Campo de fração molar de y_{50} ($M_{50} = 324,6kg/kmol$) próximo à entrada 2, no estacionário ($t = 7s$), (a) para solução pelo modelo de Fick e (b) para a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan.

de Fick, observada através da análise das seguintes variáveis:

(a) o efeito da contra-difusão é feito pela análise visual do ângulo entre o campo vetorial do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}_A^v$) e o fluxo calculado pelo modelo de Fick ($-\nabla y_A$);

(b) o efeito da difusão osmótica ocorre quando:

$$||\nabla y_A|| = 0 \ , \ ||\boldsymbol{J}_A^v|| \neq 0 \tag{6.5}$$

(c) e o efeito da barreira de difusão ocorre quando:

$$||\nabla y_A \neq 0|| \ , \ ||\boldsymbol{J}_A^v|| = 0 \tag{6.6}$$

Em função da diferença na ordem de grandeza das variáveis, a análise foi feita

para os fluxos normalizados, onde a normalização do fluxo difusivo obtido por Maxwell-Stefan é conforme

$$\boldsymbol{J}^{v}_{A,n} = \frac{\boldsymbol{J}^{v}_{A}}{\max\left(|\boldsymbol{J}^{v}_{A}|\right)} \tag{6.7}$$

e a normalização do fluxo difusivo pelo modelo de Fick é igual a

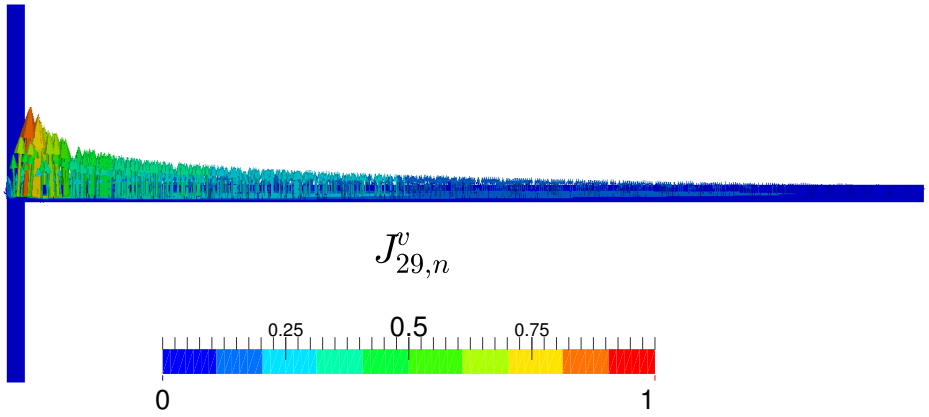
$$-\nabla y_{A,n} = \frac{-\nabla y_{A}}{\max\left(|\nabla y_{A}|\right)} \tag{6.8}$$

onde a função max $(\cdot)$ retorna o valor máximo na variável no campo, no instante de tempo avaliado. A seguir, são mostrados os resultados de campo, no regime estacionário ($t = 7s$), para os componentes que apresentaram contra-difusão, difusão osmótica ou barreira de difusão.

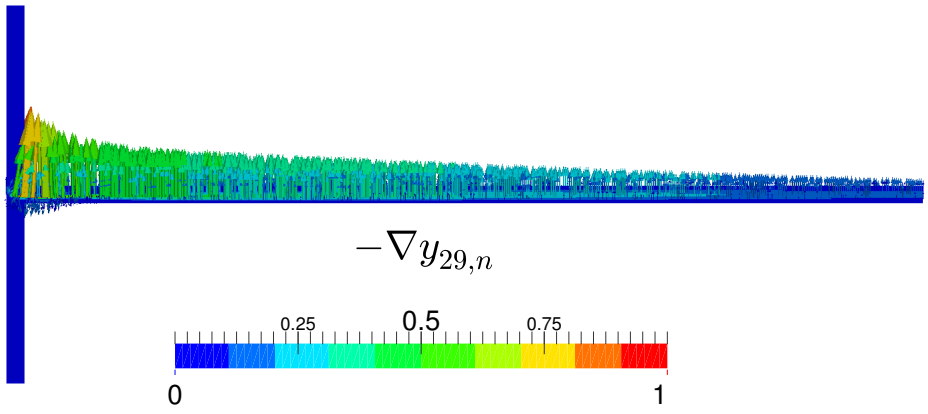
A Figura 6.36(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^{v}_{29,n}$) do componente de massa molar $180,7kg/kmol$ no canal e a Figura 6.36(b) mostra o campo vetorial normalizado $-\nabla y_{29,n}$. Observa-se o fenômeno da barreira de difusão para o componente 29, ou seja, o fluxo difusivo do componente é nulo mesmo na presença de gradiente de concentração pois, no final do canal, $||\boldsymbol{J}^{v}_{29,n}|| \approx 0$ enquanto que a magnitude do fluxo normalizado de Fick apresenta valores variando de $0,25 < ||\nabla y_{29,n}|| < 0,5$.

A Figura 6.37(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^{v}_{30,n}$) do componente de massa molar $186,3kg/kmol$ e a Figura 6.37(b) mostra o campo vetorial normalizado $-\nabla y_{30,n}$. Observam-se os fenômeno da barreira de difusão e contra-difusão para o componente 30. O fenômeno de barreira de difusão é observado na região próxima a saída do canal, onde $||\boldsymbol{J}^{v}_{30,n}|| \approx 0$ enquanto que $||\nabla y_{30,n}|| \approx 0,5$. A contra-difusão é observada na região de misturação das correntes, próxima à junção "T", onde as Figuras 6.37(a) e 6.37(b) mostram que o campo vetorial de $\boldsymbol{J}^{v}_{30,n}$ tem sentido oposto ao de $-\nabla y_{30,n}$.

A Figura 6.38(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^{v}_{31,n}$) do componente de massa molar $191,9kg/kmol$ e a Figura 6.38(b) mostra o campo vetorial normalizado $-\nabla y_{31,n}$. Observam-se os fenômeno de difusão osmótica e contra-difusão para o componente 31. O fenômeno de difusão osmótica é observado do centro até a saída do canal, onde existe difusão mesmo na ausência de gradiente de concentração pois $0,25 < ||\boldsymbol{J}^{v}_{31,n}|| < 0,5$ enquanto que $||\nabla y_{30,n}|| \approx 0$. A contra-difusão é observada na região central do canal, após a junção "T", onde as Figuras 6.38(a) e 6.38(b) mostram que o campo vetorial de $\boldsymbol{J}^{v}_{31,n}$ tem sentido oposto ao de $-\nabla y_{31,n}$.

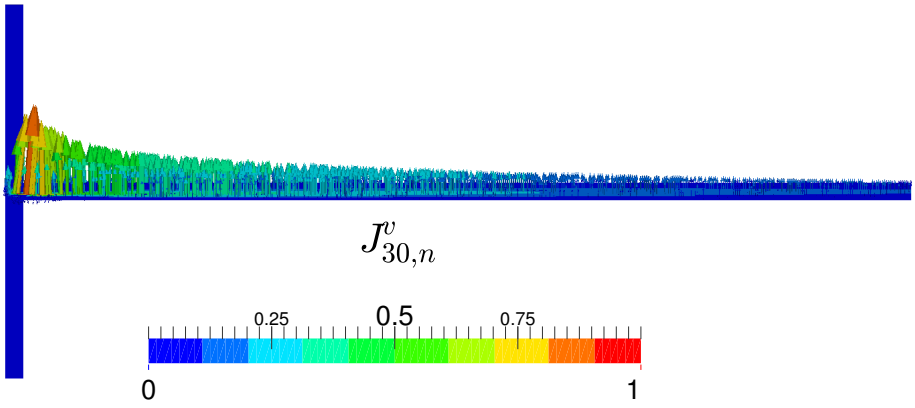


(a)

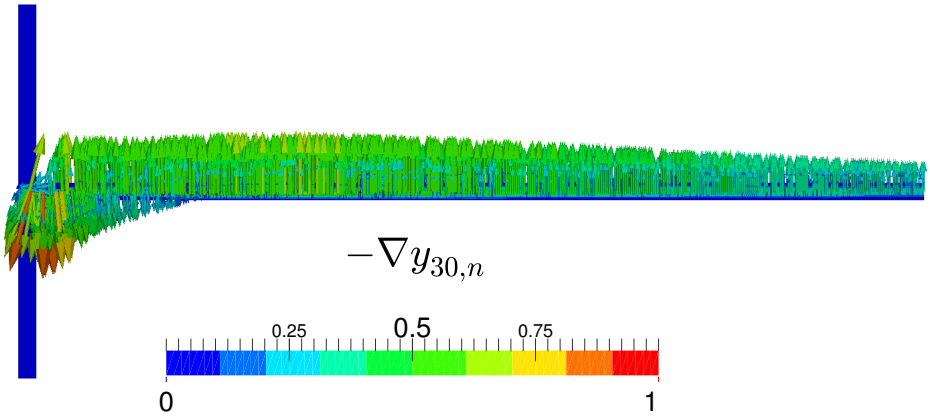


(b)

Figura 6.36: Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{29,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{29,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$).

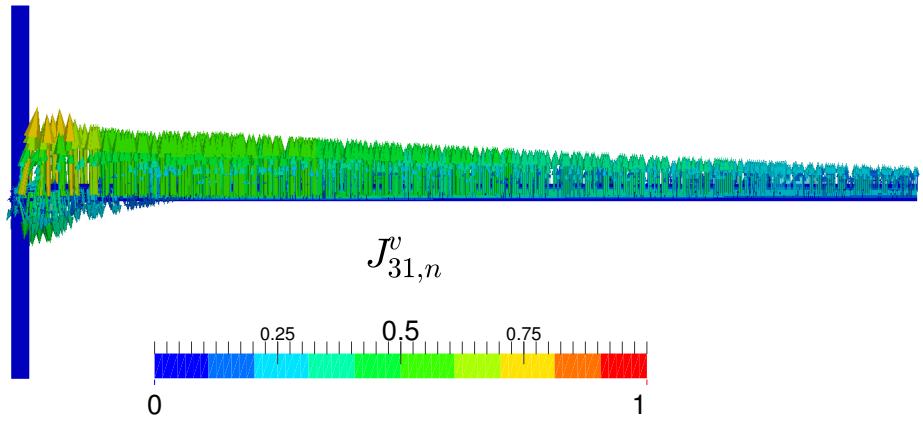


(a)

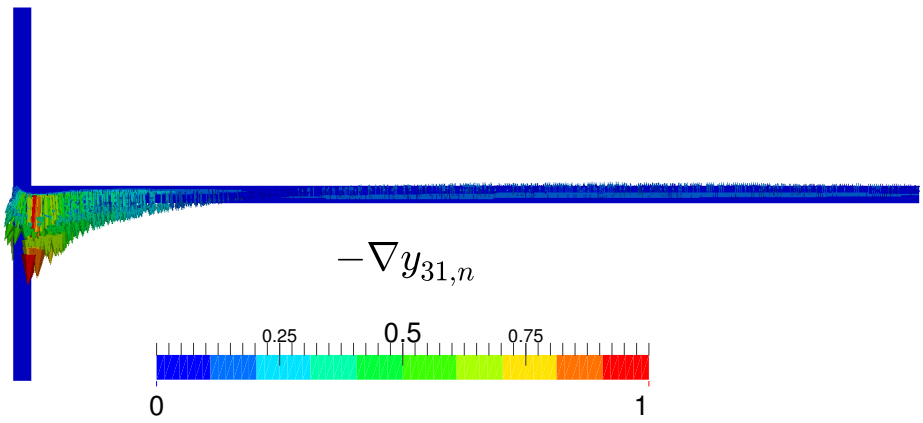


(b)

Figura 6.37: Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{30,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{30,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$).



(a)



(b)

Figura 6.38: Análise do (a) fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{31,n}$ e (b) do fluxo de Fick $-\nabla y_{31,n}$ no estado estacionário ($t = 7s$).

Acurácia do DQMoM na solução estacionária

A seguir, são apresentados os resultados da acurácia da solução do DQMoM com Maxwell-Stefan no estacionário para a malha intermediária ($n = 2$, com aproximadamente 16.000 volumes). Vale observar que o DCM e o DQMoM atingiram o regime estacionário em instantes de tempo diferentes e portanto, os resultados para o DCM são em $t = 7s$ e para o DQMoM em $t = 20s$.

A Tabela 6.6 mostra o erro de caracterização do DQMoM em relação ao modelo de Maxwell-Stefan, conforme Equação 6.2, para o valor integrado *bulk* das variáveis na superfície formada pela linha A (conforme Equação 6.1) para diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). A convergência mostra que o erro da caracterização do DQMoM diminui a medida que N_p aumenta, variando de $0,2 - 0,5\%$ para $\overline{\rho}$ e $\overline{M}$ e de $1,8 - 5,7\%$ para $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$. Observa-se que que o erro local de malha nessa região é inferior a $0,7\%$ para a massa específica e massa molar da mistura e inferior a 5% para a pressão de bolha e orvalho (Figuras 6.17(c), 6.18(c) e 6.19(c)). Nota-se ainda que para $N_p = 4$, o erro da caracterização é da mesma ordem de grandeza do erro local máximo de malha para as respectivas variáveis.

Tabela 6.6: Erro de caracterização do modelo de Maxwell-Stefan de propriedades integradas ao longo da linha A do canal no estado estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM).

	Erro %		
	$N_p = 4$	$N_p = 6$	$N_p = 8$
Massa Molar ($\overline{M}$)	0,47	0,35	0,22
Massa Específica ($\overline{\rho}$)	0,47	0,36	0,22
Pressão de Bolha ($\overline{P}_{bub}$)	4,10	1,77	1,77
Pressão de Orvalho ($\overline{P}_{dew}$)	5,65	1,37	3,37

A Tabela 6.7 mostra a mesma análise do erro de caracterização do DQMoM para o valor integrado *bulk* das variáveis na saída do canal, para diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 7s$ para DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). O mesmo padrão de convergência é observado, onde o erro da caracterização do DQMoM diminui a medida que N_p aumenta, variando de $0,5 - 1,3\%$ para $\overline{\rho}$ e $\overline{M}$ e de $2,6 - 19,5\%$ para $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$. Observa-se que que o erro local de malha nessa região é inferior a $2,5\%$ para a massa específica e massa molar da mistura e inferior a 20% para a pressão de bolha e orvalho (Figuras 6.17(d), 6.18(d) e 6.19(d)). Observa-se ainda que o erro da caracterização para $N_p = 4$ tem uma ordem de grandeza semelhante ao erro local máximo de malha para as respectivas variáveis na saída do canal.

Assim, conforme observado para o modelo de Fick (Tabelas 6.4 e 6.5), os resulta-

Tabela 6.7: Erro de caracterização do modelo de Maxwell-Stefan de propriedades integradas na saída do canal no estado estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM).

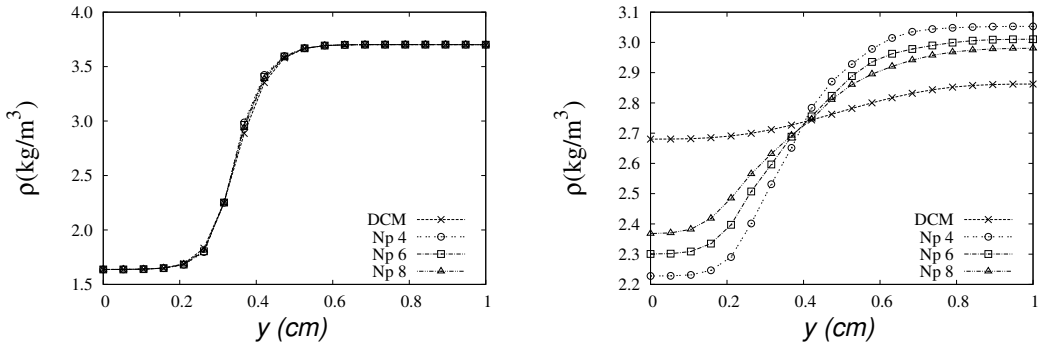
	Erro %		
	$N_p = 4$	$N_p = 6$	$N_p = 8$
Massa Molar ($\overline{M}$)	1,32	0,80	0,53
Massa Específica ($\overline{\rho}$)	1,32	0,80	0,53
Pressão de Bolha ($\overline{P}_{bub}$)	6,61	3,71	2,59
Pressão de Orvalho ($\overline{P}_{dew}$)	19,43	10,97	5,71

dos de convergência da caracterização do DQMoM para o modelo de Maxwell-Stefan também se deteriora ao longo do canal. Observa-se que os erros de caracterização na saída do canal (Tabela 6.7) são maiores que os erros de caracterização no início do canal (Tabela 6.6). Entretanto, como esse efeito é proporcional às aproximações dos termos espaciais, o acúmulo de erro é agravado na solução pelo modelo de Maxwell-Stefan pois, nesse caso, uma malha mais grosseira que àquela usada na solução de Fick foi adotada. A solução pelo modelo de Fick foi realizada para uma malha de 100.000 células enquanto que a solução do modelo de Maxwell-Stefan usou uma malha de 16.000 células e, portanto, com maiores erros de malha e integração espacial. Assim, os erros de caracterização na saída do canal pelo modelo de Maxwell-Stefan estão limitados pela ordem de grandeza do erro de malha. É importante destacar que o tamanho da malha foi um fator limitante na verificação do modelo de Maxwell-Stefan devido ao alto custo computacional da solução DCM com 58 componentes.

A comparação dos erros de caracterização na região de misturação (linha A) entre os modelos de Fick e Maxwell-Stefan (Tabelas 6.4 e 6.6), mostra que ambos os modelos difusivos apresentaram padrões de convergência semelhantes na análise dos erros de caracterização das propriedades da mistura. Observa-se ainda, que para $N_p = 6$ os erros de caracterização das propriedades são da mesma ordem de grandeza. Assim, a formulação DQMoM comparada com a formulação convencional DCM mostrou uma boa convergência independente do modelo difusivo adotado.

A Figura 6.39 mostra a comparação do perfil da massa específica da mistura ao longo da seção horizontal do canal para a simulação do DCM com o DQMoM para diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 7s$ para DCM e $t = 20s$ para DQMoM). A Figura 6.39(a) mostra o elevado gradiente de ρ na linha A e concordância entre os perfis do DQMoM com o DCM. A Figura 6.39(b) mostra que no final do canal (linha B) a solução obtida pelo DCM é mais uniforme que a solução obtida pelo DQMoM. Entretanto, é possível observar o padrão de convergência do DQMoM, uma vez que a medida que N_p aumenta, o perfil se aproxima da solução convencional do DCM.

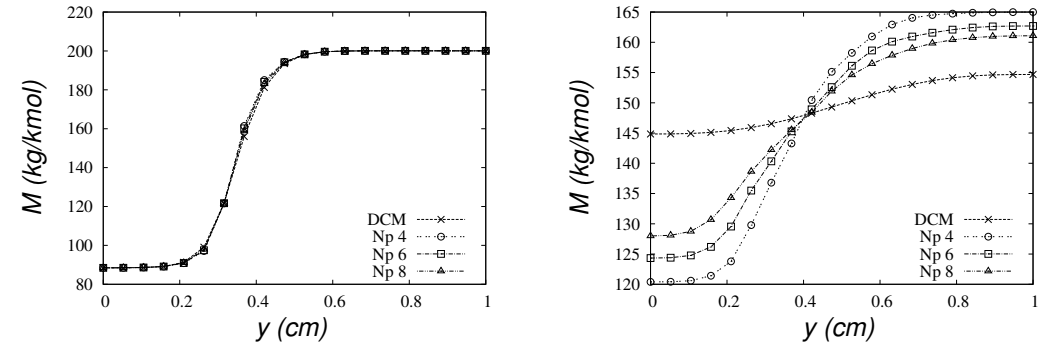
A Figura 6.40 mostra a comparação dos resultados da simulação do DCM com



(a) (b)

Figura 6.39: Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de massa específica da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B.

o DQMoM para perfil de massa molar da mistura ao longo da seção horizontal do canal no regime estacionário ($t = 7s$ para DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). A Figura 6.40(a) mostra a concordância entre os perfis do DQMoM com o DCM e que a massa molar da mistura varia de aproximadamente $90 - 200kg/kmol$ na seção horizontal ao longo da linha A. Já a Figura 6.40(b) mostra que a massa molar da mistura na saída do canal pelo DCM possui uma variação de $145 - 155kg/kmol$ enquanto que a solução pelo DQMoM varia em uma faixa mais ampla de $120 - 165kg/kmol$. Apesar da diferença entre os perfis na saída do canal, observa-se a convergência do DQMoM para a solução do DCM a medida que N_p aumenta.



(a) (b)

Figura 6.40: Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de massa molar da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B.

A Figura 6.41 mostra a comparação do perfil da pressão de bolha ao longo da seção horizontal do canal para a simulação DCM e DQMoM com diferentes valores de N_p no regime estacionário ($t = 7s$ para DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). A

Figura 6.23(a) mostra que os perfis da solução pelo DQMoM são concordantes com o perfil pelo DCM mesmo para o elevado gradiente da propriedade termodinâmica ao longo da linha A. A Figura 6.41(b) mostra que a pressão de bolha da mistura na saída do canal pelo DCM possui uma variação de $14-16bar$ enquanto que a solução pelo DQMoM varia em uma faixa mais ampla de $6-24kg/kmol$ porém observa-se a convergência do DQMoM para a solução do DCM a medida que N_p aumenta.

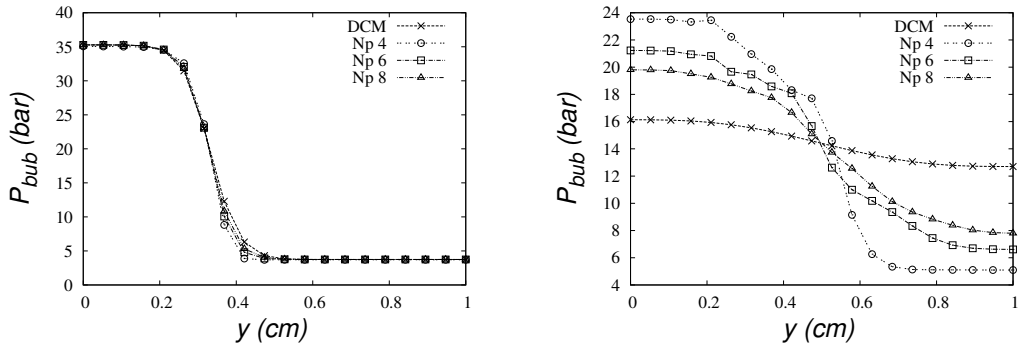


Figura 6.41: Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de pressão de bolha da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B.

A Figura 6.42 é o perfil de pressão de orvalho da mistura de hidrocarbonetos ao longo do canal para as simulações DCM e DQMoM para diferentes N_p no regime estacionário ($t = 7s$ para DCM e $t = 20s$ para o DQMoM). A Figura 6.42(a) mostra a comparação do perfil da propriedade na linha A entre do DCM e o DQMoM e, é possível notar que os resultados são concordantes mesmo com o elevado gradiente da propriedade. A Figura 6.42(b) mostra a mesma comparação na saída do canal. Observa-se uma boa concordância na caracterização da corrente próxima à entrada 1 do canal, enquanto que o perfil próximo a entrada 2 apresenta um padrão de convergência que se aproxima da solução do DCM a medida que N_p aumenta. Assim, é possível observar a maior dificuldade do DQMoM em caracterizar a misturação da corrente proveniente da entrada 2.

Foi realizada uma análise do campo vetorial do fluxo difusivo dos pseudocomponentes normalizados, $\boldsymbol{J}^{v}_{p_j,n}$ calculado de acordo com a Equação 6.7 no estado estacionário ($t = 20s$). O objetivo da análise foi verificar a ocorrência de fenômenos como a contra-difusão, barreira de difusão ou difusão osmótica para as simulações com o DQMoM pelo modelo de Maxwell-Stefan. Assim, o campo do fluxo difusivo normalizado foi comparado com o equivalente do fluxo difusivo pelo modelo de Fick, $-\nabla y_{p_j,n}$, calculado conforme a Equação 6.8.

A Figura 6.43 é o resultado no estacionário ($t = 20s$) do segundo pseudocom-

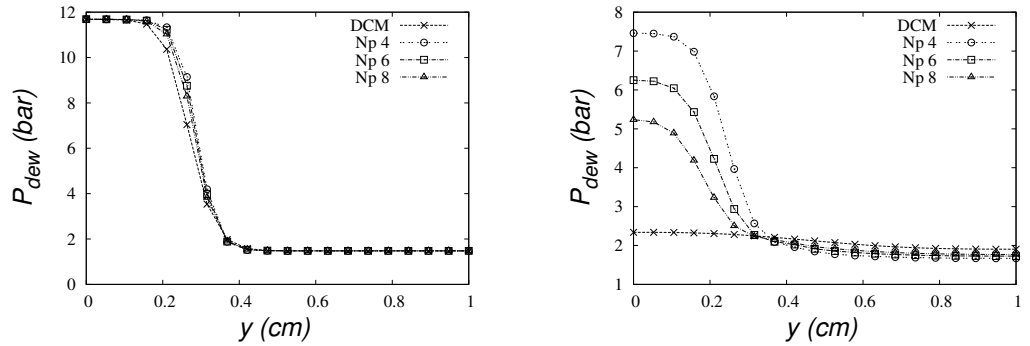


Figura 6.42: Comparação da solução pelo DCM e DQMoM do campo de pressão de orvalho da mistura pelo modelo de Maxwell-Stefan no regime estacionário ($t = 7s$ para o DCM e $t = 20s$ para o DQMoM) na (a) linha A e (b) linha B.

ponente (M_{p_2}) da simulação do DQMoM com $N_p = 4$. A Figura 6.43(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^v_{p_2,n}$) e a Figura 6.43(b) é o campo de $-\nabla y_{p_2,n}$. Observam-se os fenômenos de contra-difusão e difusão osmótica para o pseudocomponente 2 na simulação do DQMoM com $N_p = 4$. O fenômeno de difusão osmótica é observado a partir da região central até a saída do canal, onde existe difusão mesmo na ausência de gradiente de concentração ($||\boldsymbol{J}^v_{p_2,n}|| \approx 0,5$ e $||\nabla y_{p_2,n}|| \approx 0$). A contra-difusão é observada na região da junção "T", onde as Figuras 6.43(a) e 6.43(b) mostram que o campo vetorial de $\boldsymbol{J}^v_{p_2,n}$ tem sentido oposto ao de $-\nabla y_{p_2,n}$. A Figura 6.43(c) mostra o campo de massa molar do pseudocomponente 2 no regime estacionário. Os demais pseudocomponentes da simulação DQMoM com $N_p = 4$ apresentaram o fluxo difusivo de Maxwell-Stefan semelhante ao fluxo difusivo de Fick e, portanto, seus campos não são mostrados.

A Figura 6.44 é o resultado no estacionário ($t = 20s$) do terceiro pseudocomponente (M_{p_3}) da simulação do DQMoM com $N_p = 6$. A Figura 6.44(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^v_{p_3,n}$) e a Figura 6.44(b) é o campo de $-\nabla y_{p_3,n}$. Observa-se o fenômeno de difusão osmótica a partir da região central até a saída do canal, onde existe difusão do pseudocomponente 3 na ausência de gradiente de concentração ($||\boldsymbol{J}^v_{p_3,n}|| \approx 0,2$ e $||\nabla y_{p_3,n}|| = 0$). A Figura 6.44(c) mostra o campo de massa molar do pseudocomponente 3 no regime estacionário. Os demais pseudocomponentes da simulação DQMoM com $N_p = 6$ apresentaram o fluxo difusivo de Maxwell-Stefan semelhante ao fluxo difusivo de Fick e, portanto, seus campos não são mostrados.

A Figura 6.45 é o resultado no estacionário ($t = 20s$) do terceiro pseudocomponente (M_{p_3}) da simulação do DQMoM com $N_p = 8$. A Figura 6.45(a) mostra o campo vetorial normalizado do fluxo difusivo de Maxwell-Stefan ($\boldsymbol{J}^v_{p_3,n}$) e a Fi-

gura 6.45(b) é o campo de $-\nabla y_{p_3,n}$. Observa-se o fenômeno de barreira de difusão em uma pequena região no centro do canal, onde o fluxo difusivo do pseudocomponente 3 é nulo mesmo na presença de um de gradiente de concentração ($||\boldsymbol{J}^v_{p_3,n}|| \approx 0$ e $||\nabla y_{p_3,n}|| \approx 0,25$). A Figura 6.44(c) mostra o campo de massa molar do pseudocomponente 3 no regime estacionário. Os demais pseudocomponentes da simulação DQMoM com $N_p = 8$ apresentaram o fluxo difusivo de Maxwell-Stefan semelhante ao fluxo difusivo de Fick e, portanto, seus campos não são mostrados.

Acurácia do DQMoM na solução transiente

Durante a solução transiente, é interessante observar o valor da variável *bulk* (conforme definição na Equação 6.1). A seguir, os resultados são apresentados para a malha intermediária ($n = 2$, com aproximadamente 16.000 volumes) e, como foi observado um elevado acúmulo de erro entre a linha A e a saída do canal, a avaliação do erro de caracterização é realizada para as variáveis tanto na linha A quanto na saída do canal.

A Figura 6.46 mostra a evolução do valor *bulk* para a concentração do nitrogênio e para a massa específica da mistura na linha A. As Figuras 6.46(a) e 6.46(b) mostram, respectivamente, o valor das variáveis $\overline{\rho}_{N_2}$ e $\overline{\rho}$ para as simulações do DCM e DQMoM. As Figuras 6.46(c) e 6.46(d) são seus respectivos erros de caracterização, $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$, para as simulações do DQMoM com diversos valores de N_p. O comportamento do erro de caracterização para a massa molar da mistura, $\delta(\overline{M})$, é semelhante ao encontrado para a massa específica e, por este motivo, o seu gráfico não é mostrado.

As Figuras 6.46(a) e 6.46(b) mostram que os valores de $\overline{\rho}_{N_2}$ e $\overline{\rho}$ para o DCM e o DQMoM são coincidentes nessa região do domínio. As Figuras 6.46(a) e 6.46(b) mostram que em menos de 1 segundo os hidrocarbonetos alcançam a região de misturação do canal (linha A) e, após $t = 2s$, o valor *bulk* das propriedades integradas ao longa da linha A é constante. As Figuras 6.46(c) e 6.46(d) mostram que os erros de caracterização $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$ na linha A flutuam entre $0,05 - 0,40\%$ e, os erros de caracterização reportados estão dentro da ordem de grandeza do erro local da malha para a linha A (Figura 6.17(c)).

A Figura 6.47 mostra a solução transiente para os valores *bulk* da pressão de bolha e orvalho dos hidrocarbonetos na região de misturação (linha A) para $t > 1s$. As Figuras 6.47(a) e 6.47(b) mostram os valores de $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$ para a simulação com o DCM e para o DQMoM com diferentes valores de N_p. Observa-se que a convergência do DQMoM melhora a medida que N_p aumenta. As Figuras 6.47(c) e 6.47(d) são, respectivamente, os erros de caracterização das variáveis integradas $\delta(\overline{P}_{bub})$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ para a simulação do DQMoM com diferentes valores de N_p. Nota-se que os erros diminuem conforme N_p aumenta e, que os erros de caracterização na linha A para $\delta(\overline{P}_{bub})$ variam em torno de $1,5 - 4,0\%$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ entre $3,0 - 6,5\%$.

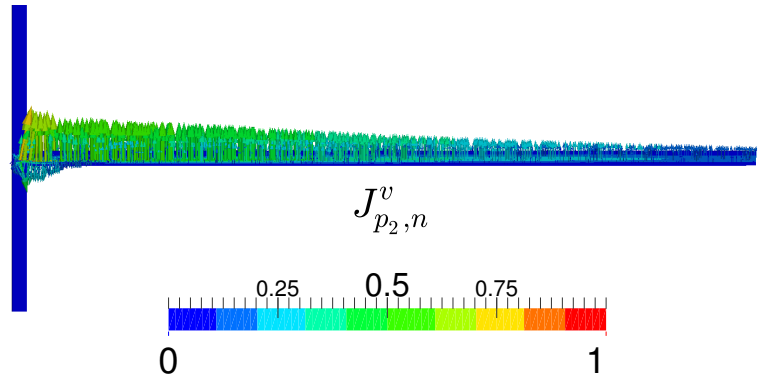
Vale ressaltar que a linha A apresenta um elevado gradiente nas propriedades e, que o erro local de malha para $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ e $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ nessa região do domínio é no máximo 5% (Figuras 6.18(c) e 6.19(c)).

A Figura 6.48 mostra a evolução do valor *bulk* para a concentração do nitrogênio e para a massa específica da mistura na saída do canal. As Figuras 6.48(a) e 6.48(b) mostram, respectivamente, o valor das variáveis $\overline{\rho}_{N_2}$ e $\overline{\rho}$ para as simulações do DCM e DQMoM. As Figuras 6.48(c) e 6.48(d) são seus respectivos erros de caracterização, $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$, para as simulações do DQMoM com diversos valores de N_p. A convergência da massa molar da mistura, $\delta(\overline{M})$, é semelhante ao encontrado para a massa específica e, por este motivo, o seu gráfico não é mostrado.

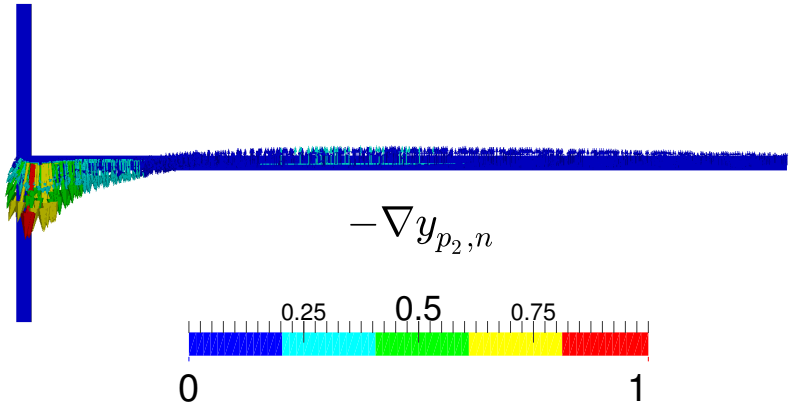
As Figuras 6.48(a) e 6.48(b) mostram que a solução transiente na saída do canal de $\overline{\rho}_{N_2}$ e $\overline{\rho}$ para o DCM e o DQMoM são semelhantes. As Figuras 6.48(a) e 6.48(b) mostram que em cerca de 1 segundo os hidrocarbonetos começam a sair do canal e, após $t = 5s$, a solução converge para o regime estacionário. As Figuras 6.48(c) e 6.48(d) mostram que os erros transientes das variáveis integradas $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e $\delta(\overline{\rho})$ na saída do canal flutuam entre $0,2 - 1,5\%$. Vale observar que o erro local de malha na saída do canal é inferior a $2,5\%$ (Figura 6.17(d)).

A Figura 6.49 mostra a solução transiente para os valores *bulk* da pressão de bolha e orvalho dos hidrocarbonetos na saída do canal para $t > 1s$. As Figuras 6.49(a) e 6.49(b) mostram os valores de $\overline{P}_{bub}$ e $\overline{P}_{dew}$ para a simulação com o DCM e para o DQMoM com diferentes valores de N_p. Observa-se que a convergência do DQMoM melhora a medida que N_p aumenta. As Figuras 6.49(c) e 6.49(d) são, respectivamente, os erros de caracterização das variáveis integradas $\delta(\overline{P}_{bub})$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ para a simulação do DQMoM com diferentes valores de N_p. Nota-se que os erros diminuem conforme N_p aumenta. Nota-se ainda que os erros transientes na saída do canal para $\delta(\overline{P}_{bub})$ e $\delta(\overline{P}_{dew})$ estão compreendidos na faixa de $2 - 18\%$. Observa-se que os erros de caracterização transientes reportados estão compatíveis com a ordem de grandeza do erro local de malha para $\delta_{mesh}(P^2_{bub})$ e $\delta_{mesh}(P^2_{dew})$ que variam de $1 - 20\%$ nessa região do domínio (Figuras 6.18(d) e 6.19(d)).

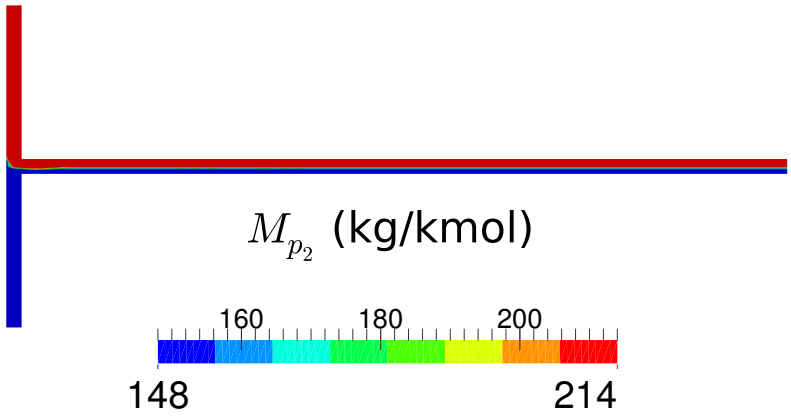
A Figura 6.50 mostra a caracterização da mistura pela aproximação do DQMoM com 6 pseudocomponentes onde a Figura 6.50(a) é o valor *bulk* das concentrações dos pseudocomponentes ($\overline{\rho}_{p_j}$) e a Figura 6.50(b) é a evolução do valor *bulk* da massa molar dos pseudocomponentes ($\overline{M}_{p_j}$) na saída do canal. A Figura 6.50(a) mostra que $\overline{\rho}_{p_j} \forall j$ aumenta continuamente ao longo do tempo na saída do canal. A Figura 6.50(b) ilustra a adaptação da caracterização da mistura, onde mostra que o valor integrado $\overline{M}_{p_j} \forall j$, alcança um valor máximo em torno de $t = 0,5s$ e, em seguida, diminui de valor. Conforme observado na solução pelo modelo de Fick, esse fenômeno ocorre devido à misturação com a corrente de entrada 2, que é uma corrente de hidrocarbonetos mais leve e alimentada à uma vazão mais baixa.



(a)

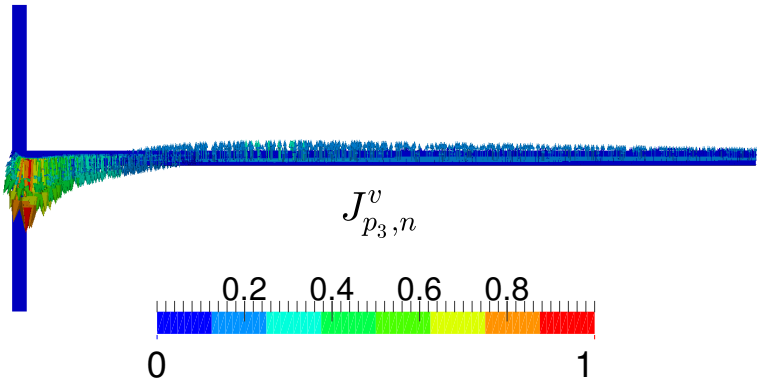


(b)

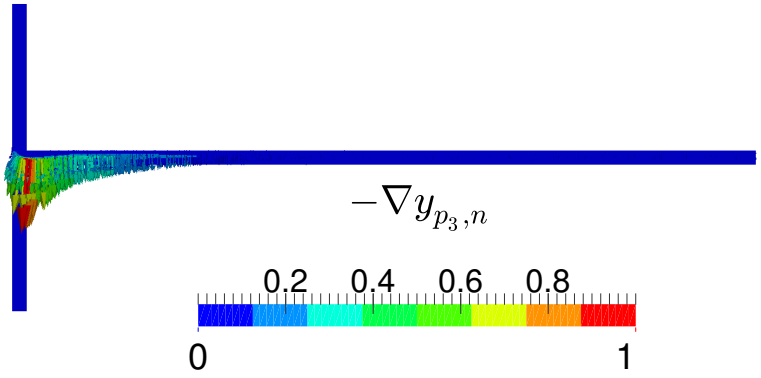


(c)

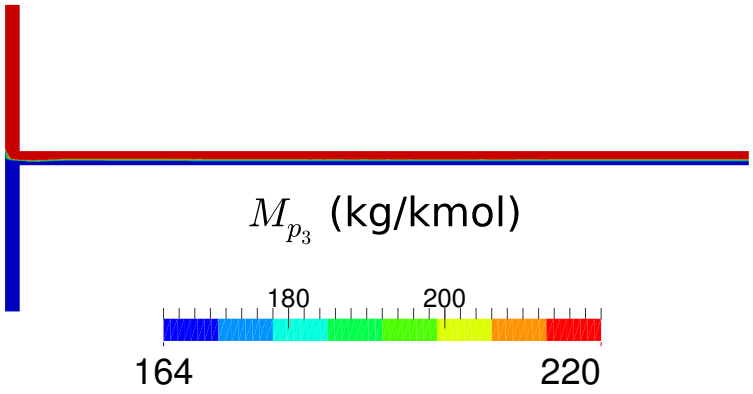
Figura 6.43: Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 4$ e pseudocomponente 2 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^{v}_{p_2,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p_2,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_2}.



(a)

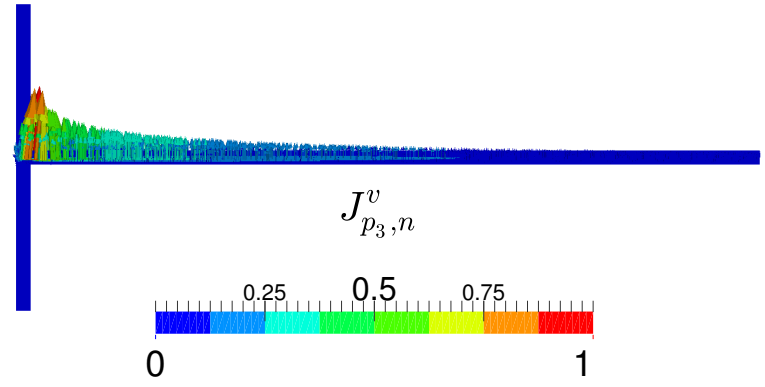


(b)

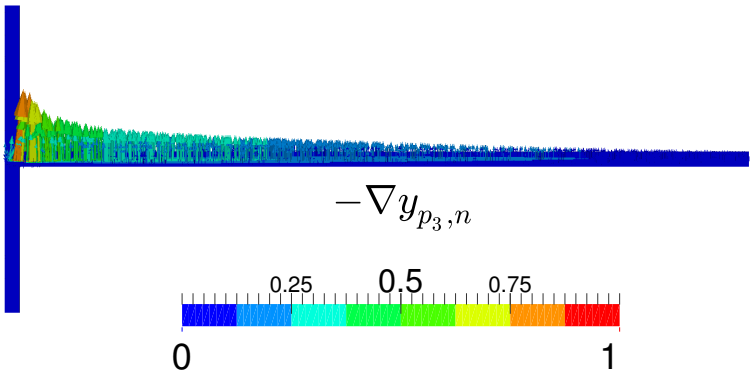


(c)

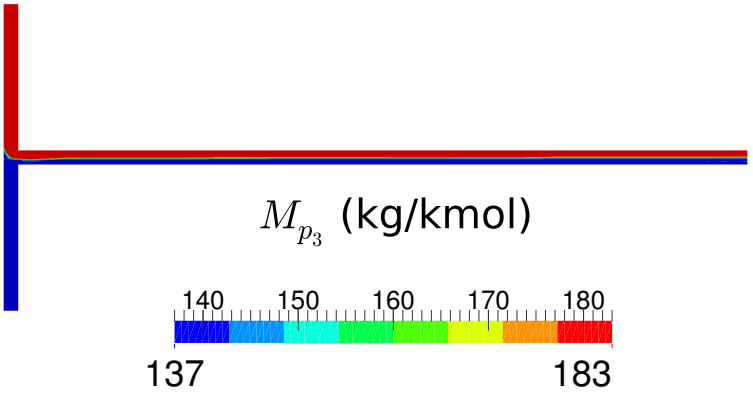
Figura 6.44: Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 6$ e pseudocomponente 3 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{p3,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p_3,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_3}.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.45: Campo vetorial da simulação do DQMoM com $N_p = 8$ e pseudocomponente 3 (em $t = 20s$) onde (a) é fluxo difusivo molar por Maxwell-Stefan $\boldsymbol{J}^v_{p3,n}$ (b) é o fluxo de Fick $-\nabla y_{p_3,n}$ e (c) do campo de massa molar do pseudocomponente, M_{p_3}.

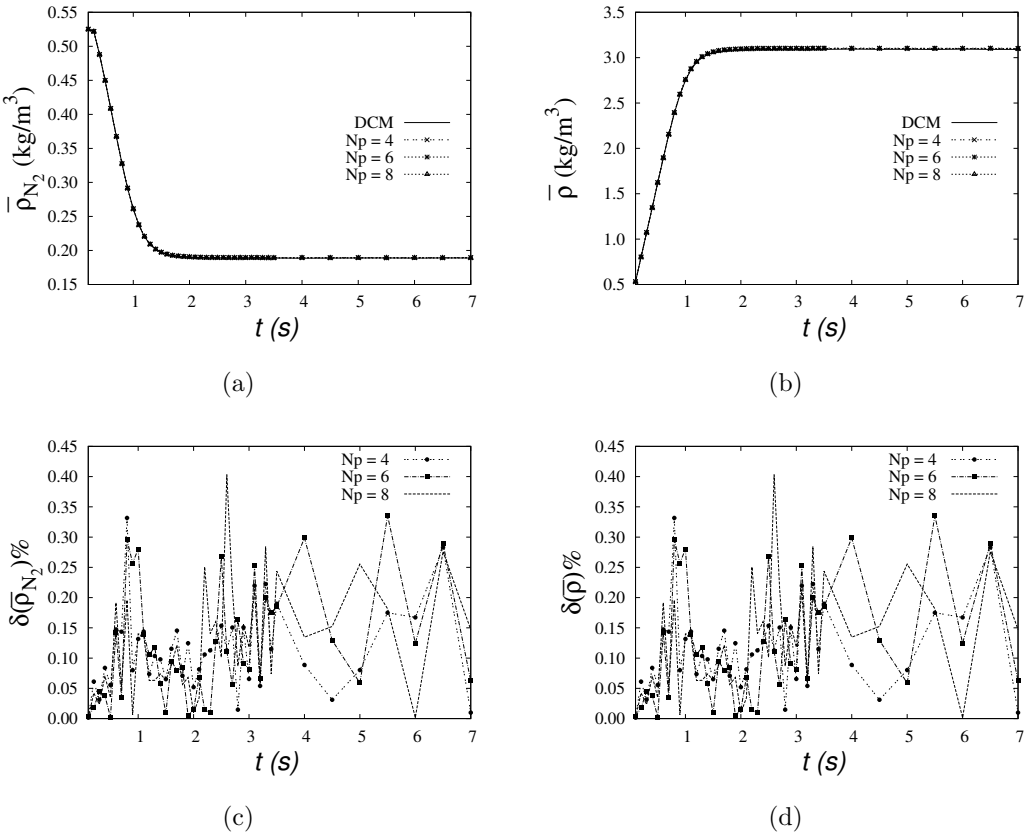


Figura 6.46: Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na linha A de (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$.

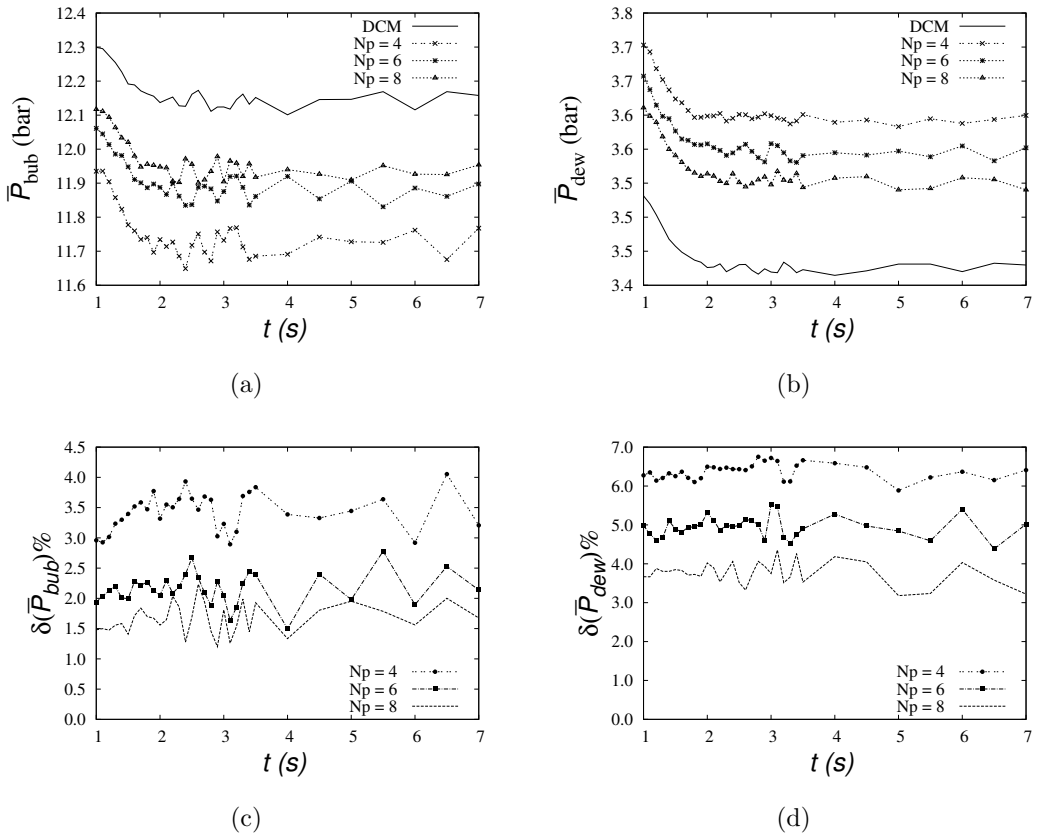


Figura 6.47: Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na linha A de (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$ e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$.

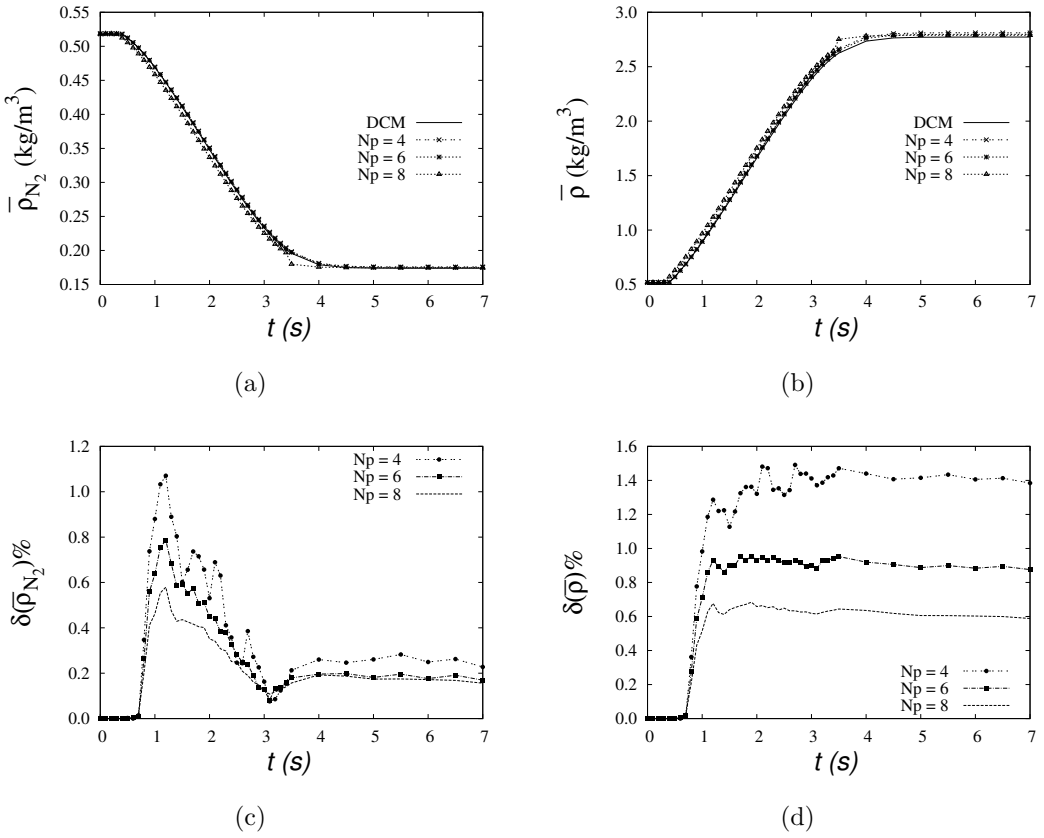


Figura 6.48: Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na saída do canal de (a) $\overline{\rho}_{N_2}$ e (b) $\overline{\rho}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{\rho}_{N_2})$ e (d) $\delta(\overline{\rho})$.

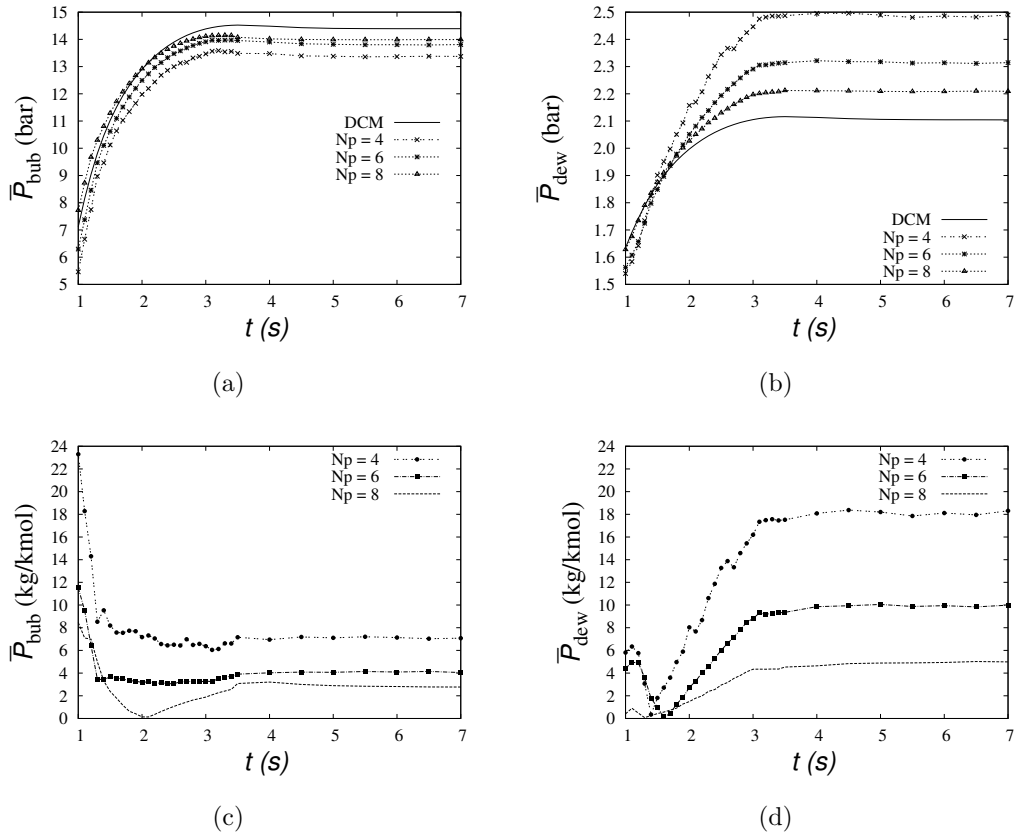


Figura 6.49: Comparação da solução transiente pelo modelo de Maxwell-Stefan do DCM e DQMoM para o valor *bulk* integrado na saída do canal de (a) $\overline{P}_{bub}$ e (b) $\overline{P}_{dew}$. Os respectivos erros de caracterização da simulação DQMoM para diferentes valores de N_p são (c) $\delta(\overline{P}_{bub})$ e (d) $\delta(\overline{P}_{dew})$.

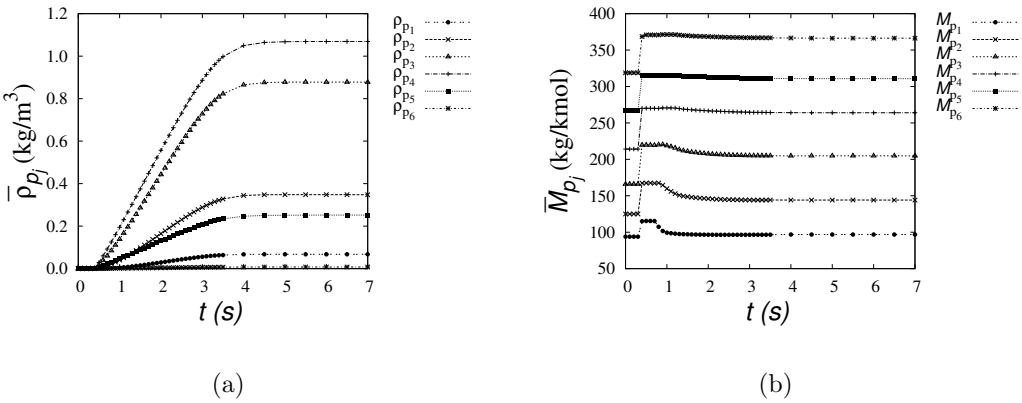


Figura 6.50: Solução transiente para o valor *bluk* integrado da (a) concentração mássica ρ_{p_j} e (b) massa molar M_{p_j} dos pseudocomponentes na saída do canal para simulação DQMoM com $N_p = 6$.

6.7 Custo Computacional

6.7.1 Modelo de Fick

A comparação do custo computacional da simulação DCM com a DQMoM e o transporte difusivo descrito pelo modelo de Fick foi feita para a malha 2 (aproximadamente 100.000 células) e em relação ao caso onde $N_p = 4, 6, 8$. As Tabelas 6.8 e 6.9 apresentam o custo computacional da simulação realizada nos dois intervalos de integração temporal. O *speedup* foi definido por:

$$speedup = \frac{\text{tempo DCM}}{\text{tempo DQMoM}} \tag{6.9}$$

A Tabela 6.8 mostra que a solução do DQMoM com $N_p = 4$ é cerca de duas vezes mais rápida durante a etapa de integração com o passo de tempo fixo. A medida que N_p aumenta, a aceleração da simulação pelo DQMoM diminui e, para $N_p = 8$, o custo da solução do DQMoM se equipara com o custo do DCM com 58 componentes.

Tabela 6.8: Custo computacional modelo de Fick: malha 100.000, intervalo de $[0 - 3,5]s$ e $\Delta t = 1,0e-5$.

		Tempo de Simulação (horas)	*speedup*
DCM	$N = 57$	174,6	
DQMoM	$N_p = 4$	89,4	1,95
	$N_p = 6$	116,7	1,5
	$N_p = 8$	162,3	1,05

A Tabela 6.9 mostra os resultados para a segunda etapa de integração temporal, controlada pelo Courant (com o passo de tempo em aproximadamente 5×10^{-5}) e apresentou uma aceleração um pouco maior que àquela observada durante a primeira etapa de integração temporal. Observa-se que o *speedup* diminui a medida que N_p aumenta e, que para $N_p = 8$ o *speedup* foi de $1,2$.

Tabela 6.9: Custo computacional modelo de Fick: malha 100.000, intervalo de $[3,5 - 10s]s$ e $Co = 0,6$ ($\Delta t \approx 5e-5$).

		Tempo de Simulação (horas)	*speedup*
DCM	$N = 57$	78	
DQMoM	$N_p = 4$	36	2,17
	$N_p = 6$	47,5	1,64
	$N_p = 8$	64,2	1,2

Vale observar que o número de iterações necessários para a convergência dos laços de transporte de massa e pressão-velocidade, tanto no DCM quanto no DQMoM, foram de $N_{mass} \leq 5$ e $N_{PISO} \leq 10$, respectivamente, onde os valores máximos foram

alcançados apenas no intervalo de tempo de $0 - 0,5s$. Todas as simulações com o modelo de Fick foram realizadas em um computador com 8 núcleos Xeon X5675.

6.7.2 Modelo de Maxwell-Stefan

A comparação do custo computacional da simulação DCM com a DQMoM e o transporte difusivo descrito pelo modelo de Maxwell-Stefan foi feita para sua respectiva a malha 2 (aproximadamente 16.000 células) e em relação aos casos onde $N_p = 4, 6, 8$.

A Tabela 6.10 apresenta o custo computacional da simulação realizada no intervalo de integração inicial de $0 - 3,5s$. A Tabela 6.10 mostra que a solução do DQMoM com $N_p = 4$ é $13,5$ vezes mais rápida do que o DCM com 58 componentes. O *speedup* diminui a medida que N_p aumenta entretanto, os valores ainda são expressivos uma vez que a simulação com $N_p = 6$ é 10 vezes mais rápida e, para $N_p = 8$ a simulação é 6 mais rápida. Vale observar que o número de iterações necessários para a convergência dos laços de transporte de massa e pressão-velocidade, tanto no DCM quanto no DQMoM, foram de $N_{mass} \leq 4$ e $N_{PISO} \leq 5$, respectivamente, onde os valores máximos foram alcançados apenas no intervalo de tempo de $0 - 0,5s$.

Tabela 6.10: Custo computacional modelo de Maxwell-Stefan: malha 16.000, intervalo de $[0 - 3,5]s$ e $\Delta t = 4,0e - 5$.

		Tempo de Simulação (horas)	*speedup*
DCM	$N = 57$	214	
DQMoM	$N_p = 4$	15,8	13,5
	$N_p = 6$	21,5	10
	$N_p = 8$	35,6	6

As simulações foram realizadas em um computador com 4 núcleos Intel® Core™ i7-2600K CPU (3.40GHz). Da mesma forma que para o modelo de Fick, é possível acelerar o tempo computacional tanto para o DCM quanto para o DQMoM para a formulação de Maxwell-Stefan pois esses códigos também não foram completamente otimizados.

A comparação das Tabelas 6.8 e 6.10 mostra que o *speedup* observado na formulação de Maxwell-Stefan é maior que aquele observado na formulação pelo modelo de Fick. Observa-se que essa diferença é expressiva, como por exemplo, no caso de $N_p = 6$ a formulação do DQMoM com Maxwell-Stefan é 10 vezes mais rápida que a respectiva formulação convencional com 58 componentes, enquanto que o mesmo caso do DQMoM com modelo de Fick é $1,5$ vezes mais rápido que a respectiva formulação convencional.

Por fim, vale destacar que o ganho do DQMoM com Maxwell-Stefan é mais expressivo pois o custo computacional do DCM pelas equações de Maxwell-Stefan

é bastante maior que o custo do DCM pelo modelo de Fick. Assim, o uso do DQMoM como uma técnica de redução de ordem do problema de transporte de massa multicomponente reduz sensivelmente a dimensão do problema. O custo da solução de equações de transporte é escalonado em relação ao número de volumes (N_{vols}) na malha por $N_{vols}\log(N_{vols})$. Já a solução de um sistema linear é escalonado por $(2N)^2 N_{vols}$, onde N é o tamanho do sistema linear [98].

Desta forma, além da solução das equações de transporte, o caso teste com a solução convencional DCM pelo modelo de Maxwell-Stefan envolveu a solução de um sistema linear 58×58 em cada face, enquanto que a dimensão da solução pelo DQMoM reduziu o sistema linear para $N_p \times N_p$. Já a solução do DQMoM pelo modelo de Fick possui o custo computacional limitado pelas $2N_p$ equações de transporte e ainda a solução de um sistema linear $2N_p \times 2N_p$, enquanto que a formulação convencional depende da solução de 58 equações de transporte. Assim, para $N_p = 8$, o custo de adicional da solução do sistema linear do DQMoM por Fick equipara-se ao custo da solução de 58 equações de transporte para o caso de misturação estudado.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

7.1 Síntese e Conclusões

Foi desenvolvido com sucesso um novo método para a simulação do escoamento compressível de misturas semicontínuas, onde o *Direct Quadrature Method of Moments* (DQMoM) foi formulado para a solução do transporte de massa de um componente contínuo, tanto pelo modelo de Fick quanto pelas equações de Maxwell-Stefan. A nova formulação do DQMoM foi implementada em uma ferramenta CFD de código livre, o OpenFOAM.

O DQMoM foi comparado com a formulação convencional de uma mistura multicomponente na solução CFD de um processo de misturação isotérmico de duas correntes com composições distintas. Devido à caracterização adaptativa da mistura através do DQMoM, um menor conjunto de pseudocomponentes é capaz de representar as propriedades da mistura original com boa acurácia. Assim, como o conjunto de equações de transporte pela formulação do DQMoM é menor, o custo computacional da solução é reduzido. Além disso, a mistura caracterizada por um conjunto menor de pseudocomponentes possui concentrações maiores, permitindo um melhor controle do erro numérico da simulação.

A primeira etapa de desenvolvimento de metodologia consistiu na formulação e implementação do DQMoM para o escoamento isotérmico compressível de uma mistura de gás ideal onde o fluxo difusivo foi descrito pelo modelo de Fick. Foi desenvolvido um algoritmo para a solução acoplada das equações que governam o problema do escoamento de transporte de massa multicomponente compressível. Vale destacar que diferentes algoritmos foram formulados e o Apêndice F apresenta o histórico dos algoritmos testados durante a fase de desenvolvimento do escoamento compressível com acoplamento entre as equações.

Em seguida, a solução do DQMoM pelo modelo de Fick foi comparada com a solução convencional do escoamento com transporte de massa multicomponente des-

crito por Fick. Foi necessário implementar a solução CFD do problema convencional, uma vez que a comparação foi realizada em relação a estratégia de acoplamento do escoamento compressível conforme a proposta no presente trabalho. A metodologia foi validada para o caso particular de um processo de misturação em canal "T" em escoamento laminar e isotérmico de um gás ideal. Os resultados da comparação mostraram que a solução pelo DQMoM foi capaz de reproduzir as propriedades de uma mistura de 57 hidrocarbonetos em nitrogênio com um erro de $1,5\%$ nas propriedades termodinâmicas (P_{bub} e P_{dew}) para o caso de 6 pseudocomponentes e, 3% na pressão de orvalho para 4 pseudocomponentes. Já a comparação do custo computacional mostrou que a solução com 4 pseudocomponentes foi aproximadamente 2 vezes mais rápida, enquanto que a solução com 6 pseudocomponentes foi cerca $1,5$ vezes mais rápida.

A segunda etapa do desenvolvimento da metodologia consistiu na formulação e implementação do DQMoM para o escoamento isotérmico compressível de uma mistura de gás ideal onde o fluxo difusivo foi descrito pelas equações de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua. O algoritmo de acoplamento proposto na solução do escoamento pelo modelo de Fick foi estendido para a solução pelo modelo de Maxwell-Stefan. Em seguida, a solução do DQMoM foi comparada com a solução convencional do escoamento com transporte de massa multicomponente resolvido pelas equações de Maxwell-Stefan. Desta forma, além da solução do DQMoM com Maxwell-Stefan, também foi implementado o código CFD para a solução convencional por Maxwell-Stefan. A metodologia para o modelo de Maxwell-Stefan também foi validada para o caso particular de um processo de misturação em canal "T" em escoamento laminar e isotérmico de um gás ideal. Os resultados da comparação mostraram que a solução pelo DQMoM foi capaz de reproduzir as propriedades de uma mistura de 57 hidrocarbonetos em nitrogênio com um erro de caracterização de $1,8\%$ nas propriedades termodinâmicas (P_{bub} e P_{dew}) para o caso de 6 pseudocomponentes e, $5,7\%$ na pressão de orvalho para 4 pseudocomponentes. Já a comparação do custo computacional mostrou que a solução com 4 pseudocomponentes foi $13,5$ vezes mais rápida e, a solução com 6 pseudocomponentes foi 10 vezes mais rápida.

Foi realizada também uma comparação entre o modelo de Fick e Maxwell-Stefan para a solução do escoamento compressível através da formulação multicomponente convencional. Os resultados mostraram que a solução do problema através do modelo de Maxwell-Stefan é menos difusiva e o comprimento do canal no caso teste não foi longo o suficiente para promover a completa misturação das correntes. Além disso, foi possível observar os fenômenos de contra-difusão, barreira de difusão e difusão osmótica no caso teste escolhido.

Vale destacar que a acurácia da solução CFD depende da resolução da malha adotada e da aproximação das funções de interpolação escolhidas. Desta forma, o

erro de caracterização do DQMoM sofre acúmulo de acordo com o erro de malha. Assim, é possível diminuir os erros numéricos encontrados no presente trabalho através da seleção de funções de interpolação de maior ordem ou ainda de malhas mais refinadas.

Portanto, nota-se que os objetivos listados na Seção 1.3 foram alcançados com sucesso. É possível ainda resumir as contribuições e conclusões do presente trabalho na seguinte enumeração:

1. O método de caracterização adaptativa do QMoM foi estendido com sucesso a problemas de campo com escoamento compressível.

2. Foi desenvolvido um algoritmo de acoplamento das equações de transporte de massa multicomponente em um escoamento compressível.

3. A equações de Maxwell-Stefan para o escoamento de uma mistura semi-contínua foram desenvolvidas.

4. O DQMoM para a solução da equação de transporte de massa de um componente contínuo foi formulado e validado para um problema de escoamento de uma mistura semicontínua usando os modelos difusivos de Fick e Maxwell-Stefan.

5. Foi realizada uma comparação da formulação convencional por Fick em relação ao modelo de Maxwell-Stefan em um problema com elevado número de componentes de escoamento compressível isotérmico e laminar.

6. Os DQMoM para um componente contínuo pelo modelo de Fick é cerca de 2 vezes mais rápido que a formulação convencional.

7. Os DQMoM para um componente contínuo pelo modelo de Maxwell-Stefan é cerca de 10 vezes mais rápido que a formulação convencional.

8. Foram desenvolvidos quatro *solvers* em OpenFOAM

    - `mmtFoam` : solução do escoamento isotérmico, compressível, laminar de uma mistura de gás ideal com elevado número de componentes, onde o transporte difusivo é pelo modelo de Fick.
    - `mmtDqmomFoam`: solução do escoamento isotérmico, compressível, laminar de uma mistura de gás ideal semicontínua, com solução do transporte de massa do componente contínuo pelo DQMoM e modelo difusivo de Fick.
    - `msFoam`: solução do escoamento isotérmico, compressível, laminar de uma mistura de gás ideal com elevado número de componentes, onde o transporte difusivo é pelo modelo de Maxwell-Stefan.

- `msDqmomFoam`: solução do escoamento isotérmico, compressível, laminar de uma mistura de gás ideal semicontínua, com solução do transporte de massa do componente contínuo pelo DQMoM e modelo difusivo de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua.

Os resultados do DQMoM para o modelo de Fick foram publicados na *Computers & Chemical Engineering*, volume 64 de 2014 sob título "Simulation of the compressible flow with mass transfer of semi-continuous mixtures using the direct quadrature method of moments" [99]. Além disso, os mesmos resultados foram divulgados no congresso internacional *AIChe Annual Meeting*, 2013, sob título "Multicomponent mass transfer in the compressible flow of semicontinuous mixtures using adaptive characterization method". Os resultados do DQMoM para o modelo de Maxwell-Stefan irão gerar mais uma publicação internacional cujo texto encontra-se em desenvolvimento.

Portanto, o presente documento demonstra que o DQMoM para um componente contínuo é uma alternativa à solução convencional de misturas com elevado número de componentes, pois representa o escoamento de uma mistura semicontínua com acurácia com um pequeno número de pseudocomponentes e um custo computacional reduzido.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho proposto consistiu na verificação da nova formulação do DQMoM para misturas semicontínuas frente ao resultado de uma formulação convencional de uma mistura com elevado número de componentes. A comparação mostrou a boa acurácia do método em relação à formulação clássica. Uma sugestão de trabalho futuro é comparar os resultados do DQMoM para misturas contínuas frente aplicações com dados experimentais.

O processo de vaporização de uma gota de combustível é um exemplo de aplicação do DQMoM. A literatura apresenta diferentes casos com resultados experimenais onde a mistura de combustível pode ser descrita pelo DQMoM, incluindo misturas derivadas de petróleo com álcoois [78–80]. Assim, será necessário incluir o balanço de energia, condições de contorno apropriadas para a vaporização multicomponente além de modelos termodinâmicos e equações de estado adequadas. Esse desenvolvimento pode ser inicialmente apenas para a fase vapor com a interface liquido-vapor descrita através de uma condição de contorno apropriada. Vale destacar ainda, que a aplicação do DQMoM para misturas contínuas com reação também representa um trabalho futuro de grande interesse, uma vez que esse poderá ser adotado no estudo de casos envolvendo o escoamento reativo ou combustão, por exemplo.

A extensão do DQMoM para misturas contínuas em uma formulação multifásica depende de uma avaliação em relação ao modelo difusivo a ser adotado. A formulação monofásica apresentada no presente documento, mostrou que o ganho de custo computacional é mais expressivo quando o modelo de Maxwell-Stefan é adotado. Assim, é possível justificar a extensão da formulação multifásica usando o modelo de Maxwell-Stefan. Já o resultado monofásico obtido pelo modelo de Fick não apresentou a mesma proporção de ganho no custo computacional. Assim, é recomendado uma otimização da implementação do DQMoM pelo modelo de Fick a fim justificar a extensão da metodologia de redução na caracterização. Nesse sentido, vale destacar que o uso de GPU (*Graphics Processing Unit*) na solução dos sistemas lineares, tanto do DQMoM quanto de Maxwell-Stefan, ainda é um tópico a ser investigado.

Outro ponto que merece destaque em trabalhos futuros é a implementação do modelo de Maxwell-Stefan. A estratégia adotada no presente trabalho consistiu em uma implementação explícita das equações de Maxwell-Stefan (*Maxwell-Stefan Equation*, MSE), com o uso de um termo de difusão efetiva para melhorar o condicionamento do sistema algébrico. Uma alternativa é a solução implícita através da formulação pela Lei de Fick Generalizada (*Generelized Fick's Law*, GFL). A análise da formulação implícita GFL pode levar ao uso de passos de tempo maiores e, uma comparação entre a implementação explicita pela MSE e implícita pelo GFL pode ser feita.

Por fim, é possível concluir que foi dado o primeiro passo para viabilizar a simulação CFD de processos de transporte de massa envolvendo misturas com elevado número de componentes. A partir do presente trabalho, o DQMoM para misturas contínuas pode ser aplicado na simulação de diferentes casos de interesse de maior complexidade, tais como, combustão, colunas de *spray*, além de diferentes processos de separação e mistura típicos da engenharia química.

Referências Bibliográficas

[1] CHARPENTIER, J.-C. "Among the trends for a modern chemical engineering, the third paradigm: The time and length multiscale approach as an efficient tool for process intensification and product design and engineering", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 3, pp. 248–254, 2010.

[2] VOGT, C., ALLERS, T. "Paradigm shift and requirements in enhanced value chain design in the chemical industry", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, n. 6, pp. 759–765, 2005.

[3] TAYLOR, R., KRISHNA, R. *Multicomponent Mass Transfer*. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1993.

[4] RATZSCH, M. T., KEHLEN, H. "Continuous thermodynamics of complex-mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 225–234, 1983.

[5] 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 & Engineering Chemistry Process Design And Development*, v. 24, pp. 194–203, 1985.

[6] COTTERMAN, R. L., PRAUSNITZ, J. M. "Flash Calculations For Continuous Or Semicontinuous Mixtures Using An Equation Of State", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development*, v. 24, n. 2, pp. 434–443, 1985.

[7] LAGE, P. L. C. "The quadrature method of moments for continuous thermodynamics", *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, pp. 782–799, 2007.

[8] MARCHISIO, D., FOX, R. "Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments", *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 1, pp. 43–73, 2005.

[9] JATOBA, L. F. C. *Simulação do escoamento de misturas contínuas usando quadratura adaptativa*. Dissertação de Mestrado, Instituto Alberto Luiz

Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

[10] HAUKE, G. *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*. Zaragoza: Springer, 2008.

[11] SLATTERY, J. C. *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

[12] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenomenos de Transporte*. John Wiley & Sons, Inc.; 2a. ed., 2002.

[13] HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Wiley & Sons, 1964.

[14] CHAPMAN, S., COWLING, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.

[15] KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A. "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer", *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 6, pp. 861–911, 1997.

[16] CURTISS, C. F., BIRD, R. B. "Multicomponent Diffusion", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, pp. 2515–2522, 1999.

[17] BIRD, R. B. "Five decades of transport phenomena", *AIChE Journal*, v. 50, n. 2, pp. 273–287, 2004.

[18] KERKHOF, P. J., GEBOERS, M. A. "Broadening the Base of Transport Phenomena". In: *AIChE Annual Meeting*, 2004.

[19] KERKHOF, P., GEBOERS, M. "Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion", *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 12, pp. 3129–3167, 2005.

[20] WHITAKER, S. "Derivation and Application of the Stefan-Maxwell Equations", *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, v. 8, n. 3, pp. 213–243, 2009.

[21] DATTA, R., VILEKAR, S. A. "The continuum mechanical theory of multicomponent diffusion in fluid mixtures", *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 22, pp. 5976–5989, nov. 2010.

[22] WHITAKER, S. "Mechanics and thermodynamics of diffusion", *Chemical Engineering Science*, v. 68, n. 1, pp. 362–375, 2012.

[23] FAIRBANKS, D., WILKE, C. "Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures", *Industrial And Engineering Chemistry*, v. 42, pp. 471–475, 1950.

[24] CURTISS, C. F., HIRSCHFELDER, J. O. "Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures", *Journal Of Chemical Physics*, v. 17, pp. 550–555, 1949.

[25] KERKHOF, P. J. A. M., GEBOERS, M. A. M. "Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena", *AIChE Journal*, v. 51, n. 1, pp. 79–121, 2005.

[26] KRAMERS, H. A., KISTEMAKER, J. "On the Slip of Diffusion Gas Mixture Along a Wall", *Physica*, v. X, n. 8, 1943.

[27] MILLS, A. F. "Diffusion creep", *International Journal of Heat And Mass Transfer*, v. 50, pp. 5087–5098, 2007.

[28] YOUNG, J., TODD, B. "Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 48, pp. 5338–5353, 2005.

[29] SALCEDO-DÍAZ, R., RUIZ-FEMENIA, R., KERKHOF, P., et al. "Velocity profiles and circulation in Stefan-diffusion", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 4685 – 4693, 2008.

[30] MILLS, A. F., CHANG, B. H. "Two-dimensional diffusion in a Stefan tube: The classical approach", *Chemical Engineering Science*, v. 90, pp. 130–136, 2013.

[31] VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W. *An Introduction to computational fluid dynamics The finite volume method*. New York: Longman Scientific & Technical, 1995.

[32] SCHÄFER, M. *Computational Engineering – Introduction to Numerical Methods*. Darmstadt: Springer, 2006.

[33] PINTO, J. C., LAGE, P. L. *Metodos Numericos Em Problemas de Engenharia Quimica*. Rio de Janeiro: E PAPERS, 2001.

[34] JASAK, H. *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Tese de Doutorado, Department of Mechanical Engineering Imperial College of Science, Technology and Medicine, 1996.

[35] PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. New York: Taylor & Francis, 1980.

[36] PERIC, M. *A Finite Volume method for the prediction of three-dimensional fluid flow in complex ducts*. Tese de Doutorado, Department of Mechanical Engineering Imperial College of Science, Technology and Medicine, 1985.

[37] HARTEN, A. "High-Resolution Schemes for Hyperbolic Conservation-Laws", *Journal Of Computational Physics*, v. 49, n. 3, pp. 357–393, 1983.

[38] GASKELL, P., LAU, A. "Curvature-Compensated Convective-Transport - Smart, A New Boundedness-Preserving Transport Algorithm", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 8, n. 6, pp. 617–641, JUN 1988.

[39] LEONARD, B. "Simple High-Accuracy Resolution Program for Convective Modeling Of Discontinuities", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 8, n. 10, pp. 1291–1318, 1988.

[40] ESI. "http://www.openfoam.com/". The OpenFOAM Foundation.

[41] WELLER, H., JASAK, H., ET AL. "A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques", *Physics*, v. 12, n. 6, 1998.

[42] FARIAS, T. M. *Estudo teórico-experimental do comportamento reológico de fluidos viscoelásticos*. Tese de Doutorado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

[43] FAVERO, J. L. *Simulação de escoamentos viscoelásticos: desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando o software openfoam e equações constitutivas diferenciais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

[44] SILVA, L. F. L. R. *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. Tese de Doutorado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

[45] FAVERO, J. L. *Simulação de escoamento multifásicos polidispersos multivariados*. Dissertação de Mestrado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-

Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

[46] NOVARESIO, V., GARCIA-CAMPRUBI, M., IZQUIERDO, S., et al. "An open-source library for the numerical modeling of mass-transfer in solid oxide fuel cells", *Computer Physics Communications*, v. 183, n. 1, pp. 125–146, 2012.

[47] SPILLE-KOHOFF, A., PREUSS, E., BÖTTCHER, K. "Numerical solution of multi-component species transport in gases at any total number of components", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, pp. 5373–5377, 2012.

[48] WANGARD, W., DANDY, D., MILLER, B. "A numerically stable method for integration of the multicomponent species diffusion equations", *Journal of Computational Physics*, v. 174, pp. 460–472, 2001.

[49] LEONARDI, E., ANGELI, C. "On the Maxwell-Stefan approach to diffusion: a general resolution in the transient regime for one-dimensional systems." *The journal of physical chemistry. B*, v. 114, n. 1, pp. 151–64, jan. 2010.

[50] GANDHI, K. S. "Use of Fick ' s Law and Maxwell – Stefan Equations in Computation of Multicomponent Diffusion", *AIChE Journal*, v. 58, pp. 3601–3605, 2012.

[51] MAZUMDER, S. "Critical assessment of the stability and convergence of the equations of multi-component diffusion", *Journal of Computational Physics*, v. 212, n. 2, pp. 383–392, 2006.

[52] KUMAR, A., MAZUMDER, S. "Coupled solution of the species conservation equations using unstructured finite-volume method", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 64, pp. 409–442, 2010.

[53] PEERENBOOM, K., VAN DIJK, J., TEN THIJE BOONKKAMP, J., et al. "Mass conservative finite volume discretization of the continuity equations in multi-component mixtures", *Journal of Computational Physics*, v. 230, pp. 3525–3537, 2011.

[54] CHANG, C. H., STAGG, A. K. "A compatible Lagrangian hydrodynamic scheme for multicomponent flows with mixing", *Journal of Computational Physics*, v. 231, pp. 4279–4294, 2012.

[55] PRAUSNITZ, J. M. "Phase-equilibria for complex fluid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 1–18, 1983.

[56] KEHLEN, H., RATZSCH, M. T., BERGMANN, J. "Continuous thermodynamics of multicomponent systems", *AIChE Journal*, v. 31, pp. 1136–1148, 1985.

[57] HUANG, S., RADOSZ, M. "Phase behavior of reservoir fluids IV: Molecular weight distributions for thermodynamic modeling", *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, n. 1-2, pp. 23–40, 1991.

[58] HAYNES, H. W., MATTHEWS, M. A. "Continuous-mixture vapor-liquid equilibria computations based on true boiling point distillations", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 1911–1915, 1991.

[59] BAER, U., BROWARZIK, D., KEHLEN, H. "Thermodynamics of semicontinuous mixtures using equations of state with group contributions", *Fluid Phase Equilibria*, v. 127, n. 1-2, pp. 29–44, 1997.

[60] ZHANG, L., KONG, S.-C. "Vaporization modeling of petroleum–biofuel drops using a hybrid multi-component approach", *Combustion and Flame*, v. 157, pp. 2165–2174, 2010.

[61] HUANG, S. H., RADOSZ, M. "Phase-behavior of reservoir fluids .3. molecular lumping and characterization", *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, pp. 1–21, 1991.

[62] SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., BEHRENS, R. A. "Phase-Equilibrium Calculations For Continuous And Semicontinuous Mixtures", *Chemical Engineering Science*, v. 42, pp. 1977–1988, 1987.

[63] LIU, J. L., WONG, D. S. H. "Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials", *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, pp. 113–127, 1997.

[64] 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.

[65] MCGRAW, R. "Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments", *aerosol Science and Technology*, v. 27, n. 2, pp. 255–265, 1997.

[66] PETITFRERE, M., NICHITA, D. V., MONTEL, F. "Multiphase equilibrium calculations using the semi-continuous thermodynamics of hydrocarbon mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, n. 0, pp. 365 – 378, 2014.

[67] RODRIGUES, R. C., AHON, 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.

[68] LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P. "Continuous thermodynamics for droplet vaporization: Comparison between Gamma-PDF model and QMoM", *Comptes Rendus Mécanique*, v. 337, n. 6-7, pp. 449–457, jun. 2009.

[69] 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, jan. 2010.

[70] BRUYAT, A., LAURENT, C., ROUZAUD, O. "Direct Quadrature Method of Moments for Multicomponent Droplet Spray Vaporization". In: *7th International Conference on Multiphase Flow*, pp. 1–8, 2010.

[71] HOTEIT, H. "Modeling diffusion and gas–oil mass transfer in fractured reservoirs", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 105, pp. 1–17, 2013.

[72] RA, Y., REITZ, R. D. "A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 35, n. 2, pp. 101–117, 2009.

[73] ROSNER, D. E. "Spray Combustor Design/Performance: Chemical Engineering Contributions and the Emergence of an "Interacting Population-Balance" Perspective", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 6453–6464, 2009.

[74] TAMIM, J., HALLETT, W. L. H. "A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization", *Chemical Engineering Science*, v. 50, pp. 2933–2942, 1995.

[75] HALLETT, W. L. H. "A simple model for the vaporization of droplets with large numbers of components", *Combustion and Flame*, v. 121, pp. 334–344, 2000.

[76] ZHU, G., 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.

[77] ABDEL-QADER, Z., HALLETT, W. L. H. "The role of liquid mixing in evaporation of complex multicomponent mixtures: modelling using continuous thermodynamics", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 1629–1640, 2005.

[78] HALLETT, W. L. H., CLARK, N. A. "A model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets", *Fuel*, v. 85, pp. 532–544, 2006.

[79] HALLETT, W., LEGAULT, N. "Modelling biodiesel droplet evaporation using continuous thermodynamics", *Fuel*, v. 90, n. 3, pp. 1221–1228, mar. 2011.

[80] HALLETT, W., BEAUCHAMP-KISS, S. "Evaporation of single droplets of ethanol–fuel oil mixtures", *Fuel*, v. 89, n. 9, pp. 2496–2504, set. 2010.

[81] AMUNDSON, N. R., PAN, T.-W., PAULSEN, V. I. "Diffusing with Stefan and Maxwell", *AIChE Journal*, v. 49, n. 4, pp. 813–830, 2003.

[82] 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, ago. 2009.

[83] ZHANG, L., KONG, S.-C. "High-pressure vaporization modeling of multicomponent petroleum–biofuel mixtures under engine conditions", *Combustion and Flame*, v. 158, n. 9, pp. 1705–1717, set. 2011.

[84] SAZHIN, S., KONG, S.-C. "A quasi-discrete model for heating and evaporation of complex multicomponent hydrocarbon fuel droplets", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 54, n. 19-20, pp. 4325–4332, set. 2011.

[85] RODRIGUES, R. C. *Simulação da destilação de misturas continuas utilizando o método dos momentos fechado por quadratura*. Tese de Doutorado, PEQ - COPPE, 2010.

[86] VON WATZDORF, R., MARQUARDT, W. "Fully adaptive model size reduction for multicomponent separation problems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. Suppl. S, pp. S811–S816, 1997.

[87] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. "Adaptive model reduction and simulation of thermal cracking of multicomponent hydrocarbon mixtures", *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 2-7, pp. 1287–1292, 2000.

[88] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. "New approach to refinery process simulation with adaptive composition representation", *AICHE Journal*, v. 50, n. 3, pp. 633–645, 2004.

[89] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. "Adaptive multigrid solution strategy for the dynamic simulation of petroleum mixture processes", *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, pp. 139–148, 2004.

[90] BRIESEN, H., MARQUARDT, W. "An adaptive multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixture separation processes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 2334–2348, 2003.

[91] GORDON, R. G. "Error Bounds In Equilibrium Statistical Mechanics", *Journal Of Mathematical Physics*, v. 9, pp. 655–663, 1968.

[92] WANG, L. G., FOX, R. O. "Comparison of micromixing models for CFD simulation of nanoparticle formation", *Aiche Journal*, v. 50, pp. 2217–2232, 2004.

[93] FOX, R. O. *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

[94] SILVA, L. F. L. R., LAGE, P. L. C. "Development and implementation of a polydispersed multiphase flow model in OpenFOAM", *Computers & Chemical Engineering*, v. 35, n. 12, pp. 2653–2666, DEC 14 2011.

[95] ISSA, R. "Solution of the Implicitly Discretized Fluid-Flow Equations by Operator-Splitting", *Journal of Computational Physics*, v. 62, n. 1, pp. 40–65, 1986.

[96] VAN DER VORST, H.A. "Bi-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems", *SIAM J. Scientific Computing*, v. 13, n. 2, pp. 631–644, 1992.

[97] RAW, M. A. "A coupled algebraic multigrid method for the 3D Navier-Stokes equations". In: *10th GAMM Seminar*, Kiel, 1994.

[98] LOHNER, R. *Applied Computational Fluid Dynamics Techniques*. 2nd editions ed. Chichester, John Wiley & Sons, Ltd.;, 2008.

[99] 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, pp. 153 – 166, 2014.

[100] PRESS, W. H., T. S. A. V. W. T. F. B. P. *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.

[101] REICHENBERG, D. "New Methods for Estimation of Viscosity Coefficients of Pure Gases at Moderate Pressures (with Particular Reference to Organic Vapors)", *AICHE Journal*, v. 21, n. 1, pp. 181–183, 1975.

[102] REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. *The Properties of Gases & Liquids*. Huntington, N.Y. : McGraw-Hill Book Company, 1987.

[103] WILKE, C. "A Viscosity Equation for Gas Mixtures", *Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 4, pp. 517–519, 1950.

[104] FULLER, E. N., GIDDINGS, J. C. "A comparison of methods for predicting gaseous diffusion coefficients", *Journal of Gas Chromatography*, v. 3, n. 7, pp. 222–&, 1965.

[105] FULLER, E. N., SCHETTLE, P. D., GIDDINGS, J. C. "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coeffecients", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58, n. 5, pp. 19–&, 1966. ISSN: 0019-7866.

[106] FULLER, E. N., ENSLEY, K., GIDDINGS, J. C. "Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. effect of structure on collision cross sections", *Journal of Physical Chemistry*, v. 73, n. 11, pp. 3679–&, 1969. ISSN: 0022-3654.

Apêndice A

Algoritmo Produto Diferença

O cálculo da quadratura de Gauss-Christofell a partir do algoritmo produto-diferença desenvolvido por Gordon implica na determinação de N_p abscissas I_{p_j} e N_p pesos ω_{p_j} que aproximam a função distribuição a partir dos seus primeiros $2N_p$ momentos.

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

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

A partir da matriz $\mathbf{H}$, o vetor $\boldsymbol{\alpha}$ é calculado por:

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

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

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

onde $i = 2, ..., N_p$ e que definem:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} u_1 & v_2 & \cdots & \cdots & 0 \\ v_2 & u_2 & v_3 & & \vdots \\ \vdots & v_3 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & u_{N_p-1} & v_{N_p} \\ 0 & \cdots & \cdots & v_{N_p} & u_{N_p} \end{bmatrix} \tag{A.4}$$

Gordon [91] demonstrou que os autovalores $\{\xi_i\}_1^{N_p}$ e autovetores $\{\mathbf{U}_i\}_1^{N_p}$ da matriz simétrica e tridiagonal $\mathbf{G}$ permitem calcular as abscissas e pesos da quadratura, conforme a regra a seguir, onde $U_{1,j}$ é o primeiro componente do vetor $\mathbf{U}_j$.

$$\begin{aligned} I_{p_j} &= \xi_{p_j} \\ \omega_{p_j} &= \alpha_1 U_{1,j}^2 \end{aligned} \tag{A.5}$$

A solução do problema de autovalor da matriz tridiagonal foi obtida através da rotina `tqli` (*Tridiagonal QL Implicit*) [100] e a estratégia de implementação foi através da representação dos valores em suas mantissas e expoentes, conforme feito por LAGE [7].

Apêndice B

Conservação de Massa do Componente Contínuo

A massa de um volume material de um componente contínuo, que se move com velocidade $\widehat{\boldsymbol{\upsilon}}_c(I)$, é definida por

$$m_c = \int_{V_f(t)} \int_{\Omega} \widehat{\rho}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}I \, \mathrm{d}V \tag{B.1}$$

onde $\widehat{\rho}_c(I; \mathbf{x}, t)$ é a função distribuição de concentração mássica do componente contínuo e Ω é o domínio da variável de distribuição I.

O princípio de conservação de massa aplicado ao volume material do componente contínuo é escrito por

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\int_{V_f(t)} \int_{\Omega} \widehat{\rho}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}I \, \mathrm{d}V\right] = \int_{V_f(t)} \int_{\Omega} \widehat{\omega}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}I \, \mathrm{d}V \tag{B.2}$$

onde $\widehat{\omega}_c(I; \mathbf{x}, t)$ é a função que descreve a taxa volumétrica de produção do componente contínuo por reação homogênea. Note que Ω não depende de t ou $\mathbf{x}$. Desta forma, a Equação B.2 pode ser escrita por

$$\int_{\Omega} \left\{ \frac{d}{dt}\left[\int_{V_f(t)} \widehat{\rho}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}V\right] - \int_{V_f(t)} \widehat{\omega}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}V \right\} \mathrm{d}I = 0 \tag{B.3}$$

Considerando o Teorema de Transporte de Reynolds [10], é possível escrever:

$$\frac{d}{dt}\left[\int_{V_f(t)} \widehat{\rho}_c(I; \mathbf{x}, t) \, \mathrm{d}V\right] = \int_{V_f(t)} \left\{ \frac{\partial \widehat{\rho}_c}{\partial t} + \nabla \cdot [\widehat{\rho}_c \widehat{\boldsymbol{\upsilon}}_c(I)] \right\} \mathrm{d}V \tag{B.4}$$

Substituindo a Equação B.4 na Equação B.3, obtém-se a conservação em sua

forma integral:

$$\int_{\Omega}\int_{V_f(t)}\left\{\frac{\partial\widehat{\rho}_c}{\partial t}+\nabla\cdot[\widehat{\rho}_c\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)]-\widehat{\omega}_c\right\}\,\mathrm{d}V\,\mathrm{d}I=0 \tag{B.5}$$

Como o volume material V_f e o domínio Ω são arbitrários, a Equação B.5 pode ser escrita da seguinte forma diferencial:

$$\frac{\partial\widehat{\rho}_c}{\partial t}+\nabla\cdot[\widehat{\rho}_c\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)]=\widehat{\omega}_c \tag{B.6}$$

O fluxo mássico total é divido em uma contribuição proveniente do fluxo difusivo, $\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t)$, e do fluxo advectivo,

$$\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\widehat{\boldsymbol{v}}_c(I)=\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\boldsymbol{v}+\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t) \tag{B.7}$$

onde $\boldsymbol{v}$ é a velocidade da mistura. Assim, a Equação B.6 pode ser reescrita por:

$$\frac{\partial\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)}{\partial t}+\nabla\cdot[\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\boldsymbol{v}]=-\nabla\cdot\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t)+\widehat{\omega}_c(I;\mathbf{x},t) \tag{B.8}$$

B.1 Modelo de Fick

O fluxo difusivo do componente contínuo descrito pelo modelo de Fick é igual a

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t)=-\rho D_m(I)\nabla\widehat{Y}_c(I;\mathbf{x},t) \tag{B.9}$$

onde se desprezou a dependência com $(\mathbf{x},t)$ de D_m e $\widehat{Y}_c(I;\mathbf{x},t)$ é a função distribuição de fração mássica do componente contínuo. Entretanto, é conveniente escrever a função distribuição de fração mássica por:

$$\widehat{Y}_c(I;\mathbf{x},t)=\frac{\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)}{\rho} \tag{B.10}$$

e, reescrever o fluxo difusivo do componente contínuo por:

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t)=-D_m(I)\left[\nabla\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)-\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\frac{\nabla\rho}{\rho}\right] \tag{B.11}$$

Substituindo a Equação B.11 na Equação B.8 e, considerando um processo sem reação, a Equação 5.11 é obtida.

Apêndice C

Equações de Maxwell-Stefan para uma Mistura Semicontínua

A equação de Maxwell-Stefan para uma mistura semicontínua precisa ser definida para o componente contínuo,

$$\begin{aligned}\int_\Omega \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M)\ \mathrm{d}M = \ & - \int_\Omega\int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(M)\widehat{y}_c(\tilde{M})\left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)-\widehat{\boldsymbol{v}}_c(\tilde{M})\right]}{\mathcal{D}_c(M,\tilde{M})}\ \mathrm{d}M\ \mathrm{d}\tilde{M} \\ & - \int_\Omega \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{\widehat{y}_c(M) y_B\left[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)-\boldsymbol{v}_B\right]}{\mathcal{D}_c(M,M_B)}\ \mathrm{d}M \end{aligned} \tag{C.1}$$

e, para os componentes discretos:

$$\boldsymbol{d}_A = -\int_\Omega \frac{y_A\widehat{y}_c(M)[\boldsymbol{v}_A-\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)]}{\mathcal{D}_c(M,M_A)}\ \mathrm{d}M - \sum_{\substack{B=1\\B\neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_A y_B(\boldsymbol{v}_A-\boldsymbol{v}_B)}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{C.2}$$

É conveniente escreve a formulação em função dos fluxos difusivos molares. Para tanto, as equações acima são manipuladas através da soma do termo $(+\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v})$ e multiplicação por c_t. Assim, a equação para o componente contínuo é descrita por

$$\begin{aligned} c_t \ & \int_\Omega \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M)\ \mathrm{d}M = \\ - \ & \int_\Omega\int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(\tilde{M})\{c_t\widehat{y}_c(M)[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)-\boldsymbol{v}]\} - \widehat{y}_c(M)\{c_t\widehat{y}_c(\tilde{M})[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(\tilde{M})-\boldsymbol{v}]\}}{\mathcal{D}_c(M,\tilde{M})}\ \mathrm{d}M\ \mathrm{d}\tilde{M} \\ - \ & \int_\Omega \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_B\{c_t\widehat{y}_c(M)[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M)-\boldsymbol{v}]\} - \widehat{y}_c(M)\{c_t y_B[\boldsymbol{v}_B-\boldsymbol{v}]\}}{\mathcal{D}_c(M,M_B)}\ \mathrm{d}M \end{aligned} \tag{C.3}$$

e para um componente discreto é igual a:

$$c_t \boldsymbol{d}_A = - \int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(M)[c_t y_A(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v})] - y_A[c_t \widehat{y}_c(M)(\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M) - \boldsymbol{v})]}{\mathcal{D}_c(M, M_A)} \, \mathrm{d}M - \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_B[c_t y_A(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v})] - y_A[c_t y_B(\boldsymbol{v}_B - \boldsymbol{v})]}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{C.4}$$

Assim, sabendo a definição do fluxo difusivo molar de um componente contínuo,

$$\widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M) = c_y \widehat{y}_c(M)[\widehat{\boldsymbol{v}}_c(M) - \boldsymbol{v}] \tag{C.5}$$

e de um componente discreto,

$$\boldsymbol{J}_a^v = c_t y_A(\boldsymbol{v}_A - \boldsymbol{v}) \tag{C.6}$$

a equação para o componente em função do fluxo difusivo é conforme,

$$c_t \int_\Omega \widehat{\boldsymbol{d}}_c(M) \, \mathrm{d}M = - \int_\Omega \int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(\tilde{M}) \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M) - \widehat{y}_c(M) \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(\tilde{M})}{\mathcal{D}_c(M, \tilde{M})} \, \mathrm{d}M \, \mathrm{d}\tilde{M} - \int_\Omega \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_B \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M) - \widehat{y}_c(M) \boldsymbol{J}_B^v}{\mathcal{D}_c(M, M_B)} \, \mathrm{d}M \tag{C.7}$$

e a equação do componente discreto é descrita por:

$$c_t \boldsymbol{d}_A = - \int_\Omega \frac{\widehat{y}_c(M) \boldsymbol{J}_A^v - y_A \widehat{\boldsymbol{J}}_c^v(M)}{\mathcal{D}_c(M, M_A)} \, \mathrm{d}M - \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_B \boldsymbol{J}_A^v - y_A \boldsymbol{J}_B^v}{\mathcal{D}_{AB}} \tag{C.8}$$

Considerando as aproximações das funções distribuição,

$$\widehat{Y}_c(M; \mathbf{x}, t) \approx \sum_{j=1}^{N_p} Y_{p_j}(\mathbf{x}, t) \delta_D \left[M - M_{p_j}(\mathbf{x}, t) \right] \tag{C.9}$$

$$\widehat{y}_c(M; \mathbf{x}, t) \approx \sum_{j=1}^{N_p} y_{p_j}(\mathbf{x}, t) \delta_D \left[M - M_{p_j}(\mathbf{x}, t) \right] \tag{C.10}$$

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(M) \approx \sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{j}_{p_j} \delta_D \left[M - M_{p_j} \right] \tag{C.11}$$

é possível escrever a força motriz do componente contínuo pela aproximação,

$$\begin{aligned}\widehat{\boldsymbol{d}}_c(M) \approx \quad & \sum_{j=1}^{N_p}\left[\nabla y_{p_j} + \left(y_{p_j} - Y_{p_j}\right)\frac{\nabla P}{P}\right]\delta_D\left(M - M_{p_j}\right) \\ - \quad & \sum_{j=1}^{N_p} y_{p_j}\nabla M_{p_j}\delta'_D\left(M - M_{p_j}\right) \end{aligned} \tag{C.12}$$

onde o primeiro termo da equação é proporcional a função delta de Dirac, δ_D, e o segundo termo é proporcional a derivada da função delta de Dirac, δ'_D. A etapa seguinte consiste na integração da Equação C.12 em todo o domínio da variável distribuída M (conforme a definição na Equação C.7), onde é importante saber as seguintes relações matemáticas para a integração:

$$\int_\Omega f(M)\delta_D(M - M_{p_j})\,\mathrm{d}M = f(M_{p_j}) \tag{C.13}$$

$$\begin{aligned}\int_\Omega f(M)\delta'_D(M - M_{p_j})\,\mathrm{d}M &= -\int_\Omega \frac{\partial f(M)}{\partial M}\delta_D(M - M_{p_j})\,\mathrm{d}M \\ &= -\int_\Omega f'(M)\delta_D(M - M_{p_j})\,\mathrm{d}M \\ &= -f'(M_{p_j}) \end{aligned} \tag{C.14}$$

Assim, a partir integração da Equação C.12 em relação a M a equação de Maxwell-Stefan para o componente contínuo é aproximada por

$$c_t\sum_{j=1}^{N_p}\boldsymbol{d}_{p_j} = \sum_{j=1}^{N_p}\sum_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{N_p}\frac{y_{p_j}\boldsymbol{J}^v_{p_k} - y_{p_k}\boldsymbol{J}^v_{p_j}}{Đ_c(M_{p_j}, M_{p_k})} + \sum_{j=1}^{N_p}\sum_{B=1}^{N_{esp}}\frac{y_{p_j}\mathbf{J}^v_B - y_B\boldsymbol{J}^v_{p_j}}{Đ_c(M_{p_j}, M_B)} \tag{C.15}$$

onde o segundo termo da Equação C.12 é nulo pois trata-se de um valor constante, cuja derivada é nula:

$$\frac{\partial\left(y_{p_j}\nabla M_{p_j}\right)}{\partial M} = 0 \tag{C.16}$$

Já a equação para o componente discreto é aproximada por:

$$c_t\mathbf{d}_A = \sum_{j=1}^{N_p}\frac{y_A\boldsymbol{J}^v_{p_j} - y_{p_j}\mathbf{J}^v_A}{Đ_c(M_{p_j}, M_A)} + \sum_{\substack{B=1\\B\neq A}}^{N_{esp}}\frac{\left(y_A\mathbf{J}^v_B - y_B\mathbf{J}^v_A\right)}{Đ_{AB}} \tag{C.17}$$

A partir da Equação C.15, pode-se escrever

$$c_t \boldsymbol{d}_{p_j} = \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{N_p} \frac{y_{p_j}\boldsymbol{J}^v_{p_k} - y_{p_k}\boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_{p_k})} + \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_{p_j}\mathbf{J}^v_B - y_B\boldsymbol{J}^v_{p_j}}{\mathcal{D}_c(M_{p_j}, M_B)} \tag{C.18}$$

para cada pseudocomponente.

Substituindo a relação de fechamento,

$$\boldsymbol{J}^v_{N_{esp}} M_{N_{esp}} = -\sum_{j=1}^{N_p} \boldsymbol{J}^v_{p_j} M_{p_j} - \sum_{A=1}^{N_{esp}-1} \boldsymbol{J}^v_A M_A \tag{C.19}$$

a equação para o componente contínuo fica igual a

$$\begin{aligned} c_t \boldsymbol{d}_{p_j} = \; & - \left[\sum_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{N_p} \frac{y_{p_k}}{\mathcal{D}_{j,k}} + \sum_{B=1}^{N_{esp}} \frac{y_B}{\mathcal{D}_{j,B}} + \frac{y_{p_j} M_{p_j}}{\mathcal{D}_{j,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right] \boldsymbol{J}^v_{p_j} \\ & + \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{N_p} \left(\frac{y_{p_j}}{\mathcal{D}_{j,k}} - \frac{y_{p_j} M_{p_k}}{\mathcal{D}_{j,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \boldsymbol{J}^v_{p_k} \\ & + \sum_{B=1}^{N_{esp}-1} \left(\frac{y_{p_j}}{\mathcal{D}_{j,B}} - \frac{y_{p_j} M_B}{\mathcal{D}_{j,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \boldsymbol{J}^v_B \end{aligned} \tag{C.20}$$

e a equação para o componente discreto fica:

$$\begin{aligned} c_t \boldsymbol{d}_A = \; & - \left[\sum_{k=1}^{N_p} \frac{y_{p_k}}{\mathcal{D}_{A,k}} + \sum_{\substack{B=1 \\ B\neq A}}^{N_{esp}} \frac{y_B}{\mathcal{D}_{A,B}} + \frac{y_A M_A}{\mathcal{D}_{A,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right] \boldsymbol{J}^v_A \\ & + \sum_{k=1}^{N_p} \left(\frac{y_A}{\mathcal{D}_{A,k}} - \frac{y_A M_{p_k}}{\mathcal{D}_{A,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \boldsymbol{J}^v_{p_k} \\ & + \sum_{\substack{B=1 \\ B\neq A}}^{N_{esp}-1} \left(\frac{y_A}{\mathcal{D}_{A,B}} - \frac{y_A M_B}{\mathcal{D}_{A,N_{esp}} M_{N_{esp}}} \right) \boldsymbol{J}^v_B \end{aligned} \tag{C.21}$$

Apêndice D

Equação de conservação de massa para um componente contínuo

A dedução do DQMoM pode ser descrita nas seguintes etapas:

1. caracterização da função distribuição pela aproximação da regra de quadratura Gauss-Christofell;
2. substituição da função distribuição aproximada na equação de conservação;
3. integração da equação pelo operador momento da função distribuição;
4. definição das equações de transporte dos pesos (ω_i) e abscissa-ponderada ($\eta_i = \omega_i I_i$);
5. construção do sistema do sistema linear para cálculo dos termos fontes das equações de transporte.

Para tanto, é conveniente saber algumas relações matemáticas para a integração de uma função $f(I)$ qualquer,

$$\int_\Omega f(I)\delta_D(I - I_i)\ \mathrm{d}I = f(I_i) \tag{D.1}$$

$$\int_\Omega f(I)\delta'_D(I - I_i)\ \mathrm{d}I = -\int_\Omega f'(I)\delta_D(I - I_i)\ \mathrm{d}I = -f'(I_i) \tag{D.2}$$

$$\int_\Omega f(I)\delta''_D(I - I_i)\ \mathrm{d}I = \int_\Omega f''(I)\delta_D(I - I_i)\ \mathrm{d}I = f''(I_i) \tag{D.3}$$

onde a derivada da função delta de Dirac é definida por:

$$\delta'_D(I - I_i) = \frac{\partial \delta_D}{\partial (I - I_i)} \tag{D.4}$$

Assim, a derivada temporal da função delta de Dirac é escrita por

$$\frac{\partial \delta_D\left(I-I_i\right)}{\partial t}=\frac{\partial \delta_D}{\partial\left(I-I_i\right)} \frac{\partial\left(I-I_i\right)}{\partial t}=-\frac{\partial I_i}{\partial t} \delta_D^{\prime}(I-I_i) \tag{D.5}$$

e a derivada espacial é igual a:

$$\frac{\partial \delta_D\left(I-I_i\right)}{\partial x_n}=\frac{\partial \delta_D}{\partial\left(I-I_i\right)} \frac{\partial\left(I-I_i\right)}{\partial x_n}=-\frac{\partial I_i}{\partial x_n} \delta_D^{\prime}(I-I_i)=\nabla I_i \delta_D^{\prime}(I-I_i) \tag{D.6}$$

Seja a equação de conservação de um componente contínuo:

$$\frac{\partial \widehat{\rho}_c(I ; \mathbf{x}, t)}{\partial t}+\nabla \cdot\left[\widehat{\rho}_c(I ; \mathbf{x}, t) \boldsymbol{v}\right]+\nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{j}}_c(I ; \mathbf{x}, t)=0 \tag{D.7}$$

e a aproximação da função distribuição de concentração mássica dada pela quadratura de Gauss-Christofell,

$$\widehat{\rho}_c(I ; \mathbf{x}, t) \approx \sum_{i=1}^{N_p} \omega_i \delta_D(I-I_i) \tag{D.8}$$

onde o peso da quadratura é igual a concentração mássica do pseudocomponente, $\omega_i=\rho_{p_i}$, e a abscissa I_i é uma propriedade qualquer, usada como variável de distribuição.

Realizando as etapas enumeradas acima para o termo de acúmulo, a dedução fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \widehat{\rho}_c(I ; \mathbf{x}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial\left[\omega_i \delta_D(I-I_i)\right]}{\partial t} \\
&= \frac{\partial \omega_i}{\partial t} \delta_D(I-I_i)-\omega_i \frac{\partial I_i}{\partial t} \delta_D^{\prime}(I-I_i) \\
\xrightarrow{\int I^k(\cdot)\, \mathrm{d}I} &= I_i^k \frac{\partial \omega_i}{\partial t}+k I_i^{k-1} \omega_i \frac{\partial I_i}{\partial t} \\
\xrightarrow{\eta_i=\omega_i I_i} &= I_i^k \frac{\partial \omega_i}{\partial t}-k I_i^k \frac{\partial \omega_i}{\partial t}+k I_i^{k-1} \frac{\partial \eta_i}{\partial t} \\
&= (1-k) I_i^k \frac{\partial \omega_i}{\partial t}+k I_i^{k-1} \frac{\partial \eta_i}{\partial t}
\end{aligned} \tag{D.9}$$

Já o termo do advectivo, em notação indicial, é conforme:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\upsilon_n}{\partial x_n} &= \frac{\partial\left[\omega_i \delta_D(I-I_i)\upsilon_n\right]}{\partial x_n} \\
&= \frac{\partial(\omega_i\upsilon_n)}{\partial x_n} - \omega_i\upsilon_n\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\delta'_D(I-I_i) \\
\xrightarrow{\int I^k(\cdot)\,\mathrm{d}I} &= I^k\frac{\partial(\omega_i\upsilon_n)}{\partial x_n} + kI^{k-1}\omega_i\upsilon_n\frac{\partial I_i}{\partial x_n} \\
\xrightarrow{\eta_i=\omega_i I_i} &= I^k\frac{\partial(\omega_i\upsilon_n)}{\partial x_n} - kI^k\frac{\partial(\omega_i\upsilon_n)}{\partial x_n} + kI^{k-1}\frac{\partial(\eta_i\upsilon_n)}{\partial x_n} \\
&= (1-k)\,I^k\frac{\partial(\omega_i\upsilon_n)}{\partial x_n} + kI^{k-1}\frac{\partial(\eta_i\upsilon_n)}{\partial x_n} \\
&= (1-k)\,I^k\nabla\cdot(\omega_i\boldsymbol{\upsilon}) + kI^{k-1}\nabla\cdot(\eta_i\boldsymbol{\upsilon}) \qquad \text{(D.10)}
\end{aligned}$$

A seguir, o termo difusivo é especificado para cada caso.

D.1 Modelo de Fick

O fluxo difusivo pelo modelo de Fick é conforme,

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(I;\mathbf{x},t) = -D_m(I)\left[\nabla\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\right] + D_m(I)\left[\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\frac{\nabla\rho}{\rho}\right] \qquad \text{(D.11)}$$

onde o primeiro termo é definido como difusivo e o segundo como um termo compressível.

Sabendo que as derivadas da função que descreve o coeficiente de difusão do componente contínuo na mistura, $D_m(I)$, são definidas por:

$$D'_m(I) = \frac{\partial D_m(I)}{\partial I} \qquad \text{(D.12)}$$

$$D''_m(I) = \frac{\partial^2 D_m(I)}{\partial I^2} \qquad \text{(D.13)}$$

As manipulações algébricas para a dedução do termo difusivo são as seguintes:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\frac{\partial\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)}{\partial x_n}\right) &= \frac{\partial}{\partial x_n}\left\{D_m(I)\frac{\partial\left[\omega_i\delta_D(I-I_i)\right]}{\partial x_n}\right\} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\delta_D(I-I_i)\right] \\
&\quad -\frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\delta'_D(I-I_i)\right] \\
&= \frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\right]\delta_D(I-I_i) \\
&\quad -D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\delta'_D(I-I_i) \\
&\quad -\frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\right]\delta'_D(I-I_i) \\
&\quad +D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\delta''_D(I-I_i) \\
&= \frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\right]\delta_D(I-I_i) \\
&\quad -\left[D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}+\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\right)\right]\delta'_D(I-I_i) \\
&\quad +\left[D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\right]\delta''_D(I-I_i) \\
&\xrightarrow{\eta_i=\omega_i I_i} \frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\right]\delta_D(I-I_i) \\
&\quad -\left[\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\frac{\partial\eta_i}{\partial x_n}\right)-I_i\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\right)\right]\delta'_D(I-I_i) \\
&\quad +\left[D_m(I)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\right]\delta''_D(I-I_i) \\
&\xrightarrow{\int I^k(\cdot)\,\mathrm{d}I} [1-k]\,I_i^k\frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I_i)\frac{\partial\omega_i}{\partial x_n}\right]+kI_i^{k-1}\frac{\partial}{\partial x_n}\left[D_m(I_i)\frac{\partial\eta_i}{\partial x_n}\right] \\
&\quad +\left[I_i^kD''_m(I_i)+2kI_i^{k-1}D'_m(I_i)+k(k-1)I_i^{k-2}D_m(I_i)\right]\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n} \\
&= [1-k]\,I_i^k\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\nabla\omega_i\right]+kI_i^{k-1}\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\nabla\eta_i\right] \\
&\quad +\left[I_i^kD''_m(I_i)+2kI_i^{k-1}D'_m(I_i)+k(k-1)I_i^{k-2}D_m(I_i)\right]\omega_i\nabla I_i\cdot\nabla I_i
\end{aligned}
\tag{D.14}
$$

Por fim, o termo de compressibilidade é descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\widehat{\rho}_c(I;\mathbf{x},t)\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right) &= \frac{\partial}{\partial x_n}\left\{D_m(I)\left[\omega_i\delta_D(I-I_i)\right]\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right\} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\omega_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right)\delta_D(I-I_i) \\
&\quad -D_m(I)\frac{\omega_i}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\delta'_D(I-I_i) \\
\xrightarrow{\eta_i=\omega_i I_i} &= \frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\omega_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right)\delta_D(I-I_i) \\
&\quad -\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\eta_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right)\delta'_D(I-I_i) \\
&\quad +I_i\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I)\omega_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right)\delta'_D(I-I_i) \\
\xrightarrow{\int I^k(\cdot)\,\mathrm{d}I} &= \left[1-k\right]I_i^k\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I_i)\omega_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right) \\
&\quad +kI_i^{k-1}\frac{\partial}{\partial x_n}\left(D_m(I_i)\eta_i\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n}\right) \\
&\quad +I_i^k D'_m(I_i)\omega_i\frac{\partial I_i}{\partial x_n}\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_n} \\
&= \left[1-k\right]I_i^k\nabla\cdot\left(D_m(I_i)\omega_i\frac{\nabla\rho}{\rho}\right) \\
&\quad +kI_i^{k-1}\nabla\cdot\left(D_m(I_i)\eta_i\frac{\nabla\rho}{\rho}\right) \\
&\quad +I_i^k D'_m(I_i)\frac{\omega_i}{\rho}\nabla I_i\cdot\nabla\rho
\end{aligned} \tag{D.15}$$

Assim, a formulação do DQMoM para a equação de evolução de peso é conforme,

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial t}+\nabla\cdot(\omega_i\boldsymbol{v})-\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\nabla\omega_i\right]+\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\omega_i\frac{\nabla\rho}{\rho}\right]=a_i \tag{D.16}$$

e a equação de transporte de abscissa-ponderada é descrita por,

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t}+\nabla\cdot(\eta_i\boldsymbol{v})-\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\nabla\eta_i\right]+\nabla\cdot\left[D_m(I_i)\eta_i\frac{\nabla\rho}{\rho}\right]=b_i \tag{D.17}$$

onde os termos a_i e b_i são calculados a partir da solução do sistema linear do DQMoM,

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{N_p}\left[1-k\right]I_i^k a_i+\sum_{i=1}^{N_p}kI_i^{k-1}b_i= \\
&\sum_{i=1}^{N_p}\left[I_i^k D''_m(I_i)+2kI_i^{k-1}D'_m(I_i)+k(k-1)I_i^{k-2}D_m(I_i)\right]c_i+\sum_{i=1}^{N_p}I_i^k d_i
\end{aligned} \tag{D.18}$$

onde:

$$c_i = \omega_i \nabla I_i \cdot \nabla I_i \tag{D.19}$$

$$d_i = \nabla \cdot (D'_m(I_i)\nabla \eta_i) - I_i \nabla \cdot (D'_m(I_i)\nabla \omega_i) = D'_m(I_i)\frac{\omega_i}{\rho}\nabla I_i \cdot \nabla \rho \tag{D.20}$$

A seguir, é descrito o procedimento adotado para implementar o sistema linear da formulação DQMoM pelo modelo de Fick. A Equação D.18 pode ser escrita na forma matricial:

$$\mathbf{A}_{(2N_p \times 2N_p)} \boldsymbol{x}_{(2N_p \times 1)} = \mathbf{C}_{(2N_p \times 1)} \tag{D.21}$$

O vetor independente $\boldsymbol{x}$ é formado pelo termo fonte das equações de transporte a_j e b_j. A matriz $\mathbf{A}$ é construída pelos coeficientes que multiplicam a_j e b_j na Equação D.18. A matriz de coeficientes pode ser definida como $A_{k,j}$ onde a linha k refere-se ao momento k ($k = 0, ..., 2N_p - 1$) e as colunas j e $2j$ referem-se ao ponto j da quadratura ($j = 1, ..., N_p$).

As primeiras duas linhas da matriz $\mathbf{A}$ são definidas por:

$$j = 1, ..., N_p \begin{cases} A_{0,j} = 1 & , A_{0,j+N_p} = 0 \ , \\ A_{1,j} = 0 & , A_{1,j+N_p} = 1 \ , \end{cases}$$

A construção dos demais coeficientes de $\mathbf{A}$ é feita através de uma seqüência de cálculos que dependem da definição de um vetor auxiliar, $\mathbf{h}_{(N_p \times 1)}$. Os coeficientes do vetor auxiliar são inicialmente definidos como as abscissas. Assim, como a variável escolhida foi a massa molar, $h_j = M_{p_j}$. Em seguida, os coeficientes da linha $k = 2$ até a linha $k = 2N_p - 1$ são calculados da seguinte forma:

$$\begin{array}{l} k = 2, ..., 2N_p - 1 \\ \text{e} \\ j = 1, ..., N_p \end{array} \begin{cases} 1. \ A_{k,j+N_p} = (k)h_j & , \\ 2. \ h_j = h_j M_{p_j} & , \\ 3. \ A_{k,j} = (1-k)h_j & \end{cases}$$

Para evitar o uso da função potência, a construção do vetor $\mathbf{C}$ também depende do vetor auxiliar $\mathbf{h}$. Os coeficientes das duas primeiras linhas de $\mathbf{C}$ são calculados sequencialmente por:

$$k = 0, 1 \begin{cases} 1. \ C_0 = \sum_{j=1}^{N_p} \left[D''_m(M_{p_j}) c_j + d_j \right] & , \\ 2. \ h_j = M_{p_j} & , \\ 3. \ C_1 = \sum_{j=1}^{N_p} \left[D''_m(M_{p_j}) h_j c_j + 2D'_m(M_{p_j}) c_j + h_j d_j \right] & , \end{cases}$$

Os demais coeficientes de $\mathbf{C}$ são determinados através de uma série de somatórios,

na seguinte seqüência:

$$k = 2, ..., 2N_p - 1 \begin{cases} 1.\ C_k = & \sum_{j=1}^{N_p} \left[2kD'_m(M_{p_j}) h_j c_j \right] \\ & + \sum_{j=1}^{N_p} \left[k(k-1) D_m(M_{p_j}) \dfrac{h_j}{M_{p_j}} c_j \right] \ , \\ 2.\ h_j = & h_j M_{p_j} \ , \\ 3.\ C_k = & C_k + \sum_{j=1}^{N_p} \left[D''_m(M_{p_j}) h_j c_j \right] \\ & + \sum_{j=1}^{N_p} \left[D_m(M_{p_j}) d_j \right] \end{cases}$$

Por fim, o vetor independente $\boldsymbol{x}$ pode ser calculado através do método de decomposição LU. É importante observar que o procedimento de cálculo descrito deve ser realizado para todos os volumes do domínio de simulação.

D.2 Modelo de Maxwell-Stefan

O termo difusivo no caso da difusão pelo modelo de Maxwell-Stefan é descrito pela seguinte aproximação:

$$\widehat{\boldsymbol{j}}_c(M) \approx \sum_{i=1}^{N_p} \boldsymbol{j}_i \delta_D(I - I_i) \tag{D.22}$$

Aplicando a seqüência da dedução do DQMoM, o termo difusivo fica conforme:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \widehat{\boldsymbol{j}}_c(M) &= \frac{\partial \left[j_{n,i} \delta_D(I - I_i) \right]}{\partial x_n} \\ &= \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x_n} \delta_D(I - I_i) + j_{n,i} \frac{\partial I_i}{\partial x_n} \delta'_D(I - I_i) \\ \xrightarrow{\int I^k(\cdot)\, \mathrm{d}I} &= I_i^k \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x_n} + k I_i^{k-1} j_{n,i} \frac{\partial I_i}{\partial x_n} \\ \xrightarrow{\eta_i = \omega_i I_i} &= I_i^k \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x_n} + k I_i^{k-1} \frac{\partial (j_{n,i} I_i)}{\partial x_n} - k I_i^k \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x_n} \\ &= (1-k) I_i^k \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x_n} + k I_i^{k-1} \frac{\partial (j_{n,i} I_i)}{\partial x_n} \\ &= (1-k) I_i^k \nabla \cdot \boldsymbol{j}_i + k I_i^{k-1} \nabla \cdot (I_i \boldsymbol{j}_i) \end{aligned} \tag{D.23}$$

Agrupando todos os termos de acúmulo e advectivo, a formulação do DQMoM é escrita por:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N_p} (1-k)\, I_i^k \left[\frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\omega_i \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_i \right] \\ + & \sum_{i=1}^{N_p} k I_i^{k-1} \left[\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_i \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{j}_i I_i) \right] = 0 \end{aligned} \tag{D.24}$$

Assim, como o sistema linear formado é identicamente nulo, é possível escrever a equação de transporte de peso como,

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\omega_i \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot \boldsymbol{j}_i = 0 \tag{D.25}$$

e a equação de transporte para a abscissa-ponderada por:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\eta_i \boldsymbol{v}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{j}_i I_i) = 0 \tag{D.26}$$

Apêndice E

Propriedades da Mistura

E.1 Viscosidade

A fórmula de REICHENBERG [101] (*apud* REID *et al.* [102]) foi usada para calcular a viscosidade dos alcanos

$$\mu = \frac{M^{1/2}T}{a^*\left[1+(4/T_c)\right]\left[1+0.36T_r(T_r-1)\right]^{1/6}}\frac{T_r(1+270\mu_r^4)}{T_r+270\mu_r^4} \tag{E.1}$$

onde a viscosidade dinâmica calculada em μP, T é a temperatura, $T_r = T/T_c$ onde T_c é a temperatura crítica, M é a massa molar,

$$\mu_r = 52,46\frac{P_c}{T_c^2} \tag{E.2}$$

onde P_c é a pressão crítica e

$$a^* = \sum N_i C_i \tag{E.3}$$

onde N_i é o número de grupos $-CH_3$ para cada alcano e $C_i = 9,04$ refer-se a contribuição do $-CH_3$.

A fórmula de Sutherland foi usada para o cálculo da viscosidade do nitrogênio:

$$\eta = \eta_o\frac{(T_o+C)}{(T+C)}\left(\frac{T}{T_o}\right)^{3/2} \tag{E.4}$$

onde $T_o = 540,99^oR$ e $\eta_o = 0,01781cP$.

O método de WILKE [103] foi adotado no cálculo da viscosidade da mistura multicomponente.

$$\eta_m = \sum_{i=1}^{N}\frac{y_i\eta_i}{\sum_{j=1}^{N}y_i\phi_{ij}} \tag{E.5}$$

onde

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8\,(1 + M_i/M_j)\right]^{1/2}} \tag{E.6}$$

E.2 Coeficiente de Difusão

Foi adotada a correlação desenvolvida por FULLER e GIDDINGS [104] e FULLER *et al.* [105, 106] [apud 102] para o cálculo do coeficiente de difusão binário,

$$Đ_{AB} = \frac{0,00146\,T^{1,75}}{P\,M_{AB}^{0,5}\left[(\Sigma_v)_A^{1/3} + (\Sigma_v)_B^{1/3}\right]^2} \tag{E.7}$$

onde, para todos os casos estudados no presente trabalho $Đ_{AB} = \mathscr{D}_{AB}$, e

$$M_{AB} = 2\left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right]^{-1} \tag{E.8}$$

onde a unidade da massa molar é em $g/gmol$, a pressão é em bar, a temperatura está em Kelvin e $Đ_{AB}$ está em cm^2/s. O termo $\sum_v$ corresponde ao somatório dos volumes de difusão atômica, conforme os dados da Tabela E.1:

Tabela E.1: Volume de difusão atômica.

Átomo ou Molécula	Volume de Difusão
C	15,9
H	2,31
N_2	18,5

O coeficiente de difusão D_{Am}, adotado na formulação pelo modelo de Fick, correspondeu ao coeficiente de difusão binário de cada alcano em nitrogênio. A função que descreve o coeficiente de difusão do componente contínuo na mistura, $D_m(M)$, foi obtida através da aproximação dos dados de D_{Am} por uma função de potência,

$$D_m(M) \approx D_{A,N_2} = 1,97 \cdot 10^{-5} \times \left(\frac{M_A}{0,20214}\right)^{-0,538} \tag{E.9}$$

onde M_A é a massa molar dos hidrocarbonetos em kg/mol e o coeficiente de difusão é em m^2/s.

O coeficiente de difusão do nitrogênio na mistura de hidrocarbonetos foi aproximado pelo coeficiente de difusão binário do nitrogênio com o alcano $C_{10}H_{23} - N_2$ cujo valor é $D_{N_2,A} = 1,0274 \cdot 10^{-5} m^2/s$.

E.3 Pressão de Bolha e Orvalho

A pressão de bolha e de orvalho da mistura de hidrocarbonetos foram calculadas segundo a Lei re Raoult,

$$P_{bub} = \sum_{A=1}^{N} P_A^{sat}(T, M_A) y_{A,N} \tag{E.10}$$

$$P_{dew} = \left[\sum_{A=1}^{N} \frac{y_{A,N}}{P_A^{sat}(T, M_A)} \right]^{-1} \tag{E.11}$$

Note que, P_{bub} and P_{dew} são calculados apenas para o somatório das frações de hidrocarbonetos e $y_{A,N} = y_A / \sum_B y_B$ é a composição de hidrocarbonetos normalizada.

Foi adotada a correlação de HUANG e RADOSZ [61] para o cálculo da pressão de saturação, P_A^{sat} em bar,

$$P_A^{sat}(T, M_A) = \mathrm{e}^{\left(C_1(M_A) - \frac{C_2(M_A)}{T}\right)} \tag{E.12}$$

$$C_1(M_A) = 9,5046 + 0,016104 M_A \tag{E.13}$$

$$C_2(M_A) = \mathrm{e}^{(5,0237 + 0,72702 \log M_A)} \tag{E.14}$$

onde a temperatura está em Kelvin e M_A é a massa molar em $g/gmol$.

Apêndice F

Histórico dos Algoritmos de Acoplamento

Foram testadas diferentes propostas de implementações da equação de transporte de massa para a formulação convencional, ou seja, uma mistura multicomponente formulada apenas pelas equações de transporte para espécies química conhecidas. O objetivo foi verificar qual implementação obtinha a melhor convergência.

Considerando o modelo difusivo de Fick, a equação de transporte de massa é escrita conforme:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \boldsymbol{v}) = \nabla \cdot \{D_{Am} [\nabla \rho_A - \rho_A \nabla \ln \rho]\} \tag{F.1}$$

O primeiro e o segundo termo do lado esquerdo da equação correspondem, respectivamente, a variação temporal e ao fluxo advectivo da concentração mássica da espécie. A contribuição difusiva é dividida em dois termos do lado direito da equação onde o segundo termo corresponde a contribuição da variação da massa específica da mistura, chamado de termo de compressibilidade. Como existe o transporte de massa de diversos componentes, a massa especifica da mistura irá variar de acordo com a variação da composição da mistura. Desta forma, esse termo representa grande importância no processo de convergência das equações que governam o problema.

Desta forma, é proposta a construção do sistema linear para a solução do campo de concentração mássica da espécie química, ρ_A, segundo duas formulações principais: explícita e implícita. Na formulação explícita, o termo de compressibilidade é considerado um termo fonte na equação, enquanto que na formulação implícita, a contribuição deste termo é incluída diretamente na matriz de coeficientes.

Assim, a equação de transporte segundo uma formulação explícita pode ser escrita conforme,

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \boldsymbol{v}) - \nabla \cdot (D_{Am} \nabla \rho_A) = -S_A \tag{F.2}$$

onde o termo de compressibilidade foi descrito do lado direto da equação através da notação S_A, calculado conforme:

$$S_A = \nabla \cdot \left(D_{Am} \frac{\rho_A}{\rho} \nabla \rho \right) \tag{F.3}$$

Já na formulação implícita, a equação de transporte é manipulada e escrita conforme,

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \boldsymbol{v}) - \nabla \cdot (D_{Am} \nabla \rho_A) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\Phi}_A \rho_A) = 0 \tag{F.4}$$

onde o termo de compressibilidade é uma contribuição na forma de um fluxo advectivo, $\boldsymbol{\Phi}$,

$$\boldsymbol{\Phi} = \frac{\nabla \rho}{\rho} \tag{F.5}$$

calculado para cada componente por:

$$\boldsymbol{\Phi}_A = D_{Am} \boldsymbol{\Phi} \tag{F.6}$$

No entanto, como o acoplamento na massa especifica da mistura pode afetar a convergência de todas as equação de conservação, são propostos diferentes algoritmos que estabelecem diferentes padrões de convergência de acordo com o cálculo do termo de compressibilidade no processo de solução.

Assim, são propostos três algoritmos diferentes para o cálculo do termo de compressibilidade considerando a formulação explícita. No *Algoritmo 01*, o termo de compressibilidade é considerado fixo no passo de tempo. Já no *Algoritmo 02*, o cálculo do termo é atualizado antes da solução do transporte de massa dos componentes, no início no *loop* de convergência da massa específica da mistura. Por fim, no *Algoritmo 03* a compressibilidade é atualizada simultaneamente a solução das equações de transporte dos componentes. A seguir, as etapas dos algoritmos 1, 2 e 3 são apresentados de forma resumida, onde as diferenças entre os algoritmos foi descrita em negrito.

Algoritmo 1:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.
2. **Cálculo de S_A, conforme Equação F.3.**
3. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.
4. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo

com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

4.1 **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.2.**

4.2 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^{\star}$.

4.3 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^{\star}$.

4.4 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

4.5 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

4.6 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^{\star})$.

5. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

Algoritmo 2:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.

2. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.

3. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

   3.1 **Cálculo de S_A, conforme Equação F.3.**

   3.2 **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.2.**

   3.3 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^{\star}$.

   3.4 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^{\star}$.

   3.5 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

3.6 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

3.7 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^\star)$.

4. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

Algoritmo 3:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.

2. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.

3. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

   3.1 Laço interno para convergência das equações de transporte:

      a **Cálculo de S_A, conforme Equação F.3.**

      b **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.2.**

   3.2 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^\star$.

   3.3 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^\star$.

   3.4 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

   3.5 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

   3.6 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^\star)$.

4. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

As propostas de cálculo do termo de compressibilidade para a formulação implícita é semelhante aos algoritmos citados. Assim, o fluxo de compressibilidade, $\mathbf{\Phi}$ pode ser calculado de forma fixa no passo de tempo (*Algoritmo 04*), no *loop* de convergência da massa específica (*Algoritmo 05*) ou simultâneo a solução da equação de transporte de massa (*Algoritmo 06*). A seguir, as etapas dos algoritmos 4, 5 e 6 são apresentados de forma resumida, onde as diferenças entre os algoritmos foi descrita em negrito.

Algoritmo 4:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.
2. **Cálculo de $\mathbf{\Phi}_A$, conforme Equação F.6**
3. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.
4. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.
   - 4.1 **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.4.**
   - 4.2 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^{\star}$.
   - 4.3 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^{\star}$.
   - 4.4 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.
   - 4.5 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.
   - 4.6 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^{\star})$.
5. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

Algoritmo 5:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.
2. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.
3. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

   3.1 **Cálculo de Φ_A, conforme Equação F.6**

   3.2 **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.4.**

   3.3 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^{\star}$.

   3.4 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^{\star}$.

   3.5 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

   3.6 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

   3.7 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^{\star})$.

4. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

Algoritmo 6:

Para cada passo de tempo:

1. Predição de ρ, conforme Equação 5.63.
2. Predição do campo de velocidade, conforme Equação 5.66.
3. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para ρ_A, ρ_{p_j} e $\eta_j \forall A, j$ de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{mass} \leqq N_{mass}^{max}$.

3.1 Laço interno para convergência das equações de transporte:

   a **Cálculo de Φ_A, conforme Equação F.6**

   b **Solução de N_{esp} equações para os componentes discretos, conforme Equação F.4.**

3.2 Cálculo do somatório das concentrações mássicas dos componentes da mistura, conforme Equação 5.24, e armazenamento do resultado como $\rho^{\star}$.

3.3 Cálculo da massa molar da mistura, conforme Equação 5.27, onde $Y_{p_j} = \rho_{p_j}/\rho^{\star}$.

3.4 Cálculo do fator de compressibilidade ψ, conforme Equação 5.71.

3.5 Cálculo da massa específica da mistura ρ, conforme Equação 5.70.

3.6 Imposição do fechamento do somatório das frações do componentes pela correção de ρ_A, ρ_{p_j} e η_j multiplicados pelo fator $(\rho/\rho^{\star})$.

4. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade baseado no PISO [95] até que a convergência é atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância mista da Equação 5.88 ou até o número máximo de iterações, $N_{PISO} \leqq N_{PISO}^{max}$.

Foi realizada uma simulação para cada um dos algoritmos propostos para o caso teste de misturação em canal T, na malha de 50.000 volumes. A Figura F.1 mostra o valor do critério de tolerância mista (conforme Equação 5.88), em todo o domínio de cálculo, em relação a concentração de todos os componentes (Erro ρ_A^{max}), ao longo do tempo de simulação. A Figura F.2 representa o número de iterações no laço de convergência de massa específica da mistura (item 4 no algoritmo 1 e 4 e, item 3 nos demais algoritmos) necessárias para atingir o critério de erro das concentrações mássicas (ρ_A). A Figura F.3 mostra o maior valor do critério de tolerância da pressão absoluta (Erro P) encontrado em todo o domínio, ao longo da simulação.

A análise das Figuras F.1 e F.3 permite concluir que foi possível atingir os critérios de erro misto estabelecidos tanto para pressão, quanto para a concentração mássica dos componentes para todos os algoritmos propostos. Isto pode ser visto pelo fato de que o erro reportado ao longo dos passos de tempo está sempre abaixo da unidade e, portanto, os valores estabelecidos para os critérios de erro relativo e absolutos foram atingidos. Além disso, a Figura F.1 permite notar que o Algoritmo 05 apresenta o melhor padrão de convergência, uma vez que apresenta simultaneamente os menores erros e as menores oscilações do mesmo. A análise das Figuras F.3 e F.2 não mostra distinção significativa entre os padrões de convergência dos algoritmos sendo, portanto, a análise da convergência da concentração mássica o fator preponderante para distinguir o melhor algoritmo de acoplamento.

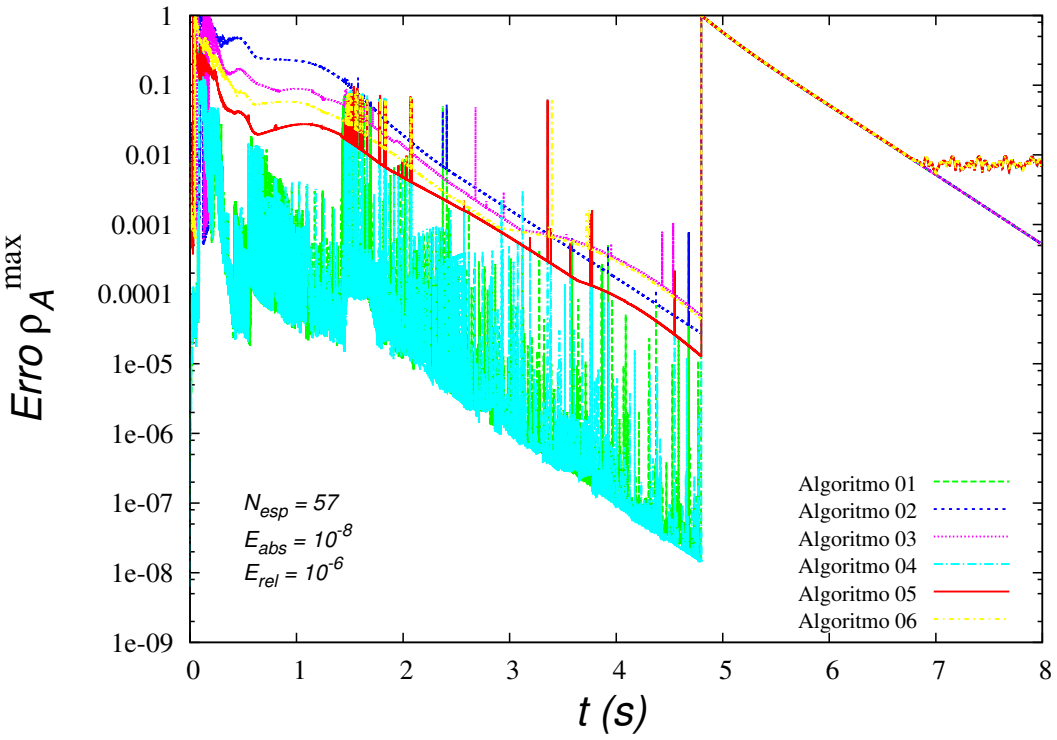


Figura F.1: Máximo erro de concentração mássica em todo o domínio de cálculo (Erro ρ_A^{max}).

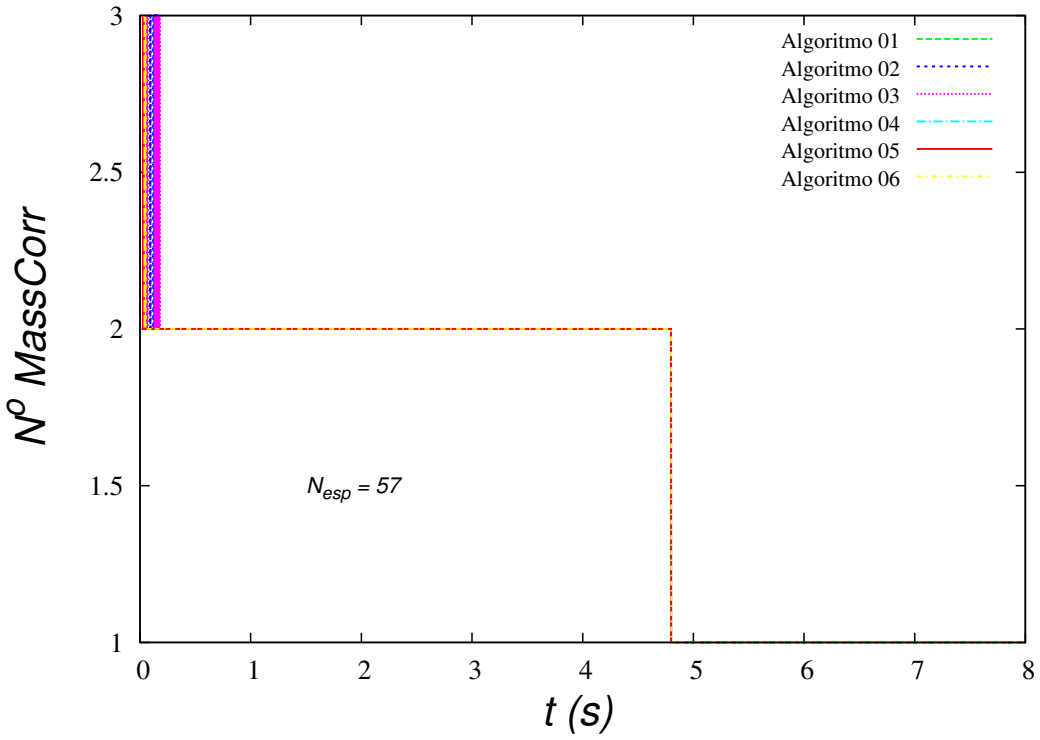


Figura F.2: Número de iterações necessárias para atingir o critério de erro misto em ρ_A e obter a convergência no acoplamento mássico ($nMass$).

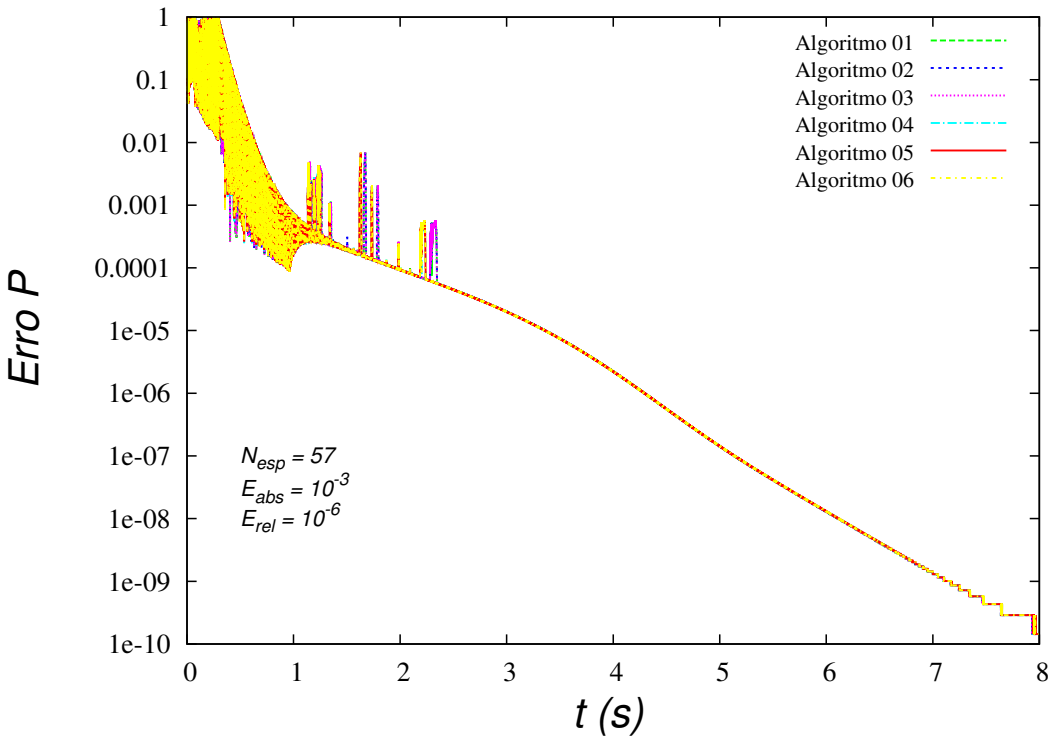


Figura F.3: Erro misto na pressao relativa.