



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jesús Efraín Apolinar Hernández

**Simulação Numérica de Reatores Catalíticos Heterogêneos Aplicados à Síntese
de Fischer-Tropsch**

Florianópolis
2023

Jesús Efraín Apolinar Hernández

**Simulação Numérica de Reatores Catalíticos Heterogêneos Aplicados à Síntese
de Fischer-Tropsch**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de mestre
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Coorientador: Prof. Dr.^a Cíntia Soares

Prof. Dr. Sávio Leandro Bertoli

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Apolinar-Hernández , Jesús Efraín

Simulação numérica de reatores catalíticos heterogêneos aplicados à síntese de Fischer-Tropsch / Jesús Efraín Apolinar-Hernández ; orientador, Natan Padoin , coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Sávio Leandro Bertoli , 2023.

123 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fluidodinâmica Computacional. 3. Processo Fischer-Tropsch. 4. Reator de Leito Fixo. 5. Dinâmica de Corpo Rígido. I. Padoin , Natan . II. Soares, Cíntia . III. Bertoli , Sávio Leandro IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jesús Efraín Apolinar Hernández

Simulação Numérica de Reatores Catalíticos Heterogêneos Aplicados à Síntese de Fischer-Tropsch

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Emilio Ernesto Paladino, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Jonathan Utzig, Dr.
Fundação Universidade Regional de Blumenau

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Prof. Dr. Natan Padoin
Orientador

Florianópolis, 2023.

Deus seja louvado.
Este trabalho é dedicado a minha família
e aos meus colegas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Natan Padoin, Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e ao Prof. Dr. Sávio Bertoli, pelas orientações que tornaram possível esta pesquisa. Agradeço sinceramente por compartilharem seu conhecimento e experiência comigo, por sua compreensão, e por me permitirem explorar novos horizontes acadêmicos.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de estudar numa instituição de excelência.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e aos professores pelas aulas ministradas que contribuíram na minha formação.

Agradeço poder participar do Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC), um espaço de interlocução e troca de ideias.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos (PRH 11.1) junto com a ANP-FINEP por viabilizarem a bolsa integral de estudos e pelo oferecimento de eventos acadêmicos.

Agradeço à banca examinadora por se disponibilizar a avaliar este trabalho. Sua leitura e análise é fundamental para melhoria desta pesquisa.

Considero que o ponto onde estou é o resultado de muitas ações que foram, são e virão a ser. Por esse motivo, gostaria de agradecer também ao Dr. Eliseo Hernández da Universidad Veracruzana, que me deu a oportunidade de iniciar na pesquisa. Em muitos momentos me lembrava dele em cada linha de código que implementava. Também agradeço ao povo brasileiro por acolher a um estrangeiro.

*“Para cada simetria corresponde
uma lei de conservação”
(Noether, 1916)*

RESUMO

O processo Fischer-Tropsch (FT) revolucionou a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese. Apesar dos desafios históricos em investimentos focados à pesquisa/infraestrutura, o processo FT é alvo de pesquisa contínua. Seu potencial para contribuir com energia e produtos químicos sustentáveis na atual transformação energética impulsiona o desenvolvimento. A síntese FT é conduzida em uma variedade de reatores, cada qual possuindo características e aplicações específicas. Entre os diversos tipos existentes, destaca-se o reator de leito fixo como um dos mais relevantes pela ampla janela de operação. No entanto, uma das principais dificuldades está relacionada à gestão do calor gerado durante as reações exotérmicas no leito catalítico. O aumento da temperatura pode impactar a seletividade e a atividade do catalisador, influenciando a formação dos produtos desejados. Além disso, o leito fixo pode enfrentar problemas de fluxo e distribuição desigual dos reagentes e produtos, o que pode reduzir a eficiência e a conversão. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da temperatura no escalonamento de reatores de leito fixo com baixa razão de diâmetro tubo-partícula (N) por meio de técnicas de fluidodinâmica computacional na síntese de hidrocarbonetos líquidos no processo de FT. A metodologia utilizada envolve a combinação de Dinâmica de Corpos Sólidos (DCS) para a criação da geometria do leito e de Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) para a análise fenomenológica. No processo de geração da geometria, foram avaliados parâmetros como porosidade média, porosidade média radial e tortuosidade em leitos com diferentes valores de N . No âmbito da análise fenomenológica, foram consideradas variações na temperatura da parede, e os resultados foram analisados considerando a conversão e a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos, usando dados simulados provenientes da literatura como base para comparação. Por um lado, os resultados demonstraram que a partir do enfoque da DCS é possível obter diferentes graus de compactação do leito e das onze correlações avaliadas, dez tiveram um desvio médio percentual menor que 10% da porosidade média, do mesmo modo a porosidade radial e a tortuosidade concordam com os dados experimentais da literatura. Se reportou que para $N = 5$, os desvios percentuais no modelo 3D em relação aos dados da literatura aumentavam, ao tempo em que a temperatura de parede diminuía; caso contrário para $N = 3$ e $N = 4$, alcançando um desvio máximo de 22% e 35%, respectivamente. A associação que se realiza é que esses desvios estão associados à forma de empacotamento do leito que modifica as frações de vazios no leito. Por outro lado, a abordagem probabilística sugere operar o reator a baixas temperaturas e com uma razão de alimentação de pelo menos 2 para evitar a saturação do sistema com altas concentrações de reagentes. A preferência é por uma relação de $H_2/CO = 1$ para temperaturas abaixo de 220 °C, e uma relação de 3 quando a temperatura é maior para manter uma alta probabilidade de crescimento de hidrocarbonetos líquidos. No entanto, os altos valores da probabilidade de crescimento de cadeia (α) e seletividade serão limitados pelos níveis de conversão. Somente sob as condições de temperatura de parede de 500 °C e uma concentração de alimentação de 25 mol/m³ é possível permanecer dentro da faixa operacional do processo de Fischer-Tropsch em Baixa Temperatura (FTBT), assegurando um valor de α superior a 85%.

Palavras-chave: Fluidodinâmica Computacional. Processo Fischer-Tropsch. Reator de Leito Fixo. Dinâmica de Corpo Rígido.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch (FT) process, developed by Franz Fischer and Hans Tropsch in the 1920s, revolutionized the production of liquid hydrocarbons from synthesis gas. Despite historical challenges related to optimizing selectivity, catalytic activity, and infrastructure investments, ongoing research is driven by FT process potential to contribute to sustainable energy and chemical production in the current energy transformation. FT synthesis is conducted in various reactors, each with specific characteristics and applications. Among these, the fixed-bed reactor stands out as one of the most relevant due to its wide operating range. However, managing the heat generated during exothermic reactions in the catalytic bed is a significant challenge. Temperature increases can impact catalyst selectivity and activity, affecting product formation. Additionally, fixed beds may face issues related to uneven reactant and product distribution, potentially reducing efficiency and conversion. This study aims to analyze the temperature effect on scaling fixed-bed reactors with a low tube-to-particle diameter ratio (N) using computational fluid dynamics (CFD) techniques in liquid hydrocarbon synthesis via FT. The methodology combines Rigid Body Dynamics (RBD) for bed geometry creation and Computational Fluid Dynamics (CFD) for phenomenological analysis. Parameters such as average porosity, radial average porosity, and tortuosity were evaluated for beds with different N values during geometry generation. In terms of phenomenological analysis, wall temperature variations were conducted, and the results were analyzed based on conversion and selectivity for hydrocarbons with more than five carbon atoms in the chain, using simulated data from the literature for comparison. Results showed that, from an RBD perspective, different bed compaction levels can be obtained, and out of the eleven evaluated correlations, ten had a mean percentage deviation of less than 10% from the average porosity. Similarly, radial porosity and tortuosity agreed with literature experimental data. For $N = 5$, percentage deviations in the 3D model increased as wall temperature decreased. Conversely, for $N = 3$ and $N = 4$, deviations reached a maximum of 22% and 35%, respectively. These deviations were associated with the bed's packing, which modified void fractions in the bed. On the probabilistic approach side, it is suggested to operate the reactor at low temperatures with a feed ratio of at least 2 to avoid saturating the system with high reactant concentrations. A preference is given to an $H_2/CO = 1$ for temperatures below 220 °C and a ratio of 3 for higher temperatures to maintain a high probability of liquid hydrocarbon growth. However, high values of chain growth probability (α) and selectivity are limited by conversion levels. Only under the conditions of a wall temperature of 500 °C and a feed concentration of 25 mol/m³ is it possible to stay within the operational range in the Low-Temperature Fischer-Tropsch process (FTBT), ensuring an α parameter value greater than 85%.

Keywords: Computational Fluid Dynamics. Fischer-Tropsch Process. Fixed Bed Reactor. Rigid Body Dynamic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico que ilustra a variação histórica no preço nominal médio do barril de petróleo ao longo dos anos, destacando oscilações e tendências de mercado	22
Figura 2 – Esquema do crescimento e terminação da cadeia do hidrocarboneto segundo o mecanismo tradicional ASF	32
Figura 3 – Mecanismo tradicional de crescimento de cadeia e seletividade conforme a probabilidade de crescimento da cadeia	33
Figura 4 – Variação das condições operacionais entre os diversos tipos de reatores de síntese de FT para a produção de hidrocarbonetos	35
Figura 5 – Esquema do tensor tensão representado como a soma da pressão termodinâmica e do tensor de forças viscosas	47
Figura 6 – Metodologia adotada nas simulações da fluidodinâmica	50
Figura 7 – Diagrama da vista frontal e superior da posição inicial das esferas .	53
Figura 8 – Esfera UV: topologia considerada para as simulações no Blender e no COMSOL. Em ordem crescente, o nível de refinamento considera: a) 8 segmentos e 4 anéis; b) 32 segmentos e 16 anéis; c) 100 segmentos e 50 anéis	54
Figura 9 – Icosaedro: topologia considerada para as simulações no Blender e no COMSOL. Em ordem crescente o nível de refinamento considera: a) 1 subdivisão; b) 2 subdivisões; c) 3 subdivisões	55
Figura 10 – Cubo com alta esfericidade: topologia considerada para as simulações no Blender e no COMSOL. Em ordem crescente o nível de refinamento considera: a) 0 subdivisão; b) 1 subdivisão; c) 4 subdivisões	55
Figura 11 – Diferença entre o modelo STL utilizado no Blender e o modelo CAD utilizado no COMSOL	55
Figura 12 – Diagrama da metodologia utilizada no Blender para avaliar o efeito dos coeficientes de fricção e amortecimento na geração da matriz porosa	56
Figura 13 – Variação tridimensional da concentração e da velocidade junto com as equações utilizadas para o cálculo da seletividade, probabilidade média de crescimento de cadeia de hidrocarboneto (α_m) e conversão dos reagentes conforme a estrutura do reator	59
Figura 14 – Diferentes escalas do processo e resistências à transferência de calor no Reator de Leito Fixo	65

Figura 15 – Resultados do cálculo da porosidade média do leito em relação à variação da razão N : a) correlações baseadas em dados experimentais utilizadas neste trabalho na comparação da porosidade média; b), c), d), e), f) resultados da porosidade média do leito nas simulações no Blender com coeficientes de restituição de 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4, respectivamente	69
Figura 16 – Fração de vazios radial para $N = 3$: a) centro de massa de cada esfera com o plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro onde estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito	71
Figura 17 – Fração de vazios radial para $N = 4$: a) centro de massa de cada esfera no plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro em que estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito	72
Figura 18 – Fração de vazios radial para $N = 5$: a) centro de massa de cada esfera no plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro em que estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito	72
Figura 19 – Representação da tortuosidade em um corte axial no plano x-z da geometria para cada valor de N com seus respectivos centros de massa para cada esfera	74
Figura 20 – Tortuosidade do leito calculada por meio da porosidade média do leito com diferentes correlações da literatura	75
Figura 21 – Distribuição tridimensional da temperatura do sistema em resposta às mudanças na temperatura da parede: a) T1 com $T_{cyl} = 490$ K; b) T2 com $T_{cyl} = 500$ K; c) T5 com $T_{cyl} = 540$ K; d) T6 com $T_{cyl} = 500$ K	78
Figura 22 – Comparação entre geometrias com diferentes razões de diâmetro tubo-partícula	81
Figura 23 – a) Valores de probabilidade de crescimento e seletividade para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos estáveis; b) distribuição dos produtos na faixa de α no processo FT de baixa temperatura	82
Figura 24 – Comparação dos valores de α_m e $S_{C_{5+}}$ em função da temperatura de parede para: a) $N = 3$, b) $N = 4$ e c) $N = 5$. Os incisos d) e e) correspondem ao desvio percentual de cada simulação de α_m e $S_{C_{5+}}$, respectivamente	83
Figura 25 – Comparação dos valores da conversão do gás de síntese em função da temperatura de parede para: a) $N = 3$, b) $N = 4$ e c) $N = 5$. Os incisos d) e e) apresentam os desvios entre cada simulação do X_{CO} e X_{H_2} , respectivamente	85
Figura 26 – Variáveis utilizadas nos mecanismos de transferência na interface do software COMSOL Multiphysics	116

Figura 27 – Correção na tolerância da geometria no momento de exportar o arquivo STL	117
Figura 28 – Malha criada após a geração dos sólidos na conversão STL-CAD .	117
Figura 29 – Malha não estruturada gerada para para a geometria $N = 4$	118
Figura 30 – Cálculo da queda de pressão segundo a variação do número de elementos da malha computacional para cada razão N	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características dos catalisadores utilizados tipicamente na síntese de Fischer-Tropsch	26
Tabela 2 – Expressões cinéticas baseadas na teoria de LH no processo FT . .	30
Tabela 3 – Correlações utilizadas para o cálculo da porosidade média	40
Tabela 4 – Correlações para o cálculo da tortuosidade	43
Tabela 5 – Parâmetros e definições utilizadas nas simulações do leito no software Blender	52
Tabela 6 – Dados utilizados nas simulações para o reator de leito fixo	66
Tabela 7 – Comparação dos resultados dos modelos 1D e 3D deste trabalho com dados da literatura para $N = 4$	76
Tabela 8 – Desvio Médio Percentual (DMP) da probabilidade de crescimento de cadeia e seletividade nos modelos 1D e 3D para $N = 4$	79
Tabela 9 – Desvio Médio Percentual (DMP) da conversão do gás de síntese para $N = 4$	80
Tabela 10 – Erro médio percentual obtido das correlações de Benyahia e O'Neill (2005) e Aerov (1951)	104
Tabela 11 – Erro médio percentual obtido das correlações de Ayer e Soppet (1965) e Froment, Bischoff e De Wilde (1990)	105
Tabela 12 – Erro médio percentual obtido das correlações de Dixon (1988) e Fand e Thinakaran (1990)	106
Tabela 13 – Erro médio percentual obtido das correlações de Foumeny <i>et al.</i> (1991) e Mueller (1992)	107
Tabela 14 – Erro médio percentual obtido das correlações de De Klerk (2003) e Cheng (2011)	108
Tabela 15 – Erro médio percentual obtido das correlações de Ribeiro, Neto e Pinho (2010)	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASF	Distribuição Anderson-Schulz-Flory
CFD	Computational Fluid Dynamics
CSTR	Reator de Tanque Agitado Contínuo
DCS	Dinâmica de Corpos Sólidos
DNS	Direct Numerical Simulation
FT	Fischer-Tropsch
FTAT	Processo Fischer-Tropsch em Alta Temperatura
FTBT	Processo Fischer-Tropsch em Baixa Temperatura
LH	Langmuir-Hinshelwood
Mboe	Milhões de barris de óleo equivalente
MED	Método de Elementos Discretos
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PDVSA	Petróleos de Venezuela Sociedad Anónima
RCBS	Reator de Coluna de Bolhas em Suspensão
RLF	Reator de Leito Fixo
RLFC	Reator de Leito Fluidizado Circulante
RLFM	Reator de Leito Fixo Multitubular
s/u	sem unidades
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
WGS	Reação Química de Deslocamento de Gás de Água

LISTA DE SÍMBOLOS

w_i	Fração mássica da espécie i
ρ	Massa específica da mistura
V_m	Volume material
r_i	Taxa de geração ou consumo
A_m	Superfície do corpo
\mathbf{v}_i	Velocidade da espécie i
\mathbf{n}	Vetor unitário normal à superfície
C_i	Concentração molar
\mathbf{v}	Velocidade da mistura
\mathbf{J}_i	Fluxo difusivo molar
\mathbf{b}	Força volumétrica
$\boldsymbol{\sigma}$	Tensor tensão
$\boldsymbol{\tau}$	Tensor tensão de esforços viscosos
P	Pressão termodinâmica
\mathbf{g}	Força de gravidade
μ	Viscosidade de corte ou dinâmica
κ_μ	Viscosidade volumétrica ou aparente
u	Energia interna específica
\mathbf{q}	Fluxo de calor
\mathbf{q}_r	Fluxo de calor por radiação
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
β	Coefficiente de expansão térmica
T	Temperatura
T_R	Temperatura na parede do reator
k_m	Coefficiente de transferência de massa
k_{ax}	Coefficiente de dispersão térmica axial
h_f	Coefficiente de transferência de calor
h_w	Coefficiente de transferência de calor parede-leito
d_p	Diâmetro do catalisador esférico
ρ_s	Massa específica da mistura
ε_s	Porosidade do catalisador
τ_s	Tortuosidade do catalisador
k_α	Constante de ajuste da seletividade
ΔE_α	Diferença de energia de ativação
$D_{CO,f}$	Difusividade do CO na fase fluida
$D_{H_2,f}$	Difusividade do H ₂ na fase fluido
$D_{CO,s}$	Difusividade do CO na fase sólida

$D_{H_2,s}$	Difusividade do H_2 na fase sólida
ρ_f	Massa específica do fluido
H_{CO}	Constante de Henry para o CO
H_{H_2}	Constante de Henry para o H_2
k_f	Condutividade térmica do fluido
k_s	Condutividade térmica do catalisador
C_{p_f}	Capacidade calorífica do fluido
C_{p_s}	Capacidade calorífica do catalisador
ΔH_{rxn}	Calor de reação
v_s	Velocidade superficial
N	Razão diâmetro tubo-partícula

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	PROCESSO FISCHER-TROPSCH	21
2.1.1	Contexto Histórico do Processo FT	21
2.1.2	Tipos de catalisadores e produtos derivados da SFT	24
2.1.3	Modelo Cinético	28
2.1.4	Probabilidade de crescimento de cadeia	31
2.2	REATORES NO PROCESSO FT	34
2.2.1	Reator de Leito Fixo (RLF)	34
2.3	MODELOS CFD COM RESOLUÇÃO DE PARTÍCULAS	35
2.4	MORFOLOGIA DO LEITO	38
2.4.1	Porosidade média	38
2.4.2	Porosidade radial	40
2.4.3	Tortuosidade	42
2.5	MODELOS MATEMÁTICOS DE CONSERVAÇÃO	44
2.5.1	Conservação da massa para uma espécie química	44
2.5.2	Conservação de quantidade de movimento linear	46
2.5.3	Conservação de energia	47
3	METODOLOGIA CFD-DCS E MODELAGEM MATEMÁTICA DO RLF NO PROCESSO FTBT	49
3.1	FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL	49
3.2	GERAÇÃO DA MATRIZ POROSA	51
3.3	MÉTRICAS PARA COMPARAÇÃO DE RESULTADOS	56
3.4	MODELOS MATEMÁTICOS NO RLF	58
3.4.1	Simplificação do modelo 3D	62
4	RESULTADOS	67
4.1	VALIDAÇÃO DA GEOMETRIA	67
4.1.1	Porosidade média	67
4.1.2	Porosidade radial	70
4.1.3	Tortuosidade	73
4.2	VERIFICAÇÃO DO MODELO NA SÍNTESE FT	75
4.3	ESTUDOS DE CASO COM VARIAÇÃO DE RAZÃO N	79
5	CONCLUSÃO	86
5.1	PERSPECTIVAS	87

REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE A – DESVIO MÉDIO PERCENTUAL PARA O CÁLCULO DA POROSIDADE MÉDIA	104
APÊNDICE B – ESQUEMA NUMÉRICO - REATOR HETEROGÊ- NEO 1D	110
APÊNDICE C – METODOLOGIA DA FLUIDODINÂMICA NO COM- SOL MULTIPHYSICS	116
APÊNDICE D – ANÁLISE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA . . .	121

1 INTRODUÇÃO

Uma das preocupações atuais está associada à alta concentração de compostos nitrogenados/sulfurados, metano e dióxido de carbono emitidos no meio ambiente. Um dos maiores desafios está no setor energético, com a produção de combustíveis fósseis, que no ano de 2020 gerou 34,1 Gt de CO₂ no mundo, o que representa um aumento de mais de 55% em relação ao que se gerava há 20 anos (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2020). Além disso, outra questão reside no aumento da temperatura média global provocada, em sua maioria, pelos gases de efeito estufa liberados pela queima de combustíveis fósseis. Assim, ao longo dos anos foram propostas diferentes tipos de soluções, desde a criação de células de hidrogênio, captura de CO₂ (SONG; FRITZ; COSKUN, 2022; XU, S.; DAS, S. K.; ARCHER, 2013; ALVA *et al.*, 2017), implementação de energia renovável (JURASZ *et al.*, 2020), reações nucleares (PORTNOV *et al.*, 2021), etc. No entanto, a incorporação global das fontes de energia renovável ainda enfrenta obstáculos devido à dependência contínua das fontes de energia tradicionais, o que limita sua viabilidade.

O processo mais popular para a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese (*syngas*, CO + H₂) é conhecido como síntese de Fischer-Tropsch (FT). Para remover as impurezas do gás de síntese — como H₂S, CO₂, NH₃ — um processo de purificação é realizado por meio do uso de um absorvedor. Em seguida, essa corrente é introduzida em um reator catalítico FT, no qual ocorre a formação dos hidrocarbonetos desejados. Posteriormente, a corrente é direcionada para um separador, podendo ser refinada ou não, resultando na obtenção de produtos de alto valor agregado, tais como gasolina, diesel, ceras ou outros compostos parafínicos.

Uma parte fundamental de todo o processo é representada pelos reatores de FT e que englobam diferentes tipos, como o reator de leito fluidizado e de leito fluidizado circulante, o reator tubular de leito fixo e o reator de leito móvel (STEYNBERG *et al.*, 2004). Nesses reatores ocorrem as reações de FT e que são altamente exotérmicas, o que demanda uma considerável responsabilidade no projeto e no controle da temperatura em todos os pontos do reator. Uma vez que esses reatores são projetados é necessário realizar seu escalonamento para possibilitar a conversão do gás de síntese em produtos de alto valor agregado em escala industrial. No entanto, esse processo de escalonamento demanda diversas complexidades em múltiplas escalas, o que ressalta a importância de modelar esse tipo de sistemas para aprimorar a descrição em escalas maiores.

Nesse sentido, diversos estudos abrangem diferentes áreas de pesquisa relacionadas a esse tema, entre os quais destacam-se a melhoria na descrição das cinéticas da reação de FT a partir de abordagens mecanicistas e de dinâmica molecular e aquelas de modelagem matemática e simulação com ênfase no escalonamento do

processo.

Particularmente, a modelagem matemática dos reatores heterogêneos de leito fixo representa um desafio devido à não linearidade das equações resultantes das cinéticas de reação de FT, o que limita a aplicação de soluções analíticas em situações práticas. Nesse contexto, os métodos numéricos surgem como uma alternativa viável. Atualmente, com os avanços tecnológicos, as simulações computacionais utilizando ferramentas da fluidodinâmica computacional (CFD, por suas siglas em inglês) têm se tornado uma realidade para estudar esse tipo de processo, as quais permitem explorar e otimizar as condições operacionais, resolvendo o modelo matemático com diferentes configurações de equipamentos e parâmetros de processo.

No que diz respeito à parte operacional, o Reator de Leito Fixo (RLF) tem uma janela de operação mais ampla em comparação com os outros tipos de reatores FT. Além disso, demonstra maior estabilidade operacional e menor desgaste mecânico do catalisador, bem como uma relativa facilidade de escalonamento, sendo especialmente relevante para diversas aplicações industriais. Entretanto, devido à natureza exotérmica das reações envolvidas, uma das considerações essenciais reside na análise das variações de temperatura, visando identificar as condições ótimas do processo. Isso permite maximizar a produção dos produtos desejados, ao mesmo tempo em que se minimiza a formação dos produtos indesejados. Atualmente, há poucos trabalhos na literatura que abordam a avaliação da conversão e da seletividade do processo como métricas de estudo no processo de FT. Geralmente, as pesquisas envolvem o estudo dos fenômenos de transferência de forma isolada. Portanto, é de grande interesse a condução de pesquisas que abordem de maneira integrada essas métricas por meio do acoplamento de todos os fenômenos físicos num único sistema.

Nesse contexto, surge a intenção de analisar o impacto da temperatura no dimensionamento do RLF através de técnicas de fluidodinâmica computacional. O enfoque central repousa sobre a síntese de hidrocarbonetos líquidos estáveis. O propósito desta pesquisa reside na análise de distintas configurações do reator de leito fixo. Este estudo engloba a disposição aleatória de pellets catalíticos esféricos e a fase fluida, constituída por uma mistura de gás de síntese e hidrocarbonetos formados. Nesse sentido, a finalidade é avaliar tanto a relação entre variações de temperatura assim como a eficiência de produção de hidrocarbonetos em termos de desempenho quanto da seleção de produtos desejados segundo a variação da razão de diâmetro tubo-partícula ($N = d_t/d_p$).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar o efeito da temperatura de parede no escalonamento de reatores de leito fixo com baixa razão de diâmetro tubo-partícula por meio de técnicas de fluidodinâmica computacional aplicado à síntese de hidrocarbonetos líquidos estáveis no processo de FT.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a matriz porosa catalítica por meio do cálculo da tortuosidade e a porosidade média e radial do leito.
- Avaliar o efeito do coeficiente de fricção e restituição da fase sólida na geração da geometria.
- Co-validar o modelo fluidodinâmico 3D para baixas razões tubo-partícula (N).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSO FISCHER-TROPSCH

Na década de 1920, dois pesquisadores do Instituto Kaiser Wilhelm, Franz Fischer e Hans Tropsch, fizeram uma descoberta transcendental no campo da química. Seu trabalho foi motivado pelo interesse em desenvolver fontes alternativas de combustível, impulsionado pela pressão social gerada pela Primeira Guerra Mundial, bem como pelas flutuações nos preços e disponibilidade do petróleo (STEYNBERG, AP, 2004). Essa descoberta consistiu em uma reação química que posteriormente seria conhecida como reação de Fischer-Tropsch. Posteriormente à descoberta, as instabilidades sociais e os conflitos pós-guerras fizeram com que fosse mantido o interesse nesse processo devido à percepção de reservas limitadas de petróleo bruto e as negociações entre países produtores (ANDERSON; KÇLBEL; RALEK, 1984).

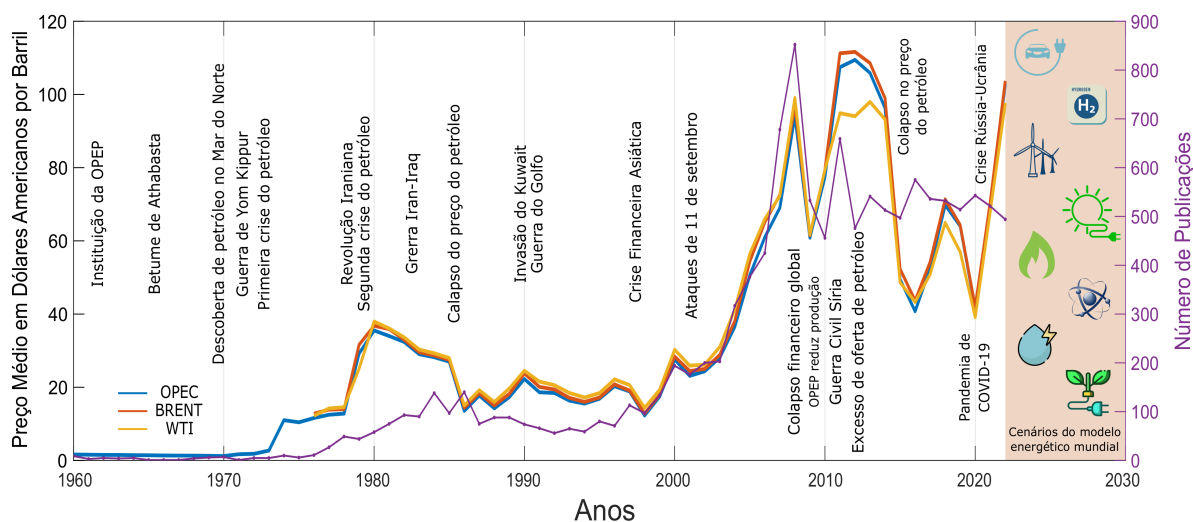
O processo FT se refere à conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos por meio de reações químicas. O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono obtido a partir de matérias-primas carbonáceas, como carvão, gás natural ou biomassa (DAVIS; OCCELLI, 2016). A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) para a produção desses combustíveis é realizada em um reator catalítico operado a elevadas temperaturas e pressões. A natureza da reação de FT é altamente exotérmica, o que torna o controle da temperatura no processo o maior desafio. Assim, no processo de FT existe uma classificação segundo as condições de temperatura: Processo Fischer-Tropsch em Alta e Baixa Temperatura (FTAT e FTBT, respectivamente). Os dois processos operam num intervalo de pressão entre 20 atm - 25 atm. Entretanto, o processo FTAT opera em uma faixa de temperatura entre 320 °C - 350 °C e geralmente envolvendo duas fases (gasosa e sólida) e o objetivo é a produção de gasolina e produtos químicos. Os processos FTBT operam num intervalo menor de 200 °C - 250 °C incorporando três fases, a saber, gasosa, líquida e sólida, e seu objetivo principal é a obtenção de destilados médios e ceras.

2.1.1 Contexto Histórico do Processo FT

No contexto da descarbonização e redução de emissões, espera-se uma diminuição significativa na demanda por carvão, uma das matérias-primas utilizadas nesse processo. Estima-se que até o ano de 2045 a demanda por carvão diminua em 11,7 milhões de barris equivalentes de petróleo por dia (Mboe/d) (OPEC, 2021). Entretanto, é importante considerar que, em situações de crise militar ou conflitos bélicos, essa projeção pode ser afetada devido à dependência atual de gás natural entre as principais potências mundiais. Nesse sentido, em qualquer um dos cenários, o uso do gás natural e a biomassa tenderá a aumentar nos próximos anos para a produção de combustíveis

líquidos estáveis que tenham um menor teor de compostos aromáticos, sulfurados e heterocíclicos (KAKAEE; PAYKANI; GHAJAR, 2014).

Figura 1 – Gráfico que ilustra a variação histórica no preço nominal médio do barril de petróleo ao longo dos anos, destacando oscilações e tendências de mercado



Fonte: adaptado de Apolinar-Hernández *et al.* (2024)

A partir da Figura 1 apresentam-se alguns dados históricos importantes que influenciaram o desenvolvimento do processo e da tecnologia FT:

- Desde meados do século 20, vários fatores influenciaram a precificação do petróleo, incluindo descobertas de reservas no Oriente Médio e preços baixos da Venezuela que substituíram preços altos nos Estados Unidos (PARRA, 2004). Isso levou aos Estados Unidos a controlar importações por 12 anos e diminuiu o interesse na tecnologia FT como alternativa à formação de hidrocarbonetos.
- Em 1973, a OPEP optou por aumentar drasticamente o preço do petróleo por barril e reduzir a produção, levando a um aumento de quatro vezes no preço, que ultrapassou os 11 dólares (HAKES, 2008). Isso impulsionou a empresa Sasol a criar duas instalações em Sandton, África do Sul, para desenvolver tecnologia FT.
- Na última parte dos anos 1970, ocorreu uma segunda crise petrolífera devido à revolução no Irã, que causou uma paralisação dos trabalhadores do petróleo. Nesse período, o Irã era um dos maiores produtores mundiais de petróleo, representando quase 20% da produção total da OPEP. Isso prejudicou os países que importavam petróleo do Irã. No entanto, a Arábia Saudita, também membro da OPEP, equilibrou o mercado global de petróleo nos anos seguintes. Apesar disso, durante essa crise, a OPEP reduziu sua produção em 8 milhões de barris por dia (REYNOLDS; PIPPENGER, 2010).

- No início dos anos 1980, houve um período de baixa demanda e alta oferta de petróleo devido à recente crise petrolífera, o que resultou na diminuição dos preços do petróleo. Países como a Arábia Saudita e outros produtores também tiveram influência sobre os preços em 1986, ao optarem por aumentar sua participação no mercado de petróleo. Eles asseguraram um lucro constante por barril, calculado nas refinarias por meio da estratégia *netback* (GATELY; ADELMAN; GRIFFIN, 1986; BORDOFF; LOSZ, 2015). No entanto, em países produtores que não adotaram essa tática, o aumento da produção não conseguiu compensar o declínio nos preços, o que levou a perdas consideráveis.
- No período de 1990 a 1994, os preços do petróleo experimentaram uma queda gradual devido ao desfecho dos acontecimentos relacionados aos países produtores de petróleo cruciais durante a invasão do Kuwait e a subsequente Guerra do Golfo. Além disso, houve uma segunda queda acentuada nos preços em 1997 devido ao colapso da moeda tailandesa, o que resultou em uma redução significativa na demanda por petróleo (RAFIQ; SALIM; BLOCH, 2009).
- No final do século XX, uma desaceleração econômica resultou em comportamentos recessivos que se manifestaram no mercado de petróleo. No início do século XXI, uma queda na demanda levou a uma redução de 20% nos preços do petróleo. Essa diminuição foi rapidamente afetada pelos ataques nos EUA, que geraram incertezas sobre as respostas do país, e também pela greve da PDVSA, devido à sua capacidade de fornecer energia para diversos países por meio de diferentes acordos financeiros; considerando que a PDVSA foi e é um membro significativo na OPEP.
- Depois desses eventos, os preços do petróleo têm mostrado variações significativas em curtos intervalos de tempo e essa tendência continua atualmente. Um exemplo disso é o aumento de 80% no preço do barril entre 2009 e 2012, considerando valores nominais (ver Figura 1).
- Em 2012, houve um aumento significativo nos preços médios anuais do petróleo BRENT e OPEP, atingindo 109 dólares por barril, devido a cortes na produção da OPEP, a crise síria e os efeitos do colapso financeiro global.
- Entre 2014 e 2015, houve uma queda de 60% no preço do barril de petróleo, principalmente devido ao excesso de oferta anterior e ao aumento da produção de petróleo de xisto nos EUA, resultando em uma redução nas importações. Desde a segunda crise do petróleo, a dependência do petróleo do Golfo Pérsico tem sido uma preocupação para as nações ocidentais, levando os EUA a investir em tecnologia para extrair petróleo/gás de xisto

como uma solução, questionando novamente a viabilidade do cenário do processo FT (KHAN *et al.*, 2017).

- A crise militar atual entre Rússia e Ucrânia, somada às sanções aplicadas pelos países ocidentais à Rússia, além da escalada econômica após a pandemia de SARS-CoV-2, estão causando incertezas no mercado de petróleo. Isso resultou, em termos de preço nominal, um aumento de 150% no preço médio do barril em um intervalo de dois anos. A pandemia e a crise militar provocaram mudanças nas políticas para garantir a segurança energética das principais economias globais afetadas. Esses eventos tendem a estimular o desenvolvimento de tecnologias para suprir a escassez de oferta, aproveitando os recursos disponíveis nos países.

Nesse sentido, as instabilidades nos âmbitos social, político e econômico, que resultam em aumentos nos preços do petróleo ou na incerteza sobre sua disponibilidade, despertam o interesse em criar combustíveis sintéticos e compostos químicos para suprir a demanda. Além disso, o atual cenário de transformação da matriz energética leva ao desenvolvimento de nova tecnologia que gere menos poluentes para diminuir a pegada de carbono. A implementação em larga escala da tecnologia FT enfrenta desafios como riscos de investimento ligados às reservas de petróleo de países ou empresas com capacidade financeira, questões tributárias, barreiras tarifárias e volatilidade nos preços do petróleo (SUPPES; STORVICK, 2015) assim como a diversificação para outros tipos de combustíveis e formas de obter energia.

É importante mencionar que a produção de gás de síntese dentro do processo FT provém de matérias carbonáceas entre as que destacam o carvão, biomassa e gás natural. Consequentemente, a tecnologia necessária varia de acordo com o tipo de matéria-prima, o que leva ao conceito de XTL (sigla para X-to-Liquids em inglês), onde X representa qualquer um dos recursos carbonáceos mencionados e qualquer uma das tecnologias utilizadas que visam a produção de hidrocarbonetos líquidos estáveis. A quantidade e qualidade do gás de síntese dependerá por sua vez da matéria-prima e do processo utilizado. Além disso fatores externos desempenham um papel fundamental, como por exemplo a disponibilidade da matéria-prima, oferta e demanda dos recursos, opiniões ou posturas políticas de abastecimento e exploração.

2.1.2 Tipos de catalisadores e produtos derivados da SFT

No contexto das reações químicas na Síntese de FT (SFT) para a produção de combustíveis, tem-se particular interesse, principalmente, na formação de parafinas e olefinas. No entanto, uma variedade de outros compostos indesejados, como álcoois, metano, aldeídos, cetonas ou dióxido de carbono e ácidos também são produzidos durante esse processo como pode ser visto nas Equações (1) a (7) (VAN DER LAAN, 1999; GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011; HODALA *et al.*, 2021):

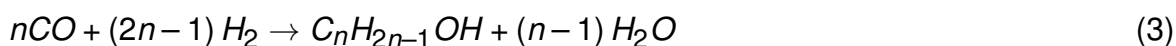
- Parafinas:



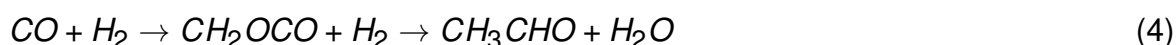
- Olefinas:



- Álcoois:



- Aldeídos:



- Cetonas:



- Dióxido de carbono (Reação de deslocamento de água e de Boudouard):



Dependendo do tipo de catalisador (ver Tabela 1), procura-se no processo que os produtos da reação de FT sejam formados majoritariamente por parafinas, olefinas ou ceras (MARTINELLI *et al.*, 2020; MÉNDEZ; ANCHEYTA, 2020; KULIKOVA, 2020). Entretanto, um importante subproduto gerado na maioria das reações químicas é água, o que em combinação com as moléculas de dióxido de carbono proveniente do gás de síntese produz dióxido de carbono por meio da conhecida reação de deslocamento de água (WGS, pelas siglas em inglês).

A atividade catalítica pode ser afetada pela reação WGS e a magnitude dependerá da base do catalisador, do suporte e dos promotores. Atualmente, muitos estudos se concentram nos efeitos da reação de deslocamento da água e alguns destes reportam um aumento na conversão e na seletividade em catalisadores de cobalto a baixas pressões parciais (BERTOLE; MIMS; KISS, 2002; MARTINELLI *et al.*, 2020; GAVRILOVIĆ *et al.*, 2021; GOH *et al.*, 2022). Uma reação de relevância, porém menos explorada, é a reação de Boudouard (Equação (7)), que contribui para a produção de CO₂ na SFT.

Embora a reação de WGS necessite de menos energia para produzir monóxido de carbono em comparação com a reação de Boudouard, estudos (LIU, B. *et al.*, 2018; BAHRI; VENEZIA; UPADHYAYULA, 2019) têm mostrado a formação de CO₂ por meio da reação de Boudouard em catalisadores a base de ferro, cobalto e bimetálicos (Fe-Co), o que afeta a atividade catalítica. Nesse sentido, compreender as características e o impacto dessas reações secundárias nos catalisadores permite otimizar a produção de hidrocarbonetos desejados, reduzindo as emissões indesejadas de CO₂ e aumentando a eficiência global do processo.

Tabela 1 – Principais características dos catalisadores utilizados tipicamente na síntese de Fischer-Tropsch

Composição do catalisador	Vantagens	Desvantagens	Comentários	Referências
Fe	<p>Baixos custos em comparação com catalisadores de Co, Ni, Ru e Rh.</p> <p>Para catalisadores de ferro fundido, promotores alcalinos podem ser utilizados para aumentar a atividade catalítica e seletividade.</p>	<p>Podem produzir uma quantidade excessiva de CO₂</p> <p>Sem o uso de promotores, reações secundárias seriam geradas, produzindo hidrocarbonetos leves.</p> <p>Tendem a ser estáveis quando a relação H₂/CO é alta.</p>	<p>Tendem a produzir predominantemente olefinas lineares e compostos oxigenados, como álcoois.</p> <p>Catalisador mais comum utilizado na indústria petroquímica para a produção de olefinas.</p> <p>Alta atividade para a reação de WGS (principalmente no processo FTAT em catalisador de ferro fundido)</p>	<p>Van der Laan (1999); Humpinoy <i>et al.</i> (2017); Mark Dry e André Steynberg (2004); Jager e Espinoza (1995)</p>
Co	<p>É viável utilizá-los para o processamento de gás natural visando a produção de destilados médios e produtos de elevada massa molecular.</p> <p>Sua atividade não é facilmente inibida pela água, sendo mais evidente em níveis de atividade elevados, onde os reagentes são convertidos em produtos.</p> <p>Os melhores catalisadores de cobalto alcançam uma seletividade de 5% para metano.</p> <p>Alta seletividade para os produtos desejados C₅ + . Melhora com o uso de sódio como promotor.</p>	<p>Sob certas condições de operação é necessário uma relação H₂/CO maior que 2 para a operação em condições ideais.</p> <p>Devido a sua alta atividade catalítica, torna-se difícil controlar a temperatura do leito em reatores de leito fixo.</p>	<p>É um dos catalisadores com maior desempenho e longa vida útil.</p> <p>São usados para a produção de alcanos lineares e apresentam baixa atividade para a reação WGS.</p> <p>O efeito da água na atividade é fortemente influenciado pelo tipo de suporte e pela pressão de vapor da água.</p> <p>Podem ser suportados em óxidos metálicos (sílica, alumina, óxidos de titânio/zinco) e promotores (La, Pt, Pd, Rh, Ru).</p> <p>Os promotores contribuem para a redução efetiva para cobalto metálico e possuem uma alta distribuição/geométrica.</p>	<p>Van der Laan (1999); Humpinoy <i>et al.</i> (2017); Jager e Espinoza (1995); Chaumette <i>et al.</i> (1995); Mark E Dry (2002); Dry (2004)</p>

Continuação da Tabela 1

Composição do catalisador	Vantagens	Desvantagens	Comentários	Referências
Ni	Importantes na produção de gás de síntese a partir de gás natural.	Podem produzir quantidades excessivas de metano.	—	Humpinoy <i>et al.</i> (2017)
Ru	Propõem uma maior hidrogenação do CO. Destacam-se por sua alta atividade catalítica e seletividade	Sob certas condições de pressão (P < 100 bar) podem produzir uma grande quantidade de metano. Em temperaturas acima de 400 °C, a probabilidade de obtenção de uma grande quantidade de metano é alta.	Considerando o catalisador de ferro, a diferença na razão de custo de produção pode chegar a ser até 4 ordens de magnitude maior. Em altas pressões e baixas temperaturas esse processo é seletivo a ceras de elevada massa molecular. Dependendo do objetivo, a relação desempenho/preço pode ser lucrativa.	Van der Laan (1999) Humpinoy <i>et al.</i> (2017) Jäger e Espinoza (1995)
Rh	Apresentam uma alta resistência à desativação devido à formação de coque. Fornecem uma maior resistência às impurezas no gás de síntese, como enxofre ou compostos aromáticos, o que promove uma alta atividade catalítica por períodos prolongados.	São mais sensíveis às condições de operação (como temperatura e pressão), o que requer um controle mais preciso dos parâmetros do processo.	Considerando o catalisador de ferro, a diferença entre os preços de produção chega a ser até 5 ordens de grandeza.	Yan, Bukur e Goodman (2011)

Fonte: adaptado de Apolinar-Hernández *et al.* (2024)

2.1.3 Modelo Cinético

Um dos grandes desafios na síntese de FT está relacionado com a quantidade de produtos gerados após a reação do gás de síntese. Além dos hidrocarbonetos de cadeia curta e longa, metano, álcoois, água e monóxido de carbono também são comumente gerados (MOUSAVI *et al.*, 2015; DRY; SHINGLES; BOTHA, 1970; VAN DER LAAN, 1999). A descrição do consumo do gás de síntese pode ser abordada principalmente através de dois enfoques distintos. O primeiro, fundamentado na lei de potências, pressupõe que a velocidade da reação é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes (CO e H₂) elevadas a uma potência. Esse conceito é definido da seguinte maneira em termos de pressões parciais dos componentes gasosos:

$$r_{\text{CO}} = \gamma P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2}^b \quad (8)$$

onde γ é um coeficiente de proporcionalidade que pode ser dependente da temperatura ou da afinidade dos reagentes com os sítios catalíticos e P_i são as pressões parciais em que as potências a e b são as ordens da reação. Sabe-se que a ordem de a oscila entre +0,65 a -1 e b entre 0,5 e 2 e a ordem de ativação entre 93 – 103 kJ/mol (ZENARO; TAGLIABUE; BARTHOLOMEW, 2000; DAS *et al.*, 2005).

Por outro lado, em vista dessa variação das ordens de reação — especialmente a ordem do CO, em relação à temperatura — uma expressão de taxa que incorpora uma ordem variável seria mais adequada para prever com maior precisão a taxa de reação. Nesse sentido, o enfoque de Langmuir-Hinshelwood (LH) (ver Tabela 2) é um dos mais utilizados na catálise heterogênea para reações fluido-sólido, visto que aborda aspectos cruciais como quimissorção, reação química e dessorção, os quais são normalmente representados da seguinte forma:

$$r_{\text{CO}} = \frac{\gamma P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2}^b}{\left[\sum_{i=1}^n K_i P_{\text{CO}}^{a_i} P_{\text{CO}}^{b_i} \right]} \quad (9)$$

onde K_i representa a constante de adsorção a e b representam a molecularidade do passo limitante da taxa de reação e os coeficientes a_i e b_i estão associados com as pressões parciais e as respectivas constantes de adsorção (K_i).

Diversos trabalhos têm adotado essa abordagem LH como base. Por exemplo, Yates e Satterfield (1991) apresentaram uma cinética com as mesmas características que a Equação (9). O sistema analisado para tal proposta foi um reator de suspensão nas condições típicas do processo FTAT. Mais tarde, Vervloet *et al.* (2012) utilizaria essa cinética e a aplicaria a um catalisador esférico com o propósito de identificar as condições operacionais favoráveis que maximizem a produção de hidrocarbonetos maiores a 5 carbonos (C₅ +), considerando as limitações de difusão intrapartícula, que influenciam a seletividade e a atividade do catalisador.

Posteriormente, Das *et al.* (2005) desenvolveram a expressão cinética empregando um Reator de Tanque Agitado Contínuo (CSTR) em condições típicas da indústria do processo FTBT. Os parâmetros cinéticos foram ajustados e os autores relataram as variáveis do modelo, levando em consideração a influência da água, uma vez que observaram uma maior conversão significativa do CO no sistema. Do mesmo modo, a expressão cinética proposta por Ma *et al.* (2014) leva em consideração um efeito cinético positivo da água. Nesse contexto, vale ressaltar que recentemente, por meio de técnicas de ressonância magnética, foi revelada a presença de um líquido enriquecido em água na superfície dos poros, bem como a detecção de compostos oxigenados em catalisadores de rutênio (ZHENG *et al.*, 2023). Isso abre a possibilidade de conduzir estudos semelhantes com outros tipos de catalisadores e obter evidências concretas de que a presença de água desempenha um papel crucial que impacta na descrição da cinética.

O estudo conduzido por Botes, Dyk e McGregor (2009) consistiu em pesquisas experimentais realizadas em um reator de suspensão em escala laboratório. A relevância dessa pesquisa reside na descoberta de que um modelo cinético de quatro parâmetros era praticamente indistinguível de um modelo de três parâmetros, que, do ponto de vista físico, está associado à rápida dissociação do CO sem intervenção do hidrogênio. Isso resultou em um valor do expoente da pressão parcial do CO no denominador da expressão cinética (conforme apresentado na Tabela 2) diferindo de 1, que é o valor típico em muitas outras expressões cinéticas.

Os trabalhos de Atashi *et al.* (2010) e Mansouri *et al.* (2013) destacam dois tipos distintos de suporte (manganês e cério) para elucidar dados oriundos de experimentos realizados em microrreatores de leito fixo, em condições operacionais apropriadas para FTBT. Os dados cinéticos provenientes desses estudos foram ajustados a uma cinética LH. Entretanto, o suporte de manganês conduziu a um mecanismo de formação de carburo, caracterizado pela rápida dissociação assistida por hidrogênio. Por outro lado, o suporte de cério conduziu a um mecanismo do tipo enólico, que envolve a adsorção direta do CO e a formação de um intermediário de oxigênio (enol).

Nesse sentido, destaca-se a relevância do suporte e do promotor, considerando-se a utilização do mesmo tipo de reator e condições operacionais semelhantes. Recentemente, Keyvanloo, Lanham e Hecker (2016) propuseram uma expressão cinética que também considera a presença de carbono atômico na superfície do catalisador. É interessante porque geralmente se assume que o hidrogênio atômico exerce uma influência predominante na dissociação e, conseqüentemente, no crescimento da cadeia. No entanto, esse estudo evidencia que na superfície do catalisador poderia ocorrer uma competição pelos sítios ativos entre hidrogênio e o carbono atômico, o que poderia modificar parâmetros como a energia de ativação. Essa perspectiva é notavelmente diferente em relação aos mecanismos previamente estudados até o momento.

Tabela 2 – Expressões cinéticas baseadas na teoria de LH no processo FT

Catalisador	Tipo de reator	Condições operacionais			Expressão cinética	Referência
		T, K	P, atm	H ₂ /CO		
Co/MgO sobre SiO ₂	Reator de suspensão	493 - 513	4,9 - 14,8	1,5 - 3,5	$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO} P_{H_2}}{(1+K_i P_{CO})^2}$	Yates e Satterfield (1991)
Co sobre SiO ₂ (12,4 wt%)	CSTR	483	21,81	1 - 2,4	$r_{CO} = \frac{0,833 P_{CO}^{-0,25} P_{H_2}^{0,5}}{\left(1 - 0,155 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2}$	Das <i>et al.</i> (2005)
Co - Pt sobre Al ₂ O ₃ (20 wt% / 0,05 wt%)	Reator de suspensão	503	4,9 - 39,4	1,6 - 3,2	$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO}^{0,5} P_{H_2}^{0,75}}{(1-K_i P_{CO})^2}$	Botes, Dyk e McGregor (2009)
Co - Mn sobre TiO ₂	Microrreator de leito fixo	463 - 553	0,98 - 9,87	1 - 3	$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO} P_{H_2}}{1+K_i P_{CO}}$	Atashi <i>et al.</i> (2010)
Co - Ce sobre SiO ₂	Microrreator de leito fixo	473 - 573	1	1 - 1,5	$r_{CO} = \frac{\gamma P_{H_2}}{(1+K_i P_{CO})^2}$	Mansouri <i>et al.</i> (2013)
Co sobre Al ₂ O ₃	CSTR	478 - 503	13,81 - 24,67	1 - 2,5	$r_{CO} = \frac{0,0133 P_{CO}^{-0,31} P_{H_2}^{0,88}}{\left(1 - 0,24 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2}$	Ma <i>et al.</i> (2014)
Co - Pt sobre Al ₂ O ₃ e SiO ₂ (25 wt% / 0,25 wt%)	Reator de leito fixo	483 - 513	19,73	1,3 - 3	$r_{CO} = \frac{\gamma P_{CO}^{0,5} P_{H_2}}{(1+K_i P_{CO} + k_i P_{H_2}^{0,5})^2}$	Keyvanloo, Lanham e Hecker (2016)

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

2.1.4 Probabilidade de crescimento de cadeia

Devido à produção de diversos produtos na reação de FT, é essencial compreender a natureza dos hidrocarbonetos gerados. Tal descrição pode ser alcançada através de cinéticas baseadas em leis de potência, as quais, por sua vez, estão condicionadas ao cálculo de parâmetros cinéticos associados ao número máximo de carbonos presentes na cadeia dos produtos que se deseja modelar. Assim, outra abordagem vem se destacado nos últimos anos e está baseada na distribuição de probabilidade de crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos. A vantagem de utilizar esse tipo de abordagem é a relativa facilidade na descrição do consumo do gás de síntese e dos produtos de interesse a partir de um único parâmetro denominado probabilidade de crescimento de cadeia (α). A distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) foi proposta com esse objetivo e descreve a velocidade de crescimento ou propagação (k_p) limitada, por sua vez, pela velocidade de terminação (k_t) da cadeia. Assim, pode-se definir como uma relação das velocidades de propagação e terminação considerando também a razão local de gás de síntese ajustado pelo parâmetro exponencial da seletividade (β) (VERVLOET *et al.*, 2012):

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + \left(\frac{c_{H_2}}{c_{CO}}\right)^\beta k_t} \quad (10)$$

As velocidades de propagação e terminação são descritas a partir de uma expressão do tipo Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} \exp \left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad \text{para } i = p \text{ ou } t \quad (11)$$

onde k_{i0} representa o fator pré-exponencial, E_i a energia de ativação tanto do processo de propagação como de terminação e R a constante universal dos gases. Assim, substituindo-se a Equação (11) na Equação (10) se obtém a definição do parâmetro de probabilidade de crescimento de cadeia:

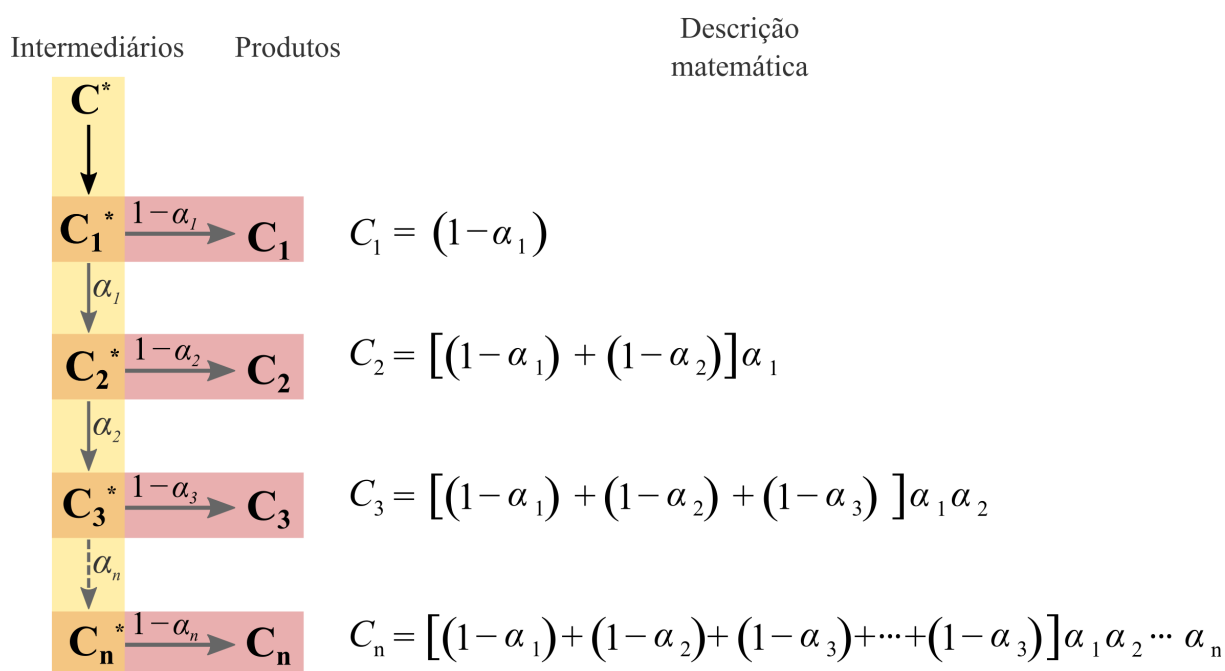
$$\alpha = \frac{1}{1 + k_\alpha \left(\frac{c_{H_2}}{c_{CO}}\right)^\beta \exp \left[\frac{\Delta E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (12)$$

onde $k_\alpha = k_{t0}/k_{p0}$ e $\Delta E_\alpha = E_t - E_p$ representam os parâmetros de ajuste relacionados ao fator pré-exponencial e à energia de ativação da seletividade dos hidrocarbonetos, respectivamente. Assim, o parâmetro α fornece informação sobre o consumo do gás de síntese e, por considerar a taxa de terminação, é um indicativo da seletividade.

Em resumo, o parâmetro α (PANGARKAR *et al.*, 2009; VERVLOET *et al.*, 2012): (i) é uma função da temperatura e da relação da composição do gás de síntese local; (ii) é independente do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, isto é, a probabilidade da ligação de um monômero a uma cadeia de maior tamanho com n átomos de carbono

é a mesma para todas as cadeias de n carbonos dentro do sistema; (iii) proporciona informação em relação à seletividade por meio das taxas de propagação e terminação nos sítios ativos do catalisador; e, (iv) as reações de propagação e terminação estarão influenciadas pelo parâmetro β que definirá a razão local das concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono e, portanto, a probabilidade de formação de monômeros/radicais para a formação de hidrocarbonetos de n carbonos.

Figura 2 – Esquema do crescimento e terminação da cadeia do hidrocarboneto segundo o mecanismo tradicional ASF



Fonte: adaptado de Van de Loosdrecht *et al.* (2013)

A Figura 2 representa o esquema tradicional de crescimento. No entanto, essa representação está generalizada para o caso de α não ser constante, isto é, quando não é independente do tamanho da cadeia do hidrocarboneto. Quando se considera essa simplificação, a descrição matemática da produção de uma cadeia de hidrocarbonetos de n átomos de carbono se reduz a:

$$C_n = n(1-\alpha)\alpha^{n-1}$$

Dessa forma, a seletividade para uma cadeia de n átomos de carbono pode ser representada matematicamente por (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013):

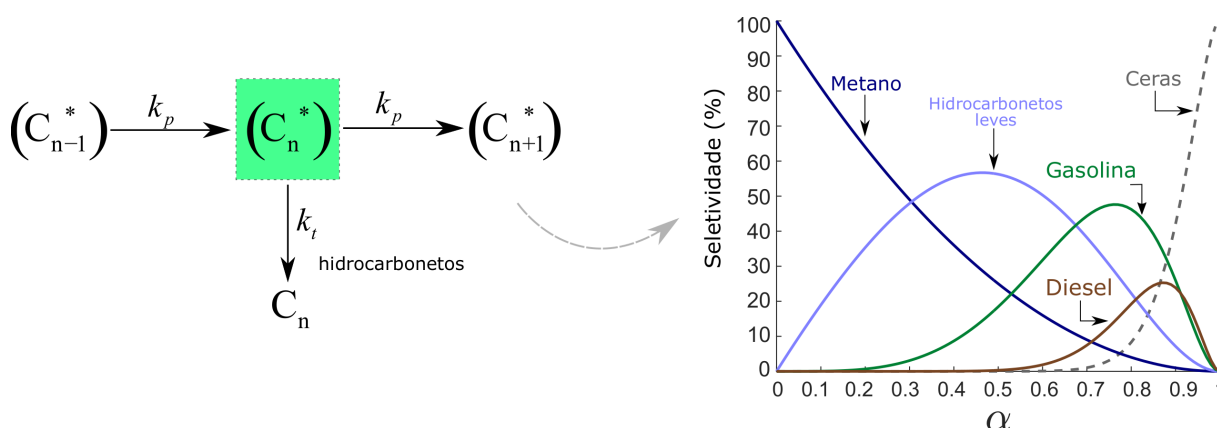
$$S_n = \frac{n(1-\alpha)\alpha^{n-1}}{\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)} = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1} \quad (13)$$

O denominador da expressão da seletividade anterior representa a convergência do número total de carbonos em todo o espectro do produto segundo o somatório:

$$\sum_1^{\infty} C_n = \sum_1^{\infty} n(1-\alpha)\alpha^{n-1} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (14)$$

Na prática, a composição dos produtos na reação de FT resulta em um sistema multicomponente (ver Figura 3) de parafinas, olefinas, hidrogênio, álcoois, dióxido de carbono, aldeídos, compostos oxigenados ou água, que dependem por sua vez das condições de operação e do tipo de catalisador. A descrição tradicional da distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) considera um crescimento de cadeia linear, embora possa ocorrer a formação de hidrocarbonetos ramificados, o que afeta a distribuição ASF. Essa distribuição ideal presume que as condições cinéticas são constantes em cada local catalítico, mas na prática, desvios podem surgir devido a múltiplas reações secundárias, resultando em uma diversidade de fatores de crescimento (PUSKAS; HURLBUT, 2003).

Figura 3 – Mecanismo tradicional de crescimento de cadeia e seletividade conforme a probabilidade de crescimento da cadeia



Fonte: adaptado de Van der Laan (1999) e Van de Loosdrecht *et al.* (2013)

A Figura 3 ilustra o mecanismo tradicional de crescimento, influenciado pelas taxas de propagação (k_p) e terminação (k_t), e apresenta uma representação visual dos produtos gerados por meio desse processo clássico de crescimento. No processo FT, quer seja o FTAT ou FTBT, a formação de metano e hidrocarbonetos de cadeia curta, sejam eles saturados ou insaturados, é indesejada. Portanto, busca-se alcançar uma probabilidade de crescimento superior a 70% para minimizar a produção desses compostos indesejados e, ao mesmo tempo, aumentar a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Nesse contexto, o processo FTBT visa operar em uma faixa de probabilidade de 0,85 a 0,95, um intervalo mais amplo em comparação com o processo FTAT, que se situa entre 0,7 e 0,75 (STEYNBERG *et al.*, 2004). Assim, a seleção das variáveis operacionais para alcançar a probabilidade de crescimento desejada no processo Fischer-Tropsch é crucial para obter os produtos desejados. A abordagem do processo FTBT, com uma faixa mais ampla de probabilidade de crescimento, busca aprimorar ainda mais a seletividade e eficiência na produção de

hidrocarbonetos de cadeia mais longa. No entanto, para alcançar esses valores de α , é fundamental abordar questões físicas, como a atividade e a estabilidade do catalisador. Além disso, as considerações operacionais dos reatores a serem utilizados são igualmente indispensáveis.

2.2 REATORES NO PROCESSO FT

Na atualidade existem diferentes configurações de reatores comumente utilizados para na condução da reação de FT operando a alta e baixa temperatura segundo o modo de operação mencionado na seção anterior. Entre os principais reatores destacam-se o Reator de Leito Fixo Multitubular (RLFM), o Reator de Coluna de Bolhas em Suspensão (RCBS) e o Reator de Leito Fluidizado Circulante (RLFC). Os reatores RCBS apresentam principalmente as seguintes características (MARTINELLI *et al.*, 2020; DRY, 2004): transferência eficiente de calor, precisa de altos fluxos de gás, alto cisalhamento que resulta no desgaste nas partículas do catalisador, os produtos favorecidos são olefinas de baixo peso molecular, ceras e diesel de alta qualidade (ver Figura 4).

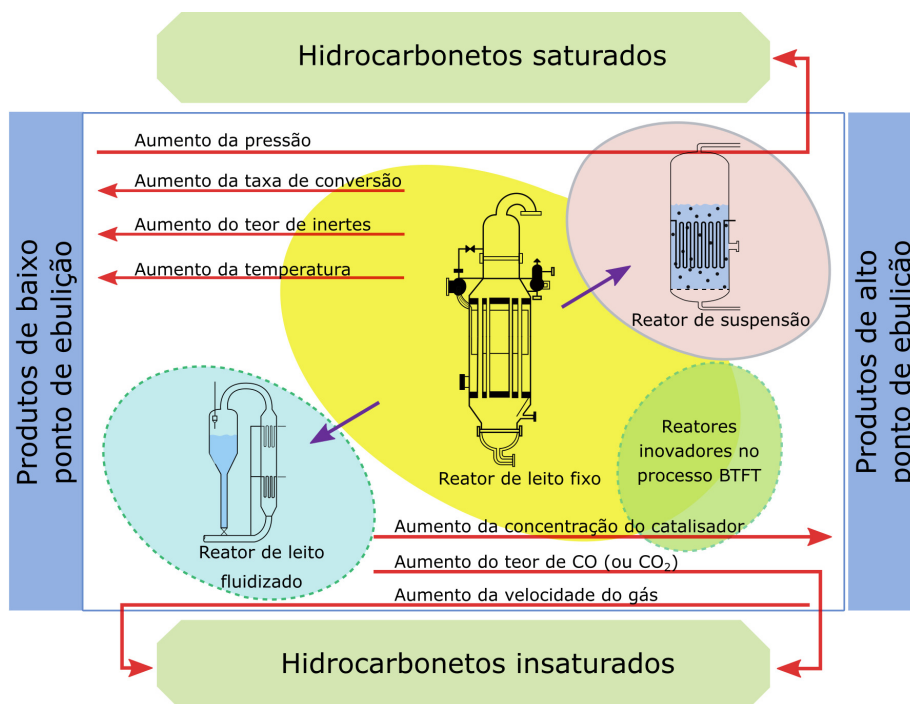
No que diz respeito ao RLFC as principais características são (MARTINELLI *et al.*, 2020): transferência eficiente de calor, precisa de uma demanda energética considerável para a recirculação do catalisador, e está focado na geração de hidrocarbonetos insaturados de baixo ponto de ebulição. Os reatores circulantes ou fluidizados são normalmente operados a altas temperaturas com o intuito de produzir hidrocarbonetos insaturados de baixo ponto de ebulição. Por outro lado, o RCBS opera a baixas temperaturas com a tendência de formação de hidrocarbonetos saturados de alto ponto de ebulição. Visto que o presente trabalho está direcionado ao estudo dos RLF, este modo de operação será discutido a seguir.

2.2.1 Reator de Leito Fixo (RLF)

Particularmente, o RLF se caracteriza por operar nos dois intervalos de temperatura que abrangem o processo de FT (SAEIDI *et al.*, 2015). No contexto do RLF, existem duas variáveis importantes a serem consideradas no projeto desse tipo de reator. A primeira é a queda de pressão provocada pela disposição da fase sólida ao longo dos tubos do reator. A segunda é o controle de temperatura por meio do sistema de resfriamento, o qual é importante devido à energia liberada na reação altamente exotérmica de FT (STEYNBERG *et al.*, 2004).

O aspecto do controle de temperatura no sistema de resfriamento está diretamente associado com a velocidade de reação, visto que cinética de reação estaria sendo favorecida por maiores temperaturas, o que ocasionaria um aumento na conversão do gás de síntese. Entretanto, a conversão no processo de FT não é diretamente

Figura 4 – Variação das condições operacionais entre os diversos tipos de reatores de síntese de FT para a produção de hidrocarbonetos



Fonte: adaptado de Saeidi *et al.* (2015)

proporcional à seletividade. Portanto, é indispensável determinar as condições ótimas em termos de temperatura na parede do reator que maximizem a conversão e a seletividade dos produtos desejados, sem deixar de considerar as questões de segurança.

Na atualidade existem diferentes abordagens no estudo desse tipo de reator. Há trabalhos experimentais focados na melhoria dos catalisadores ou na modificação estrutural dos reatores visando favorecer a transferência de calor e de massa radial (IGLESIA, 1997; TUCKER *et al.*, 2022; HODALA *et al.*, 2021; BARRERA *et al.*, 2023). Há também estudos teóricos que objetivam compreender a dinâmica molecular para prever os mecanismos de reação e de ativação do gás de síntese no catalisador, além de estudos envolvendo a modelagem matemática e a simulação numérica por meio de técnicas de CFD para determinar as condições ótimas de operação (VAN ETTEN *et al.*, 2023; LIU, Q.-Y.; SHANG; LIU, Z.-P., 2021; WOO *et al.*, 2023; SHEN *et al.*, 2021). Considerando esse último ponto, o uso de ferramentas computacionais é fundamental para a análise dos mecanismos de transferência de calor e de massa, pois permitem explorar um amplo intervalo de condições de operação sem a necessidade da realização de ensaios exaustivos e dispendiosos em escala de bancada ou industrial.

2.3 MODELOS CFD COM RESOLUÇÃO DE PARTÍCULAS

Existem duas abordagens para o projeto de reatores industriais. Por um lado, estão aqueles que consideram a fase sólida e a fase líquida como uma única fase

(modelo homogêneo). Por outro lado, estão aqueles que não realizam essa distinção (modelo heterogêneo). Para o fechamento do modelo matemático, geralmente se recorre ao uso de parâmetros de transporte efetivos. Por exemplo, para um modelo axial axissimétrico 2D com uma razão N relativamente alta ($N > 5$) é comum utilizar um perfil de porosidade radial para considerar as heterogeneidades da disposição da fase sólida.

Bai *et al.* (2009) mencionaram que as correlações empíricas médias aplicadas a reatores com baixos valores de N são pouco confiáveis devido, principalmente, ao efeito da parede do tubo que influencia os fenômenos de transferência locais. Nesse contexto, a forma e a disposição das partículas (catalisadores com diversas geometrias) nas simulações pode ter uma ação significativa sobre a estrutura do empacotamento do reator. Assim, algumas propriedades do leito como a fração de vazios (tanto axial quanto radial) e a tortuosidade se verão influenciadas e portanto também o rendimento do reator. Para alcançar a construção do leito com uma distribuição aleatória do catalisador, algumas propostas consideram a utilização do Método de Elemento Discreto (MED) ou a Dinâmica de Corpos Sólidos (DCS) que, em conjunto com o acoplamento da CFD, pode proporcionar um estudo mais aprofundado das grandezas físicas do sistema reacional.

O MED é uma ferramenta que prediz a velocidade das partículas no sistema, calculando as forças que atuam sobre cada partícula e a trajetória como resultado das colisões entre partículas e devido ao efeito da gravidade num determinado intervalo de tempo. No que diz respeito à associação com CFD destacam-se diversos trabalhos, por exemplo Chandra, Peters e Kuipers (2020) apresentaram um modelo de um reator adiabático não isotérmico com $N = 5$. Foram geradas 340 partículas esféricas sólidas que representaram a fase sólida-catalítica do sistema a partir do MED. Os autores empregaram uma Simulação Numérica Direta (DNS, pela sigla em inglês) para resolver as equações de Navier-Stokes com valores baixos do número de Reynolds e compararam os resultados com um modelo em 1D que acopla a fase fluida com a sólida, destacando a importância do acoplamento dos balanços de massa e de energia entre as partículas sólidas em reações exotérmicas para evitar desvios nas previsões.

Mais tarde Chandra *et al.* (2021) retomaram o trabalho de Chandra, Peters e Kuipers (2020) aplicando a síntese de FT ao processo. Os autores consideraram a transferência de massa, de energia e de quantidade de movimento em um reator de leito empacotado resfriado na parede com $N = 4$ com o objetivo de identificar as condições ótimas de operação para maximizar a conversão, rendimento e seletividade dos produtos desejados. Neste estudo, o reator é modelado aplicando-se uma distribuição aleatória da fase sólida esférica através do MED, reportando um espaçamento ao longo do centro do reator segundo a distribuição radial do centro de partícula, o que provoca o aumento da magnitude da velocidade média nessa região. Isso é particularmente

interessante, visto que à medida que a relação D_t/D_p diminui, a influência dos efeitos de parede aumenta, o que gera uma maior porosidade, modificando o comportamento hidrodinâmico e, conseqüentemente, afetando a transferência de massa e de energia.

Por outro lado Das, Deen e Kuipers (2017), estudaram o efeito da temperatura em uma coluna empacotada variando N num intervalo de 4-8 e considerando também um caso particular quando $N \rightarrow \infty$. Reportaram que a baixas relações de N o efeito de parede afeta consideravelmente a queda de pressão, mas não o balanço de energia devido à pouca variação do coeficiente de transferência de calor total no sistema. O sistema anterior está restrito a partículas monodispersas sem reação química e sem geração de energia.

No entanto, nos últimos anos, a DCS tem sido cada vez mais utilizada na geração de leitos fixos. Essa abordagem também está baseada nas leis de Newton do equilíbrio de forças para o cálculo das trajetórias das partículas. Uma das principais diferenças radica em que a DCS gera as partículas como malhas de superfície, permitindo que possuam formas arbitrariamente variadas sem a necessidade de utilizar partículas ou elementos individuais para representar outras malhas de superfície mais complexas (BLENDER, 2018). A detecção de contatos entre cada malha é realizada com base em consultas de proximidade aplicadas aos vértices, o que pode demandar menor esforço computacional quando comparado com o MED (DIXON; PARTOPOUR, 2020; FLAISCHLEN; WEHINGER, 2019). Por exemplo, Boccardo *et al.* (2015) e Partopour e Dixon (2017) exploraram a DCS como uma alternativa à abordagem numérica tradicional do MED estudando o transporte de quantidade de movimento em reatores de leito fixo considerando diversas formas da fase sólida, tais como esferas, cilindros, cilindros trilobados ou anéis de Raschig. Os autores destacaram a versatilidade dessa metodologia para o estudo das interações de escoamento e transporte, visando no futuro aprimorar pesquisas que acoplem mecanismo de transporte de calor e massa.

Na prática, para investigar as posições e orientações das partículas esféricas em sistemas reacionais tubulares, comumente utiliza-se, por sua precisão, a abordagem experimental que envolve técnicas de imagem, como microtomografias de raios X ou ressonância magnética (ZHENG *et al.*, 2023; BAKER *et al.*, 2014; CATS *et al.*, 2016; FATHIGANJEHLOU *et al.*, 2024). No entanto, com o objetivo de otimizar a economia, a eficiência e a simplicidade na seleção das características das partículas, é proveitoso considerar a adoção das abordagens mencionadas nesta seção, com um destaque especial para a DCS devido ao seu tempo computacional relativamente baixo e à capacidade de gerar geometrias complexas sem recorrer à aproximação por meio de partículas compostas como no MED. É importante salientar que a DCS está incorporada na biblioteca *Bullet Physics* no software de código aberto Blender, utilizado no presente trabalho. Assim, combinando essa abordagem com a aplicação de técnicas de CFD, é possível ampliar ainda mais os estudos de caso, aprimorando a compreen-

são dos leitos fixos e, conseqüentemente, das interações físico-químicas que podem ocorrer dentro deles.

2.4 MORFOLOGIA DO LEITO

2.4.1 Porosidade média

A porosidade média do leito indica a relação entre o volume de vazios na região inter-partícula e o volume total do leito. Particularmente, a porosidade média mostra uma dependência direta e significativa com razões baixas de N (< 10) (BENYAHIA; O'NEILL, 2005). Para efetuar seu cálculo, recorre-se a correlações fundamentadas em dados experimentais disponíveis na literatura. Essas correlações consideram geometrias monodispersas e polidispersas, geralmente como uma função dependente da razão N (DE KLERK, 2003; CHENG, 2011; RIBEIRO; NETO; PINHO, 2010; DIXON, 1988). Entre as técnicas experimentais mais empregadas para calcular tal parâmetro, destacam-se o deslocamento de água e a passagem de um volume conhecido de fluido.

Por exemplo, o trabalho de Ayer e Soppet (1965) foca na predição da porosidade do leito e na eficiência do empacotamento por meio de uma descrição puramente matemática para leitos compactados por vibração. Para partículas esféricas, eles reportam que suas deduções foram baseadas em experimentos com granalha de aço com uma massa específica média de $7,64 \text{ g/cm}^3$. Por meio de um microscópio estereoscópico determinaram que a granalha é quase esférica, retirando as partículas com alto grau de deformação.

Dixon (1988) reportou uma correlação geral em esferas para $N > 2$ e outros tipos de geometrias regulares. No entanto, em comparação com o trabalho anterior, não foi reportado o material da fase sólida e o método de empacotamento por vibração não foi considerado, o que levou a um leito solto. Essa compreensão é realmente importante, visto que o valor da fração de vazios na ausência do efeito de parede (ε_∞) encontra-se na faixa de 0,40 a 0,43. Para recheios compactados situa-se no intervalo de 0,36 a 0,39. Foumeny *et al.* (1991) reportaram uma correlação para um intervalo de N de 2 - 22 para partículas esféricas de tamanho homogêneo não porosas, sinalizando a importância do efeito de parede no cálculo da porosidade média. Do mesmo modo que no trabalho anterior, não foi informada nenhuma característica física em relação à fase sólida.

Mueller (1992) reportou uma correlação baseada em experimentos de outros autores para esferas de tamanho homogêneo. No estudo, eles optaram por usar um material cerâmico para as geometrias irregulares e esferas de cortiça. Embora a cortiça seja porosa, a abordagem adotada foi aplicar cera quente para criar uma estrutura rígida nos poros quando a temperatura diminuiu, eliminando assim qualquer interferência

na medição da porosidade média devido à porosidade do material.

Dos trabalhos revisados nesta subseção, a correlação de Mueller (1992) foi a primeira proposta para a porosidade radial ($\varepsilon(r)$) que, além da razão N , depende da porosidade média do leito ($\bar{\varepsilon}$) e da porosidade sem efeito de parede (ε_∞). Mais tarde De Klerk (2003) propôs outra correlação na mesma base que o trabalho anterior: o material utilizado nos experimentos foi esferas de vidro com uma massa específica média de 2520 kg/m^3 , obtendo uma matriz porosa compacta. Um aspecto a ser mencionado neste caso é que a esfericidade não foi determinada. Isso pressupõe que a esfera não tem irregularidades e poder-ia-se considerar um corpo geométrico com esfericidade de 1.

Benyahia e O'Neill (2005) reportaram diferentes correlações de porosidade média baseadas em dados experimentais para geometrias regulares como esferas, cilindros e cilindros ocos com e sem dependência da esfericidade. Neste caso, a parte experimental sugere que a fase sólida é composta por um material poroso, uma vez que foi necessário preenchê-la com fluido para eliminar o espaço vazio nos poros durante as medições. Além disso, a matriz porosa foi compactada através de vibração.

Cheng (2011) apresentou uma correlação da porosidade média abrangendo um intervalo significativo da razão N e a relacionou com a queda de pressão do leito. Essa abordagem foi motivada pela consideração das restrições da equação de Ergun para valores baixos de N que afetam a queda de pressão no leito. Mais tarde, Ribeiro, Neto e Pinho (2010) avaliaram esferas de vidro de tamanho homogêneo com diferentes diâmetros numa coluna de Perspex gerando um leito compacto. Reportaram uma boa concordância com os resultados da literatura e propuseram uma correlação para $2 \leq N \leq 19$ avaliando também a influência da porosidade média na queda de pressão.

Com base no exposto conclui-se que não há uma correlação geral para a determinação da porosidade média, pois a organização das esferas de tamanho homogêneo dependerá de fatores físicos e de colisão que são características próprias do material. No entanto, pelos trabalhos mencionados nesta subseção, a porosidade média apresenta valores limites, pois geometricamente o recipiente limita o espaço de organização da geometria esférica. Nesse sentido, foi demonstrado que a fração de vazios para essa matriz porosa de tamanho homogêneo teria que estar no intervalo de $\left(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right) \leq \bar{\varepsilon} \leq \left(1 - \frac{\pi}{6}\right)$ (FRIED; IDELCHIK, 1989). Na Tabela 3 apresentam-se as correlações baseadas em dados experimentais utilizadas neste trabalho para comparação da porosidade média do leito com o método do Blender.

Resumindo, a queda de pressão está diretamente relacionada com a relação entre o volume de vazios na região inter-partícula e o volume total do leito. No entanto, outras informações em relação à hidrodinâmica — por exemplo, a magnitude da velocidade ou a (as)simetria do escoamento — também são influenciadas indiretamente. Em relação à hidrodinâmica, esse comportamento poderia encontra-se intimamente ligado

Tabela 3 – Correlações utilizadas para o cálculo da porosidade média

Correlação	ε_∞	Intervalo de N	Referência
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{1,740}{(N+1,140)^2}$	0,39	$1.5 \leq N \leq 50$	(BENYAHIA; O'NEILL, 2005)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{0,07}{N} + \frac{0,54}{N^2}$	0,39	$N \geq 2$	(AEROV, 1951)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + 0,216 \exp(-0,313N)$	0,365	$3 \leq N \leq 32$	(AYER; SOPPET, 1965)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + 0,073 \left[1 - \frac{(N-2)^2}{N^2} \right]$	0,38	n.e.	(FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 1990)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{0,05}{N} + \frac{0,412}{N^2}$	0,4	$N \geq 2$	(DIXON, 1988)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{0,151}{N-1}$	0,36	$2.1 \leq N \leq 40$	(FAND; THINAKARAN, 1990)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + 0,254 \frac{N^{-0,923}}{\sqrt{0,723N-1}}$	0,383	$2 \leq N \leq 22$	(FOUMENY <i>et al.</i> , 1991)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{0,22}{N}$	0,365	$N \geq 2,02$	(MUELLER, 1992)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + 0,35 \exp(-0,39N)$	0,363	$2 \leq N \leq 20$	(DE KLERK, 2003)
$\bar{\varepsilon} = \left\{ \frac{1}{[0,8(N-1)^{0,27}]^3} + \frac{1}{[0,38(1+(\frac{1}{N}-1)^{1,9})]^3} \right\}^{-\frac{1}{3}}$	-	$1 \leq N \leq 100$	(CHENG, 2011)
$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + 0,917 \exp(-0,824N)$	0,373	$2 \leq N \leq 19$	(RIBEIRO; NETO; PINHO, 2010)

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

às propriedades físicas do material presente no leito. Por exemplo, a rugosidade é uma característica importante pouco abordada, tanto na fase sólida como no recipiente que a contém. Um valor relativamente alto de rugosidade afetaria o movimento entre partícula-partícula e/ou tubo-partícula, o que eventualmente poderia afetar a porosidade média e radial do leito. Outra característica que não está associada diretamente com as propriedades do material, mas sim com as propriedades de colisão, são a velocidade e/ou grau de deformação — plástica ou elástica.

2.4.2 Porosidade radial

A distribuição de vazios radial é um modo de caracterização da geometria que fornece informação sobre o volume de vazio em relação ao volume radialmente utilizado pelo catalisador ao longo do comprimento do reator. Em outras palavras, o volume de vazios representa o volume disponível para o fluido escoar e que, por sua vez, encontra-se delimitado pelo volume utilizado pela fase sólida. Assim, essa relação de volumes representa a porosidade radial, que, além de proporcionar detalhes sobre a construção da geometria segundo a relação de diâmetros entre o cilindro do reator e do catalisador (N), definirá a canalização do fluxo próximo a parede e a homogeneidade do leito, podendo promover variações no transporte de massa, de energia e de quantidade de movimento no sistema.

O cálculo da porosidade radial pode ser realizado com base em experimentos ou por validação com dados experimentais e que permitem a proposição de correlações empíricas. A título de exemplo, nos estudos de Mueller (1991, 1992), a porosidade radial foi determinada através do cálculo dos centros de massa de cada esfera, empregando uma técnica não invasiva de raios X, para um intervalo de valores de N entre 2,02 e 7,99. Os resultados experimentais foram apresentados e, com base em outras observações experimentais da literatura, uma correlação restrita foi proposta para leitos cilíndricos contendo partículas esféricas monodispersas com uma distribuição aleatória, da seguinte maneira:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) J_0(ar^*) \exp(-br^*) \quad (15)$$

onde:

$$a = 7,45 - \frac{3,15}{N}, \quad \text{para } 2,02 \leq N \leq 13 \quad (16)$$

$$b = 0,315 - \frac{0,735}{N} \quad (17)$$

$$r^* = \frac{r}{d}, \quad \text{para } 0 \leq \frac{r}{d} \quad (18)$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_\infty + \frac{0,225}{N}, \quad \varepsilon_\infty = 0,369 \quad (19)$$

A Equação (15) é constituída de três principais termos: o termo ε_b , que representa a porosidade global do leito (também chamada de porosidade média neste trabalho e representada como $\bar{\varepsilon}$); $(1 - \varepsilon_b) \exp(-br^*)$, conhecido como termo de amortecimento; e, $J_0(ar^*)$, a função de Bessel de ordem zero que oscila ao longo do domínio avaliado. Assim, percebe-se que a porosidade radial possui um comportamento oscilatório com amortecimento gradual quando se afasta das paredes do leito. Dessa maneira, o resultado da multiplicação do termo de amortecimento com o termo oscilatório produz um amortecimento gradual maior da porosidade ao longo do raio em comparação com o amortecimento que produz normalmente a função de Bessel. No entanto, os resultados evidenciaram uma sobrestimação da porosidade antes do primeiro mínimo local da distribuição, permitindo que modificações na variável radial adimensional (r^*) fossem realizadas (MUELLER, 2019):

$$r^* = \begin{cases} \frac{r}{d} \left[1,3 \frac{r}{d} + \left(1,6 + \frac{2,6}{N} \right)^{-1} \right]^{-1} & , \quad \frac{r}{d} \leq \frac{1}{1,3} \left[1 - \left(1,6 + \frac{2,6}{N} \right)^{-1} \right] \\ \frac{r}{d} & , \quad \frac{r}{d} > \frac{1}{1,3} \left[1 - \left(1,6 + \frac{2,6}{N} \right)^{-1} \right] \end{cases} \quad (20)$$

A definição anterior sugere a subdivisão do domínio da variável do raio em uma função segmentada, a fim de estar em consonância com as observações experimentais

que indicam que o primeiro mínimo local é atingido aproximadamente a $0.5d_p$, uma região próxima à parede do reator.

Outro tipo de correlação não considera a função de Bessel na sua formulação. No entanto, o amortecimento necessita ser considerado devido às observações experimentais. Nesse sentido, De Klerk (2003) propõe uma correlação empírica como uma função sinusoidal amortecida exponencialmente do tipo:

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} 2,14z^2 - 2,53z + 1, & z \leq 0,637 \\ \varepsilon_b + 0,29 \exp(-0,6z) \cdot [\cos(2,3\pi(z - 0,16))] & z > 0,637 \\ +0,15 \exp(-0,9z), & \end{cases} \quad (21)$$

onde z representa a distância de parede normalizada, $(R - r)/d_p$. Do mesmo modo que em Mueller (2019), o parâmetro ε_b é definido em termos de ε_∞ , que consiste na porosidade total para leitos com uma relação de diâmetros (N) grande com empacotamentos aleatórios. Isso representa a porosidade total do leito sem considerar os efeitos da parede do reator, isto é, quando $z \rightarrow \infty$ implica que $\varepsilon \approx \varepsilon_b$ desde que seja avaliado depois do primeiro mínimo local da distribuição da porosidade radial ($\varepsilon(r)$). O intervalo de valores para a porosidade sem efeitos de parede (ε_∞) pode estar associada a (HAUGHEY; BEVERIDGE, 1969; DE KLERK, 2003):

- empacotamento aleatório muito solto gerado por fluidização ou sedimentação gradual de partículas esféricas de pouca massa ($\varepsilon_\infty \approx 0.46 - 0.47$);
- empacotamento aleatório solto de esferas com pouca massa ($\varepsilon_\infty \approx 0.40 - 0.41$);
- empacotamento aleatório vertendo esferas ($\varepsilon_\infty \approx 0.375 - 0.391$);
- empacotamento denso obtido pela vibração ou agitação do leito ($\varepsilon_\infty \approx 0.362 - 0.363$).

2.4.3 Tortuosidade

Na literatura, a tortuosidade tem sido definida como um parâmetro geométrico ou relacionado às propriedades hidráulicas, difusas ou elétricas. No entanto, sua definição pode ser questionável, pois é possível que seja uma propriedade intrínseca do meio ou um processo do meio, sem representar necessariamente um parâmetro que depende exclusivamente do tipo de fluxo ou processo de transporte (GHANBARIAN *et al.*, 2013). Ghanbarian *et al.* (2013) delimitaram as definições da literatura referentes à tortuosidade e relacionaram as definições da tortuosidade hidráulica e difusiva com aspectos geométricos e com propriedades de transporte. Nesse sentido, é comum que o cálculo da tortuosidade relacione-se com a permeabilidade de Darcy (MATYKA; KHALILI; KOZA, 2008) ou a difusividade mássica (DAVARZANI *et al.*, 2010; DAVARZANI; MARCOUX; QUINTARD, 2010).

Considerando uma estrutura simétrica (sem sobreposição de esferas) da matriz porosa, a tortuosidade não teria que depender estritamente do tamanho da partícula, pois a diferença entre um tamanho maior/menor da fase sólida levaria ao aumento/diminuição da escala dos poros no leito e não a uma modificação estrutural significativa do poro. Por outro lado, para leitos aleatórios, as características que influenciam a tortuosidade podem estar relacionadas com a fração de volume dos poros do leito, a geometria da fase sólida que dará forma à matriz porosa e a conectividade entre cada fase (partícula-partícula e partícula-cilindro) (PISANI, 2011).

Tipicamente na literatura as correlações para o cálculo da tortuosidade dependem da porosidade média do leito (ver Tabela 4). Boudreau (1996), por exemplo, realizou uma análise de dados disponíveis na literatura para relacionar os valores de porosidade com a tortuosidade do meio considerando a difusividade mássica em sedimentos não litificados de granulação fina sem a necessidade de ajustar nenhum parâmetro como correlações contemporâneas (IVERSEN; JØRGENSEN, 1993; WEISBERG, 1963). Mais tarde, Comiti e Renaud (1989) desenvolveram um modelo a partir de dados experimentais para a determinação de parâmetros estruturais, entre eles a tortuosidade, a partir de medições na queda de pressão de leitos fixos compactos com esferas de vidro.

Tabela 4 – Correlações para o cálculo da tortuosidade

Correlação	Referência
$\tau = \sqrt{1 - \ln(\bar{\varepsilon}^2)}$	(BOUDREAU, 1996)
$\tau = \sqrt{1 - 0,41 \ln(\bar{\varepsilon})}$	(COMITI; RENAUD, 1989)
$\tau = 1,23 \frac{(1-\bar{\varepsilon})^4}{\varepsilon \phi^2}$	(LANFREY; KUZELJEVIC; DUDUKOVIC, 2010)
$\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$ $\tau_1 = a + b$ $\tau_2 = \left(1 - \frac{P_1}{P_1+1}\right) \left(1 + \frac{\pi-2}{P_1+2}\right) + \frac{P_1}{P_1+1}$ <p>onde:</p> $a = \frac{\left[1 + \frac{\sqrt{3}(\pi-2)}{6+3P}\right] + \left[\frac{\sqrt{2 + \frac{3P^2}{4} + 3P + \arcsin(\sqrt{3}(2+P)/2)}^{-1}}{\sqrt{3}(2+P)/2}\right]}{4}$ $b = \frac{1}{\sqrt{1 - \left[\frac{1}{\sqrt{3}(2+P)/2}\right]^2}} + \frac{1}{\sqrt{1 - \left[\frac{1}{\sqrt{3}(2+P)/2-1}\right]^2}}$ $P = \sqrt{\frac{2\pi}{(\sqrt{3}(1-\bar{\varepsilon}))}} - 2$ $P_1 = \sqrt{\frac{\pi}{(1-\bar{\varepsilon})}} - 2$	(MEI-JUAN <i>et al.</i> , 2005)

Diversos estudos disponíveis na literatura (MEI-JUAN *et al.*, 2005, 2010; KOU *et al.*, 2012; YUN *et al.*, 2006; XU, P. *et al.*, 2020) realizaram uma análise geométrica (ou geométrico-fractal) segundo a estrutura da fase sólida, obtendo resultados promissores em comparação com correlações empíricas. Mais recentemente, Lanfrey, Kuzeljevic e Dudukovic (2010) propuseram uma correlação teórica para leitões aleatórios a partir de uma análise geométrica que depende, além da porosidade média, da esfericidade da partícula, permitindo estimar a tortuosidade em um intervalo maior de geometrias da fase sólida. A Tabela 4 apresenta algumas das correlações para o cálculo da tortuosidade que dependem de parâmetros próprios da geometria do leito. Essas correlações possuem diferentes enfoques em seu desenvolvimento, pois estão baseados na lei de Fick, na lei de Darcy e em conceitos geométricos-fractais.

2.5 MODELOS MATEMÁTICOS DE CONSERVAÇÃO

De acordo com a grandeza física e o sistema que se esteja sendo estudado, é possível realizar balanços que estarão definidos em termos de magnitudes escalares ou vetoriais mensuráveis necessários para quantificar o sistema. Ao longo desta seção serão apresentadas as equações de conservação da massa, da energia e da quantidade de movimento utilizadas na etapa de modelagem matemática do sistema em estudo, além dos esquemas numéricos propostos neste trabalho para a solução das equações oriundas.

De modo geral, as equações de conservação podem ser enunciadas de forma concisa da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{entrada de } \zeta \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{saída de } \zeta \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{geração de } \zeta \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{consumo de } \zeta \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de } \zeta \end{array} \right\} \quad (22)$$

onde ζ representa uma grandeza física relacionada com quantidade de massa, energia ou movimento.

2.5.1 Conservação da massa para uma espécie química

Uma espécie química pode ser modificada por meio de reações químicas e o objetivo do balanço é quantificar a espécie química no sistema num determinado intervalo de tempo. Assim, a velocidade de transformação/modificação da espécie i será igual à taxa de geração e/ou consumo da mesma espécie. Isso é consequência direta do princípio de conservação em um sistema fechado estabelecido na Equação (22) e matematicamente definido como uma integral no volume:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m} (w_i \rho) dV = \int_{V_m} r_i dV \quad (23)$$

onde w_i representa a fração mássica da espécie i e ρ é a massa específica da mistura dentro do volume material (V_m). Por outro lado, r_i é a taxa de geração (> 0) ou consumo (< 0) da espécie i .

A Equação (23) é conhecida como o primeiro axioma da transferência de massa em sistemas multicomponentes (WHITAKER, 2009b). De acordo com Whitaker (2009b), para o desenvolvimento deste equacionamento é necessário definir um segundo axioma, o qual é consequência do primeiro. Isso permite analisar o transporte entre as espécies sem considerar a interação entre elas. Assim, o segundo axioma estabelece que a massa total de cada espécie no volume material se conserva, independentemente da transferência de massa que possa ocorrer entre as espécies, isto é:

$$r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_N = 0 \quad (24)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N r_i = 0$$

Em seguida, aplica-se o teorema geral do transporte ao lado esquerdo da Equação (23), resultando em uma equação que contém o fluxo da espécie i através da superfície (A_m) do volume material (Equação (25)) (WHITAKER, 1981). Posteriormente, se utiliza o teorema da divergência para relacionar a integral de superfície com a de volume (Equação (26)) para agrupar em um único termo as integrais de volume (ALTINTAS, 1990).

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m} (w_i \rho) dV = \int_{V_m} \frac{\partial (w_i \rho)}{\partial t} dV + \int_{A_m} [(w_i \rho) \mathbf{v}_i] \cdot \mathbf{n} dA \quad (25)$$

$$\int_{A_m} [(w_i \rho) \mathbf{v}_i] \cdot \mathbf{n} dA = \int_{V_m} \nabla \cdot [(w_i \rho) \mathbf{v}_i] dV \quad (26)$$

Assim, considerando esses axiomas do teorema geral de transporte a Equação (23) estará representada pela Equação (27).

$$\int_{V_m} \left[\frac{\partial (w_i \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot [(w_i \rho) \mathbf{v}_i] - r_i \right] dV = 0 \quad (27)$$

A equação da continuidade para uma espécie química se deduz a partir da Equação (27) considerando que o integrando deve ser igual a zero. Finalmente, decompondo o vetor de velocidade da espécie i em uma contribuição advectiva — devido ao movimento do volume material — e outra difusiva — devido às interações em uma escala menor entre espécies, obtém-se a equação da continuidade em base molar da espécie i :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = R_i \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (28)$$

onde C_i é a concentração, \mathbf{v} o vetor de velocidade e \mathbf{J}_i é o fluxo difusivo.

2.5.2 Conservação de quantidade de movimento linear

Da mesma forma que a conservação de massa de uma espécie química, existem princípios que levam em conta a conservação do movimento de um corpo. Os postulados partem da primeira lei de Euler, que contém as três leis da mecânica newtoniana adaptadas a um sistema fechado e contínuo:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m} \rho \mathbf{v} dV = \int_{V_m} \rho \mathbf{b} dV + \int_{A_m} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} dV \quad (29)$$

O termo do lado esquerdo da igualdade na Equação (29) refere-se à taxa de variação da quantidade do movimento linear em função do tempo. O primeiro termo do lado direito da igualdade representa as forças de corpo e o segundo termo está relacionado com as forças superficiais. Isso representa os postulados de Euler. Assim, por um lado, a taxa de variação no tempo da quantidade de movimento de um corpo é igual às forças (de corpo e superficiais) que atuam nele mesmo (WHITAKER, 2009a).

A similitude matemática entre a Equação (29) e a Equação (25) é notória. Assim, do mesmo modo, pode-se aplicar o teorema geral de transporte e o teorema da divergência e deduzir que a função é contínua em todo o volume material:

$$\int_{V_m} \left[\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) - \rho \mathbf{b} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] dV = 0 \quad (30)$$

$$\Rightarrow \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) - \rho \mathbf{b} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (31)$$

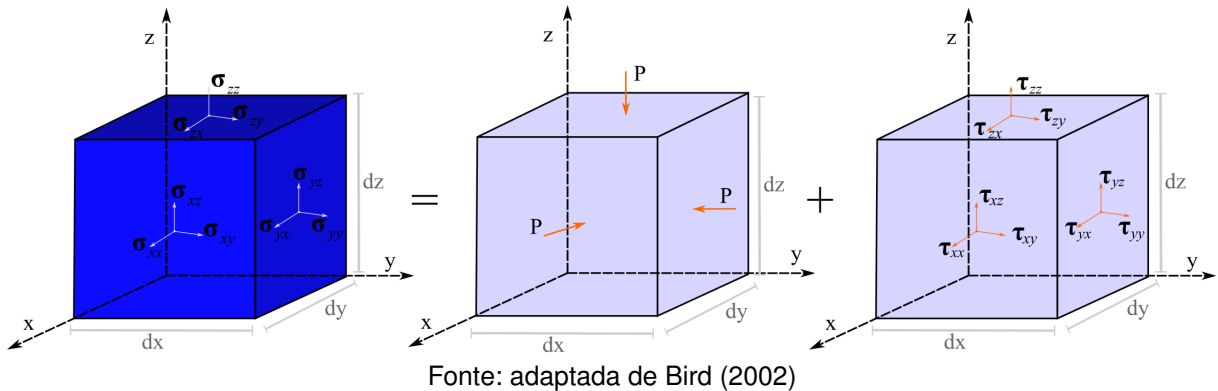
O tensor tensão ($\boldsymbol{\sigma}$) pode ser decomposto em termos da pressão termodinâmica (P) e o tensor de esforços viscosos, obtendo-se, assim, a Equação (32), conhecida como equação de movimento de Cauchy (WHITAKER, 1981) (ver Fig. 5).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = -\nabla P + \rho \mathbf{g} \quad (32)$$

O tensor de tensão viscoso é particularmente interessante pois contém informação sobre o comportamento mecânico do fluido perante uma perturbação externa ao movimento. Para um fluido isotrópico linear (fluido newtoniano), tem-se a seguinte expressão (WHITAKER, 2009a):

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \left(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T \right) + \left(\kappa_\mu - \frac{2}{3} \mu \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (33)$$

Figura 5 – Esquema do tensor tensão representado como a soma da pressão termodinâmica e do tensor de forças viscosas



onde μ e κ_μ são os coeficientes fenomenológicos associados a viscosidade de corte (shear) e volumétrica (bulk), respectivamente. O primeiro termo do lado direito da Equação (33) é importante em fluxos nos quais camadas sucessivas de moléculas do fluido se movem umas em relação às outras. O segundo termo está associado ao modo como a compressibilidade (expansão ou contração) afeta as tensões internas do fluido, como, por exemplo, em explosões ou fluxos super e hipersônicos (PLAWSKY, 2009). Para o caso de um fluido incompressível, o termo translacional da quantidade de movimento é mais importante que o termo da viscosidade volumétrica. Além disso, o divergente do campo de velocidade do fluido é igual a zero ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$) pelo fato da massa específica do fluido no volume material ser constante.

2.5.3 Conservação de energia

A conservação de energia, conforme expressa pela Primeira Lei da Termodinâmica, estabelece que a taxa de variação temporal da energia cinética e interna de um corpo é igual à soma das contribuições das taxas de energia fornecidas por trabalho, calor e radiação. De acordo com (WHITAKER, Stephen, 2013), a equação do balanço de energia pode ser matematicamente expresso como:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m} \left(\rho u + \frac{1}{2} \rho v^2 \right) dV = \int_{A_m} \mathbf{n} \cdot (-\mathbf{q} - \mathbf{q}_r + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) dA + \int_{V_m} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV \quad (34)$$

onde o termo do lado esquerdo da igualdade representa a contribuição da taxa de variação de energia total em função do tempo por unidade de massa, representado como o somatório da energia interna específica (u) e da energia cinética do fluido ($v^2/2$). O primeiro termo do lado direito da igualdade representa a contribuição da taxa de transferência de energia por calor (\mathbf{q}) e por radiação (\mathbf{q}_r) no volume material, além de conter o aporte de energia por trabalho superficial. O segundo termo representa a taxa na qual a energia é fornecida ao sistema por trabalho volumétrico (\mathbf{b}).

Do mesmo modo que nos balanços das seções anteriores, aplica-se o teorema geral de transporte ao lado esquerdo da Equação (34) e o teorema de divergência:

$$\int_{V_m} \left\{ \rho \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_R - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \right\} dV = 0$$

Finalmente, considerando-se o integrando como zero, obtém-se a equação de energia total (BIRD, 2002):

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] = -\nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_R) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \quad (35)$$

De acordo com Bird (2002), a Equação (35) pode ser simplificada para a equação de energia térmica (Equação (37)) a partir da equação da energia mecânica, que pode ser obtida ao multiplicar a Equação (31) pelo produto escalar do vetor velocidade. Ao levar em consideração as identidades a seguir, a equação de energia mecânica pode ser expressada de uma forma alternativa (Equação (36)) de modo que pode ser simplificada:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} v^2 \right) \\ (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{v} &= \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} \\ \rho \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \left(\frac{1}{2} v^2 \right) \right] &= \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\Rightarrow \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla u \right] = -\nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_R) + \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} \quad (37)$$

Posteriormente, definindo o tensor tensão como uma contribuição de energia por compressibilidade e/ou por fricção, obtém-se (PLAWSKY, 2009):

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + T \beta \frac{DP}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{q}_R \quad (38)$$

A Equação (38) está escrita em termos de variáveis facilmente mensuráveis, onde C_p representa a capacidade calorífica à pressão constante, β o coeficiente de expansão térmica e T e P a temperatura e pressão, respectivamente.

3 METODOLOGIA CFD-DCS E MODELAGEM MATEMÁTICA DO RLF NO PROCESSO FTBT

Para o desenvolvimento do modelo matemático e da metodologia, é conveniente fornecer alguns esclarecimentos para evitar ambiguidades. Nesse sentido, estabelecem-se as seguintes definições:

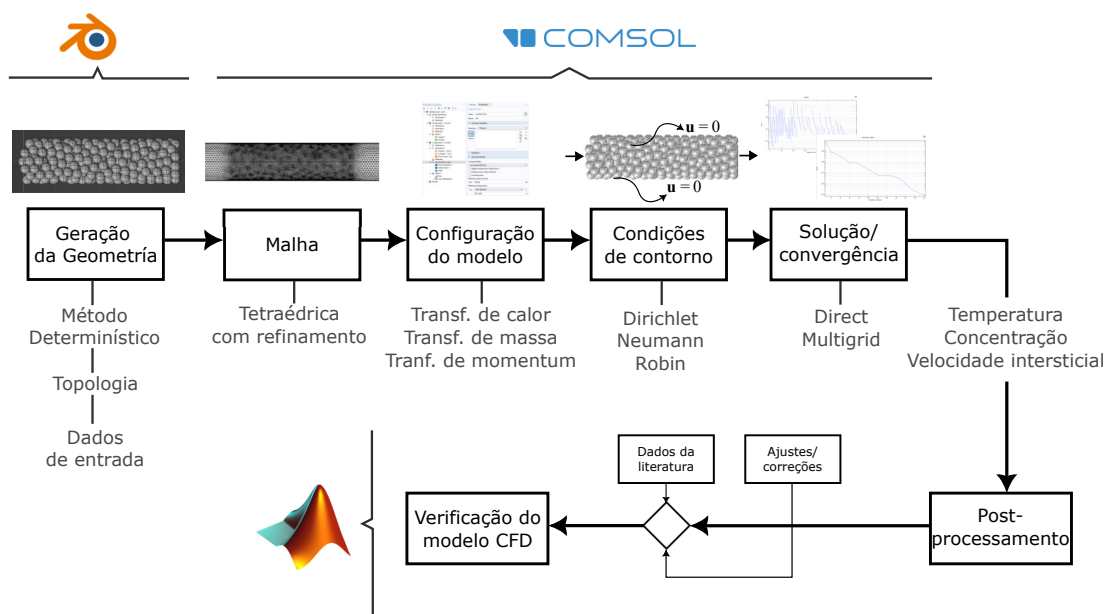
- *Fase sólida*: espaço geométrico regular (esfera) em que acontece a reação química. Essa palavra foi utilizada para fazer referência a uma só esfera, com o intuito de diferenciar tudo aquilo que não envolve esta fase. Sinônimos: catalisador, pellet catalítico.
- *Matriz porosa*: espaço geométrico (múltiplas esferas) em que acontece a reação química. O uso dessa palavra foi utilizado no cálculo da porosidade média e de tortuosidade. Sinônimos: leito.
- *Topologia/Corpo geométrico*: malha de superfície que possui três dimensões (comprimento, largura e altura). O uso dessa palavra utilizou-se para fazer referência às diferentes geometrias utilizadas no Blender para a geração da fase sólida.
- *Espécies*: reagentes envolvidos no processo Fischer-Tropsch. O subíndice i para cada espécie está reservado para o monóxido de carbono e para o hidrogênio exclusivamente.

No presente capítulo, abordaremos os seguintes tópicos na seguinte ordem: a metodologia utilizada nas simulações DCS-CFD (com detalhes adicionais no Apêndice C); uma explicação do procedimento empregado na geração da geometria através do método de DCS no Blender e os diferentes parâmetros avaliados na geração do leito; uma introdução às métricas de comparação utilizadas para a análise dos resultados da fluidodinâmica; e uma descrição das equações matemáticas que governam o sistema acoplado da fase fluida com a fase sólida (reator heterogêneo). É relevante observar que o modelo 3D foi comparado através do modelo 1D, portanto, neste capítulo também são apresentadas as equações do modelo 1D como uma simplificação do modelo 3D.

3.1 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

De maneira resumida, a Figura 6 representa a metodologia seguida para o desenvolvimento das simulações da fluidodinâmica. Em conformidade com o que consta na Figura 6, a primeira etapa consistiu na geração da matriz porosa no software Blender por meio do pacote de *Rigid Body* (conforme descrição apresentada na primeira subseção deste capítulo). Posteriormente, a geometria obtida foi exportada para o software COMSOL v 5.4 em formato .STL e os objetos sólidos foram criados, incluindo o cilindro que representa a parede do reator.

Figura 6 – Metodologia adotada nas simulações da fluidodinâmica



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Após essa etapa, considerou-se realizar a geração da malha numérica com o propósito de identificar eventuais inconsistências relacionadas à geometria devido à disparidade nos formatos dos arquivos dos programas utilizados (STL-CAD) — principalmente para detectar problemas de interpenetração entre esferas, os quais poderiam inviabilizar as etapas subsequentes. A etapa de configuração do modelo consistiu em acoplar os mecanismos de transferência de quantidade de movimento, de massa e energia. No que diz respeito à etapa de Solução/Convergência, optou-se pelo emprego do método de elementos finitos direto segregado devido à sua capacidade de convergência do sistema de equações (os detalhes da metodologia nas simulações CFD e da discretização do modelo 1D são descritos no Apêndice B e C). Com base nesta abordagem foi possível obter os perfis de temperatura, de velocidade do fluido e de concentração dos reagentes.

No âmbito do pós-processamento, foram realizados cálculos das métricas de probabilidade de crescimento de cadeia, de seletividade e de conversão dos reagentes com base nos perfis de concentração, de velocidade e de temperatura. Além disso, por meio do pós-processamento no software Blender, foram obtidas informações relevantes para desenvolvimento do modelo 1D, como a porosidade média e a tortuosidade. Esses parâmetros foram considerados para a validação da geometria do leito por meio da comparação com correlações experimentais conhecidas para obter as métricas necessárias para avaliação do sistema global reacional.

3.2 GERAÇÃO DA MATRIZ POROSA

Conforme mencionado, a metodologia utilizada para realizar a construção do leito foi a DCS, por meio do pacote *Rigid Body* da biblioteca *Bullet* do software de código aberto Blender. Alguns dos parâmetros de colisão mais significativos nesse pacote são o coeficiente de fricção (f), que representa a resistência de um objeto ao movimento, e o de restituição (b), uma razão entre as velocidades relativas antes e após a colisão. Ambos apresentam valores que variam na faixa de 0 a 1. Um coeficiente de fricção igual a 0 implica que não há resistência ao movimento, o que é um caso pouco provável na prática. Do mesmo modo, um coeficiente de restituição igual a 1 indicaria uma conservação total de energia cinética após a colisão, isto é, um corpo perfeitamente elástico, o que também é improvável na prática.

Na etapa de geração da geometria no software Blender, empregou-se coeficientes de fricção (f) e de restituição (b) que determinavam uma estrutura de empacotamento diferente, isto é, $0 \leq (f,b) \leq 1$. Diversos trabalhos (AYER; SOPPET, 1965; DIXON, 1988; FOUHENY *et al.*, 1991; BENYAHIA; O'NEILL, 2005) apresentados no capítulo anterior reportam a importância da vibração no empacotamento das esferas na geração de uma matriz porosa mais densa/compacta. Dessa forma se reduzem os desvios nas medições da porosidade média por problemas associados à metodologia utilizada no empacotamento.

Além dos coeficientes de restituição e fricção, alguns parâmetros no programa Blender que podem afetar os resultados da geração da matriz porosa e, conseqüentemente, nos resultados das simulações da fluidodinâmicas podem ser: a posição das partículas durante e após a queda livre, o arranjo inicial das partículas e o fator de fricção partícula-parede. Observações semelhantes são mencionadas no trabalho de Bai *et al.* (2009) para geometrias feitas com softwares especializados em elementos discretos (DEM).

Nesse sentido, a matriz porosa gerada no Blender para determinados valores dos coeficientes de fricção e de restituição como dados de entrada poderiam se relacionar com parâmetros físicos, tais como a rugosidade e a elasticidade do material. Os dados utilizados nas simulações apresentam-se na Tabela 5. A geometria da matriz porosa foi obtida deixando-se cair esferas de uma altura específica em um tubo com altura (h) constante e um raio (R) variável, seguindo a razão N . As esferas foram acomodadas por camadas e agruparam-se em um arranjo de quatro esferas, segundo o diagrama representado na Figura 7.

Para a posição inicial das esferas, foi considerado o arranjo proposto por Boccardo *et al.* (2015). Pelo fato do arranjo ser simétrico e regular, definiu-se um pequeno deslocamento em uma das esferas — em qualquer posição — para perturbar o sistema e permitir a acomodação dentro do recipiente. Essa ação tem relevância maior para coeficientes de fricção altos porque é quando se geram geometrias menos compactas

Tabela 5 – Parâmetros e definições utilizadas nas simulações do leito no software Blender

Domínio	Propriedade	Valor/Descrição
Esfera	Massa	0,0442 g
	Diâmetro	3 mm
	Coeficiente de fricção	0,001; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4
	Coeficiente de restituição	0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4
	Coeficiente de amortecimento linear	0,04
	Coeficiente de rotação	0,1
	Forma da malha	<i>Esfera</i>
Cilindro	Diâmetro	9 mm, 12 mm, 15 mm
	Altura	53,5 mm
	Coeficiente de fricção	0,01
	Coeficiente de restituição	0
	Forma da malha	<i>Mesh</i>
Simulação	Motor de renderização (Render engine)	Eevee
	Escala de tempo (Speed)	1
	Subpassos por quadro (Substeps per frame)	100
	Iterações do solucionador (Solver iterations)	100

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

(maior porosidade média) devido a uma maior resistência ao movimento entre as esferas. Decidiu-se não considerar uma posição inicial aleatória, assim como adotado em outras metodologias ((MOGHADDAM *et al.*, 2018; FLAISCHLEN; WEHINGER, 2019; GEORGE *et al.*, 2023)), pois observou-se uma maior penetração entre esferas, o que dificultava a geração da malha não estruturada do leito nas simulações CDF em 3D.

É preciso reportar o desvio da partícula utilizada na fase sólida em relação a uma esfera teórica (com uma esfericidade igual a 1). Matematicamente pode ser expresso como uma relação entre a superfície da esfera e a superfície externa da partícula. Do mesmo modo, a definição anterior pode ser aplicada como uma relação de volume. No Blender, é possível acessar as informações de área superficial e volume do sólido. Neste caso, a relação da fase sólida seria:

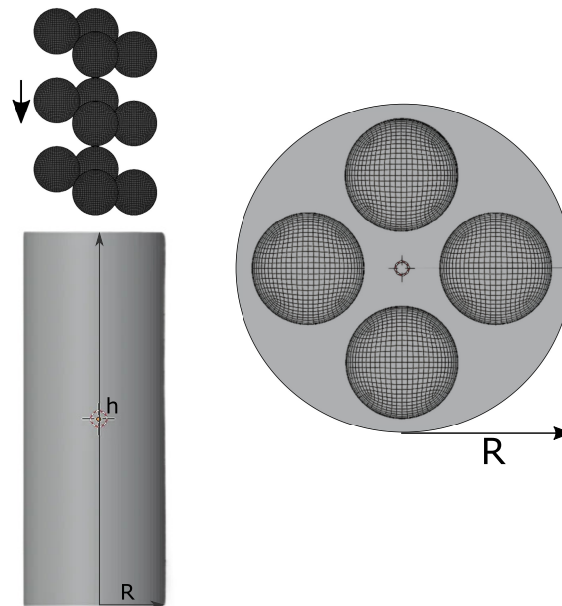
$$\varpi_s = \frac{S_{esf}}{S_p} \rightarrow \varpi_V = \frac{V_{esf}}{V_p} \quad (39)$$

$$\varpi_V = \frac{V_{esf_{Teorico}}}{V_{pBlender}} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{V_{pBlender}} = \frac{14.1372 \text{ mm}^3}{14.0775 \text{ mm}^3} \approx 1,0042$$

$$\varpi_S = \frac{S_{esf_{Teorico}}}{S_{pBlender}} = \frac{(4\pi r^2)}{S_{pBlender}} = \frac{28.2743 \text{ mm}^2}{28.2147 \text{ mm}^2} = 1,0021$$

Isto representa que a geometria utilizada é ligeiramente maior do que uma esfera com o mesmo diâmetro de 3 mm. Além disso, representa que o desvio na razão de volume e de superfície é de 0,42 % e 0,21 %, respectivamente. Essa informação é relevante para reproduzir as simulações, pois considerou-se que os desvios são insignificantes em relação à esfericidade da esfera. Essa consideração foi necessária para a geração da malha nas simulações no programa do COMSOL visto que esse tipo de topologia, juntamente com a posição inicial das esferas, diminui a penetração entre elas.

Figura 7 – Diagrama da vista frontal e superior da posição inicial das esferas



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

O diâmetro da partícula foi fixado em 3 mm e a massa do catalisador foi calculada de acordo com o intervalo de massas específicas típicas reportadas na literatura (VERVLOET *et al.*, 2012). O valor do coeficiente de amortecimento linear e de rotação foi mantido constante para todos os casos e corresponde ao valor padrão do software. Na variação de N estabeleceram-se diferentes diâmetros do cilindro segundo a Tabela 5 e se fixou a altura a 18 mm visando minimizar o tempo computacional. Nesse sentido, espera-se que, para uma razão $N = 3$, o número de esferas seja menor para a mesma

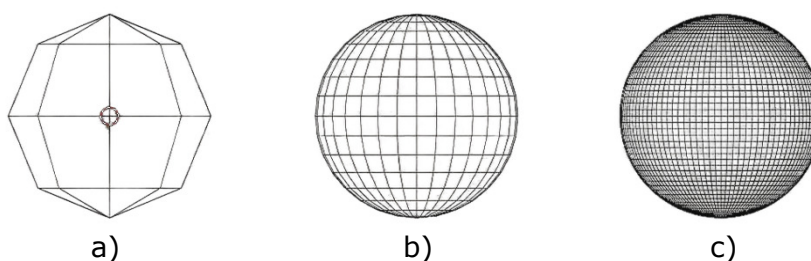
altura de tubo e, ao contrário, para $N = 5$, o número de esferas aumentaria para manter a mesma densidade da fase sólida ao longo da altura do tubo. Para o cálculo da porosidade média definida na seção 2.2 do Capítulo 2, foi utilizada a Equação (40).

$$\bar{\varepsilon} = 1 - \frac{V_s}{V_v} \quad (40)$$

onde V_s e V_v representam o volume ocupado pela fase sólida e o volume do cilindro vazio, respectivamente.

As topologias utilizadas para a representação da fase sólida foram divididas em três classes. A primeira segue o padrão do software Blender, isto é, uma esfera com faces quádruplas com interseção nos polos (ver Figura 8). A segunda foi constituída por uma esfera poliédrica formada por triângulos (ver Figura 9). Finalmente, o cubo, com alta esfericidade, e que é caracterizado por apresentar um padrão quadrangular e as intersecções estão distribuídas nos oito vértices do quadrado (ver Figura 10). Uma característica importante que considerou-se foi o fato de que Blender não trabalhar com um modelo do tipo CAD (Desenho Assistido por Computador, por suas siglas em inglês). Como se mostra na Figura 11, o modelo STL representa uma superfície por meio de uma malha triangular ou quadrangular, assim que não representa diretamente a estrutura superficial geral/real da esfera.

Figura 8 – Esfera UV: topologia considerada para as simulações no Blender e no COMSOL. Em ordem crescente, o nível de refinamento considera: a) 8 segmentos e 4 anéis; b) 32 segmentos e 16 anéis; c) 100 segmentos e 50 anéis

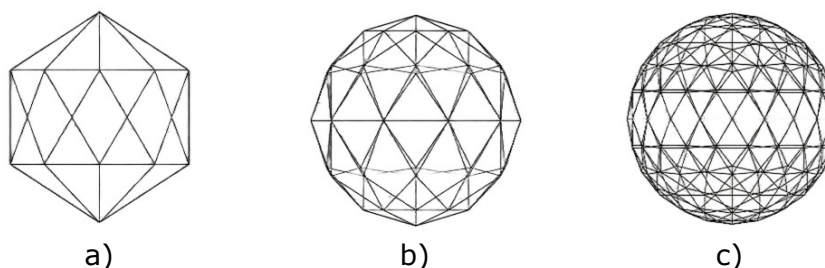


Fonte: elaborado pelo autor (2023)

O critério na escolha da topologia para a fase sólida foi a geração da malha numérica no software COMSOL. A partir de nossas observações, percebeu-se que a penetração entre as geometrias era mais frequente em esferas UV e icosaedros. Isso ocorre em função da construção das geometrias no Blender, pois têm maior quantidade de formas triangulares por unidade de superfície comparada com a topologia do cubo. A esfera UV pode não se enquadrar no argumento anterior; no entanto, como um ponto de convergência, os polos ficariam saturados à medida que a geometria se tornasse mais refinada.

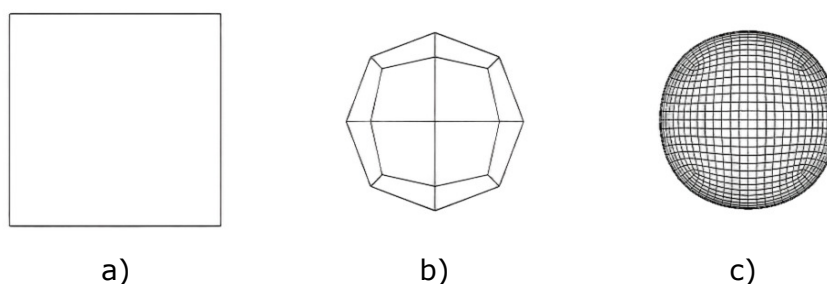
Um maior refinamento das topologias geraria uma geometria mais próxima da superfície de uma esfera. Entretanto, uma maior precisão nas simulações no *Rigid*

Figura 9 – Icosaedro: topologia considerada para as simulações no Bleder e no COM-SOL. Em ordem crescente o nível de refinamento considera: a) 1 subdivisão; b) 2 subdivisões; c) 3 subdivisões



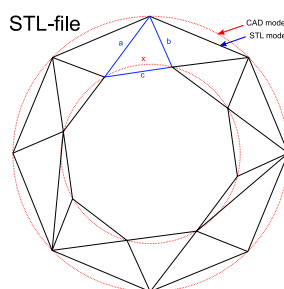
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Figura 10 – Cubo com alta esfericidade: topologia considerada para as simulações no Bleder e no COMSOL. Em ordem crescente o nível de refinamento considera: a) 0 subdivisão; b) 1 subdivisão; c) 4 subdivisões



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Figura 11 – Diferença entre o modelo STL utilizado no Blender e o modelo CAD utilizado no COMSOL



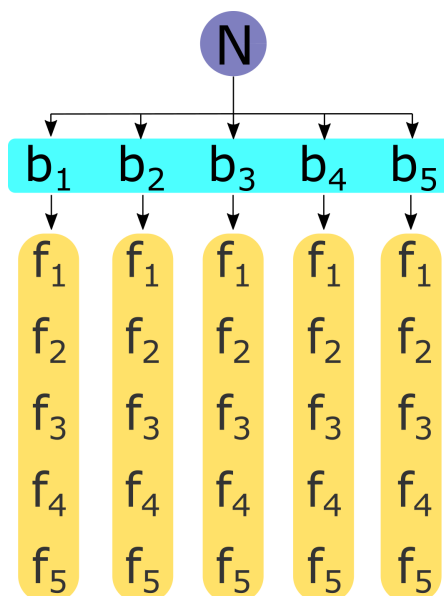
Fonte: Commons (2020)

Body poderia ser requerida, isso provocaria um incremento das arestas na geometria, causando um maior cálculo de colisão por aresta (MOGHADDAM *et al.*, 2018) que poderia resultar em um período de simulação potencialmente mais longo.

Finalmente, a Figura 12 mostra a metodologia utilizada nas variações dos coeficientes de entrada. Para toda razão N consideraram-se cinco coeficientes de restituição e de fricção entre 0 e 1. Realizaram-se, no total, 75 simulações para criação da matriz porosa e calculou-se a porosidade média de cada leito. Cada valor foi comparado por meio de um desvio médio percentual, com os valores das correlações baseados em

dados experimentais da literatura.

Figura 12 – Diagrama da metodologia utilizada no Blender para avaliar o efeito dos coeficientes de fricção e amortecimento na geração da matriz porosa



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

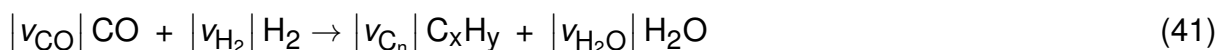
3.3 MÉTRICAS PARA COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

As hipóteses adotadas do sistema são apresentadas a seguir:

- considerou-se uma mesma reação volumétrica no interior de cada catalisador de cobalto;
- todos os hidrocarbonetos formados foram definidos como parafinas. Nesse sentido, foi possível utilizar a abordagem de probabilidade de crescimento de cadeia (α). Além disso, de acordo com os desenvolvimentos de Stern, Bell e Heinemann (1985), o coeficiente que representa a fração de produtos parafínicos foi definido como igual a um ($\gamma = 1$), o que resultou em uma simplificação ainda maior na descrição dos coeficientes estequiométricos na Equação (1);
- considerou-se uma correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de calor na parede em resposta à variação da razão N ;
- supôs-se que α é independente do comprimento da cadeia do hidrocarboneto (ver a Figura 2 no capítulo 2 que considera o caso contrário quando α depende do crescimento de cadeia). Essa simplificação permitiu definir os coeficientes estequiométricos igual a 1 e a $(3-\alpha)$ para o monóxido de carbono e para o hidrogênio, respectivamente (STERN; BELL; HEINEMANN, 1985; VERVLOET *et al.*, 2012);

- o crescimento de probabilidade de cadeia dependeu da razão do gás de síntese (H_2/CO), da temperatura e de parâmetros ajustáveis derivados de dados experimentais (VERVLOET *et al.*, 2012);
- a seletividade foi definida de acordo com a Equação (10), com um comportamento do tipo Arrhenius para cada taxa de propagação/terminação.

Com base nessas hipóteses, uma generalização da Equação (1) pode ser definida como (VERVLOET *et al.*, 2012; STERN; BELL; HEINEMANN, 1985):



onde $v_{CO} = -1$, $v_{H_2} = -(3-\alpha)$, $v_{H_2O} = 1$, $v_{C_n} = \alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$. Nesse sentido, as velocidades de reação são definidas como (VERVLOET *et al.*, 2012):

$$r_{CO} = -\rho_s \frac{a P_{H_2} P_{CO}}{(1 + b P_{CO})^2} \quad (42)$$

$$r_{H_2} = -(3-\alpha) \rho_s \frac{a P_{H_2} P_{CO}}{(1 + b P_{CO})^2} \quad (43)$$

As Equações (42) e (43) estão definidas em termos das pressões parciais e estão relacionadas com a concentração molar através da lei de Henry $P_i = H_i C_i$. Essas constantes que descrevem a solubilidade do gás de síntese na mistura de hidrocarbonetos (cera) são determinadas pelas condições de pressão e temperaturas do processo de FT (PÖHLMANN; JESS, 2016).

As definições de seletividade foram obtidas nos estudos de Chandra *et al.* (2021) e Vervloet *et al.* (2012) e estão apresentadas a seguir:

• Fator de efetividade

$$\eta = \frac{\iiint_{V_s} r_{CO} dV}{V_s (r_{CO}^0)} = \frac{3}{3^3} \int_0^3 r_{CO}(r) \cdot r^2 dr \quad (44)$$

Assim, é possível definir um crescimento de probabilidade de cadeia segundo a definição de fator de efetividade, isto é:

• Probabilidade média de crescimento

$$\alpha_m = \frac{3}{3^3 \eta} \int_0^3 \alpha(r) r_{CO}(r) \cdot r^2 dr = \frac{\alpha(r) r_{CO}(r)}{r_{CO}(r)} = \frac{\iiint_{V_s} \alpha r_{CO} dV}{\iiint_{V_s} r_{CO} dV} \quad (45)$$

que representa uma média que quantifica os hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono formados no volume do sólido de catalisador (V_s). A seletividade de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na sua estrutura é definida como uma medida local em todo o volume do catalisador ($S_{C_{5+},loc} = \alpha^4 (5 - 4\alpha)$), ou seja:

• **Seletividade:**

$$S_{C_{5+}} = \frac{\iiint_{V_s} r_{CO} S_{C_{5+},loc} dV}{\iiint_{V_s} r_{CO} dV} = \frac{\iiint_{V_s} r_{CO} [\alpha^4 (5 - 4\alpha)] dV}{\iiint_{V_s} r_{CO} dV} \quad (46)$$

Finalmente, para o cálculo da conversão, considerou-se uma concentração média em uma determinada área de seção transversal em um ponto específico ao longo do comprimento do reator. De forma análoga procedeu-se para a obtenção dos resultados da temperatura do fluido em qualquer posição do reator. As Equações (47) e (48) apresentam tais definições:

• **Conversão**

$$C_{f,j} = \frac{\iint_{A_s} C_j v_z dA}{\iint_{A_s} v_z dA} \quad (47)$$

$$T_f = \frac{\iint_{A_s} T_f v_z dA}{\iint_{A_s} v_z dA} \quad (48)$$

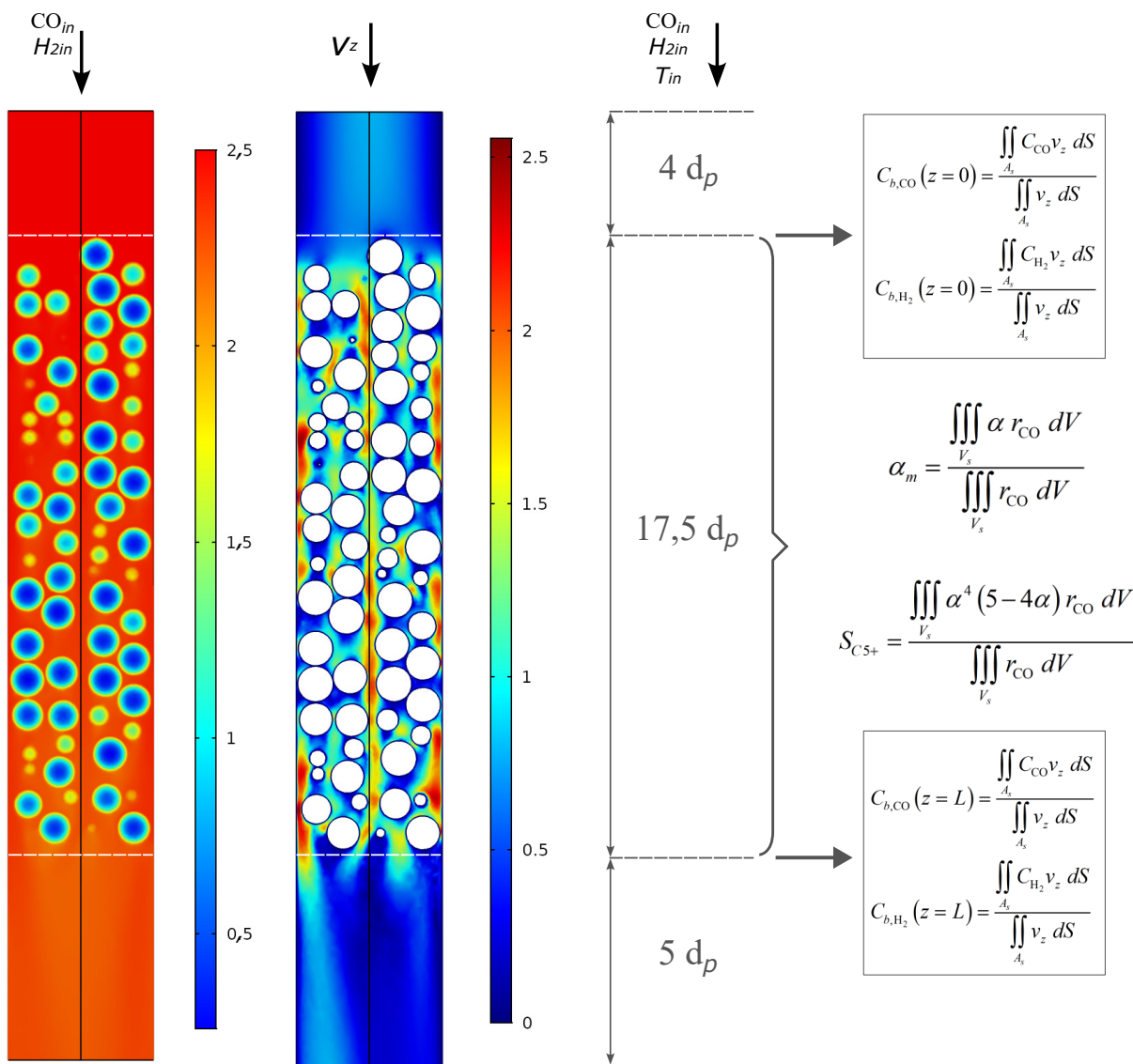
A Figura 13 é uma analogia de como foram aplicadas as métricas de comparação em cada estudo de caso para todas as geometrias apresentadas neste trabalho. No caso da conversão, cada linha tracejada de cor branca representa uma área da seção transversal no eixo XY e o comprimento entre elas delimita a matriz porosa. É importante destacar que o comprimento de $17,5d_p$ é o mesmo comprimento utilizado nas simulações 1D.

3.4 MODELOS MATEMÁTICOS NO RLF

O modelo geral pode ser derivado das equações desenvolvidas no capítulo anterior. Mais especificamente, o balanço de massa é derivado da Equação (28), o balanço de quantidade de movimento da Equação (32) e o balanço de energia da Equação (38). A seguir, são apresentadas as hipóteses adotadas nos modelos:

- na fase fluida o fluido foi considerado newtoniano incompressível. Nesse sentido, desconsiderou-se o segundo termo da Equação (33), relacionado com mudanças de expansão ou contração do fluido;
- desconsiderou-se que o gás de síntese não reage na fase fluida, isto é, a reação química volumétrica ocorre exclusivamente na matriz porosa;
- os balanços do modelo matemático são apresentados em termos de grandezas facilmente mensuráveis. Isso é possível aplicando-se as leis de Fick

Figura 13 – Variação tridimensional da concentração e da velocidade junto com as equações utilizadas para o cálculo da seletividade, probabilidade média de crescimento de cadeia de hidrocarboneto (α_m) e conversão dos reagentes conforme a estrutura do reator



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

e de Fourier. Matematicamente, a lei de Fick relaciona o fluxo difusivo de massa com a concentração molar da espécie i ($\mathbf{J}_A = -D_i \nabla c_i$) e a lei de Fourier o fluxo condutivo de calor com a temperatura ($\mathbf{q} = -k \nabla T$), onde D_i e k representam a difusividade e a condutividade térmica, respectivamente;

- desconsiderou-se o transporte por radiação em todo o sistema para todas as fases.

Comentários gerais do sistema:

É importante destacar alguns pontos que não são propriamente hipóteses: o sistema considera que o consumo de gás de síntese e a geração dos produtos estão

baseados em uma correlação empírica de probabilidade de distribuição dos produtos que depende das concentrações locais do monóxido de carbono e do hidrogênio. Destaca-se que no produto final se tem uma quantidade variável de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos de cadeia. Chandra *et al.* (2021) consideraram uma seletividade para os produtos de 5 ou mais carbonos na cadeia do hidrocarboneto que foi considerada neste trabalho. Os parâmetros cinéticos, de transporte e termodinâmicos, que foram considerados constantes, foram obtidos da literatura. Eles foram avaliados sob as condições operacionais do processo FTBT (ver Tabela 6). O catalisador é de cobalto (Co) e a difusividade molecular e condutividade térmica são efetivas.

Nesse sentido, o modelo matemático para todas as grandezas e para as duas fases é descrito a seguir:

- **Continuidade:**

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (49)$$

- **Fase fluida:**

$$\rho_f \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\rho_f \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) - \nabla P - \nabla \boldsymbol{\tau} \quad (50)$$

$$\frac{\partial C_{f,CO}}{\partial t} = D_{f,CO} \nabla^2 C_{f,CO} - \nabla \cdot (\mathbf{v}C_{f,CO}) \quad (51)$$

$$\frac{\partial C_{f,H_2}}{\partial t} = D_{f,H_2} \nabla^2 C_{f,H_2} - \nabla \cdot (\mathbf{v}C_{f,H_2}) \quad (52)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = k_f \nabla^2 T_f - \rho_f C_{pf} \mathbf{v} \cdot \nabla T_f \pm Q_w \pm Q_{rxn} \quad (53)$$

- **Fase sólida:**

$$\frac{\partial C_{s,CO}}{\partial t} = D_{s,CO} \nabla^2 C_{s,CO} \pm r_{CO} \quad (54)$$

$$\frac{\partial C_{s,H_2}}{\partial t} = D_{s,H_2} \nabla^2 C_{s,H_2} \pm r_{H_2} \quad (55)$$

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \nabla^2 T_s \pm r_{CO} \Delta H_{rxn} \quad (56)$$

As seguintes condições de contorno foram consideradas:

- **Quantidade de movimento:** foi definida a condição de contorno de não deslizamento na parede do reator assim como na superfície do catalisador. Na entrada do reator considerou-se uma velocidade superficial média e na saída do reator uma condição de pressão manométrica (Equações (45,1) e (45,2)). Matematicamente, tais condições de contorno são representadas por:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}(z = 0, \forall r, \forall \theta) = v_z \quad (45,1)$$

$$P(z = L, \forall r, \forall \theta) = 0 \quad (45,2)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}(\forall z, r = R_T, \forall \theta) = 0 \quad ; \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}(r = R_p, \forall \theta, \forall \varphi) = 0 \quad (45,3)$$

- **Transferência de massa - transporte de espécies químicas:** as condições são análogas às definidas anteriormente. Uma concentração inicial conhecida para cada espécie foi definida na entrada do reator; uma condição de fluxo nulo nas paredes do reator e um mínimo de concentração na saída do sistema. Além disso, considera-se continuidade de fluxos na interface da fase fluida e da fase sólida. Conseqüentemente, as condições de contorno para o transporte das espécies químicas são definidas como:

$$C_{f,j}(z = 0, \forall r, \forall \theta) = C_{f,j0} \quad (46,1)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_{f,j}(z, r = R_T, \forall \theta) = 0 \quad (46,2)$$

$$\mathbf{n} \cdot D_{f,j} \nabla C_{f,j}(z = L, \forall r, \forall \theta) = 0 \quad (46,3)$$

$$\mathbf{n} \cdot D_{f,j} \nabla C_{f,j} = \mathbf{n} \cdot D_{s,j} \nabla C_{s,j} \quad (46,4)$$

- **Transferência de energia:** a temperatura na entrada do reator é conhecida, assumiu-se uma taxa de variação zero na saída do reator e também fixou-se uma temperatura na parede do reator (T_R). Além disto, considerou-se continuidade de fluxo de calor entre as duas fases. Assim, tem-se:

$$T_f(z = 0, \forall r, \forall \theta) = T_{f0} \quad (48,1)$$

$$\mathbf{n} \cdot k_f \nabla T_f(z = L, \forall r, \forall \theta) = 0 \quad (48,2)$$

$$T(\forall z, r = R_T, \forall \theta) = T_R \quad (48,3)$$

$$\mathbf{n} \cdot k_f \nabla T_{f,i} = \mathbf{n} \cdot k_{s,i} \nabla T_{s,i} \quad (48,4)$$

3.4.1 Simplificação do modelo 3D

O modelo unidimensional (1D) utilizado na verificação pode ser interpretado como uma simplificação do modelo tridimensional (3D) previamente descrito. Nesse sentido, em relação ao modelo anterior, adicionam-se as seguintes hipóteses:

- o balanço de quantidade de movimento não foi considerado. Para este caso definiu-se uma velocidade média inicial na direção z ($\mathbf{v} \rightarrow v_z = v_{in}$). Isso implica que o gradiente no transporte advectivo da fase fluida depende somente da concentração na Equação (28) ($\nabla \cdot (C_i \mathbf{v}) \rightarrow \mathbf{v} \nabla C_i \rightarrow v_z \nabla C_i$);
- não há transporte advectivo mássico ou térmico na fase sólida. Isso significa que: $v_z \nabla \xi_i = 0$, onde ξ representa concentração ou temperatura e o subíndice, i , a espécie química (reagentes).
- Considerar o sistema 1D implica que os gradientes nas Equações (28) e (38) sejam simplificados como $\nabla \xi = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \xi \rightarrow \frac{\partial \xi}{\partial z}$ para coordenadas cilíndricas e $\nabla \xi = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \xi \rightarrow \frac{\partial \xi}{\partial r}$ para coordenadas esféricas.

Assim, com base nas simplificações anteriores, é possível representar matematicamente os balanços de massa e de energia para cada espécie em cada fase:

• Fase fluida:

$$\frac{\partial C_{f,CO}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_{f,CO}}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_{f,CO}}{\partial z} + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} k_m (C_{s,CO} - C_{f,CO}) \quad (57)$$

$$\frac{\partial C_{f,H_2}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_{f,H_2}}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_{f,H_2}}{\partial z} + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} k_m (C_{s,H_2} - C_{f,H_2}) \quad (58)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \alpha_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} \lambda_f (T_s - T_f) - \frac{2}{R_R} \lambda_w (T_f - T_w) \quad (59)$$

onde $\alpha_{ax} = \frac{k_{ax}}{\rho_f C_{pf}}$, $\lambda_f = \frac{h_f}{\rho_f C_{pf}}$ e $\lambda_w = \frac{h_w}{\rho_f C_{pf}}$ são os coeficientes gerados do agrupamento dos termos que relacionam a capacidade do material em transferir energia térmica (por condução ou convecção) em relação a capacidade do mesmo material em armazenar energia. No que diz respeito à fase sólida, as equações representativas do balanço de massa e de energia são:

• **Fase sólida:**

$$\frac{\partial C_{s,CO}}{\partial t} = D_{s,CO} \left[\frac{\partial^2 C_{s,CO}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{s,CO}}{\partial r} \right] + r_{rxn,CO} \quad (60)$$

$$\frac{\partial C_{s,H_2}}{\partial t} = D_{s,H_2} \left[\frac{\partial^2 C_{s,H_2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{s,H_2}}{\partial r} \right] + r_{rxn,H_2} \quad (61)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \left[\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] + r_{rxn,CO} \Delta H_{rxn} \quad (62)$$

As seguintes correlações de fechamento do modelo matemático, segundo Chandra *et al.* (2021), são utilizadas:

$$D_{ax,i} = 0,73 D_{f,i} + \frac{0,5 v_{in} d_p}{1 + \left(\frac{9,7 D_{f,i}}{v_{in} d_p} \right)} \quad (63)$$

$$Nu = (7 - 10\varepsilon + 5\varepsilon^2) (1 + 0,7 Re_p^{0,2} Pr^{0,33}) + (1,33 - 2,4\varepsilon + 1,2\varepsilon^2) Re_p^{0,7} Pr^{0,33} \quad (64)$$

$$Sh = (7 - 10\varepsilon + 5\varepsilon^2) (1 + 0,7 Re_p^{0,2} Sc^{0,33}) + (1,33 - 2,4\varepsilon + 1,2\varepsilon^2) Re_p^{0,7} Sc^{0,33} \quad (65)$$

$$Nu = \frac{h_f d_p}{k_f} \quad (66)$$

$$Sh = \frac{k_{m,i} d_p}{D_{f,i}} \quad (67)$$

A diferença em relação ao modelo proposto por Chandra *et al.* (2021) está na correlação utilizada no cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção na parede do reator. Para esse fim, optou-se por utilizar a correlação sugerida por Dixon *et al.* (2013) para casos onde há variação da razão N . Essa abordagem foi escolhida visando obter resultados mais precisos em relação às condições específicas do estudo. Nesse sentido, o coeficiente de transferência de calor de parede é definido por:

$$h_w = \frac{Nu_w k_f}{d_p} \quad (68)$$

que por sua vez está representada em termos do número de Nusselt de parede (Nu_w). Optou-se por descrever o Nu_w de uma forma mecanística, com base na correlação proposta por Martin e Nilles (1993):

$$Nu_w = Nu_{w,0} + 0,19 Pr^{0,33} Re_p^{0,75} \quad (69)$$

A determinação de Nu_w é realizada considerando-se a soma da contribuição do número de Nusselt na parede ($Nu_{w,0}$) e a contribuição da redução da transferência de calor convectiva lateral próxima à parede — termo em função do número de Prandtl e Reynolds. Assim, o primeiro termo do lado esquerdo da igualdade na Equação (69) é definida como:

$$Nu_{w,0} = \left(1,3 + \frac{5}{N}\right) \left(\frac{k_s^0}{k_f}\right) \quad (70)$$

A Equação (67) está expressa em termos da razão N , da condutividade térmica da fase fluida (k_f) e da condutividade térmica da matriz porosa (k_s^0), sendo esta última calculada pela equação de Zehner-Schlünder (DIXON *et al.*, 2013):

$$k_s^0 = k_f \left[1 - \sqrt{1-\varepsilon} + \sqrt{1-\varepsilon} \frac{2}{N_M} \left(\frac{B}{N_M^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \left(\frac{k_p}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N_M} \right) \right] \quad (71)$$

onde:

$$k_p = \frac{k_s}{k_f} \quad (72)$$

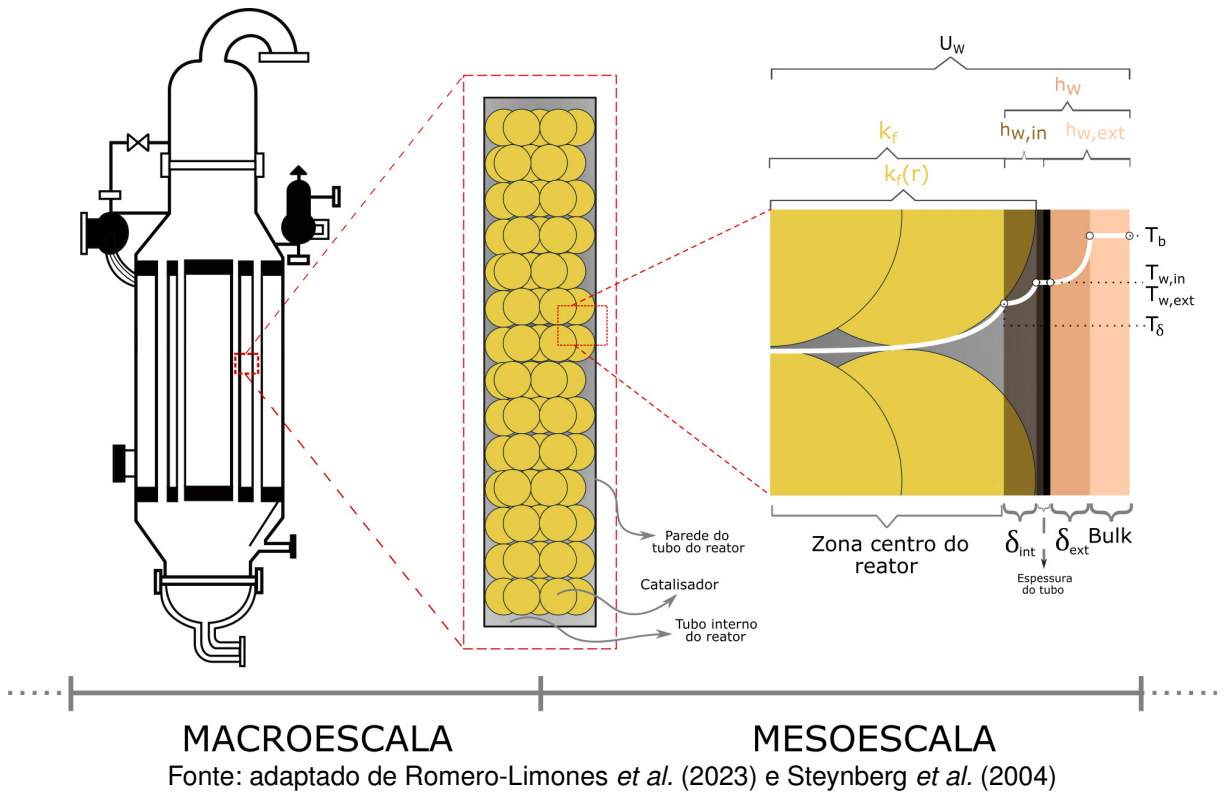
$$N_M = 1 - \left(\frac{B}{k_p}\right) \quad (73)$$

$$B = 1,25 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{\frac{10}{9}} \quad (74)$$

A Figura 14 apresenta as principais variáveis associadas ao balanço de energia e como a temperatura do sistema de resfriamento impacta em todo o processo. Para avaliar esse aspecto, no presente trabalho assumiu-se que a temperatura da parede ($T_w = T_{cyl}$) é mantida constante, o que pode ser alcançado por meio de um fluxo de calor constante proveniente do fluido de resfriamento a uma temperatura específica (T_b). Adicionalmente, na interface fluido-sólido, considerou-se a transferência de calor por condução proveniente do catalisador gerado pela reação exotérmica e removido por convecção na fase fluida, influenciada pela temperatura da parede do sistema de resfriamento.

Convém salientar que a condutividade térmica pode ser definida como uma função do raio do tubo do reator, uma vez que é significativamente afetada pela distribuição e configuração aleatória da fase sólida. Nesse sentido, é importante capturar o efeito desse parâmetro no perfil de temperatura para o modelo 1D sobre diferentes razões de N . Portanto, é possível ponderar sobre um coeficiente de condutividade efetivo geral, considerando a contribuição estática ou estagnada da condutividade efetiva

Figura 14 – Diferentes escalas do processo e resistências à transferência de calor no Reator de Leito Fixo



radial em conjunto com a porosidade do leito (JURTZ; KRAUME; WEHINGER, 2019; DIXON *et al.*, 2013).

Finalmente os dados utilizados nas simulações dos modelos reportados nesta seção são apresentados na Tabela 6. Os detalhes da implementação computacional dos modelos 1D e 3D são apresentados nos Apêndices B, C e D.

Tabela 6 – Dados utilizados nas simulações para o reator de leito fixo

Dados	Descrição	Parâmetro	Valor	Unidades	Referência
Físicos do catalisador	Diâmetro	d_p	3×10^{-3}	m	Chandra <i>et al.</i> (2021)
	Massa específica	ρ_s	2500	kg/m ³	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Porosidade	ε_s	0,5	s/u	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Tortuosidade	τ_s	1,5	s/u	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
Cinéticos	Constante de ajuste da seletividade	k_α	$56,7 \times 10^{-3}$	s/u	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Parâmetro de ajuste exponencial de seletividade	β	1,76	s/u	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Energia de ativação	ΔE_α	$120,4 \times 10^{-3}$	J/mol	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
Transporte	Difusividade do CO na fase fluida	$D_{CO,f}$	$5,584 \times 10^{-7}$	m ² /s	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Difusividade do H2 na fase fluida	$D_{H_2,f}$	$1,085 \times 10^{-6}$	m ² /s	Vervloet <i>et al.</i> (2012)
	Difusividade do CO no catalisador	$D_{CO,s}$	$\frac{D_{CO,f} \varepsilon_p}{\tau_p}$	m ² /s	-
	Difusividade do H2 no catalisador	$D_{H_2,s}$	$\frac{D_{H_2,f} \varepsilon_p}{\tau_p}$	m ² /s	-
	Viscosidade cinemática	ν	4×10^{-6}	m ² /s	Jess e Kern (2009)
	Massa específica do fluido	ρ_f	7,5813	kg/m ³	-
	Constante de Henry para o CO	H_{CO}	0,19615	bar · m ³ /mol	Pöhlmann e Jess (2016)
	Constante de Henry para o H2	H_{H_2}	0,26992	bar · m ³ /mol	Pöhlmann e Jess (2016)
Termodinâmicos	Condutividade térmica do fluido	k_f	0,16	W/(m · K)	Jess e Kern (2009)
	Condutividade térmica do catalisador	k_s	1,7	W/(m · K)	Krishna e Sie (2000)
	Calor específico do fluido	C_{p_f}	1500	J/(kg · K)	Jess e Kern (2009)
	Calor específico do catalisador	C_{p_s}	15	J/(kg · K)	-
	Calor de reação	ΔH_{rxn}	-152×10^3	J/mol	Pöhlmann e Jess (2016)

Fonte: adaptado de Chandra *et al.* (2021)

4 RESULTADOS

4.1 VALIDAÇÃO DA GEOMETRIA

4.1.1 Porosidade média

A Figura 15a mostra, a título de comparação, o gráfico da variação da porosidade média do leito em relação à razão diâmetro tubo-partícula (N) para correlações da literatura baseadas em dados experimentais (ver Tabela 3). Observa-se que a porosidade média do leito tende a convergir para um valor constante em valores de N altos (ε_∞), pois o efeito de parede deixa de ter influência significativa na acomodação das esferas. A acomodação das esferas depende em grande medida das características físicas do material. Para essas correlações as esferas eram tipicamente de aço e vidro. Percebe-se que a escolha dos materiais estava definida principalmente por não terem alta porosidade e a técnica de empacotamento tipicamente considerava vibração para um preenchimento mais denso.

Outros tipos de materiais utilizados na geração da matriz porosa são cerâmica (CAULKIN *et al.*, 2009b), plásticos (GAN *et al.*, 2004; KOROLEV; SYROMYATNIKOV; TOLMACHEV, 1971), chumbo (PROPSTER; SZEKELY, 1977; CAULKIN *et al.*, 2009a, 2006) e madeira (ZOU; YU, 1996; EVANS; GIBSON, 1986). Tais trabalhos consideram as características próprias do material marginalmente. No entanto, Schuster e Vortmeyer (1980) reportaram desvios nos perfis da porosidade radial para esferas de vidro e de aço de 4 mm de diâmetro, inferindo que as partículas de vidro tinham uma superfície com menor rugosidade.

Dentro do contexto do software Blender, ter um coeficiente de restituição igual a zero ($b = 0$) implica em um caso hipotético que a razão das velocidades relativas antes e após a colisão é nula, uma vez que estão relacionadas com a energia cinética inicial que é restaurada após a colisão das esferas. É evidente que também a superfície do cilindro onde estão contidas as esferas estará influenciada pelos efeitos de colisão entre esfera-cilindro. No entanto, o coeficiente de restituição do cilindro foi considerado nulo para poder avaliar propriamente os efeitos de colisão esfera-esfera. Fisicamente, um valor baixo do coeficiente de restituição poderia representar um sólido com alta massa específica e um cilindro rígido sem deformação elástica devido às colisões das esferas.

Por outro lado, a Figura 15 (b,c,d,e,f) mostra os resultados para cada valor de N obtidos das simulações no Blender fixando o coeficiente de restituição e avaliando diferentes valores do coeficiente de fricção segundo a Tabela 5. Observe-se que a tendência das correlações é diminuir quando a razão N aumenta. O comportamento de cada correlação é de uma assíntota que converge para o valor da porosidade sem efeitos de parede (ε_∞).

Das onze correlações avaliadas, dez apresentaram concordância significativa segundo o erro médio percentual (Apêndice A) demonstrando consistência entre os resultados. A correlação que apresentou maior desvio foi a de Benyahia e O'Neill (2005), pois a sua fase experimental reportada demonstra que o material é altamente poroso e, mesmo tendo resolvido os desafios de preencher os poros antes do empacotamento, possivelmente levaria a um afastamento do empacotamento denso, segundo De Klerk (2003), devido a que $\varepsilon_{\infty} = 0,3916$ para valores altos de N . Todas as demais correlações mantiveram uma porosidade sem efeitos de parede menor que 0,3916 para um intervalo de $2 < N < 20$.

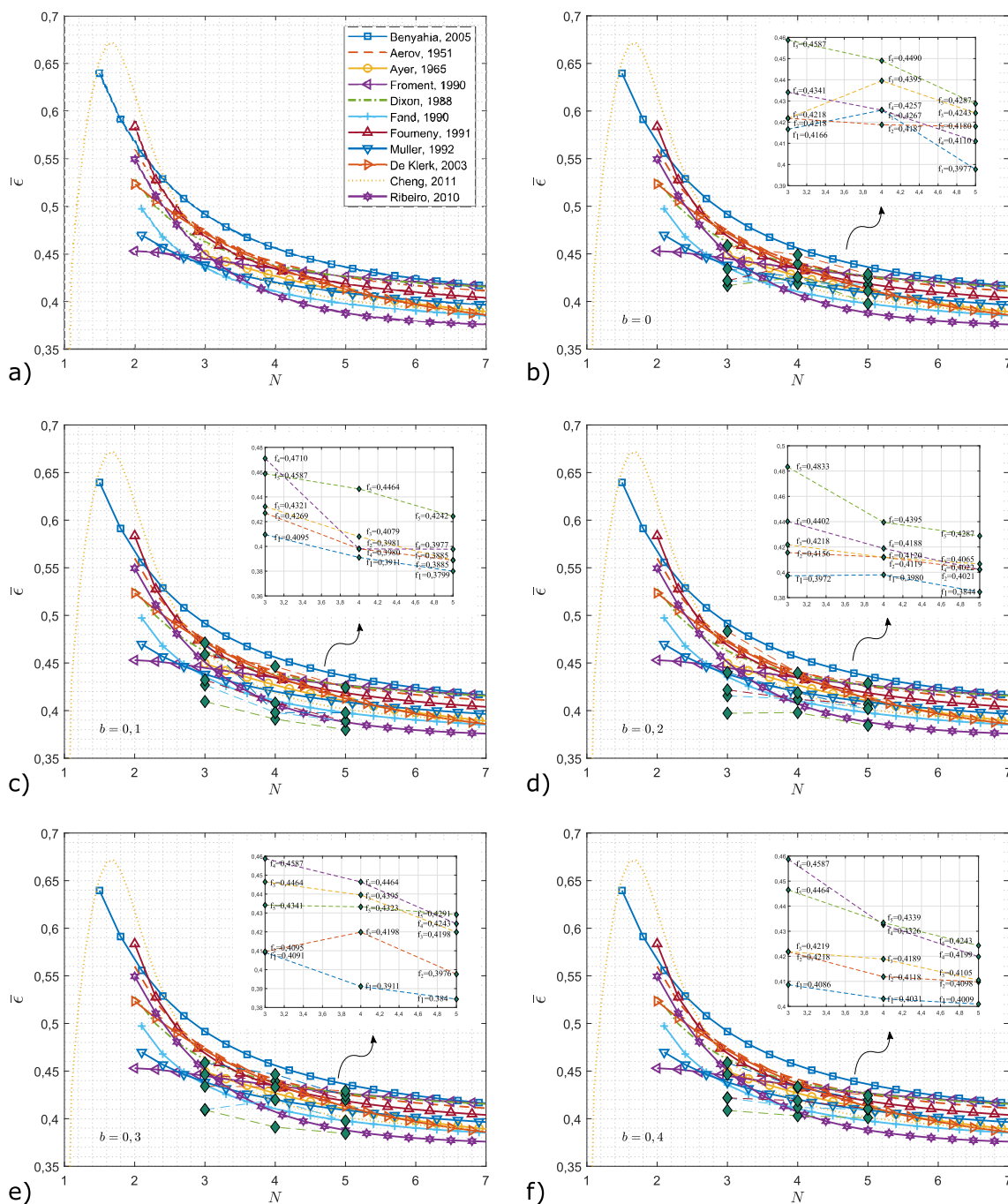
De modo geral, por um lado, os resultados das simulações do Blender seguem as tendências das correlações da literatura de que ao aumentar o coeficiente de fricção aumenta-se gradualmente a porosidade média do leito; por outro lado, o intervalo dos resultados da porosidade média avaliada no intervalo dos coeficientes de fricção para cada b apresenta uma maior diferença quando N aumenta. Esse era o comportamento esperado devido à convergência a ε_{∞} quando $N \rightarrow \infty$ para cada uma das correlações.

Dentre as correlações que foram comparadas com os resultados de porosidade média do leito obtidos no Blender, as de Mueller (1992) e Ayer e Soppet (1965) apresentaram mais valores no desvio médio percentual menores ao 5% para todo valor de N (ver Apêndice A). No entanto, para $N = 5$ a correlação de De Klerk apresenta também resultados consistentes. Essas correlações consideram materiais com massa específica de alta porosidade (aço, cerâmica e vidro) e em todos casos reportam uma matriz porosa compacta ($0,362 < \varepsilon_{\infty} < 0,391$). Fisicamente, a massa específica da fase sólida dependerá dos promotores e suportes em que esteja o catalisador. Entretanto, a massa específica para um catalisador de cobalto utilizado nas simulações neste trabalho está em torno dos $\sim 2500 \text{ kg/m}^3$ (VERVLOET *et al.*, 2012).

Note-se que, com exceção de $b = 0,3$, todos os casos para valores baixos do fator de fricção ($f < 0,2$) estão fora das tendências das correlações, subestimando os resultados da porosidade média; valores mais moderados do coeficiente de fricção ($f = 0,3, f = 0,4$) melhoram essa subestimação. Em outra perspectiva, um aumento do fator de restituição levaria a um aumento da restauração de energia cinética entre cada colisão, o que eventualmente tenderia a aumentar a porosidade média. Para valores moderados do coeficiente de fricção isso foi observado nas simulações, sendo mais evidente para $N = 3$ que, como se mencionou, apresenta as maiores diferenças entre cada coeficiente de fricção.

Uma redução da porosidade média diminuindo o coeficiente de fricção também foi mencionada por Theuerkauf, Witt e Schwesig (2006) em simulações pelo método DEM. Os autores avaliaram o coeficiente de fricção em um intervalo de 0 e 0,5, comparando com a correlação de Dixon (1988) e encontraram um desvio percentual inferior a 10%. Eles argumentam que à medida que aumentam os valores do coeficiente de

Figura 15 – Resultados do cálculo da porosidade média do leito em relação à variação da razão N : a) correlações baseadas em dados experimentais utilizadas neste trabalho na comparação da porosidade média; b), c), d), e), f) resultados da porosidade média do leito nas simulações no Blender com coeficientes de restituição de 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4, respectivamente



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

fricção, as partículas podem se estabilizar mais facilmente contra a gravidade.

Pottbäcker e Hinrichsen (2017) realizaram experimentos com esferas de poliamida, polioximetileno, vidro, alumínio, ferrugem de aço e aço como fase sólida com

valores de massa específica de (975, 1354, 2550, 2710, 7780, 7780) kg/m³, respectivamente. Os autores mencionaram também que, além da forma da esfera e do método de empacotamento, as propriedades do material como a rugosidade, a massa específica e o coeficiente de restituição não podem ser desconsiderados. Nesse sentido, estimaram que para as esferas de poliamida uma diferença de 0,06 na porosidade média em relação à correlação de comparação provocaria um aumento da queda de pressão de 56% para escoamento turbulento. Isso destaca o impacto que uma leve variação no cálculo da porosidade média (que está relacionada computacionalmente com os parâmetros escolhidos da simulação) pode ter em relação às correlações empíricas, resultando em um aumento na queda de pressão. Esse efeito, embora em menor grau, também pode ocorrer em escoamentos laminares e transicionais.

Com as evidências e resultados anteriores, temos informação suficiente para considerar que em valores baixos do coeficiente de fricção ($f < 0,3$) em todo o intervalo do coeficiente de restituição avaliado, o empacotamento tenderá a ser altamente compacto. Porém, pode haver uma subestimação para os valores $N = 3$ e $N = 4$. Em outro ângulo de análise: tendo-se em consideração as bases experimentais das correlações reportadas, o ideal é utilizar coeficientes de fricção (0,3-0,4) e restituição (0,3-0,4) moderados segundo a faixa de dados avaliada neste trabalho.

A partir das observações a que se chegou nesta pesquisa por meio das simulações, aumentar o coeficiente de fricção leva a uma distribuição de esferas altamente rígida pouco interessante fisicamente. Um aumento no coeficiente de restituição resulta em uma alta conservação de energia entre colisão, o que torna os sólidos mais elásticos afastados da física deste estudo. Isso, em princípio, não gera impedimento nas simulações, pois fatores tais como a distribuição inicial das esferas, variações nos coeficientes de restituição e fricção cilindro-partícula, variação no coeficiente de rotação ou diferentes densidades das esferas ainda podem ser avaliados e, dentro desse contexto, outras combinações dos coeficientes de fricção e restituição partícula-partícula podem ser exploradas.

4.1.2 Porosidade radial

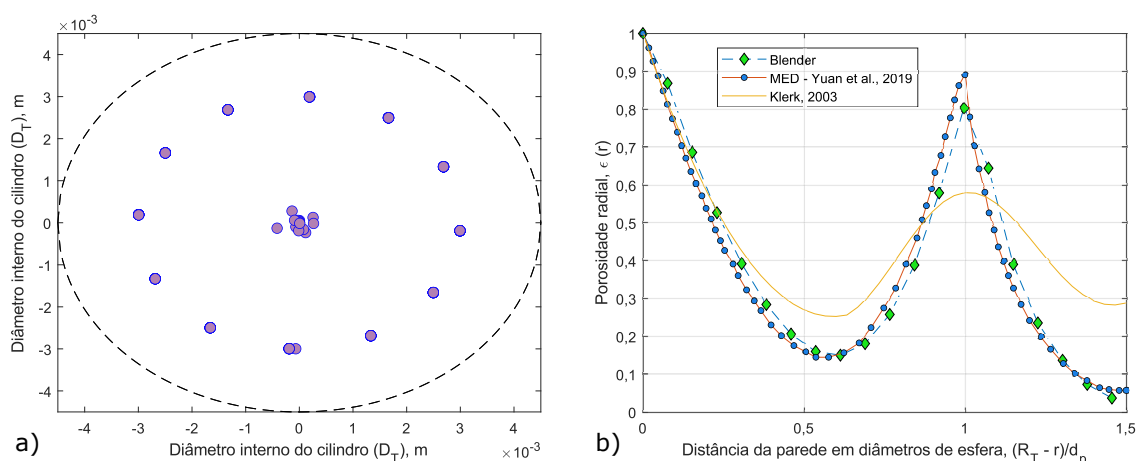
A partir dos resultados da subseção anterior, considerou-se trabalhar com uma das geometrias que apresentava menores valores nas porcentagens dos desvios médios percentuais em relação às correlações avaliadas (ver Apêndice A), que considerava coeficientes de fricção e restituição moderados, a saber: $b = 0,4$ e $f = 0,3$. De modo geral, note-se que a porosidade radial está constituída por máximos e mínimos ao longo de todo o raio do cilindro. Esse comportamento foi comentado e analisado por diversos autores, como De Klerk (2003), Mueller (2019), Seckendorff *et al.* (2021), Guo *et al.* (2019) e Pottbäcker e Hinrichsen (2017), e analisado no capítulo anterior.

Observa-se na Figura 16b que para $N = 3$ a porosidade é máxima na parede

do reator e o primeiro mínimo encontra-se em $0,6d_p$. O segundo é um mínimo global no centro da matriz porosa. Já o máximo local está na posição que representa um diâmetro de partícula ($d_p = 3\text{mm}$). Um detalhe importante é que a correlação apresentada por De Klerk (2003) difere dos resultados simulados disponíveis na literatura da Metodologia de Elementos Discretos (MED), assim como dos obtidos neste trabalho por meio do DCS do Blender. Essa discrepância pode ser atribuída à natureza matemática discutida no Capítulo 2, a qual está relacionada à descrição do amortecimento empregado. Vale ressaltar que essa correlação melhora a descrição para razões N de ordem superior ($N > 4$).

A título de representação, o centro de massas (Figura 16a) representa visualmente esse comportamento, pois uma maior densidade dos centros de massa indica uma menor fração de vazios.

Figura 16 – Fração de vazios radial para $N = 3$: a) centro de massa de cada esfera com o plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro onde estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito



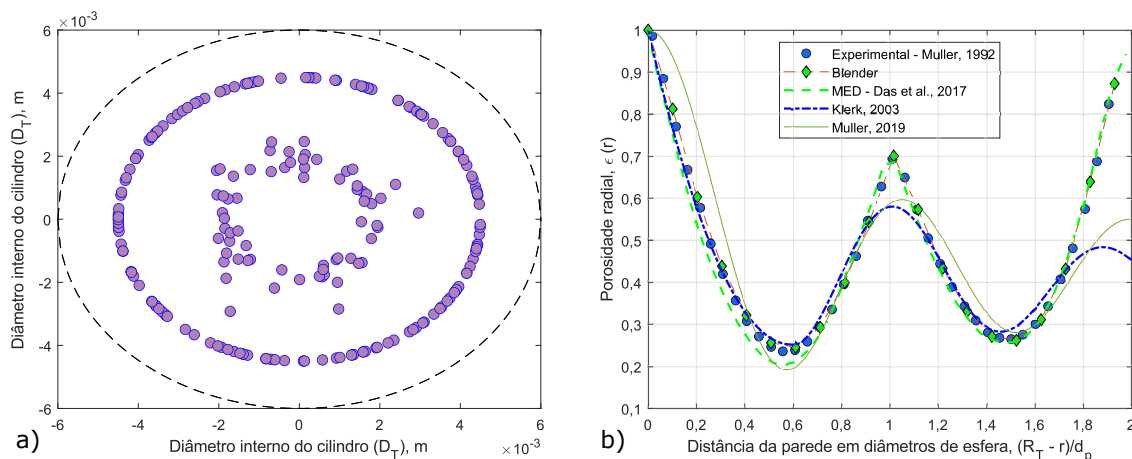
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Do mesmo modo, a Figura 17 mostra essa distribuição de vazios ao longo do raio do cilindro. A densidade dos centros das esferas difere do caso anterior porque no centro há uma menor densidade de centros de esferas. Isso provoca um máximo no centro da matriz porosa com quase a mesma magnitude do que a fração de vazios na parede do reator. Para $N = 4$, os resultados deste trabalho foram comparados com dados experimentais da literatura disponíveis (MUELLER, 1992).

O erro médio quadrático para o MED é de 0,0294 e para o método *Rigid Body* do Blender é de 0,0093, o que indica que as duas metodologias representam adequadamente dos dados experimentais disponíveis. É importante mencionar que os coeficientes de fricção e restituição reportados no trabalho de Das, Deen e Kuipers (2017) eram iguais a 0,2 e 0,94, respectivamente. Isso representa uma diferença absoluta de 0,1 para o coeficiente de fricção e de 0,54 para o coeficiente de restituição — o

que possivelmente explica o desvio obtido no erro médio quadrático.

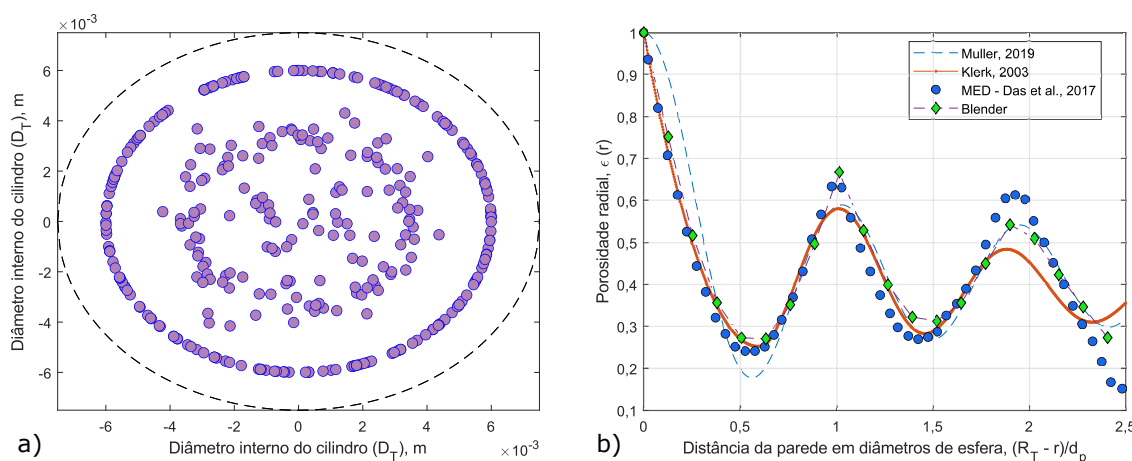
Figura 17 – Fração de vazios radial para $N = 4$: a) centro de massa de cada esfera no plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro em que estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A Figura 18 tem um comportamento mais distribuído dos centros de massa de cada esfera. Assim, o comportamento é mais amortecido em comparação com os casos anteriores. Dentre as correlações comparadas, a de De Klerk (2003) apresenta uma melhor descrição das simulações com um erro médio quadrático de 0,0349 e 0,0520 em relação com as simulações com DCS-Blender e o MED, respectivamente. Por outro lado, a correlação de Mueller (2019) superestima as frações de vazios depois do primeiro mínimo local.

Figura 18 – Fração de vazios radial para $N = 5$: a) centro de massa de cada esfera no plano x-y delimitado pelo diâmetro interno do cilindro em que estão contidas; b) comparação da porosidade radial do leito



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Nota-se que, para todos os casos, as correlações utilizadas (DE KLERK, 2003;

MUELLER, 2019) subestimam a fração de vazios radial nos máximos e mínimos. Essas duas correlações compartilham as características de que estão definidas em intervalos, que há um comportamento sinusoidal amortecido e que estão baseadas em dados experimentais. Assim, esses desvios podem estar associados a incertezas experimentais ou às propriedades mecânicas das partículas (POTTBÄCKER; HINRICHSEN, 2017; SECKENDORFF *et al.*, 2021; YANG, 2003), que não estão consideradas nas correlações.

4.1.3 Tortuosidade

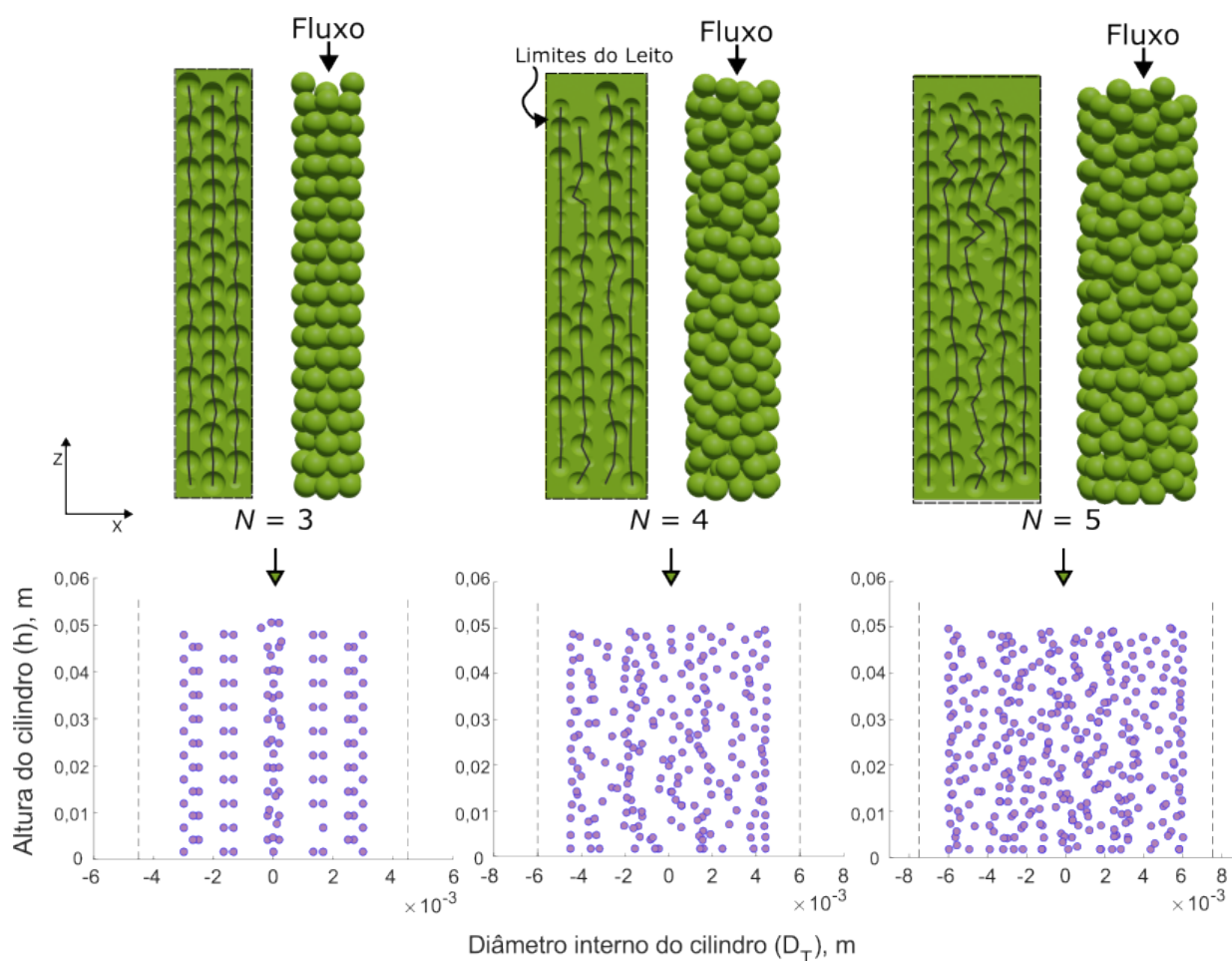
O leito empacotado aleatoriamente estrutura-se como um conjunto de canais tortuosos que são característicos do empacotamento. Esse canais tortuosos pelos quais o fluxo escoar são representados comumente como tubos sinuosos que têm um comprimento característico e uma área de seção transversal constantes ao longo do leito. Além disso, esses canais formam um padrão repetitivo ao longo do raio do leito com diferentes comprimentos e áreas transversais características. A Figura 19 é uma representação que mostra um corte axial na parte central da matriz porosa em 3D dentro do reator simulada no Blender (cor verde) na qual é possível se observar linhas tortuosas considerando um ponto fixo de referência em cada centro de massa das esferas.

Nota-se que o comportamento das linhas perto da parede do cilindro tende a ser menos sinuoso em relação às linhas do centro. Suzuki *et al.* (2008) associaram essas linhas tortuosas com o efeito de parede no empacotamento das partículas. Esse efeito indica que as partículas próximas à parede estão alinhadas ao longo dela, formando uma estrutura de empacotamento regular delimitado pela interação partícula-cilindro. No entanto, essa regularidade diminui à medida que se avança ao longo do eixo x .

Os gráficos da Figura 19 representam o padrão de todos os centros de massa dos catalisadores para diferentes valores de N . Percebe-se que à medida que N aumenta, o padrão começa a ser mais assimétrico, mas ao mesmo tempo parece ter melhor distribuição ao longo do raio do cilindro. Isso está diretamente associado com o cálculo da porosidade sem efeitos de parede (ε_∞), daí que geralmente as correlações na literatura da porosidade média (SECKENDORFF *et al.*, 2021; MUELLER, 1992; GUO *et al.*, 2019; POTTBÄCKER; HINRICHSEN, 2017) consideram a porosidade sem efeito de parede como um termo constante, de modo que, quando N tende ao infinito, a distribuição das esferas no centro não estará influenciada pelas interações sólido-cilindro.

Na Figura 20 pode-se observar que o aumento da razão N implica também um aumento da tortuosidade como consequência da diminuição da porosidade média do leito. Isso, em princípio, concorda com os gráficos da Figura 19, pois a distribuição das esferas — segundo a posição dos seus centros de massa — é mais consistente

Figura 19 – Representação da tortuosidade em um corte axial no plano x-z da geometria para cada valor de N com seus respectivos centros de massa para cada esfera

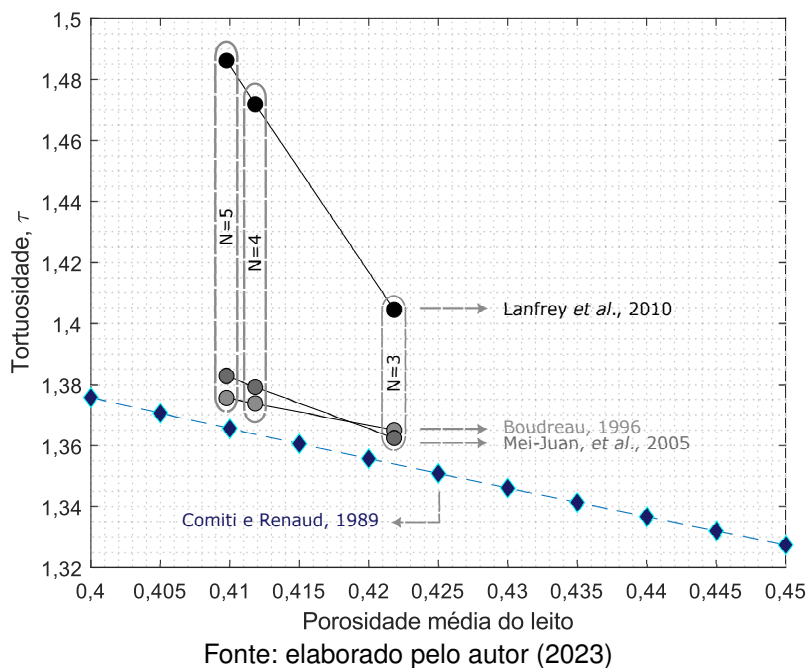


Fonte: elaborado pelo autor (2023)

ao longo do volume do cilindro quando N aumenta. Nesse sentido, pode-se afirmar que uma menor simetria dos centros de massa no leito resulta em uma diminuição da porosidade média. Isso, por sua vez, provoca uma trajetória do escoamento mais sinuosa, levando a um aumento da tortuosidade ao longo do eixo z .

A correlação de Comiti e Renaud (1989) está baseada em dados experimentais de leitos compactos com esferas de vidro e foi utilizada para avaliar o desvio das outras correlações que consideram abordagens teóricas. Nesse sentido, os resultados avaliados pela correlação de Lanfrey, Kuzeljevic e Dudukovic (2010) mostraram o maior desvio médio percentual de 8,8%, 7,9% e 3,77% para $N = 5$, $N = 4$, $N = 3$, respectivamente. Nesse sentido, tanto a correlação de Boudreau (1996) quanto a de Mei-Juan *et al.* (2005) podem ser consideradas para o cálculo da tortuosidade e utilizadas como parâmetros do leito no modelo 1D, pois representam um desvio médio percentual menor que 3% para todas as razões de N . A abordagem dessa correlação foi geométrica e baseada em características relacionadas, como a porosidade média,

Figura 20 – Tortuosidade do leito calculada por meio da porosidade média do leito com diferentes correlações da literatura



a área superficial do sólido por volume e o número de partículas por volume do leito. Considerar essas características pressupõe que características intrínsecas, tais como a rugosidade ou a elasticidade da fase sólida, poderiam estar associadas a essas características gerais do sistema.

4.2 VERIFICAÇÃO DO MODELO NA SÍNTESE FT

Para realizar a verificação do modelo 1D e 3D, compararam-se os mesmos estudos de caso segundo o trabalho de Chandra *et al.* (2021), a saber: os casos T1, T2, T5 e T6 da Tabela 7. Particularmente, o caso T1 considera uma temperatura de parede (T_R) igual à temperatura de entrada do gás de síntese no sistema. Os casos de estudo T2 e T6 analisam um aumento de dez graus na temperatura da parede em relação ao caso anterior, e a diferença deve-se a que a concentração para T6 é dez vezes maior para o CO e cinco vezes maior para o hidrogênio; por esse motivo existe também uma mudança na relação de alimentação H_2/CO . Finalmente, o caso T5 considera uma temperatura de parede de 540 K e um aumento na concentração de alimentação. Os dados utilizados nas simulações mostram-se na Tabela 6.

Os resultados foram comparados com as métricas mencionadas na metodologia, a saber: o fator de probabilidade de crescimento e seletividade ponderado (Equações (45) e (46)) assim como a conversão do monóxido de carbono e hidrogênio (ver Equação (47)). Calculou-se o desvio médio percentual para avaliar a precisão dos resultados segundo os reportados por Chandra *et al.* (2021) e esses valores estão resumidos na

Tabela 7 – Comparação dos resultados dos modelos 1D e 3D deste trabalho com dados da literatura para $N = 4$

Estudo de caso	Modelo	COMSOL - BLENDER								LITERATURA			
		T_{in} (K)	T_{cyl} (K)	C_{COin} mol/m ³	C_{H2in} mol/m ³	α média (-)	S_{C5+} (-)	X_{CO} (-)	X_{H_2} (-)	α média (-)	S_{C5+} (-)	X_{CO} (-)	X_{H_2} (-)
T1	3D	490				0,7748	0,6879	0,0938	0,0899	0,752	0,647	0,1168	0,1036
	1D					0,7678	0,6704	0,0733	0,0897	0,755	0,656	0,0556	0,0598
T2	3D	500		2,5	5	0,7174	0,5799	0,1082	0,1064	0,547	0,452	0,1372	0,1281
	1D					0,7051	0,5386	0,0845	0,1051	0,650	0,461	0,0721	0,0834
T3	3D	490	510			0,6550	0,4673	0,1225	0,1239	-	-	-	-
	1D					0,6374	0,4045	0,0954	0,1208	-	-	-	-
T4	3D	520				0,5899	0,3606	0,1367	0,1422	-	-	-	-
	1D					0,5673	0,2834	0,1058	0,1369	-	-	-	-
T5	3D	540	5	10		0,4239	0,1648	0,1968	0,2191	0,217	0,022	0,2214	0,2405
	1D					0,4325	0,1144	0,1466	0,1995	0,209	0,014	0,1698	0,2364
T6	3D	500	25	25		0,9330	0,9602	0,0355	0,0632	0,883	0,886	0,1047	0,1743
	1D					0,9396	0,9677	0,0272	0,0645	0,914	0,938	0,0288	0,0603

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Tabela 8. Algo importante a ser comentado é que, nessa tabela, o modelo *1D modificado* corresponde a valores não reportados na literatura, porém obtidos por meio de comunicação com os autores do estudo de referência, devido aos altos desvios associados ao teste T5 e que serão considerados na discussão deste capítulo. O código do modelo *1D modificado* simula tanto a transferência de massa quanto a de calor no sistema catalítico — que leva em consideração a discretização das partículas catalíticas e do reator de escoamento empistonado (*plug flow*) — utilizando o método implícito de Euler.

Os valores do desvio médio indicam que os modelos fluidodinâmicos em 1D apresentam os menores desvios percentuais. As diferenças mais evidentes do modelo foram os dados alimentados derivados das simulações no Blender para a porosidade média, a tortuosidade e o cálculo do número de Nusselt de parede. Mesmo com essas diferenças, todos os desvios para o parâmetro de crescimento de cadeia média foram inferiores a 5% na comparação do modelo 1D do presente trabalho com o modelo *1D modificado*.

O mesmo comportamento é observado para a seletividade de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na cadeia, com exceção do estudo de caso T5, que apresenta um desvio afastado da métrica considerada como ótima. Os detalhes sobre o comportamento físico serão discutidos na próxima seção. No entanto, esse desvio pode estar relacionado à limitação dos parâmetros de ajuste da Equação (12) para temperaturas acima de 530 K.

No que diz respeito às conversões do monóxido de carbono e hidrogênio, observa-se menores desvios percentuais nas simulações em 3D (ver Tabela 9). No entanto, no estudo comparativo, os resultados das simulações 1D em relação ao modelo 3D também mostram desvios significativos entre os modelos. Entretanto, os dados deste estudo revelam que o modelo 1D apresenta desvios percentuais menores em

relação ao modelo 3D, o que ressalta a importância de caracterização da geometria, bem como a descrição nos mecanismos de transferência de calor radial ponderada, presentes nas propostas de Martin e Nilles (1993) e Dixon *et al.* (2013).

Dentre as tendências mais significativas observa-se que, em geral, à medida que a temperatura da parede aumenta, a conversão de hidrogênio é maior em relação à conversão de monóxido de carbono. Isso ocorre em parte devido à razão de alimentação na entrada, que é o dobro para a concentração de hidrogênio. Entretanto, um fator a ser considerado é que a difusividade do hidrogênio é 1,9 vezes maior do que a do monóxido de carbono em ambas fases. Essa última hipótese está de acordo com o fato de que, ao reduzir a razão de alimentação na entrada do gás de síntese (teste T6), a conversão de hidrogênio prevalece alta em comparação com a conversão de monóxido de carbono.

A conversão, em termos gerais, desempenha um papel importante, pois demonstra que o gás de síntese está reagindo no sistema e se convertendo em hidrocarbonetos. No entanto, ao analisar em conjunto todas as métricas de comparação, observa-se que, para concentrações baixas ($2,5 \text{ mol/m}^3$ para CO e 5 mol/m^3 para H_2) em uma razão de alimentação igual a 2, aumentar a temperatura da parede implica em um aumento na conversão às custas de uma diminuição da seletividade e do comprimento de cadeia (ver também Tabela 7).

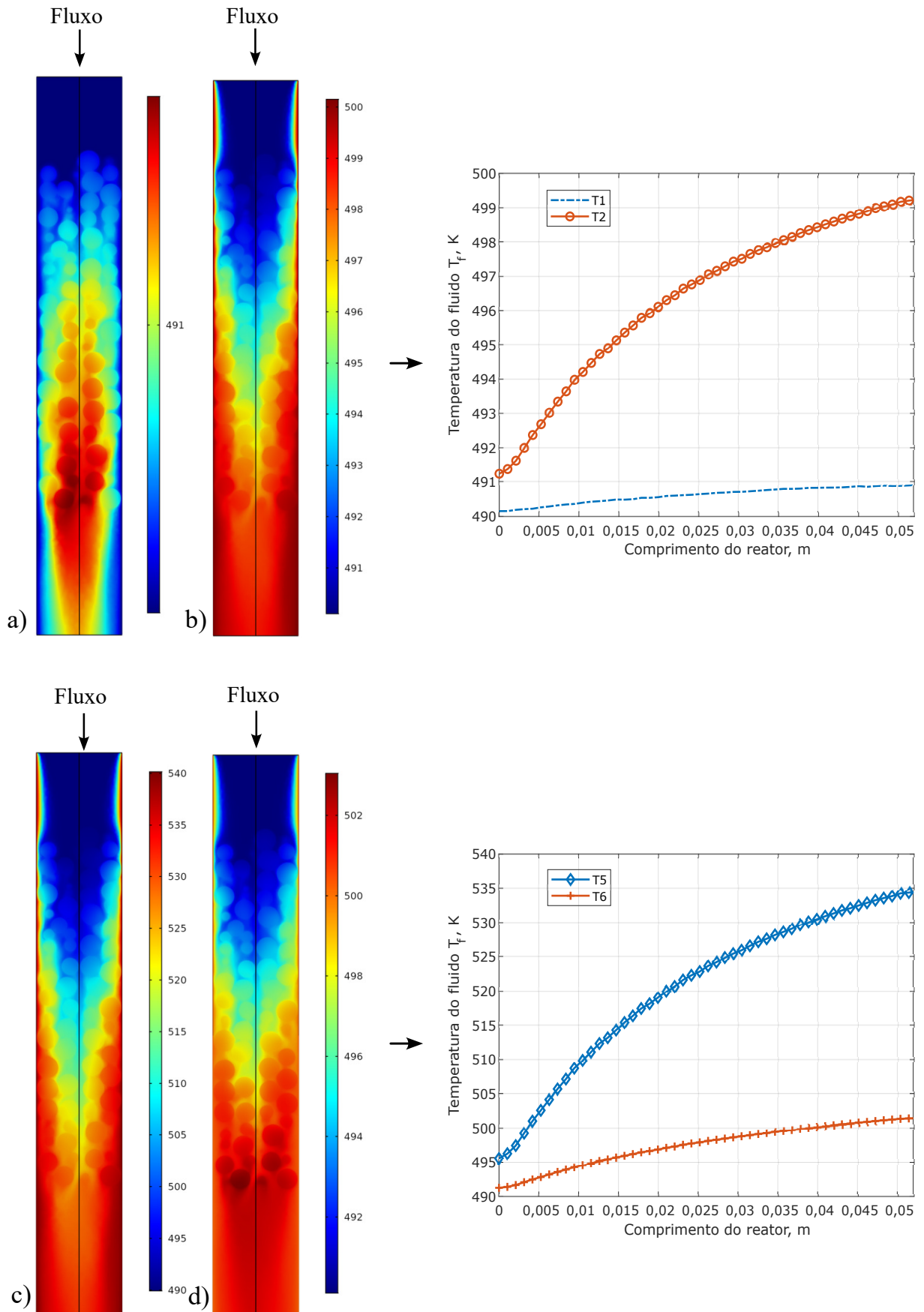
Nesse sentido, observa-se uma relação inversamente proporcional entre a conversão e o crescimento de cadeia/seletividade. Nesse contexto, operar em altas temperaturas resulta em aumento da conversão, mas em uma baixa seletividade. Portanto, embora o gás de síntese esteja sendo consumido, a probabilidade de obter parafinas com mais de cinco carbonos na cadeia pode ser comprometida.

O teste T6 pode ser considerado como um caso limite em termos de concentração e razão de alimentação. Por um lado, operar a uma temperatura de parede próxima da vizinhança dos $\sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ implica em elevados α_m e $S_{C_{5+}}$. No entanto, por outro lado, ao reduzir a razão de alimentação e aumentar a concentração na entrada de alimentação a 25 mol/m^3 , observa-se uma conversão baixa (inferior a 10%). Essa baixa conversão indica uma ineficiência do processo para esse caso limite onde há uma clara limitação pela saturação do gás de síntese alimentado.

No contexto da análise térmica, a Figura 21 apresenta os resultados das simulações em 3D, onde se observa o comportamento da temperatura média do fluido ao longo do comprimento do reator para diferentes temperaturas de parede segundo os casos analisados nesta sub-seção. Note-se que para os casos T1, T2 e T5 não ocorre um aumento significativo da temperatura no fluido associado à reação química, uma vez que, na saída do reator, se está operando praticamente à temperatura de parede.

No entanto, para o caso T6, com uma concentração de 25 mol/m^3 na entrada de alimentação, observou-se um aumento de 5K na temperatura do fluido. De acordo com

Figura 21 – Distribuição tridimensional da temperatura do sistema em resposta às mudanças na temperatura da parede: a) T1 com $T_{cyl} = 490$ K; b) T2 com $T_{cyl} = 500$ K; c) T5 com $T_{cyl} = 540$ K; d) T6 com $T_{cyl} = 500$ K



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Tabela 8 – Desvio Médio Percentual (DMP) da probabilidade de crescimento de cadeia e seletividade nos modelos 1D e 3D para $N = 4$

Estudo de Caso	Modelo	Presente Trabalho		Chandra <i>et al.</i> (2021)		Desvio Médio	
		α_m (-)	$S_{C_{5+}}$ (-)	α_m (-)	$S_{C_{5+}}$ (-)	Erro α_m (%)	Erro $S_{C_{5+}}$ (%)
T1	3D	0,7748	0,6879	0,752	0,647	3,03	6,32
	1D	0,7678	0,6704	0,755	0,656	1,70	2,20
	1D modificado			0,7343	0,6139		
T2	3D	0,7174	0,5799	0,547	0,452	31,15	28,30
	1D	0,7051	0,5386	0,65	0,461	8,48	16,83
	1D modificado			0,6839	0,5217		
T5	3D	0,4239	0,1648	0,217	0,022	95,35	649,09
	1D	0,4325	0,1144	0,209	0,014	106,94	717,14
	1D modificado			0,4324	0,1713		
T6	3D	0,933	0,9602	0,883	0,886	5,66	8,37
	1D	0,9396	0,9677	0,914	0,938	2,80	3,17
	1D modificado			0,9439	0,9718		

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

as análises de Chandra *et al.* (2021), devido à baixa taxa de consumo, o calor gerado pela reação exotérmica não é suficiente para que o reator opere auto-térmicamente, resultando praticamente em uma mesma temperatura média do fluido igual à temperatura de parede ao final do leito (0,052 m).

4.3 ESTUDOS DE CASO COM VARIAÇÃO DE RAZÃO N

Depois da verificação do modelo, propõe-se o estudo da variação na razão N com o intuito de estudar as mudanças da temperatura em diversos tamanhos do reator de leito fixo. A variação da razão N implica em uma mudança na área de seção transversal de cada reator, de modo que a velocidade de alimentação teria que ser diferente para compensar a diminuição/aumento da área de seção transversal em relação à geometria avaliada na seção anterior ($N = 4$). A Figura 22 mostra os sistemas analisados e comparados nesta seção com dados operacionais relevantes.

Decidiu-se calcular a magnitude da velocidade em todo o volume do reator $N = 4$ e fixar essa mesma magnitude para todos os estudos de caso. Desta forma,

Tabela 9 – Desvio Médio Percentual (DMP) da conversão do gás de síntese para $N = 4$

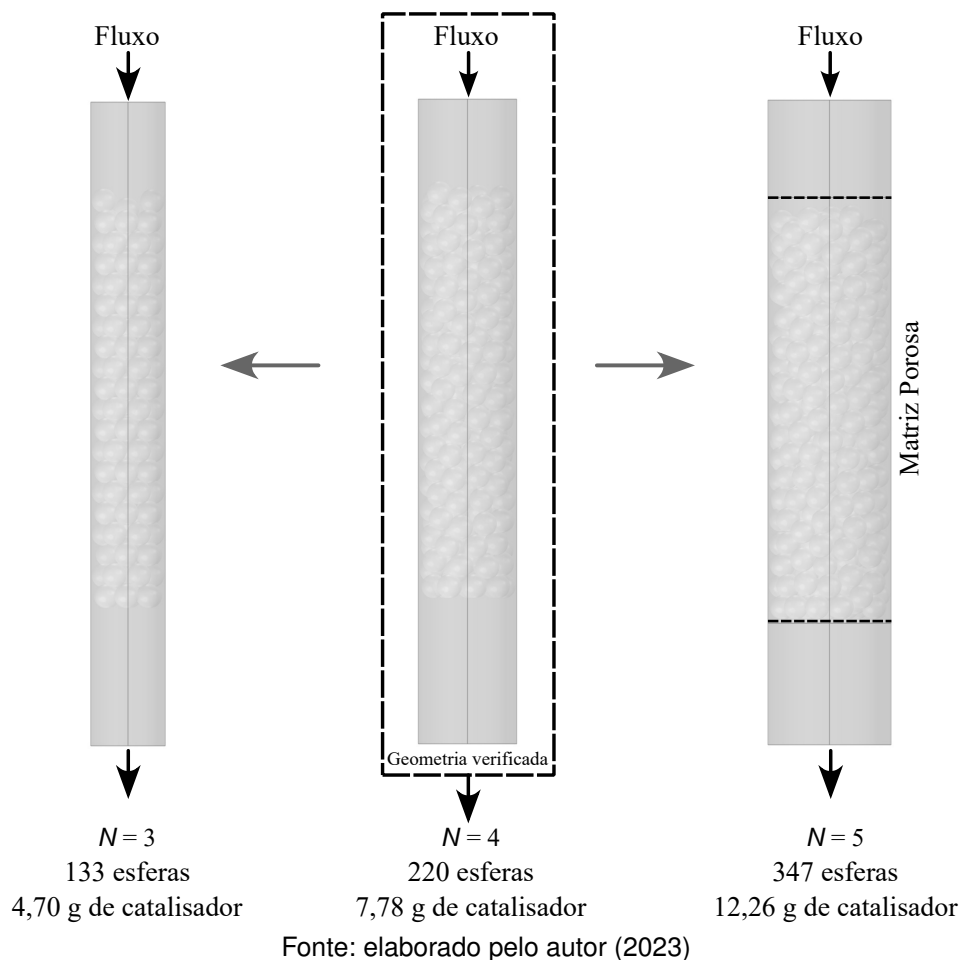
Estudo de Caso	Modelo	Resultados					
		Presente Trabalho		Literatura		Desvio Médio	
		X_{CO} (-)	X_{H_2} (-)	X_{CO} (-)	X_{H_2} (-)	Erro X_{CO} (%)	Erro X_{H_2} (%)
T1	3D	0,09384	0,0899	0,1168	0,1036	19,66	13,20
	1D	0,0733	0,0897	0,0556	0,0598	31,83	50,00
	1D modificado			0,0476	0,0539		
T2	3D	0,1082	0,1064	0,1372	0,1281	21,14	16,94
	1D	0,0845	0,1051	0,0721	0,0834	17,20	26,02
	1D modificado			0,0517	0,0598		
T5	3D	0,1968	0,219	0,2214	0,2405	11,11	8,94
	1D	0,1466	0,1995	0,1698	0,2364	13,66	15,61
	1D modificado			0,073	0,0937		
T6	3D	0,0355	0,0631	0,1047	0,1743	66,09	63,80
	1D	0,0272	0,0645	0,0288	0,0603	5,56	6,97
	1D modificado			0,0166	0,0342		

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

visa-se obter a mesma magnitude em cada geometria, de modo que a velocidade superficial de entrada teria que aumentar/diminuir de acordo com cada estudo de caso. Nesse sentido, considerou-se manter um número de Reynolds — que depende da velocidade superficial, $Re_p = \frac{\rho_f v_{z,in} d_p}{\mu}$ — inferior a 400, considerado como laminar para este tipo de sistemas. Outra consideração importante é que, ao considerar o mesmo comprimento do reator, a matriz porosa $N = 5$ apresenta maior número de catalisador por volume, o que justifica a análise dos resultados em relação à massa de catalisador no reator. Espera-se que, pelo fato de se ter uma maior quantidade de catalisador, a conversão por grama de sólidos aumente. No entanto, a limitante deste processo seria a queda de pressão.

Para analisar o comportamento dentro do intervalo de temperatura próximo aos 220 °C, de acordo os dados ajustados na definição de α segundo Vervloet *et al.* (2012), decidiu-se simular os testes T3 e T4 de acordo com as condições de operação reportadas na Tabela 7. Todos esses resultados para as três geometrias são apresentados nas Figuras 24 e 25. Os resultados do número de Nusselt de parede (Nu_w) calculados

Figura 22 – Comparação entre geometrias com diferentes razões de diâmetro tubo-partícula



a partir das simulações foram de 20,03; 21,15; e 26,04 para $N = 3$, $N = 4$ e $N = 5$, respectivamente.

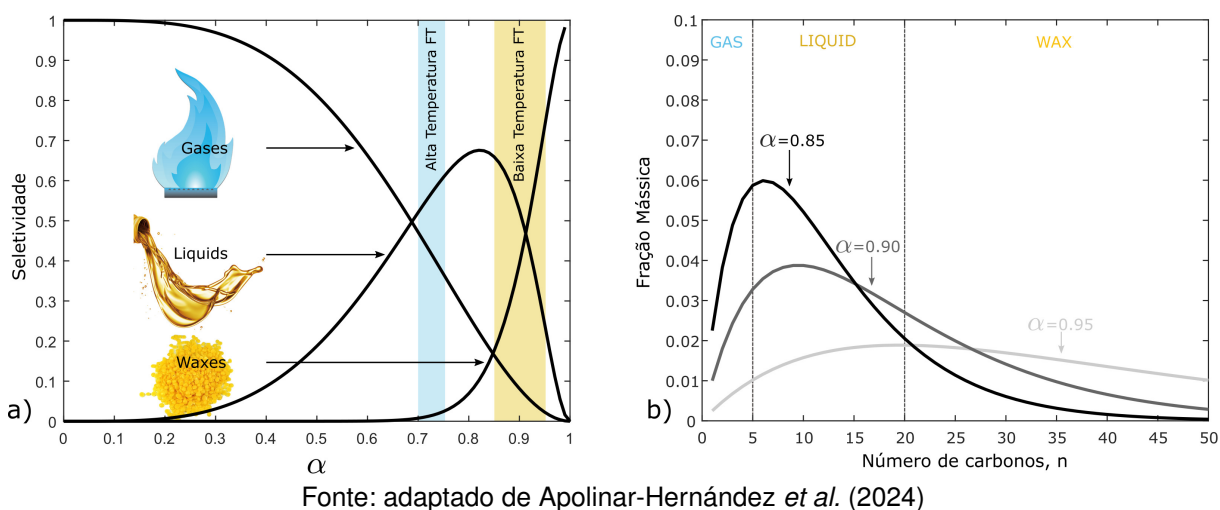
Devido ao fato que o material do catalisador é o mesmo — o que indica uma condutividade térmica constante —, deduz-se que o aumento no número de Nusselt deve-se à transferência de calor por convecção como mecanismo dominante. Nesse sentido, espera-se uma diminuição do coeficiente de transferência de calor, uma vez que é inversamente proporcional ao número de Nusselt. Analisando o problema físico, espera-se que a transferência de calor na parede seja menor à medida que a razão N aumenta, devido a uma redução no escoamento próximo das paredes do reator.

Como se analisou no início deste capítulo, quando o valor de N aumenta, as partículas apresentam uma distribuição mais aleatória em um mesmo volume, o que resulta em um escoamento mais sinuoso. Nesse contexto, a diminuição do coeficiente de transferência de calor de parede (h_w) à medida que N aumenta estaria relacionada à diminuição da intensidade do escoamento próximo às paredes do reator. Essa questão tem como consequência uma distribuição mais uniforme do escoamento por área de seção transversal ao longo do raio do reator, o que, em princípio, tornaria o processo

mais eficiente e com tendência a altas conversões.

Para os testes T1-T4, a probabilidade de crescimento e a seletividade aumentam a temperaturas próximas dos 220 °C, que é uma temperatura crítica do processo FT. Segundo o intervalo de temperatura e pressão do processo FT a baixa temperatura, a probabilidade de obtenção dos hidrocarbonetos líquidos estáveis está tipicamente no intervalo de 0,80 a 0,95. Aprecia-se na Figura 23 que nessa faixa de probabilidade a seletividade para a obtenção de parafinas líquidas (cadeia entre 5 e 20 átomos de carbono) e ceras (cadeia com mais de 20 átomos de carbono) é alta em comparação com os gases (cadeia entre 1 e 4 átomos de carbono). Esse aumento significativo na conversão para $N = 5$ considera uma quantidade maior de catalisador. Além disso, de acordo com os resultados das simulações 3D, observou-se que a queda de pressão para a geometria $N = 3$ é 3 vezes menor em comparação com a queda de pressão na geometria $N = 5$, enquanto para a geometria $N = 4$ a queda de pressão é 2,5 vezes menor. Essa diferença na queda de pressão entre as geometrias torna-se um parâmetro significativo a ser considerado.

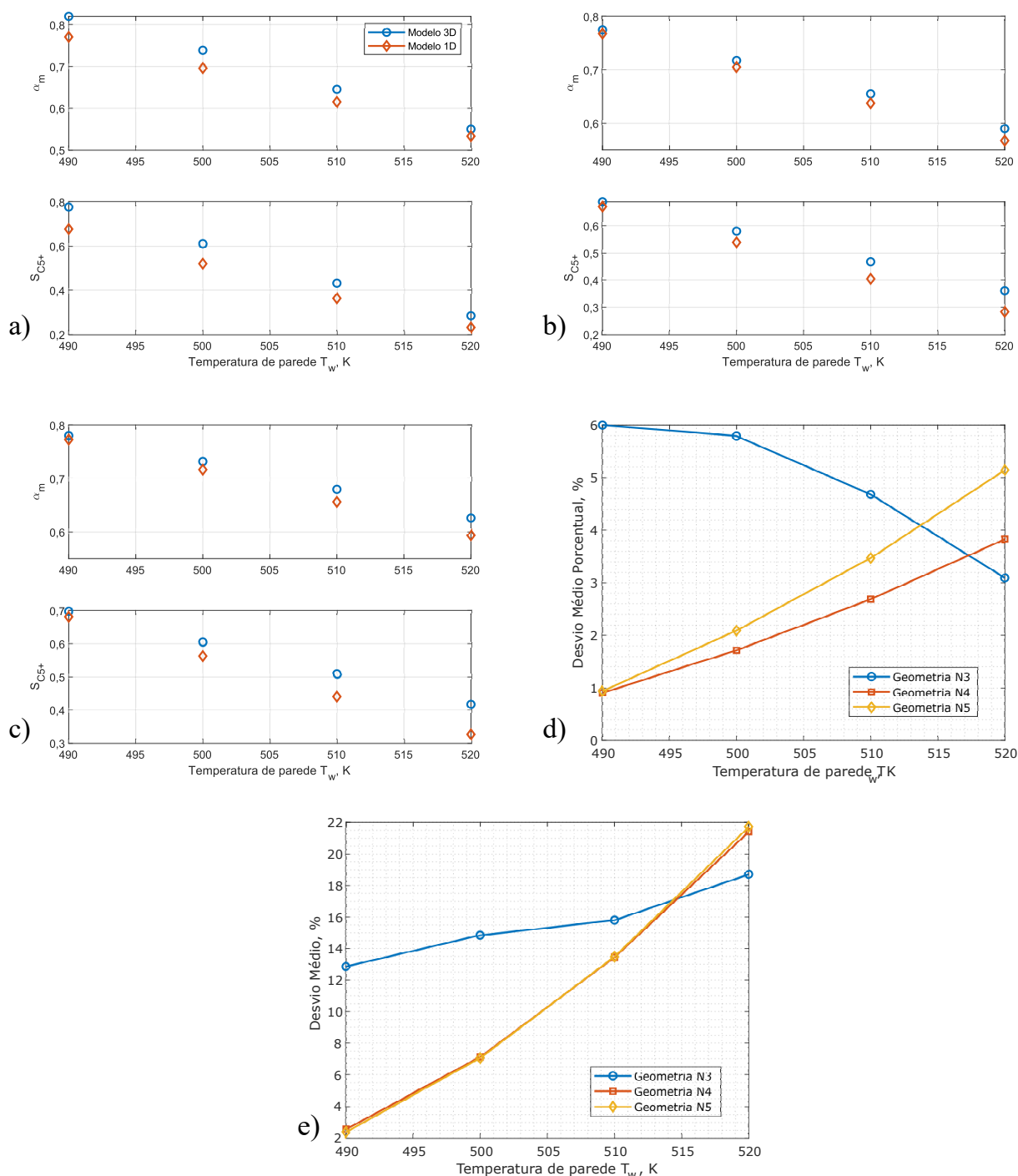
Figura 23 – a) Valores de probabilidade de crescimento e seletividade para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos estáveis; b) distribuição dos produtos na faixa de α no processo FT de baixa temperatura



A partir do análise da Figura 24a, observa-se que a geometria $N = 3$ encontra-se dentro do intervalo adequado para a produção de parafinas líquidas, enquanto as demais geometrias estão próximas do limite. A seletividade está diretamente relacionada ao parâmetro α . No entanto, assim como foi discutido na seção anterior para $N = 4$, o aumento da probabilidade de crescimento não resulta necessariamente em aumento na conversão do gás de síntese. Isso pode ser evidenciado na Figura 25c, onde se observa uma diferença significativa nas magnitudes das conversões para $N = 5$. Com base nos resultados do modelo 3D, verifica-se que para temperaturas de parede onde a probabilidade de crescimento é alta, a conversão aumenta aproximadamente 50%

em relação às outras geometrias.

Figura 24 – Comparação dos valores de α_m e $S_{C_{5+}}$ em função da temperatura de parede para: a) $N = 3$, b) $N = 4$ e c) $N = 5$. Os incisos d) e e) correspondem ao desvio percentual de cada simulação de α_m e $S_{C_{5+}}$, respectivamente



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Uma observação interessante é o fato de que, normalmente, uma maior quantidade de catalisador resulta em uma maior área de superfície de contato, o que teoricamente levaria a um aumento na conversão. No entanto, essa tendência não foi observada nos resultados deste estudo, já que a geometria $N = 3$ apresentou um de-

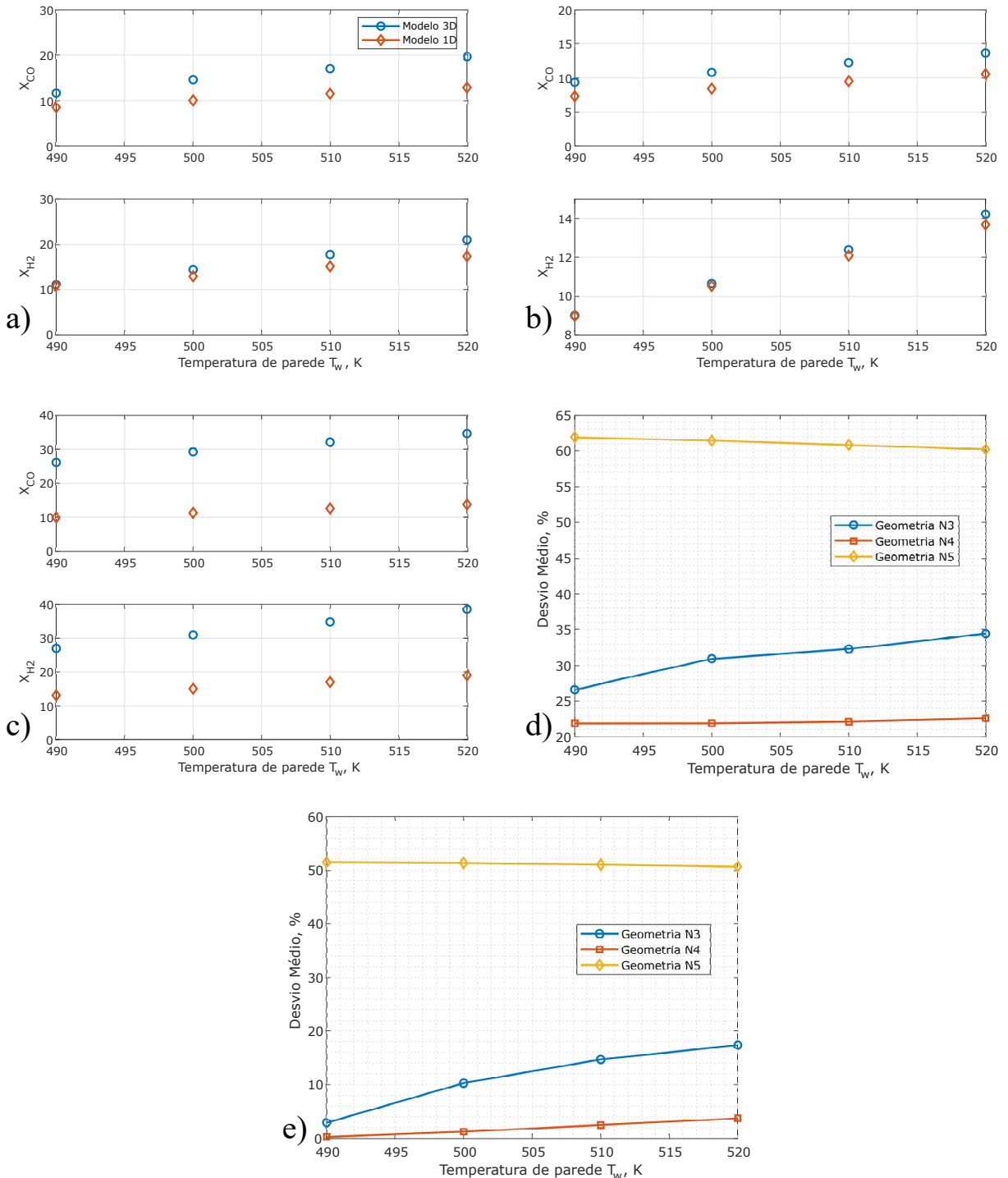
sempenho superior em relação à geometria $N = 4$. É importante ressaltar que há uma diferença estrutural entre as geometrias pares ($N = 4$) e ímpares ($N = 3$ e $N = 5$) ao longo do raio do tubo devido à distribuição das esferas (ver Figura 19). Essa diferença estrutural é um aspecto interessante a ser explorado através de um modelo 2D.

As Figuras 24d e 25d, mostram o desvio médio percentual entre cada simulação para cada métrica avaliada. Aprecia-se que o modelo responde adequadamente para a métrica de α um menos do 10% para todos os casos e a seletividade obtém adequada concordância em temperaturas menores 510 K. No entanto, o modelo 1D apresentou um desvio considerável para as métricas de conversão para a geometria $N = 5$ em nenhum valor de temperatura. Chandra *et al.* (2021) reportaram também desvios na mesma ordem de grandeza para $N = 4$. No presente trabalho, não se encontraram desvios maiores que 50% para $N = 3$ ou para $N = 4$.

Os argumentos mais plausíveis correspondem ao fato da utilização de correlações empíricas de fechamento para a modelagem em 1D, o que dificulta uma descrição mecanística principalmente nos termos de resistência à transferência de energia térmica e massa entre a fase sólida e fluida. Entretanto, também é evidente que o modelo 1D simplifica as variações radiais para um modelo heterogêneo que contém uma disposição aleatória das esferas. Portanto, os desvios para geometrias maiores de $N = 5$ demonstram desvios significativos simplesmente pela natureza do método. Por outro lado, os desvios tendem a ser maiores quando a temperatura da parede aumenta além dos 530 K, devido ao intervalo de temperatura e razão de alimentação com que foi ajustado o parâmetro α por parte de Vervloet *et al.* (2012).

Vervloet *et al.* (2012) mencionam que para um sistema reação-difusão reduzir a razão H_2/CO de 2 a 1 para temperaturas menores a 493 K, a probabilidade de crescimento seria ótima na produção de hidrocarbonetos líquidos. Caso contrário, quando a temperatura assume valores superiores, aumentar a razão do gás de síntese de 2 a 3 favoreceria a produção de hidrocarbonetos líquidos. Isso concorda com os resultados dos testes T6. No entanto, a conversão sempre estará comprometida a níveis baixos.

Figura 25 – Comparação dos valores da conversão do gás de síntese em função da temperatura de parede para: a) $N = 3$, b) $N = 4$ e c) $N = 5$. Os incisos d) e e) apresentam ao desvios entre cada simulação do X_{CO} e X_{H_2} , respectivamente



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível analisar o efeito da temperatura para diferentes razões de diâmetro tubo-partícula em um reator de leito fixo heterogêneo com uma disposição aleatória do catalisador por meio de técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD). Para a geração do leito fixo do reator implementou-se uma abordagem de elementos discretos de corpos rígidos no software Blender. Pelo fato de se observar poucos trabalhos na literatura que utilizavam este software para a geração da matriz porosa, viu-se a necessidade de verificar a geometria realizando a variação do coeficiente de restituição e o coeficiente de fricção, dois parâmetros importantes dentro do pacote computacional.

A caracterização da matriz porosa foi realizada por meio de correlações empíricas da literatura considerando o cálculo da porosidade média, porosidade radial e a tortuosidade como métricas de estudo. Os resultados da porosidade média mostram que das onze correlações avaliadas, dez delas tiveram um desvio médio percentual menor que 10 %. Também foram definidos os valores dos coeficiente de restituição e fricção para os quais se gera uma matriz porosa compacta/densa que, em princípio, concordava com o comportamento esperado para o catalisador utilizado nas simulações. No que diz respeito à porosidade radial, os resultados para todas as variações de N apresentaram um baixo erro médio quadrático em comparação com outras técnicas simuladas em relação a dados experimentais e correlações da literatura. É importante mencionar que a distribuição dos centros de massas no leito é uma perspectiva considerada neste trabalho e, ainda que esteja relacionada, não tenta demonstrar a definição real de tortuosidade nem permeabilidade.

É importante destacar que a definição dos parâmetros de colisão ou físico associados a cada material poderia ser realizada através de um estudo experimental rigoroso. No entanto, a partir das medições realizadas nesta investigação, em termos do coeficiente de fricção e de restituição nas simulações, considera-se que esses fatores poderiam estar relacionados com propriedades intrínsecas do material. Isso implicaria determinadas interações entre a fase sólida no momento do empacotamento. Portanto, a porosidade média seria uma consequência desse processo. Nesse sentido, não somente a porosidade média do leito seria uma consequência, mas também a porosidade e a permeabilidade estariam influenciando esses valores.

No que diz respeito às simulações da fluidodinâmica, foi possível realizar a verificação do modelo para $N=4$. Demonstrou-se que para essa geometria os desvios com os dados reportados na literatura são maiores em relação aos das simulações em 3D. Para a realização do modelo 1D, implementou-se uma correlação que dependia da razão N . Dessa forma, considerou-se um marco de comparação entre todas as geometrias. De modo geral, o modelo 1D consegue captar as tendências dos casos

de estudo. No entanto, existem ainda desvios percentuais que relacionaram-se com as correlações de fechamento no cálculo dos termos de resistência à transferência e à natureza do modelo que simplifica as variações radiais num sistema altamente assimétrico.

Sabe-se que com a abordagem de probabilidades para a descrição do consumo do gás de síntese é conveniente operar o reator a baixas temperaturas com uma razão de alimentação de ao menos 2 sem saturar o sistema com uma concentração de reagentes elevadas, segundo as concentrações avaliadas nos casos de estudo. Do mesmo modo que o reportado na literatura para sistemas reação-difusão, em temperaturas inferiores a 220 °C é preferível operar com uma relação de H₂/CO de 1 e, caso contrário, quando a temperatura é superior a esse valor, é preferível aumentar a relação a 3 com o objetivo de manter uma probabilidade de crescimento para hidrocarbonetos líquidos. Finalmente, é importante ressaltar que os elevados valores de α e seletividade serão restritos pelos níveis de conversão. Em todos os estudos de caso examinados, foi observada essa relação estreita que merece consideração. Notavelmente, somente com as condições de temperatura e concentração da alimentação no teste T6 é possível permanecer dentro da faixa operacional do processo FTBT, garantindo, assim, um valor de α superior a 85%.

5.1 PERSPECTIVAS

- Explorar o impacto do tamanho de partícula (polidispersidade) em sistemas de leito estritos, levando em consideração diferentes tipos de distribuições estatísticas. Essas distribuições podem ser definidas com base em dados de catalisadores industriais ou experimentais. Essa abordagem, que incorporaria diferentes tamanhos de partícula, poderia permitir avaliar os efeitos na queda de pressão e, mais importante, determinar se isso tem um impacto significativo na conversão, seletividade e tamanho de crescimento de cadeia médio devido à nova distribuição de partículas sólidas no reator.
- Analisar a forma do catalisador (esfericidade) através da criação de diferentes geometrias que mantenham uma relação consistente entre área e volume, permitindo a comparação entre diferentes formas de catalisadores. Essa abordagem possibilitaria a comparação dos resultados obtidos com as geometrias não convencionais em relação às esferas clássicas. A melhoria da estrutura física do catalisador pode potencialmente resultar em um desempenho aprimorado na conversão e seletividade dos produtos.
- Há várias propostas em relação à descrição da cinética química, mas é importante considerar uma descrição mais detalhada em relação ao intervalo de temperatura dos processos FTBT e FTAT. Essa descrição, em princípio,

está limitada pelos dados experimentais disponíveis. Nesse sentido, a realização de um trabalho experimental seria de grande auxílio. No entanto, outra abordagem interessante poderia ser o estudo da dinâmica molecular para desenvolver uma descrição mais elaborada da produção de hidrocarbonetos.

- No que diz respeito à modelagem e simulação, acredito que um modelo 2D poderia ser interessante. No entanto, inicialmente, considero mais vantajoso continuar trabalhando com o modelo 1D (por exemplo, acoplado o balanço hidrodinâmico) para gerar dados utilizáveis no cálculo de parâmetros por meio de aprendizado de máquina. Um modelo simples e elegante poderia ser extremamente útil na obtenção de dados, especialmente no cálculo dos parâmetros de queda de pressão.

REFERÊNCIAS

AEROV, ME. **Some problems of aerodynamics and heat exchange in catalytic reaction vessels**. [S.l.]: Promotionsarbeit, Moskau, 1951.

ALTINTAS, AYHAN. Archimedes' principle as an application of the divergence theorem. **IEEE Transactions on Education**, Institute of Electrical e Electronics Engineers, v. 33, n. 2, p. 222–222, 1990.

ALVA, Guruprasad; LIU, Lingkun; HUANG, Xiang; FANG, Guiyin. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 68, p. 693–706, 2017.

ANDERSON, RB; KÇLBEL, H; RALEK, M. The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press. **New York**, 1984.

APOLINAR-HERNÁNDEZ, Jesús; BERTOLI, Sávio; RIELLA, Humberto; SOARES, Cíntia; PADOIN, Natan. An Overview of Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis: Market Conditions, Raw Materials, Reactors, Scale-Up, Process Intensification, Mechanisms, and Outlook. **Energy & Fuels**, ACS Publications, 2024. In press.

ATASHI, H; SIAMI, F; MIRZAEI, AA; SARKARI, M. Kinetic study of Fischer–Tropsch process on titania-supported cobalt–manganese catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 16, n. 6, p. 952–961, 2010.

AYER, JE; SOPPET, FE. Vibratory compaction: I, compaction of spherical shapes. **Journal of the American ceramic society**, Wiley Online Library, v. 48, n. 4, p. 180–183, 1965.

BAHRI, Shashank; VENEZIA, Anna Maria; UPADHYAYULA, Sreedevi. Utilization of greenhouse gas carbon dioxide for cleaner Fischer-Tropsch diesel production. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 228, p. 1013–1024, 2019.

BAI, Hua; THEUERKAUF, Jörg; GILLIS, Paul A; WITT, Paul M. A coupled DEM and CFD simulation of flow field and pressure drop in fixed bed reactor with randomly packed catalyst particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 48, n. 8, p. 4060–4074, 2009.

- BAKER, Matt J; DANIELS, S; YOUNG, Philippe G; TABOR, GR. Investigation of flow through a computationally generated packed column using CFD and Additive Layer Manufacturing. **Computers & chemical engineering**, Elsevier, v. 67, p. 159–165, 2014.
- BARRERA, Jorge L; HARTVIGSEN, Joseph J; HOLLIST, Michele; PIKE, Jenna; YAROSH, Ainsley; FULLILOVE, Nicholas P; BECK, Victor A. Design optimization of integrated cooling inserts in modular Fischer-Tropsch reactors. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 268, p. 118423, 2023.
- BENYAHIA, F; O'NEILL, KE. Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. **Particulate science and technology**, Taylor & Francis, v. 23, n. 2, p. 169–177, 2005.
- BERTOLE, Christopher J; MIMS, Charles A; KISS, Gabor. The effect of water on the cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 210, n. 1, p. 84–96, 2002.
- BIRD, R Byron. Transport phenomena. **Appl. Mech. Rev.**, v. 55, n. 1, r1–r4, 2002.
- BLENDER, Online Community. **Blender - a 3D modelling and rendering package**. Stichting Blender Foundation, Amsterdam, 2018. Disponível em: <http://www.blender.org>.
- BOCCARDO, Gianluca; AUGIER, Frédéric; HAROUN, Yacine; FERRÉ, Daniel; MARCHISIO, Daniele L. Validation of a novel open-source work-flow for the simulation of packed-bed reactors. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 279, p. 809–820, 2015.
- BORDOFF, Jason; LOSZ, Akos. oil shock. **Horizons: Journal of international relations and sustainable development**, JSTOR, n. 3, p. 190–207, 2015.
- BOTES, F Gideon; DYK, Braam van; MCGREGOR, Craig. The development of a macro kinetic model for a commercial Co/Pt/Al₂O₃ Fischer- Tropsch catalyst. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 48, n. 23, p. 10439–10447, 2009.
- BOUDREAU, Bernard P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. **Geochimica et cosmochimica acta**, Elsevier, v. 60, n. 16, p. 3139–3142, 1996.

CATS, KH; ANDREWS, JC; STÉPHAN, O; MARCH, K; KARUNAKARAN, C; MEIRER, F; DE GROOT, FMF; WECKHUYSEN, BM. Active phase distribution changes within a catalyst particle during Fischer–Tropsch synthesis as revealed by multi-scale microscopy. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 12, p. 4438–4449, 2016.

CAULKIN, Richard; AHMAD, A; FAIRWEATHER, Michael; JIA, Xiaodong; WILLIAMS, Richard A. Digital predictions of complex cylinder packed columns. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier, v. 33, n. 1, p. 10–21, 2009.

CAULKIN, Richard; FAIRWEATHER, Michael; JIA, Xiaodong; GOPINATHAN, Nishanth; WILLIAMS, Richard A. An investigation of packed columns using a digital packing algorithm. **Computers & chemical engineering**, Elsevier, v. 30, n. 6-7, p. 1178–1188, 2006.

CAULKIN, Richard *et al.* Simulations of structures in packed columns and validation by X-ray tomography. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 48, n. 1, p. 202–213, 2009.

CHANDRA, V; PETERS; KUIPERS, JAM. Direct numerical simulation of a non-isothermal non-adiabatic packed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 385, p. 123641, 2020.

CHANDRA, V; VOGELS, D; PETERS; KUIPERS, JAM. A multi-scale model for the Fischer-Tropsch synthesis in a wall-cooled packed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 410, p. 128245, 2021.

CHAUMETTE, P; COURTY, Ph; KIENNEMANN, A; ERNST, B. Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: comparison of mechanistic aspects. **Topics in Catalysis**, Springer, v. 2, n. 1, p. 117–126, 1995.

CHENG, Nian-Sheng. Wall effect on pressure drop in packed beds. **Powder Technology**, Elsevier, v. 210, n. 3, p. 261–266, 2011.

COMITI, Jacques; RENAUD, Maurice. A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 44, n. 7, p. 1539–1545, 1989.

COMMONS, Wikimedia. **File:The differences between CAD and STL Models.svg — Wikimedia Commons, the free media repository**. [S.l.: s.n.], 2020. [Online; accessed 3-Jan-2023]. Disponível em:

https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:The_differences_between_CAD_and_STL_Models.svg&oldid=450814301.

DAS; CONNER, Whitney A; LI, Jinlin; JACOBS, Gary; DRY, Mark E; DAVIS, Burtron H. Fischer-Tropsch synthesis: Kinetics and effect of water for a Co/SiO₂ catalyst. **Energy & fuels**, ACS Publications, v. 19, n. 4, p. 1430–1439, 2005.

DAS; DEEN, Niels G; KUIPERS, JAM. A DNS study of flow and heat transfer through slender fixed-bed reactors randomly packed with spherical particles. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 160, p. 1–19, 2017.

DAVARZANI, Hossein; MARCOUX, Manuel; COSTESEQUE, Pierre; QUINTARD, Michel. Experimental measurement of the effective diffusion and thermodiffusion coefficients for binary gas mixture in porous media. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 65, n. 18, p. 5092–5104, 2010.

DAVARZANI, Hossein; MARCOUX, Manuel; QUINTARD, Michel. Theoretical predictions of the effective thermodiffusion coefficients in porous media. **International journal of heat and mass transfer**, Elsevier, v. 53, n. 7-8, p. 1514–1528, 2010.

DAVIS, Burtron H; OCCELLI, Mario L. **Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis: advances and applications**. [S.l.]: CRC Press, 2016. v. 142.

DE KLERK, Arno. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. **AIChE journal**, Wiley Online Library, v. 49, n. 8, p. 2022–2029, 2003.

DE OLIVEIRA, A. Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos. **São Paulo: Universidade de São Paulo**, 2000.

DIXON, Anthony G. Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 66, n. 5, p. 705–708, 1988.

DIXON, Anthony G; GURNON, A Kate; NIJEMEISLAND, Michiel; STITT, E Hugh. CFD testing of the pointwise use of the Zehner–Schlünder formulas for fixed-bed stagnant

thermal conductivity. **International communications in heat and mass transfer**, Elsevier, v. 42, p. 1–4, 2013.

DIXON, Anthony G; PARTOPOUR, Behnam. Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, Annual Reviews, v. 11, p. 109–130, 2020.

DRY, Mark; STEYNBERG, André. **Fischer-Tropsch Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2004.

DRY, Mark E. The fischer–tropsch process: 1950–2000. **Catalysis today**, Elsevier, v. 71, n. 3-4, p. 227–241, 2002.

DRY, ME. FT catalysts. **Studies in surface science and catalysis**, Elsevier, v. 152, p. 533–600, 2004.

DRY, ME; SHINGLES, T; BOTHA, CS van H. Factors influencing the formation of carbon on iron Fischer-Tropsch catalysts: I. The influence of promoters. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 17, n. 3, p. 341–346, 1970.

EISFELD, Bernhard; SCHNITZLEIN, Klaus. The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds. **Chemical engineering science**, Elsevier, v. 56, n. 14, p. 4321–4329, 2001.

ERGUN, Sabri. Fluid flow through packed columns. **Chemical engineering progress**, v. 48, n. 2, p. 89, 1952.

EVANS, KE; GIBSON, AG. Prediction of the maximum packing fraction achievable in randomly oriented short-fibre composites. **Composites Science and Technology**, Elsevier, v. 25, n. 2, p. 149–162, 1986.

FAND, RM; THINAKARAN, R. The influence of the wall on flow through pipes packed with spheres, 1990.

FATHIGANJEHLOU, Ali; ROMIJN, Noah; BERGMANS, YEI; BALTUSSEN, Maïke W; BUIST, Kay A; PETERS, EAJF; KUIPERS, JAM. Numerical and experimental study of the flow distribution inside slender packed beds of spherocylindrical particles. **Powder Technology**, Elsevier, v. 431, p. 119103, 2024.

FLAISCHLEN, Steffen; WEHINGER, Gregor D. Synthetic packed-bed generation for CFD simulations: Blender vs. STAR-CCM+. **ChemEngineering**, MDPI, v. 3, n. 2, p. 52, 2019.

FOUMENY, EA; BENYAHIA, F; CASTRO, JAA; MOALLEMI, HA; ROSHANI, S. Correlations of pressure drop in packed beds taking into account the effect of confining wall. **International journal of heat and mass transfer**, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 536–540, 1993.

FOUMENY, EA; MOALLEMI, HA; MCGREAVY, C; CASTRO, JAA. Elucidation of mean voidage in packed beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 69, n. 4, p. 1010–1015, 1991.

FRIED, Erwin; IDELCHIK, Isaak E. **Flow resistance: a design guide for engineers**. [S.l.]: Hemisphere Pub, 1989.

FRIEDLINGSTEIN, Pierre *et al.* Global carbon budget 2020. **Earth System Science Data Discussions**, Göttingen, Germany, v. 2020, p. 1–3, 2020.

FROMENT, Gilbert F; BISCHOFF, Kenneth B; DE WILDE, Juray. **Chemical reactor analysis and design**. [S.l.]: Wiley New York, 1990. v. 2.

GAN, M; GOPINATHAN, N; JIA, X; WILLIAMS, RA. **Predicting packing characteristics of particles of arbitrary shapes. KONA Powder Part J 22: 82–93**. [S.l.: s.n.], 2004.

GATELY, Dermot; ADELMAN, MA; GRIFFIN, James M. Lessons from the 1986 oil price collapse. **Brookings papers on economic activity**, JSTOR, v. 1986, n. 2, p. 237–284, 1986.

GAVRILOVIĆ, Ljubiša; JØRGENSEN, Erik A; PANDEY, Umesh; PUTTA, Koteswara R; ROUT, Kumar R; RYTTER, Erling; HILLESTAD, Magne; BLEKKAN, Edd A. Fischer-Tropsch synthesis over an alumina-supported cobalt catalyst in a fixed bed reactor—Effect of process parameters. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 369, p. 150–157, 2021.

GEORGE, Ginu R; BOCKELMANN, Marina; SCHMALHORST, Leonhard; BETON, Didier; GERSTLE, Alexandra; TORKUHL, Lars; LINDERMEIR, Andreas; WEHINGER, Gregor D. Workflow for computational fluid dynamics modeling of

fixed-bed reactors packed with metal foam pellets: Hydrodynamics. **AIChE Journal**, Wiley Online Library, v. 69, n. 1, e17284, 2023.

GHANBARIAN, Behzad; HUNT, Allen G; EWING, Robert P; SAHIMI, Muhammad. Tortuosity in porous media: a critical review. **Soil science society of America journal**, Wiley Online Library, v. 77, n. 5, p. 1461–1477, 2013.

GOH, Brandon Han Hoe *et al.* Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 251, p. 114974, 2022.

GUO, Zehua; SUN, Zhongning; ZHANG, Nan; CAO, Xiabin; DING, Ming. Mean porosity variations in packed bed of monosized spheres with small tube-to-particle diameter ratios. **Powder Technology**, Elsevier, v. 354, p. 842–853, 2019.

GUPTA, Mayank; SMITH, Miranda L; SPIVEY, James J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 1, n. 6, p. 641–656, 2011.

HAKES, Jay. years after the Arab oil embargo. **Journal of Energy Security**, 2008.

HAUGHEY, DP; BEVERIDGE, GSG. Structural properties of packed beds—a review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 47, n. 2, p. 130–140, 1969.

HODALA, Janardhan L; MOON, Dong J; REDDY, Kakarla Raghava; REDDY, Ch Venkata; KUMAR, T Naveen; AHAMED, Mohd Imran; RAGHU, Anjanapura V. Catalyst design for maximizing C5+ yields during Fischer-Tropsch synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 46, n. 4, p. 3289–3301, 2021.

HUNPINYO, Piyapong; NARATARUKSA, Phavanee; TUNGKAMANI, Sabaithip; PANA-SUPPAMASSADU, Karn; CHOLLACOOP, Nuwong; SUKKATHANYAWAT, Hussanai; JIAMRITTIWONG, Prayut. A comprehensive small and pilot-scale fixed-bed reactor approach for testing Fischer–Tropsch catalyst activity and performance on a BTL route. **Arabian Journal of Chemistry**, Elsevier, v. 10, s2806–s2828, 2017.

IGLESIA, Enrique. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 161, n. 1-2, p. 59–78, 1997.

IVERSEN, Niels; JØRGENSEN, Bo Barker. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 571–578, 1993.

JAGER, B; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 17–28, 1995.

JESS, Andreas; KERN, Christoph. Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 32, n. 8, p. 1164–1175, 2009.

JURASZ, Jakub; CANALES, FA; KIES, Alexander; GUEZGOUZ, Mohammed; BELUCO, Alexandre. A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions. **Solar Energy**, Elsevier, v. 195, p. 703–724, 2020.

JURTZ, Nico; KRAUME, Matthias; WEHINGER, Gregor D. Advances in fixed-bed reactor modeling using particle-resolved computational fluid dynamics (CFD). **Reviews in Chemical Engineering**, De Gruyter, v. 35, n. 2, p. 139–190, 2019.

KAKAEE, H. Amir; PAYKANI, Amin; GHAJAR, Mostafa. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. **Renewable and Sustainable Energy Review**, Elsevier, v. 38, p. 64–78, 2014.

KEYVANLOO, Kamyar; LANHAM, Steven J; HECKER, William C. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt: Effect of temperature on CO and H₂ partial pressure dependencies. **Catalysis today**, Elsevier, v. 270, p. 9–18, 2016.

KHAN, Muhammad Imran; YASMEEN, Tabassam; SHAKOOR, Abdul; KHAN, Niaz Bahadur; MUHAMMAD, Riaz. 2014 oil plunge: Causes and impacts on renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 68, p. 609–622, 2017.

KOROLEV, VN; SYROMYATNIKOV, NI; TOLMACHEV, EM. Structure of a fixed and a fluidized bed of granular material near an immersed surface (wall). **Journal of engineering physics**, Springer, v. 21, n. 6, p. 1475–1478, 1971.

KOU, Jian-Long; TANG, Xue-Ming; ZHANG, Hai-Yan; LU, Hang-Jun; WU, Feng-Min; XU, You-Sheng; DONG, Yong-Sheng. Tortuosity for streamlines in porous media. **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 21, n. 4, p. 044701, 2012.

KRISHNA, R; SIE, ST. Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. **Fuel processing technology**, Elsevier, v. 64, n. 1-3, p. 73–105, 2000.

KULIKOVA, Mayya V. The new Fischer-Tropsch process over ultrafine catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 348, p. 89–94, 2020.

LANFREY, P-Y; KUZELJEVIC, ZV; DUDUKOVIC, MP. Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 65, n. 5, p. 1891–1896, 2010.

LIU, Bing; LI, Wenping; ZHENG, Jiao; LIN, Qiang; ZHANG, Xin; ZHANG, Junwei; JIANG, Feng; XU, Yuebing; LIU, Xiaohao. CO₂ formation mechanism in Fischer–Tropsch synthesis over iron-based catalysts: a combined experimental and theoretical study. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 20, p. 5288–5301, 2018.

LIU, Qian-Yu; SHANG, Cheng; LIU, Zhi-Pan. In situ active site for CO activation in Fe-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis from machine learning. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 143, n. 29, p. 11109–11120, 2021.

MA, Wenping; JACOBS, Gary; SPARKS, Dennis E; SPICER, Robert L; DAVIS, Burtron H; KLETTLINGER, Jennifer LS; YEN, Chia H. Fischer–Tropsch synthesis: Kinetics and water effect study over 25% Co/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis today**, Elsevier, v. 228, p. 158–166, 2014.

MANSOURI, Mohsen; ATASHI, Hossein; MIRZAEI, Ali Akbar; JANGI, Reza. Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on silica-supported cobalt-cerium catalyst. **International Journal of Industrial Chemistry**, Springer, v. 4, p. 1–10, 2013.

- MARTIN, Holger; NILLES, Michael. Radiale wärmeleitung in durchströmten schüttungsrohren. **Chemie Ingenieur Technik**, Wiley Online Library, v. 65, n. 12, p. 1468–1477, 1993.
- MARTINELLI, Michela; GNANAMANI, Muthu Kumaran; LEVINESS, Steve; JACOBS, Gary; SHAFER, Wilson D. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 608, p. 117740, 2020.
- MATYKA, Maciej; KHALILI, Arzhang; KOZA, Zbigniew. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. **Physical Review E**, APS, v. 78, n. 2, p. 026306, 2008.
- MEI-JUAN, Yun; BO-MING, Yu; BIN, Zhang; MING-TAO, Huang. A geometry model for tortuosity of streamtubes in porous media with spherical particles. **Chinese Physics Letters**, IOP Publishing, v. 22, n. 6, p. 1464, 2005.
- MEI-JUAN, Yun; YIN, Yue; BO-MING, Yu; JIAN-DUO, Lu; WEI, Zheng. A geometrical model for tortuosity of tortuous streamlines in porous media with cylindrical particles. **Chinese Physics Letters**, IOP Publishing, v. 27, n. 10, p. 104704, 2010.
- MÉNDEZ, César I; ANCHEYTA, Jorge. Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 353, p. 3–16, 2020.
- MOGHADDAM, Elyas M; FOUMENY, Esmail A; STANKIEWICZ, Andrzej I; PADDING, Johan T. Rigid body dynamics algorithm for modeling random packing structures of nonspherical and nonconvex pellets. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 57, n. 44, p. 14988–15007, 2018.
- MOUSAVI, Shabbir; ZAMANIYAN, Akbar; IRANI, Mohammad; RASHIDZADEH, Mehdi. Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch synthesis catalysts: review and model evaluation. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 506, p. 57–66, 2015.
- MUELLER, Gary E. A modified packed bed radial porosity correlation. **Powder Technology**, Elsevier, v. 342, p. 607–612, 2019.
- MUELLER, Gary E. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. **Chemical engineering science**, Elsevier, v. 46, n. 2, p. 706–708, 1991.

MUELLER, Gary E. Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. **Powder technology**, Elsevier, v. 72, n. 3, p. 269–275, 1992.

OPEC. **World oil outlook**. [S.l.: s.n.], 2021.

PANGARKAR, Kalyani; SCHILDHAUER, Tilman J; OMMEN, J Ruud van; NIJENHUIS, John; MOULIJN, Jacob A; KAPTEIJN, Freek. Experimental and numerical comparison of structured packings with a randomly packed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 147, s2–s9, 2009.

PARRA, Francisco. **Oil politics: A modern history of petroleum**. [S.l.]: IB Tauris, 2004.

PARTOPOUR, Behnam; DIXON, Anthony G. An integrated workflow for resolved-particle packed bed models with complex particle shapes. **Powder Technology**, Elsevier, v. 322, p. 258–272, 2017.

PISANI, L. Simple expression for the tortuosity of porous media. **Transport in Porous Media**, Springer, v. 88, p. 193–203, 2011.

PLAWSKY, Joel L. **Transport phenomena fundamentals**. [S.l.]: CRC press, 2009.

PÖHLMANN, Ferdinand; JESS, Andreas. Interplay of reaction and pore diffusion during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis with CO₂-rich syngas. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 275, p. 172–182, 2016.

PORTNOV, DV; VYSOKIKH, Yu G; KASHCHUK, Yu A; RODIONOV, RN. Tokamak with Reactor Technologies (TRT): Preliminary Analysis of Nuclear Energy Release in Toroidal Field Coils. **Plasma Physics Reports**, Springer, v. 47, p. 1285–1290, 2021.

POTTBÄCKER, Jennie; HINRICHSEN, Olaf. Experimental Study on the Influence of Filling Method and Particle Material on the Packed-Bed Porosity. **Chemie Ingenieur Technik**, Wiley Online Library, v. 89, n. 4, p. 454–458, 2017.

PROPSTER, Mark; SZEKELY, Julian. The porosity of systems consisting of layers of different particles. **Powder technology**, Elsevier, v. 17, n. 1, p. 123–138, 1977.

PUSKAS, I; HURLBUT, RS. Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products.

Catalysis Today, Elsevier, v. 84, n. 1-2, p. 99–109, 2003.

RAFIQ, Shuddhasawtta; SALIM, Ruhul; BLOCH, Harry. Impact of crude oil price volatility on economic activities: An empirical investigation in the Thai economy.

Resources policy, Elsevier, v. 34, n. 3, p. 121–132, 2009.

REYNOLDS, Douglas B; PIPPENGER, Michael K. OPEC and Venezuelan oil production: Evidence against a cartel hypothesis. **Energy Policy**, Elsevier, v. 38, n. 10, p. 6045–6055, 2010.

RIBEIRO, AM; NETO, P; PINHO, C. Mean porosity and pressure drop measurements in packed beds of monosized spheres: side wall effects. **International Review of Chemical Engineering**, Praise Worthy Prize, FEDERICO II University 21 Claudio Naples I 80125 Italy, v. 2, n. 1, p. 40–46, 2010.

ROMERO-LIMONES, Alejandro; POISSONNIER, Jeroen; THYBAUT, Joris W; CASTILLO-ARAIZA, Carlos O. A pseudo-local heat transfer approach in a low tube to particle diameter ratio packed bed catalytic reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane as a case study. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 454, p. 140392, 2023.

SAEIDI, Samrand; NIKOO, Maryam Khoshtinat; MIRVAKILI, Azadeh; BAHRAANI, Samaneh; SAIDINA AMIN, Nor Aishah; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective. **Reviews in Chemical Engineering**, De Gruyter, v. 31, n. 3, p. 209–238, 2015.

SCHUSTER, Joachim; VORTMEYER, Dieter. Ein einfaches Verfahren zur näherungsweise Bestimmung der Porosität in Schüttungen als Funktion des Wandabstandes. **Chemie Ingenieur Technik**, Wiley Online Library, v. 52, n. 10, p. 848–849, 1980.

SECKENDORFF, Jennie von; ACHTERHOLD, Klaus; PFEIFFER, Franz; FISCHER, Richard; HINRICHSEN, Olaf. Experimental and numerical analysis of void structure in random packed beds of spheres. **Powder Technology**, Elsevier, v. 380, p. 613–628, 2021.

- SHEN, Jianqi; HO, Wei Hua; LIU, Xinying; HILDEBRANDT, Diane. Tubular reactor internals for suppressing hot spot formation applied to the Fischer-Tropsch reaction. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, Elsevier, v. 161, p. 108309, 2021.
- SONG, Kyung Seob; FRITZ, Patrick W; COSKUN, Ali. Porous organic polymers for CO₂ capture, separation and conversion. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, 2022.
- STERN, David; BELL, Alexis T; HEINEMANN, Heinz. A theoretical model for the performance of bubble-column reactors used for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical engineering science**, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 1665–1677, 1985.
- STEYNBERG, AP. Introduction to fischer-tropsch technology. *In*: STUDIES in surface science and catalysis. [S.l.]: Elsevier, 2004. v. 152. P. 1–63.
- STEYNBERG; DRY, ME; DAVIS, BH; BREMAN, BB. Fischer-tropsch reactors. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Elsevier, v. 152, p. 64–195, 2004.
- SUPPES, Galen J; STORVICK, Truman S. **Sustainable Power Technologies and Infrastructure: Energy Sustainability and Prosperity in a Time of Climate Change**. [S.l.]: Academic Press, 2015.
- SUZUKI, M; SHINMURA, T; IIMURA, K; HIROTA, M. Study of the wall effect on particle packing structure using X-ray micro computed tomography. **Advanced Powder Technology**, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 183–195, 2008.
- THEUERKAUF, Jörg; WITT, Paul; SCHWESIG, Dominik. Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method. **Powder Technology**, Elsevier, v. 165, n. 2, p. 92–99, 2006.
- TUCKER, Chelsea L; RAGOO, Yatheshthrao; MATHE, Silethukuthula; MACHELI, Lebohang; BORDOLOI, Ankur; ROCHA, Tulio CR; GOVENDER, Sandeeran; KOOYMAN, Patricia J; STEEN, Eric van. Manganese promotion of a cobalt Fischer-Tropsch catalyst to improve operation at high conversion. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 411, p. 97–108, 2022.
- VAN DE LOOSDRECHT, J *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. **Surface Inorganic Chemistry and Heterogeneous Catalysis**, Elsevier, v. 7, 2013.

VAN DER LAAN, GP. **Kinetics, Selectivity and Scale-Up of FTS**. 1999. Tese (Doutorado) – PhD Thesis, University of Groningen.

VAN ETTEN, Michel PC; DE LAAT, Michelle E; HENSEN, Emiel JM; FILOT, Ivo AW. Unraveling the Role of Metal–Support Interactions on the Structure Sensitivity of Fischer–Tropsch Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, 2023.

VERVLOET, David; KAPTEIJN, Freek; NIJENHUIS, John; OMMEN, J Ruud van. Fischer–Tropsch reaction–diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 6, p. 1221–1233, 2012.

WEISSBERG, Harold L. Effective diffusion coefficient in porous media. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 34, n. 9, p. 2636–2639, 1963.

WHITAKER, S. Chemical engineering education: Making connections at interfaces. **Revista mexicana de ingeniería química**, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, v. 8, n. 1, p. 1–33, 2009.

WHITAKER, S. Derivation and application of the Stefan-Maxwell equations. **Revista mexicana de ingeniería química**, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, v. 8, n. 3, p. 213–243, 2009.

WHITAKER, S. Introduction to Fluid Mechanics, RE Krieger Pub. Co., **Malabar, Florida**, 1981.

WHITAKER, Stephen. **Fundamental principles of heat transfer**. [S./]: Elsevier, 2013.

WOO, Yesol; OH, Da Bin; PARK, Jae Eun; HAN, Seung Ju; LEE, Yun-Jo; PARK, Myung-June. CFD modeling of a multichannel Fischer-Tropsch reactor module with microscale cooling channels: Effects of mirrored structure cooling layers. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Springer, p. 1–9, 2023.

XU, Peng; ZHANG, Lipei; RAO, Binqi; QIU, Shuxia; SHEN, Yuqing; WANG, Min. A fractal scaling law between tortuosity and porosity in porous media. **Fractals**, World Scientific, v. 28, n. 02, p. 2050025, 2020.

- XU, Shaomao; DAS, Shyamal K; ARCHER, Lynden A. The Li–CO₂ battery: a novel method for CO₂ capture and utilization. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 18, p. 6656–6660, 2013.
- YAN, Zhen; BUKUR, Dragomir B; GOODMAN, D Wayne. Silica-supported rhodium-cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis today**, Elsevier, v. 160, n. 1, p. 39–43, 2011.
- YANG, Wen-ching. **Handbook of fluidization and fluid-particle systems**. [S.l.]: CRC press, 2003.
- YATES, Ian C; SATTERFIELD, Charles N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. **Energy & fuels**, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 168–173, 1991.
- YUN, Meijuan; YU, Boming; XU, Peng; WU, Jinsui. Geometrical models for tortuosity of streamlines in three-dimensional porous media. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 84, n. 3, p. 301–309, 2006.
- ZENNARO, Roberto; TAGLIABUE, Marco; BARTHOLOMEW, Calvin H. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 58, n. 4, p. 309–319, 2000.
- ZHENG, Qingyuan *et al.* Operando magnetic resonance imaging of product distributions within the pores of catalyst pellets during Fischer–Tropsch synthesis. **Nature Catalysis**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 2, p. 185–195, 2023.
- ZOU, RP; YU, AB. Wall effect on the packing of cylindrical particles. **Chemical engineering science**, Pergamon-Elsevier Science Ltd., Oxford, England, v. 51, n. 7, p. 1177–1180, 1996.

APÊNDICE A – DESVIO MÉDIO PERCENTUAL PARA O CÁLCULO DA POROSIDADE MÉDIA

Na sequência, apresenta-se os resultados do cálculo do desvio médio para cada umas das correlações utilizadas na estimação da porosidade média do leito.

Tabela 10 – Erro médio percentual obtido das correlações de Benyahia e O'Neill (2005) e Aerov (1951)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)	b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	15,23	6,63	2,41	0	0,001	11,97	3,54	0,02
	0,3	14,18	8,15	4,00		0,3	10,88	5,11	1,61
	0,4	14,18	3,60	0,76		0,4	10,88	0,41	3,27
	0,5	11,67	6,63	2,41		0,5	8,28	3,54	0,02
	0,6	6,67	1,51	2,93		0,6	3,08	1,74	5,50
0,1	0,001	16,68	14,22	10,35	0,1	0,001	13,48	11,38	8,11
	0,3	13,14	12,69	8,74		0,3	9,80	9,80	6,47
	0,4	12,07	10,52	6,48		0,4	8,69	7,56	4,15
	0,5	4,16	12,70	8,76		0,5	0,48	9,81	6,49
	0,6	6,67	2,08	2,34		0,6	3,08	1,16	4,89
0,2	0,001	19,18	12,70	8,76	0,2	0,001	16,07	9,81	6,49
	0,3	15,45	9,64	5,56		0,3	12,20	6,65	3,21
	0,4	14,18	9,67	5,59		0,4	10,88	6,68	3,24
	0,5	10,44	8,12	3,97		0,5	7,00	5,08	1,58
	0,6	1,66	3,60	0,76		0,6	2,12	0,41	3,27
0,3	0,001	16,76	14,20	10,33	0,3	0,001	13,56	11,37	8,10
	0,3	16,68	7,91	3,75		0,3	13,48	4,86	1,35
	0,4	9,17	3,60	0,76		0,4	5,68	0,41	3,26
	0,5	6,67	2,08	2,34		0,5	3,08	1,16	4,89
	0,6	11,67	4,97	0,68		0,6	8,28	1,83	1,79
0,4	0,001	16,86	11,59	7,60	0,4	0,001	13,66	8,67	5,30
	0,3	14,18	9,67	5,59		0,3	10,88	6,68	3,24
	0,4	14,18	8,12	3,97		0,4	10,88	5,08	1,57
	0,5	6,67	5,11	0,83		0,5	3,08	1,97	1,64
	0,6	9,16	4,94	0,65		0,6	5,66	1,79	1,83

Tabela 11 – Erro médio percentual obtido das correlações de Ayer e Soppet (1965) e Froment, Bischoff e De Wilde (1990)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)	b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	7,31	0,27	3,04	0	0,001	6,35	2,08	6,79
	0,3	6,16	1,89	1,89		0,3	5,19	3,67	2,05
	0,4	6,16	2,98	3,43		0,4	5,19	1,11	0,57
	0,5	3,42	0,27	0,19		0,5	2,42	2,08	3,68
	0,6	2,05	5,20	4,51		0,6	3,11	3,29	0,47
0,1	0,001	8,89	8,37	7,36	0,1	0,001	7,95	10,04	10,95
	0,3	5,02	6,73	5,20		0,3	4,04	8,43	8,87
	0,4	3,85	4,42	5,20		0,4	2,86	6,16	8,87
	0,5	4,79	6,75	3,04		0,5	5,87	8,45	6,79
	0,6	2,05	4,60	3,43		0,6	3,11	2,70	0,57
0,2	0,001	11,63	6,75	6,28	0,2	0,001	10,72	8,45	9,91
	0,3	7,55	3,48	1,96		0,3	6,59	5,24	5,75
	0,4	6,16	3,51	0,88		0,4	5,19	5,26	4,71
	0,5	2,07	1,86	1,96		0,5	1,06	3,64	5,76
	0,6	7,53	2,98	4,51		0,6	8,64	1,11	0,47
0,3	0,001	8,98	8,35	6,29	0,3	0,001	8,04	10,02	9,91
	0,3	8,89	1,63	3,06		0,3	7,95	3,42	6,81
	0,4	0,68	2,97	2,35		0,4	0,34	1,10	1,60
	0,5	2,05	4,60	3,43		0,5	3,11	2,70	0,57
	0,6	3,42	1,51	4,61		0,6	2,42	0,34	0,56
0,4	0,001	9,09	5,56	2,26	0,4	0,001	8,15	7,28	6,04
	0,3	6,16	3,51	0,11		0,3	5,19	5,26	3,97
	0,4	6,16	1,85	0,06		0,4	5,19	3,63	3,80
	0,5	2,05	1,36	2,35		0,5	3,11	0,49	1,60
	0,6	0,67	1,54	3,43		0,6	0,36	0,30	0,57

Tabela 12 – Erro médio percentual obtido das correlações de Dixon (1988) e Fand e Thinakaran (1990)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)	b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	9,89	2,88	6,75	0	0,001	4,33	3,75	0,00
	0,3	8,78	4,46	2,00		0,3	3,14	2,06	5,10
	0,4	8,78	0,28	0,52		0,4	3,14	7,12	6,68
	0,5	6,11	2,88	3,63		0,5	0,32	3,75	3,34
	0,6	0,79	2,44	0,52		0,6	5,33	9,43	7,80
0,1	0,001	11,44	10,78	10,90	0,1	0,001	5,97	4,69	4,45
	0,3	7,67	9,18	8,83		0,3	1,97	2,98	2,22
	0,4	6,54	6,93	8,83		0,4	0,76	0,58	2,22
	0,5	1,87	9,20	6,75		0,5	8,16	3,00	0,00
	0,6	0,79	1,85	0,52		0,6	5,33	8,80	6,68
0,2	0,001	14,10	9,20	9,86	0,2	0,001	8,79	3,00	3,34
	0,3	10,13	6,01	5,71		0,3	4,58	0,40	1,12
	0,4	8,78	6,04	4,67		0,4	3,14	0,37	2,24
	0,5	4,81	4,43	5,71		0,5	1,07	2,09	1,12
	0,6	4,53	0,28	0,52		0,6	10,98	7,12	7,80
0,3	0,001	11,52	10,76	9,87	0,3	0,001	6,05	4,67	3,34
	0,3	11,44	4,21	6,77		0,3	5,97	2,33	0,02
	0,4	3,45	0,27	1,56		0,4	2,51	7,12	5,57
	0,5	0,79	1,85	0,52		0,5	5,33	8,80	6,68
	0,6	6,11	1,16	0,61		0,6	0,32	5,59	7,90
0,4	0,001	11,62	8,04	6,00	0,4	0,001	6,17	1,77	0,81
	0,3	8,78	6,04	3,92		0,3	3,14	0,37	3,03
	0,4	8,78	4,43	3,76		0,4	3,14	2,10	3,21
	0,5	0,79	1,30	1,56		0,5	5,33	5,43	5,57
	0,6	3,44	1,12	0,52		0,6	2,52	5,63	6,68

Tabela 13 – Erro médio percentual obtido das correlações de Foumeny *et al.* (1991) e Mueller (1992)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)	b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	11,01	2,01	4,99	0	0,001	4,94	1,35	2,76
	0,3	9,91	3,60	0,15		0,3	3,76	0,30	2,19
	0,4	9,91	1,18	1,36		0,4	3,76	4,64	3,74
	0,5	7,28	2,01	1,82		0,5	0,95	1,35	0,49
	0,6	2,02	3,36	2,42		0,6	4,66	6,90	4,82
0,1	0,001	12,53	9,97	9,22	0,1	0,001	6,57	6,89	7,09
	0,3	8,81	8,36	7,11		0,3	2,59	5,22	4,93
	0,4	7,69	6,09	7,11		0,4	1,40	2,87	4,93
	0,5	0,60	8,38	4,99		0,5	7,47	5,24	2,76
	0,6	2,02	2,77	1,36		0,6	4,66	6,29	3,74
0,2	0,001	15,16	8,38	8,16	0,2	0,001	9,37	5,24	6,01
	0,3	11,24	5,17	3,93		0,3	5,19	1,92	1,67
	0,4	9,91	5,20	2,87		0,4	3,76	1,95	0,59
	0,5	5,99	3,58	3,93		0,5	0,43	0,27	1,68
	0,6	3,23	1,18	2,42		0,6	10,27	4,64	4,82
0,3	0,001	12,61	9,96	8,17	0,3	0,001	6,65	6,87	6,01
	0,3	12,53	3,35	5,01		0,3	6,57	0,04	2,78
	0,4	4,65	1,17	0,30		0,4	1,85	4,64	2,65
	0,5	2,02	2,77	1,36		0,5	4,66	6,29	3,74
	0,6	7,28	0,27	2,51		0,6	0,95	3,15	4,91
0,4	0,001	12,72	7,22	4,22	0,4	0,001	6,77	4,03	1,97
	0,3	9,91	5,20	2,11		0,3	3,76	1,95	0,19
	0,4	9,91	3,57	1,94		0,4	3,76	0,26	0,36
	0,5	2,02	0,42	0,30		0,5	4,66	3,00	2,65
	0,6	4,64	0,23	1,36		0,6	1,87	3,19	3,74

Tabela 14 – Erro médio percentual obtido das correlações de De Klerk (2003) e Cheng (2011)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)	b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	11,65	2,48	3,66	0	0,001	10,07	1,69	0,97
	0,3	10,55	4,07	1,25		0,3	8,95	0,04	4,08
	0,4	10,55	0,69	2,78		0,4	8,95	4,99	5,65
	0,5	7,95	2,48	0,44		0,5	6,30	1,69	2,34
	0,6	2,73	2,86	3,85		0,6	0,99	7,26	6,75
0,1	0,001	13,16	10,41	7,95	0,1	0,001	11,61	6,58	5,38
	0,3	9,47	8,81	5,80		0,3	7,85	4,91	3,17
	0,4	8,36	6,54	5,80		0,4	6,72	2,55	3,17
	0,5	0,12	8,82	3,66		0,5	1,67	4,92	0,97
	0,6	2,73	2,27	2,78		0,6	0,99	6,65	5,65
0,2	0,001	15,77	8,82	6,87	0,2	0,001	14,26	4,92	4,28
	0,3	11,88	5,63	2,58		0,3	10,30	1,59	0,14
	0,4	10,55	5,65	1,50		0,4	8,95	1,62	1,24
	0,5	6,66	4,04	2,58		0,5	4,99	0,06	0,13
	0,6	2,49	0,69	3,85		0,6	4,32	4,99	6,75
0,3	0,001	13,24	10,39	6,88	0,3	0,001	11,69	6,56	4,28
	0,3	13,16	3,82	3,67		0,3	11,61	0,30	0,99
	0,4	5,34	0,69	1,71		0,4	3,64	4,99	4,55
	0,5	2,73	2,27	2,78		0,5	0,99	6,65	5,65
	0,6	7,95	0,75	3,95		0,6	6,30	3,50	6,85
0,4	0,001	13,35	7,66	2,88	0,4	0,001	11,80	3,71	0,17
	0,3	10,55	5,65	0,74		0,3	8,95	1,62	2,03
	0,4	10,55	4,03	0,57		0,4	8,95	0,07	2,21
	0,5	2,73	0,90	1,71		0,5	0,99	3,34	4,55
	0,6	5,32	0,71	2,78		0,6	3,63	3,53	5,65

Tabela 15 – Erro médio percentual obtido das correlações de Ribeiro, Neto e Pinho (2010)

b	f	N3 (%)	N4 (%)	N5 (%)
0	0,001	7,49	4,59	2,53
	0,3	6,34	2,89	7,75
	0,4	6,34	7,99	9,38
	0,5	3,61	4,59	5,95
	0,6	1,85	10,32	10,52
0,1	0,001	9,08	3,91	2,04
	0,3	5,21	2,20	0,25
	0,4	4,05	0,23	0,25
	0,5	4,58	2,21	2,53
	0,6	1,85	9,69	9,38
0,2	0,001	11,81	2,21	0,90
	0,3	7,73	1,21	3,68
	0,4	6,34	1,19	4,82
	0,5	2,27	2,91	3,67
	0,6	7,31	7,99	10,52
0,3	0,001	9,16	3,90	0,90
	0,3	9,08	3,16	2,51
	0,4	0,88	7,98	8,24
	0,5	1,85	9,69	9,38
	0,6	3,61	6,44	10,62
0,4	0,001	9,27	0,97	3,36
	0,3	6,34	1,19	5,64
	0,4	6,34	2,92	5,82
	0,5	1,85	6,29	8,24
	0,6	0,87	6,48	9,38

APÊNDICE B – ESQUEMA NUMÉRICO - REATOR HETEROGÊNEO 1D

Para a solução do modelo matemático 1D, considerou-se um esquema de Diferenças Finitas (DF). Nos operadores diferenciais espaciais de primeira e segunda ordem aplicou-se uma aproximação de diferencia central, cujo erro é proporcional a Δz^2 para o cilindro do reator (ou Δr^2 para o domínio da esfera do catalisador). Para generalizar ambos os casos, a variável considerada ao longo deste desenvolvimento será x . É importante mencionar que a forma da discretização do operador temporal determinará os diversos métodos numéricos que podem ser aplicados para a solução do sistema de equações algébricas gerado. Particularmente neste trabalho, como primeira estimativa decidiu-se resolver pelo método das linhas a partir de um solver ODE23 no Matlab que está baseado em uma fórmula implícita do método de Runge-Kutta. Os algoritmo são detalhados nas Figuras B.1 e B.2.

As deduções aqui utilizadas para a discretização dos operadores diferenciais podem ser obtidas a partir da expansão por série de Taylor. Nesse sentido, supondo uma função f contínua e diferenciável no intervalo $[a,b]$, para todo $x \in [a,b]$, o Teorema de Taylor pode ser escrito como (DE OLIVEIRA, 2000):

$$f(x) = f(x_0) + (\Delta x) \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_{x_0} + \dots + R_M \quad \text{B.1}$$

onde $\Delta x = x - x_0$, e R_M é definido como:

$$R_M = \frac{(\Delta x)^M}{M!} \left. \frac{d^M f}{dx^M} \right|_{\xi}, \quad \xi \in [a,b] \quad \text{B.2}$$

Para manter uma nomenclatura comum, a função $f(x)$ representa as funções que descrevem os fenômenos de transferência ($C_{f,i}$, $C_{s,i}$, T_f , T_s) que dependem da variável independente x (z , r , t). Nesse sentido, considerando que todo o domínio tem o mesmo espaçamento (Δx) no intervalo $[a,b]$ teria-se um determinado número de nós (N_T). Portanto, cada ponto discreto (x_i) estaria limitado no intervalo $[1, N_T]$ ($i = 1, \dots, N_T$). Desta forma, o espaçamento equidistante entre cada nó é definido como:

$$\Delta x = \frac{b-a}{N_T-1} \quad \text{B.3}$$

Assim, considerando um espaçamento relativamente pequeno entre cada nó, a função na vizinhança ($f(x \pm \Delta x)$) também está definida:

$$f(x + \Delta x) = f(x_0) + (\Delta x) \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_{x_0} + \dots + R_M \quad \text{B.4}$$

$$f(x - \Delta x) = f(x_0) - (\Delta x) \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_{x_0} + \dots + R_M \quad \text{B.5}$$

Nesse sentido, combinando diferentes desenvolvimentos em série de Taylor, podem-se obter diversas aproximações para as derivadas da função $f(x)$. Por exemplo, desprezando os termos de segunda ordem em diante para as duas equações anteriores obtém-se as equações de diferenciação progressivas e atrasadas de primeira ordem que foram utilizadas na discretização das condições de contorno:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f(i+1) - f(i)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{B.6}$$

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f(i) - f(i-1)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \text{B.7}$$

em que $O(\Delta x)$ representa o erro local de truncamento da série e indica como o erro de truncamento varia com o refino da malha (Δx). Do mesmo modo, subtraindo a Eq. B.5 da Eq. B.4 pode-se obter uma aproximação central com um erro de truncamento de $O(\Delta x)^2$, aplicada nos operadores diferenciais de primeira ordem do modelo 1D:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f(i+1) - f(i-1)}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad \text{B.8}$$

Somando as Eqs. B.4 e B.5 e desprezando os termos de terceira ordem em diante, pode-se obter a aproximação da derivada de segunda ordem, utilizada nos operadores que descrevem a difusão mássica e térmica:

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i = \frac{f(i+1) - 2f(i) + f(i-1)}{\Delta x^2} + O(\Delta x)^2 \quad \text{B.9}$$

Finalmente, para a condição de Dackwerts na transferência de energia, também se aplicou uma aproximação com um erro de truncamento de $O(\Delta x)^2$:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{-3f(i) + 4f(i+1) - f(i+2)}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad \text{B.10}$$

Pode-se perceber que existem diversas aproximações para as derivadas de ordem M . No entanto, a utilização dependerá principalmente da física do problema, pois o ideal é aplicar as que tenham um menor erro de truncamento, mas não sempre é possível aplicá-las (por exemplo, em condições de contorno de tipo Neumann ou Robin). Nesse sentido, considerando as aproximações anteriores, apresenta-se a seguir o modelo 1D com as respectivas condições de contorno discretas:

Fase fluida:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{f,\text{CO}}}{\partial t} = D_{ax} \left[\frac{C_{f,\text{CO}}(i+1) - 2C_{f,\text{CO}}(i) + C_{f,\text{CO}}(i-1)}{\Delta z^2} \right] \dots \\ - v_z \left[\frac{C_{f,\text{CO}}(i+1) - C_{f,\text{CO}}(i-1)}{2\Delta z} \right] + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} k_m [C_{s,\text{CO}}(N) - C_{f,\text{CO}}(i)] \quad \text{B.11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{f,H_2}}{\partial t} = D_{ax} \left[\frac{C_{f,H_2}(i+1) - 2C_{f,H_2}(i) + C_{f,H_2}(i-1)}{\Delta z^2} \right] \dots \\ - v_z \left[\frac{C_{f,H_2}(i+1) - C_{f,H_2}(i-1)}{2\Delta z} \right] + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} k_m [C_{s,H_2}(N) - C_{f,H_2}(i)] \end{aligned} \quad B.12$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_f}{\partial t} = \alpha_{ax} \left[\frac{T_f(i+1) - 2T_f(i) + T_f(i-1)}{\Delta z^2} \right] \dots \\ - v_z \left[\frac{T_f(i+1) - T_f(i-1)}{2\Delta z} \right] + \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} \lambda_f [T_s(i) - T_f(i)] - \frac{2}{R_R} \lambda_w [T_f(i) - T_R] \end{aligned} \quad B.13$$

Fase sólida:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{s,CO}}{\partial t} = D_{s,CO} \left[\frac{C_{s,CO}(i+1) - 2C_{s,CO}(i) + C_{s,CO}(i-1)}{\Delta r^2} \right] \dots \\ + \frac{D_{s,CO}}{r} \left[\frac{C_{s,CO}(i+1) - C_{s,CO}(i-1)}{2\Delta r} \right] - r_{rxn,CO}(i) \end{aligned} \quad B.14$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{s,H_2}}{\partial t} = D_{s,CO} \left[\frac{C_{s,H_2}(i+1) - 2C_{s,H_2}(i) + C_{s,H_2}(i-1)}{\Delta r^2} \right] \dots \\ + \frac{D_{s,H_2}}{r} \left[\frac{C_{s,H_2}(i+1) - C_{s,H_2}(i-1)}{2\Delta r} \right] - [3 - \alpha(i)] r_{rxn,CO}(i) \end{aligned} \quad B.15$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \left[\frac{T_s(i+1) - 2T_s(i) + T_s(i-1)}{\Delta z^2} \right] \dots \\ + \frac{k_s}{r} \left[\frac{T_s(i+1) - T_s(i-1)}{2\Delta z} \right] + [r_{rxn,CO}(i)] \Delta H_{rxn} \end{aligned} \quad B.16$$

No que diz respeito às condições de contorno, com exceção da condição de Danckwerts, todas foram discretizadas considerando um erro de aproximação de Δz (ou Δr , neste caso):

Fase fluida:

$$\frac{\partial C_{f,CO}}{\partial z} (z = L) = 0 \quad \rightarrow \quad C_{f,CO}(i+1) = C_{f,CO}(i) \quad B.17$$

$$\frac{\partial C_{f,H_2}}{\partial z} (z = L) = 0 \quad \rightarrow \quad C_{f,H_2}(i+1) = C_{f,H_2}(i) \quad B.18$$

$$T_{f0}(z = 0) = T_f - \frac{\alpha_{ax}}{v_z} \frac{\partial T_f}{\partial z} \quad \rightarrow \quad T_f(i) = T_{f0} + \frac{\frac{\alpha_{ax}}{(\Delta z)v_z} \left[2T_f(i+1) - \frac{1}{2}T_f(i+2) \right]}{\left[1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_{ax}}{(\Delta z)v_z} \right]} \quad B.19$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial z} (z = L) = 0 \quad \rightarrow \quad T_f(i+1) = T_f(i) \quad B.20$$

Fase sólida:

$$\frac{\partial C_{s,\text{CO}}}{dr} (r = 0) = 0 \quad \rightarrow \quad C_{s,\text{CO}} (i + 1) = C_{s,\text{CO}} (i) \quad \text{B.21}$$

$$\begin{aligned} -D_{s,\text{CO}} \frac{\partial C_{s,\text{CO}}}{dr} (r = R_p) &= k_m (C_{s,\text{CO}} - C_{f,\text{CO}}) \cdots \\ \rightarrow C_{s,\text{CO}} (i + 1) &= \frac{\frac{k_m(\Delta r)}{D_{s,\text{CO}}} C_{f,\text{CO}} (i) + C_{s,\text{CO}} (i)}{\left[1 + \frac{k_m(\Delta r)}{D_{s,\text{CO}}} \right]} \quad \text{B.22} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C_{s,\text{H}_2}}{dr} (r = 0) = 0 \quad \rightarrow \quad C_{s,\text{H}_2} (i + 1) = C_{s,\text{H}_2} (i) \quad \text{B.23}$$

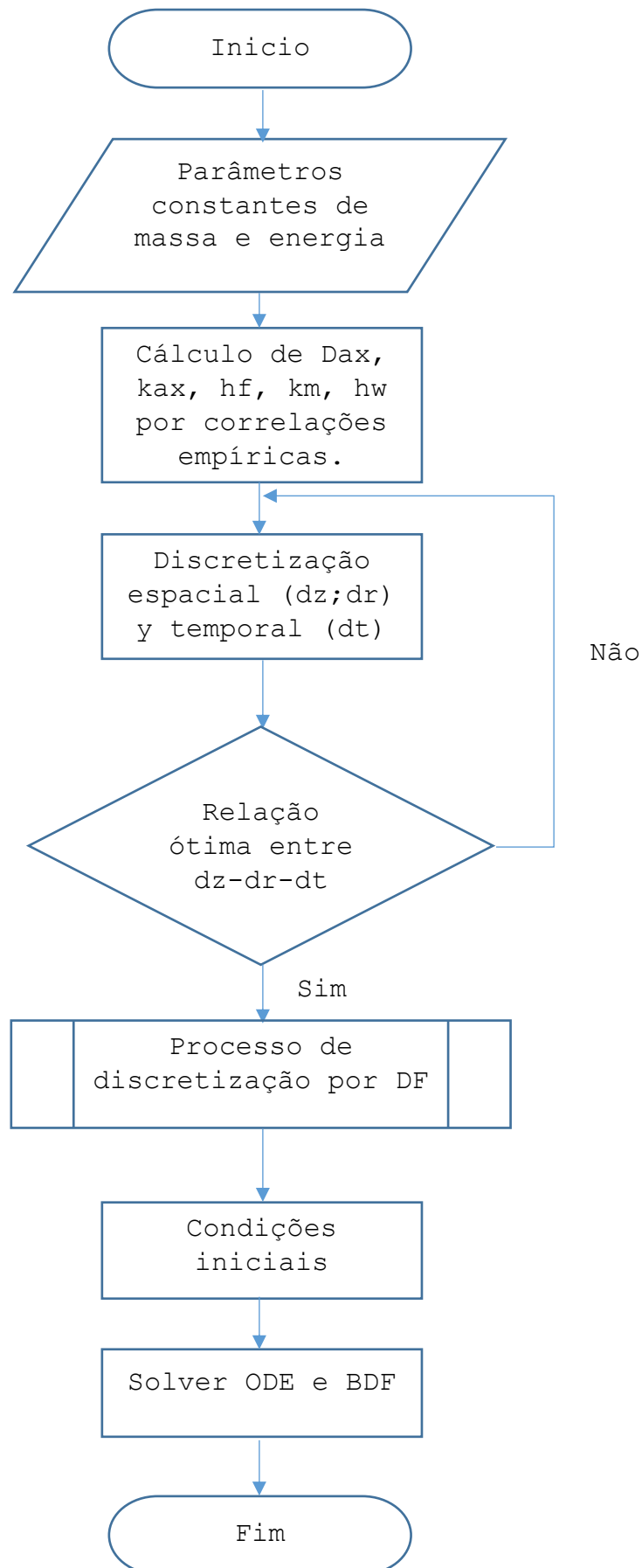
$$\begin{aligned} -D_{s,\text{H}_2} \frac{\partial C_{s,\text{H}_2}}{dr} (r = R_p) &= k_m (C_{s,\text{H}_2} - C_{f,\text{H}_2}) \cdots \\ \rightarrow C_{s,\text{H}_2} (i + 1) &= \frac{\frac{k_m(\Delta r)}{D_{s,\text{H}_2}} C_{f,\text{H}_2} (i) + C_{s,\text{H}_2} (i)}{\left[1 + \frac{k_m(\Delta r)}{D_{s,\text{H}_2}} \right]} \quad \text{B.24} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial T_s}{dr} (r = 0) = 0 \quad \rightarrow \quad T_s (i + 1) = T_s (i) \quad \text{B.25}$$

$$-k_s \frac{\partial T_s}{dr} (r = R_p) = h_f (T_s - T_f) \quad \rightarrow \quad T_s (i + 1) = \frac{\frac{h_f(\Delta r)}{k_s} T_f (i) + T_s (i)}{\left[1 + \frac{h_f(\Delta r)}{k_s} \right]} \quad \text{B.26}$$

Considerou-se um número de nós ($N_T = 300$) igual para cada fase, e um tempo de discretização igual a 0,001. As condições iniciais foram zero para as concentrações e uma condição de temperatura ambiente para a temperatura nas duas fases. Assim, o sistema de EDO resultante foi resolvido em Matlab.

Figura B.1 — Algoritmo geral do processo para a solução do modelo do reator 1D heterogêneo.



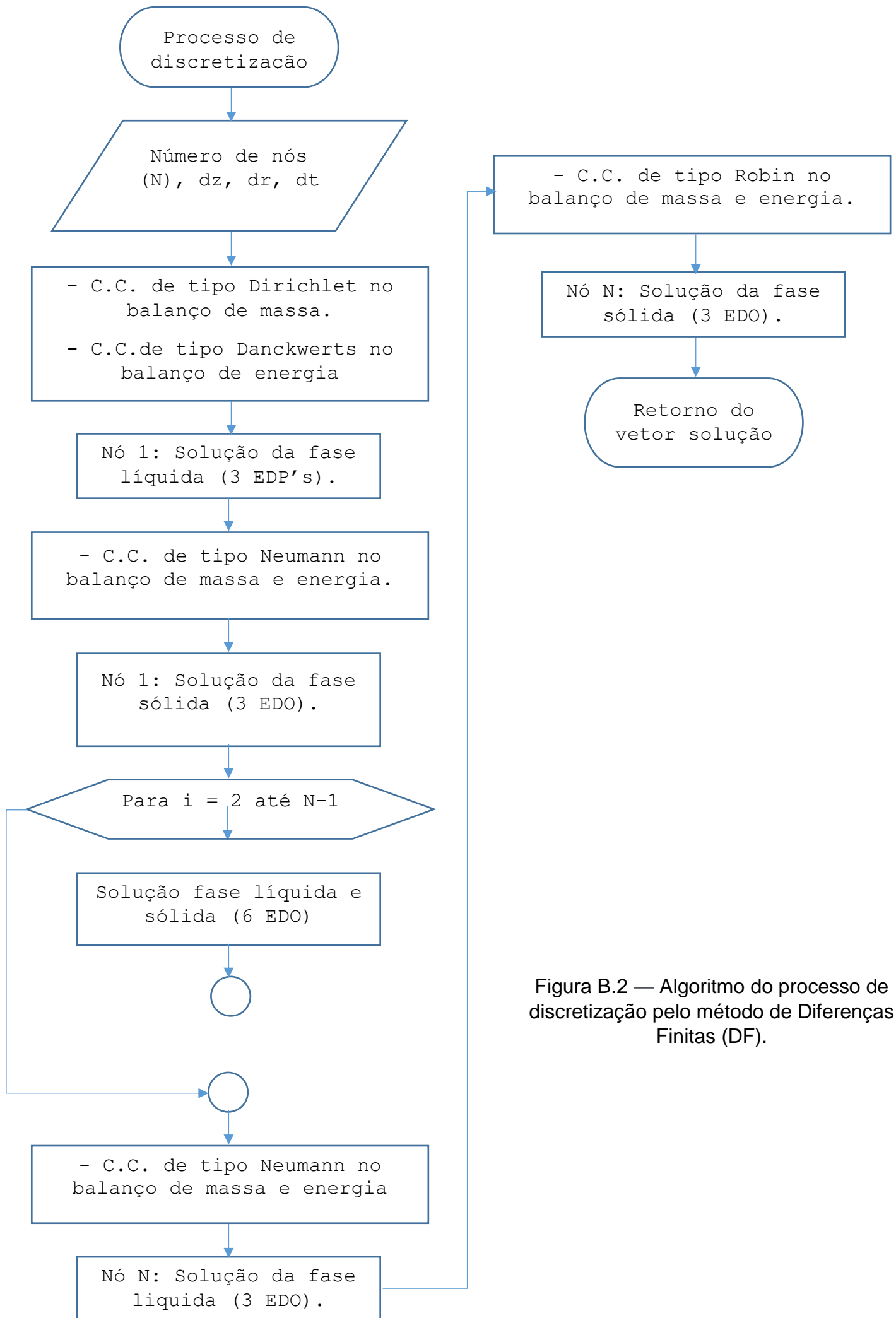


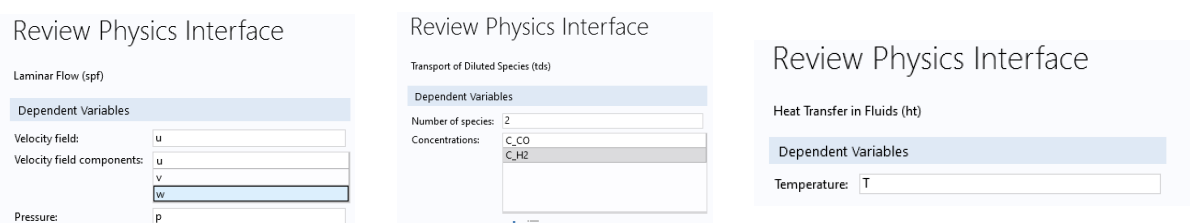
Figura B.2 — Algoritmo do processo de discretização pelo método de Diferenças Finitas (DF).

APÊNDICE C – METODOLOGIA DA FLUIDODINÂMICA NO COMSOL MULTIPHYSICS

Neste apêndice, descreve-se a metodologia empregada nas simulações utilizando a versão 5.4 do COMSOL Multiphysics. De modo geral, consideraram-se os passos essenciais para a solução de problemas por meio de técnicas CFD: (1) definição da geometria assim como suas limitações; (2) discretização do domínio geométrico, (3) definição do modelo matemático; (4) aplicação das condições de contorno; (5) Solução numérica (processo iterativo) das equações governantes; (6) convergência do método; (7) Análise e visualização dos resultados (pós-processamento). Para mais detalhes sobre a metodologia utilizada neste trabalho, podem ser úteis as seguintes informações:

1. Abrir o Model Wizard do COMSOL.
2. Escolher a dimensão em 3D.
3. Na seleção das físicas escolha-se: *Laminar Flow (spf)*, *Transport of Diluted Species (tds)* e *Heat Transfer in Fluids (ht)*. Particularmente, para as variáveis da velocidade e temperatura considerou-se as configurações padrão fornecidas pelo software. Além disso, no caso do transporte de massa, foram adicionadas duas variáveis correspondentes aos reagentes envolvidos no processo de reação, na Figura 26 mostra-se como foram nomeadas.

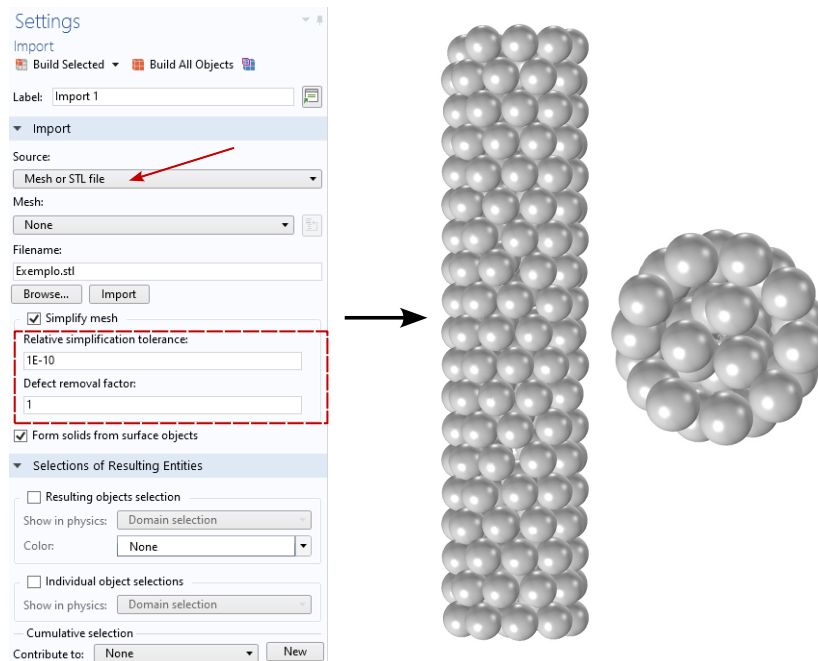
Figura 26 – Variáveis utilizadas nos mecanismos de transferência na interface do software COMSOL Multiphysics



4. Escolhe-se o regime estacionário. Neste ponto, tem-se as características básicas do modelo.
5. Após abrir a interface inicial do software COMSOL, clicar diretamente na opção de *Geometry1* e selecionar *Import*.
6. Na janela de ajustes é selecionado o arquivo STL gerado no Blender e é realizada a modificação da tolerância relativa de simplificação num intervalo de 1×10^{-8} - 1×10^{-12} (ver Figura). Observou-se que ao reduzir a tolerância, a geometria tornava-se mais consistente e apresentava menos problemas de penetração entre esferas ou deformações decorrentes da geração dos sólidos devido à mudança do formato STL para o CAD kernel. A desvanta-

gem de reduzir a tolerância consiste no tempo de cômputo do modelo, mas possibilita a geração de malha e melhor convergência.

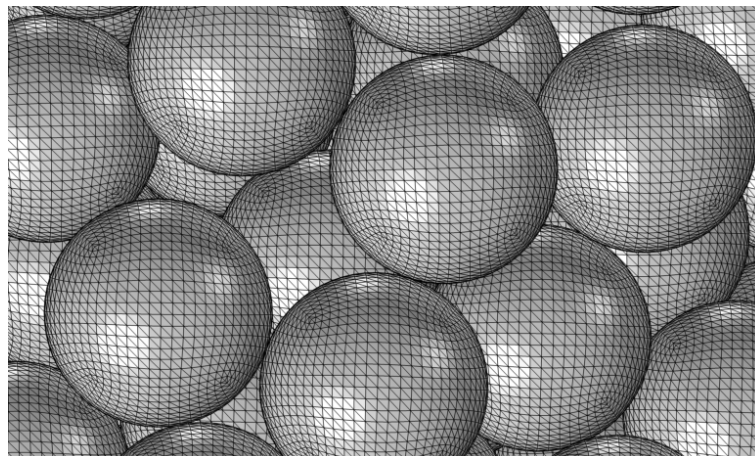
Figura 27 – Correção na tolerância da geometria no momento de exportar o arquivo STL



7. Selecionar *Build All Objects*.

8. Selecionar a opção de *Create Geometry from Mesh* na barra de ferramentas. O software realizará a separação de cada um dos objetos e criará uma malha representativa como aprecia-se na Figura 28. Note-se a semelhança com a malha do Blender descrita no Capítulo 3 na Figura 10.

Figura 28 – Malha criada após a geração dos sólidos na conversão STL-CAD

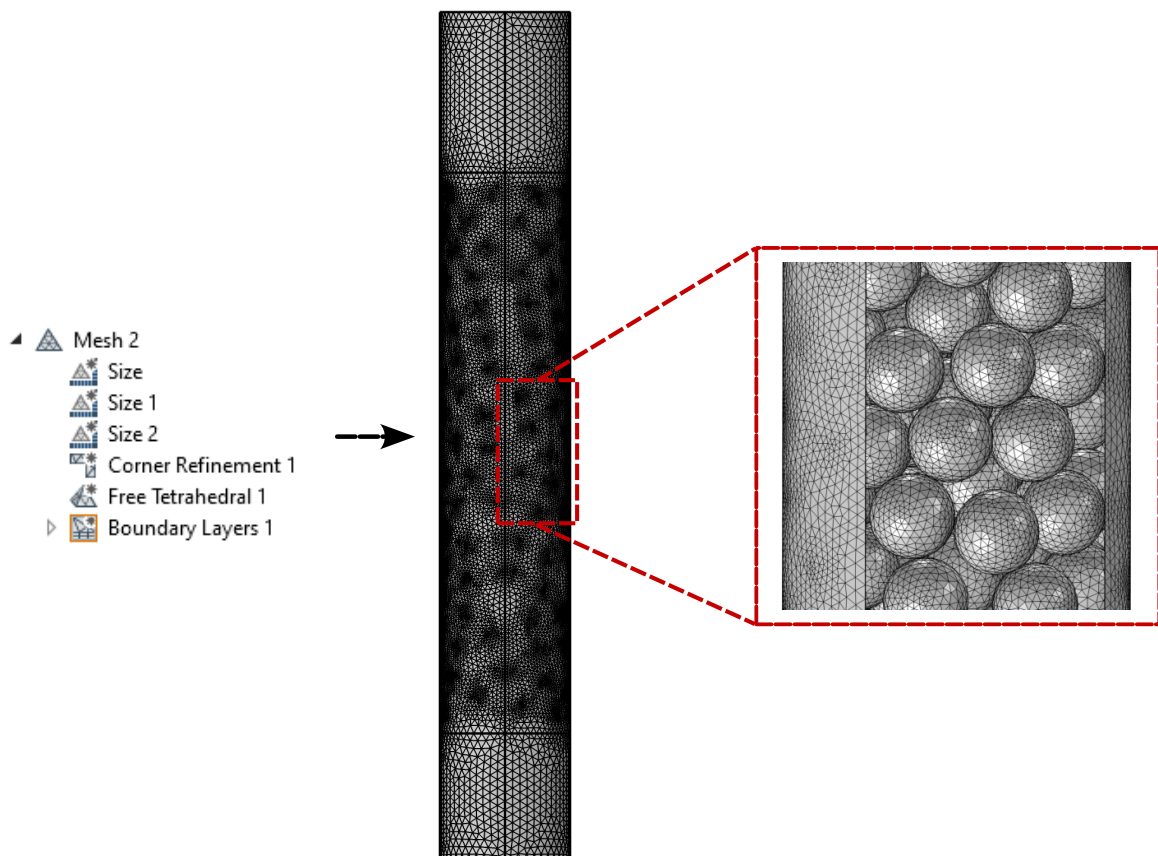


9. Para finalizar a geometria adicionaram-se três cilindros para representar a entrada, a matriz porosa e a saída do reator. Essa adição foi feita para realizar testes (des)considerando a temperatura na parede na entrada do reator,

bem como um fluxo que não estivesse completamente desenvolvido. Os diâmetros de cada cilindro foram ajustados de acordo com a razão diâmetro tubo-partícula, conforme indicado na Tabela 5. Como neste trabalho foi realizada a análise do efeito da temperatura da parede ao mudar a razão N , todos os reatores tinham o mesmo comprimento segundo a figura. As medidas de cada cilindro estão reportadas na Figura 13. Até este ponto, a geometria utilizada nas simulações esta definida.

10. Posteriormente, os parâmetros reportados na Tabela 6 devem ser inseridos, assim como as variáveis como a probabilidade de crescimento de cadeia e as velocidades de reação que, por sua vez, dependem das pressões parciais e das constantes de Henry. Nesse sentido, todos os parâmetros que são constantes podem ser definidos na opção de *Global Definitions - Parameters* no *Model Builder*. Do mesmo modo, as variáveis podem ser definidas na opção *Definitions - Variables* dentro do *Component2* gerado automaticamente depois do passo 8.
11. Optou-se por utilizar uma malha não estruturada tetraédrica com refinamento nas superfícies próximas de contato entre as esferas e a parede do reator, de acordo com as características da Figura 29.

Figura 29 – Malha não estruturada gerada para para a geometria $N = 4$



12. No contexto da física do problema, adotou-se o modelo de escoamento laminar para o qual foi considerado um escoamento incompreensível com uma temperatura e pressão de referência de 293.15 K e 1 atm, respectivamente. A análise foi realizada nos três domínios correspondentes aos cilindros da geometria. Nessa mesma abordagem física, foi configurada uma entrada na parte superior do primeiro cilindro (*Laminar Flow - Inlet 1*), onde um valor de velocidade de entrada foi estabelecido. Essa velocidade foi ajustada com base no parâmetro N para manter uma magnitude constante de 0,6 m/s em todo o reator. Além disso, foi definida uma saída na fronteira do último cilindro, considerando uma pressão absoluta de zero (*Laminar Flow - Outlet 1*).
13. Do mesmo modo, preencheram-se todas as opções padrão do *Transport of Diluted Species* com os dados disponíveis na Tabela 6. Adicionou-se o valor das concentrações iniciais de alimentação do gás de síntese na mesma fronteira que a entrada do escoamento laminar (*Transport of Diluted Species - Inflow 1*). Na saída, espera-se um mínimo de concentração das duas espécies. Devido a isso, prescreveu-se a condição de contorno da Eq. (46,3). Também acoplou-se a transferência de massa nas esferas e a reação química adicionando os módulos de propriedades de transporte e de reação química (*Transport of Diluted Species - Transport Properties 2 + Reactions 1*) onde foram definidas as velocidades de reação.
14. Na física de *Heat Transfer in Fluids*, todos os domínios da geometria foram selecionados e todas as opções padrão da física foram preenchidas. Na entrada, que corresponde à mesma fronteira das físicas anteriores, uma temperatura de 490.15 K foi considerada para todos os casos de estudo. Além das opções padrões, foi adicionada uma temperatura constante nas paredes do reator, simulando o efeito de um sistema de resfriamento *Heat Transfer in Fluid - Temperature 1*. Da mesma forma, as partículas esféricas foram definidas como sólidos no contexto da transferência de calor, com uma fonte de calor gerada como resultado da reação exotérmica (*Heat Transfer in Fluid - Solid 1 + Heat Source 1*).
15. Finalmente, escolheu-se o método direto para a solução do modelo em regime estacionário. Dentro desse solver, decidiu-se obter uma solução segregada desconsiderando os limites inferiores (*Study 1 - Show Default Solver - Solver Configurations - Solution 1 - Stationary Solver 1 - Enable Direct method - Disable Lower Limit 1*).
16. No que diz respeito ao pós-processamento, foram utilizadas as ferramentas do COMSOL para o cálculo das integrais duplas e triplas. Os volumes de

integração estão definidos pela geometria em 3D. No entanto, as áreas superficiais ao longo do reator — utilizadas, por exemplo, para o cálculo da conversão — tiveram que ser definidas como cortes de plano XY (*Results - Data Sets - Cut Planes*).

A seguir apresentam-se os detalhes do computador utilizado para realizar as simulações:

- Sistema operacional Microsoft Windows 11 Pro.
- Sistema PC baseado em X64.
- Processador Intel(R) Core(TM) i5-10400F CPU 2.90GHz, 2904 Mhz, 6 Núcleos, 12 Processadores Lógicos.
- Produto BaseBoard TUF GAMING B460M-PLUS
- Memória Física (RAM) Instalada de 64,0 GB

APÊNDICE D – ANÁLISE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA

O estudo de análise de independência de malha envolveu a realização de 5 simulações para cada valor de N , variando o número de elementos na malha não estruturada do sistema do reator — conforme descrito em detalhes no Apêndice C. Para efeitos de comparação, optou-se por utilizar as seguintes correlações para calcular a queda de pressão, que são comumente empregadas para leitos empacotados com esferas:

- Ergun (1952):

$$\Delta P = 150\mu \frac{(1-\varepsilon)^2 L}{\varepsilon^3 d_p^2} v_s + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)^2 L \rho}{d_p \varepsilon^3} v_s \quad \text{C.1}$$

- Foumeny *et al.* (1993):

$$\Delta P = 130\mu \frac{(1-\varepsilon)^2 L}{\varepsilon^3 d_p^2} v_s + \frac{N}{0,335N + 2,28} \frac{(1-\varepsilon) L \rho}{d_p \varepsilon^3} v_s^2 \quad \text{C.2}$$

- Eisfeld e Schnitzlein (2001):

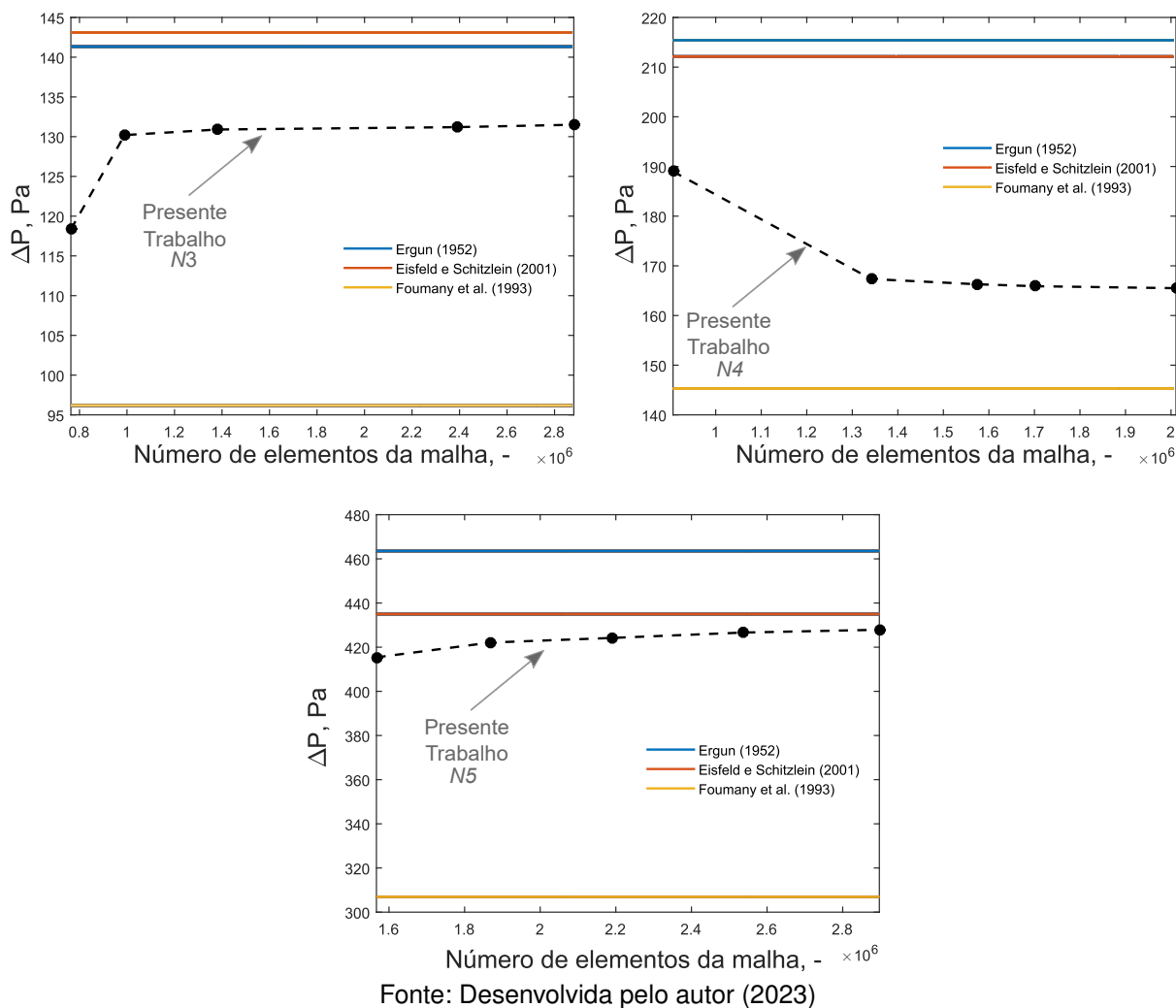
$$\Delta P = \left(\frac{L \rho v_s^2}{d_p} \right) \left[\frac{154}{\text{Re}_p} \left(1 + \frac{2}{3N(1-\varepsilon)} \right)^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{\left(1 + \frac{2}{3N(1-\varepsilon)} \right)}{(1,15N^2 + 0,87)^2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right] \quad \text{C.3}$$

A Equação C.1 é amplamente aceita como uma correlação válida para o cálculo da perda de pressão, tanto em fluxos laminares quanto turbulentos. Ela se baseia nas equações de Blake-Koenzy e Burke-Plumber. No entanto, é importante mencionar que essa correlação não leva em consideração o efeito de parede em sua descrição. Isso acontece porque os dados usados para sua formulação se referem a colunas empacotadas com $N > 10$, daí que a descrição para colunas empacotadas estreitas apresente desvios. Foumeny *et al.* (1993) destacaram essas desvios e ressaltaram a importância e análise da variação do parâmetro N na queda de pressão, principalmente para sistemas/reatores com $N < 10$. Eisfeld e Schnitzlein (2001) relataram que o efeito de parede poderia introduzir uma resistência adicional ao escoamento do fluido que afetaria a queda de pressão considerando também na sua formulação o parâmetro N , e poderia-se considerar como uma variante da Equação C.1.

Nesse contexto, a Figura 30 apresenta uma comparação da queda de pressão utilizando relevantes correlações amplamente utilizadas na literatura,

considerando as diversas geometrias dos estudo de caso. Além disso, destaca-se o impacto da queda de pressão em relação às variações no número de elementos na malha computacional.

Figura 30 – Cálculo da queda de pressão segundo a variação do número de elementos da malha computacional para cada razão N



Observa-se que, para todas as geometrias, há uma convergência para um valor constante. Isso determina a resolução adequada do número de elementos finitos, garantindo resultados precisos e confiáveis nas simulações. É importante ressaltar que existe uma relação direta entre o número de elementos e o tempo computacional necessário. Embora não tenha sido realizado um estudo exaustivo em relação ao cálculo numérico do tempo computacional, o método de escolha do número de elementos a ser utilizado é fundamentado no valor de convergência ilustrado na Figura 30. Assim, para $N = 3$, observou-se que um número de elementos inferior a 1×10^6 resulta em uma variação de aproximadamente 10% em relação à malha mais refinada testada. Já para malhas com $1,4 \times 10^6$ e $2,4 \times 10^6$ elementos, essa variação cai para 0,45% e 0,22%, respectivamente. Portanto, com base nessa relação empírica com o tempo

computacional, concluiu-se que trabalhar no intervalo de $1 \times 10^6 - 1,4 \times 10^6$ elementos não resultaria em uma variação significativa na queda de pressão.

Com base na análise anterior, para $N = 4$ as malhas de $1,35 \times 10^6$, $1,57 \times 10^6$ e $1,7 \times 10^6$ representam um desvio na queda de pressão de 1,12 %, 0,47% e 0,24%, respectivamente. Nesse sentido, trabalhou-se no intervalo menor a 1%. No que diz respeito à geometria de $N = 5$, a diferença em relação a $N = 4$ é um aumento de 127 esferas, nesse sentido espera-se um aumento no número de elementos a serem utilizados. Assim, o intervalo de desvio menor a 1% está acima de $2,6 \times 10^6$. No entanto, devido a que existe uma variação maior da queda de pressão entre cada número testado de elementos da malha, recomenda-se trabalhar acima dos $2,8 \times 10^6$ número de elementos.