

Formulação matemática da busca inteligente de materiais para reator de captura de CO₂

Projeto MACC - Desenvolvimento de Produtos de Materiais Avançados para
Captura de Carbono por Busca Inteligente

Este documento apresenta o estudo de reatores e reações que servirão como base para a busca inteligente do materiais, das propriedades termodinâmicas e do dimensionamento do reator no Projeto MACC. A seguir buscou-se dar enfoque à técnica numérica de solução das equações diferenciais acopladas.

1 Modelo de reator de leito empacotado

As equações desta seção foram baseadas no artigo de [Kaczmarski and Szukiewicz \(2021\)](#). O modelo de um reator tubular de leito empacotado (*Packed bed reactor model*, PBRM) é formulado com as seguintes hipóteses:

1. O processo é isotérmico.
2. Todos os parâmetros são constantes na seção transversal de cada reator e estão mudando apenas ao longo do comprimento do reator.
3. A vazão de uma fase móvel é constante.
4. O reator é preenchido com pastilhas de catalisador do mesmo raio R_p .
5. O pellet de catalisador é isotrópico.
6. O raio da zona morta em um pellet de catalisador é R_d e pode ser uma função do tempo e da posição dentro do reator.
7. Alterações de parâmetros físico-químicos na direção radial são insignificantes.
8. O coeficiente de dispersão (D_L) é constante.

Com base nessas suposições, duas equações de balanço de massa para cada componente são formuladas. Primeiro, para a fase móvel percolando através do leito e segundo para o fluido dentro dos poros do catalisador. O modelo é acoplado com condições iniciais e de contorno apropriadas.

Balanço de massa para um componente na fase móvel:

$$\varepsilon_e \cdot \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_e D_L \cdot \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_e) k_{\text{ext}} \frac{(\alpha + 1)}{R_p} \cdot [C(t, z) - C_p(t, r = R_p, z)] \quad (1)$$

Balanço de massa para um componente no pellet (bolota esférica, cilindro ou placa) de catalisador:

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{r^\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\alpha \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \cdot k_{\text{rea}} (C_p(t, r, z))^n \quad (2)$$

Nas equações acima, C é a concentração de um componente na fase móvel, C_p é a concentração do componente nos poros do catalisador, u é a velocidade superficial, D_L é o coeficiente de dispersão, k_{ext} é o coeficiente de transferência de massa externa, r é a coordenada radial, z é a coordenada axial, t é o tempo, R_p é o raio do pellet do catalisador, D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo, k_{rea} é a taxa da reação cinética, n é a ordem aparente da reação, α é a geometria da partícula que pode ser esférica, cilíndrica ou uma placa (2, 1 ou 0, respectivamente), ε_e é a porosidade aparente e ε_p é a porosidade da partícula.

As equações 1 e 2 devem ser combinadas com as seguintes condições iniciais e de contorno.

Condições iniciais: para $0 < z < L$ e $0 < r < R_p$

$$C(0, z) = C^0, \quad (3)$$

$$C_p(0, r, z) = C_p^0(r, z). \quad (4)$$

Chamaremos de C_f a concentração de um componente na entrada do reator, as condições de contorno para a Equação 1 são:

para $t > 0$ e $z = 0$ foi assumido as condições de contorno de Danckwert

$$u \cdot C_f = u \cdot C(0) - \varepsilon_e D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

para $t > 0$ e $z = L$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

L representa o comprimento total do reator.

As condições de contorno de Danckwerts (5 e 6) expressam balanços de massa convectivos e dispersivos na entrada do reator, ou seja, o fluxo convectivo na posição $z = 0^-$ é igual à soma do fluxo convectivo na posição $z = 0^+$ e o fluxo de dispersão do interior do reator. Como a concentração dentro do reator é menor que C_f , a concentração na seção de entrada do reator deve ser menor que C_f . É um efeito bem conhecido na engenharia química. A equação 6 resulta do mesmo balanço de massa. No entanto, o mesmo fluxo de massa convectivo para $z = L^-$ e $z = L^+$ é assumido na saída do reator.

As Condições de Contorno (CC) para a Equação 2:

para $t > 0$ e $r = R_p$

$$D_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} = k_{\text{ext}} \cdot [C - C_p(t, r, z)] \quad (7)$$

para $t > 0$ e $r = R_d$

$$C_p(t, r, z) = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} = 0, \quad (8)$$

quando a posição da zona morta é $R_d > 0$ ou

$$\frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} = 0$$

quando a zona morta não existe ($R_d = 0$).

A CC 7 é a equação realista que expressa a transferência de massa na superfície externa do pellet. O fluxo difusivo de dentro do pellet é igual à transferência de massa da superfície externa do pellet para o volume da fase móvel. De acordo com a teoria linear, assume-se que a transferência de massa é proporcional à diferença entre a concentração aparente da fase móvel e a superfície externa do pellet.

As condições de contorno (8) requerem um comentário. Uma condição comumente aceita no centro do pellet ($r = 0$) é a condição de simetria, ou seja, a derivada de uma função desconhecida no centro da pelota é igual a zero. É uma simplificação que pode levar a uma solução sem significado físico quando a concentração na partícula cai para zero na posição $0 < r < R_p$. Neste caso, a condição de contorno corretamente formulada requer a especificação de qual é o ponto no qual a derivada torna-se zero (esta posição é desconhecida e deve ser estabelecida durante os cálculos). Assim, o problema especificado é comumente chamado de “problema de fronteira livre”.

Introduzimos os seguintes parâmetros adimensionais:

$$\begin{aligned} x &= \frac{z}{L}, \tau = \frac{tu}{L\varepsilon_e}, R = \frac{r - R_d}{R_p - R_d}, \\ y &= \frac{C}{C_r}, y_p = \frac{C_p}{C_r}, D_{\text{eff}} = \frac{D_m}{\chi} \varepsilon_p, \\ \text{Pe} &= \frac{uL}{D_L \varepsilon_e}, \text{St} = \frac{k_{\text{ext}} a_p L \varepsilon_e}{u}, \text{Bi} = \frac{k_{\text{ext}} R_p}{D_{\text{eff}}}, \Phi^2 = \frac{R_p^2 k_{\text{rea}}}{D_{\text{eff}}} (C_r)^{n-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

onde C_r é uma concentração de referência, χ é o parâmetro de tortuosidade, $a_p = (\alpha + 1)/R_p$, Bi é o número de Biot, Pe é o número de Peclet, St é o número de Stanton e Φ é o módulo de Thiele. Neste trabalho, assumimos $C_r = 1$.

As equações 1 e 2 reescritas com os parâmetros adimensionais são:

$$\frac{\partial y(\tau, x)}{\partial \tau} + \frac{\partial y(\tau, x)}{\partial x} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 y(\tau, x)}{\partial x^2} - \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \text{St} [y(\tau, x) - y_p(\tau, R = 1, x)], \quad (10)$$

$$\frac{\partial y_p(\tau, r, x)}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_p} \frac{\text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} \left(\frac{\alpha(R_p - R_d)}{R_d + (R_p - R_d)R} \frac{\partial y_p(\tau, r, x)}{\partial R} + \frac{\partial^2 y_p(\tau, r, x)}{\partial R^2} \right) \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2} - \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\Phi^2 \text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} (y_p(\tau, r, x))^n \quad (11)$$

As condições iniciais para $\tau = 0$:

$$y(0, x) = y^0, \quad (12)$$

$$y_p(0, R, x) = y_p^0(R, x) \quad (13)$$

As condições de contorno para a Equação 10:

Para $\tau > 0; x = 0$

$$y_f - y(\tau, 0) = -\frac{1}{\text{Pe}} \cdot \frac{\partial y(\tau, 0)}{\partial x} \quad (14)$$

Para $\tau > 0; x = 1$

$$\frac{\partial y(\tau, 1)}{\partial x} = 0. \quad (15)$$

As condições de contorno para a Equação 11:

para $\tau > 0; R = 1$

$$\frac{R_p}{(R_p - R_d)} \frac{\partial y_p(\tau, R)}{\partial R} = \text{Bi} \cdot (y - y_p(\tau, R)), \quad (16)$$

para $\tau > 0; R = 0$

$$y_p(\tau, R) = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial y_p(\tau, R)}{\partial R} = 0 \quad (17)$$

quando a zona morta existe ou

$$\frac{\partial y_p(\tau, R)}{\partial R} = 0 \quad (18)$$

quando a zona morta não existe.

Observe na definição dada do raio adimensional R que o valor de R varia entre 0 e 1, embora o raio de uma zona morta possa mudar com a diminuição da concentração de substrato ao longo do reator. Substituir a coordenada r por seu equivalente adimensional R simplifica a solução numérica do modelo do reator.

1.1 Reações em fase gasosa e variação da pressão no reator

Para reações em fase gasosa, a densidade molar é mais útil que a densidade de massa. Determinar a equação de estado para uma mistura de gases não ideais pode ser uma tarefa difícil em termodinâmica. Para fins ilustrativos e para muitos problemas industriais, a lei do gás ideal é suficiente. Aqui ela é apresentada em uma forma adequada para reatores de fluxo:

$$PV = nR_gT \quad \rightarrow \quad \frac{P}{R_gT} = \frac{n}{V} \quad (19)$$

sendo que P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols, R_g é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin. Para uma mistura e fluxo de com N componentes, tem-se que a densidade ou concentração molar é:

$$\frac{n}{V} = a + b + c + \dots + i \quad (20)$$

sendo que a , b , c são as substâncias que reagem no escoamento gasoso e i representa os inertes. Numa primeira aproximação podemos considerar apenas CO₂ e N₂ como gases que entram no reator, o N₂ é considerado inerte. Se chamarmos c a concentração molar de CO₂ e i a concentração molar de N₂, a relação acima fica:

$$\frac{n}{V} = c + i \quad (21)$$

Uma possível reação no reator de captura de CO₂ com leito recheado de pellets empacotados é a carbonatação do óxido de cálcio (CaO), que baseia-se na reação de CaO sólido com CO₂ gasoso para produzir uma camada porosa de carbonato de cálcio ao redor da partícula de CaO:



Portanto, a lei dos gases ideais fica:

$$\frac{P}{R_gT} = c + i \quad (23)$$

Multiplicando a Equação 23 pela velocidade média do escoamento \bar{u} :

$$\frac{P\bar{u}}{R_gT} = \bar{u}c + \bar{u}i = \Phi_C + \Phi_I \quad (24)$$

Sendo que $\Phi_C = \bar{u}c$ e $\Phi_I = \bar{u}i$ são os fluxos molares de CO₂ e N₂.

Se o reator for isotérmico e se a queda de pressão for suficientemente baixa, conseguimos o fechamento. As equações 1, 2 e 24 juntas permitem uma solução de marcha adiante ao longo de z . O caso mais geral requer equações adicionais para calcular a pressão e a temperatura. Uma EDO é adicionada para calcular a pressão $P(z)$ e também é possível adicionar um EDO para calcular a temperatura $T(z)$, isso é estudado no capítulo 5 do livro do Nauman (2008).

Para leitos recheados (com partículas empacotadas) conforme ilustra a Figura 1, tendo fluxo turbulento ou laminar, a equação de Ergun (Nauman, 2008) é geralmente empregada:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dz} &= -\frac{\rho_f \bar{u}_s^2}{d_p} \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon_e)\mu}{d_p \rho_f \bar{u}_s} + 1,75 \right] \\ &= -\frac{\rho_f \bar{u}_s^2}{d_p} \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e^3} \left[\frac{150(1 - \varepsilon_e)}{(\mathbf{Re})_p} + 1,75 \right] \end{aligned} \quad (25)$$

sendo que ρ_f é a densidade do fluido, μ é a viscosidade dinâmica, ε_e é a fração de vazios do leito (ou porosidade aparente), \mathbf{Re}_p é o número de Reynolds das partículas e d_p é o diâmetro das partículas empacotadas. Para empacotamento de partículas não esféricas, recomenda-se usar seis vezes a razão do volume em relação à área da superfície do empacotamento como um d_p efetivo (Nauman, 2008). Observe que \bar{u}_s é a velocidade superficial, ou seja, a velocidade média que o fluido teria se o tubo estivesse vazio.

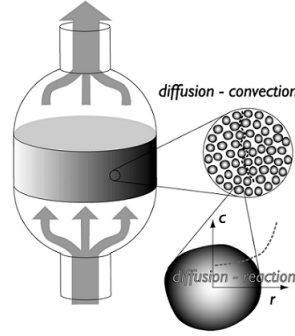


Figura 1: Projeto simplificado de um reator típico de leito recheado.

Segundo Farmahini et al. (2021) a equação de Ergun também pode ser escrita como:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon_e)^2}{\varepsilon_e^2 4R_p^2} v + \frac{1,75(1 - \varepsilon_e)^2 \rho_f}{\varepsilon_e 2R_p} v|v| \quad (26)$$

sendo que R_p é o raio ideal do pellet esférico e v é a velocidade intersticial.

A velocidade média do escoamento, variável ao longo da seção transversal e do tempo, é obtida de forma algébrica, de acordo com a variação da pressão:

$$\bar{u} = R_g T (\Phi_C + \Phi_I) / P \quad (27)$$

Pronto, a formulação simplificada está agora completa. Existem 2 EDPs para a variação da concentração do CO₂ no fluido e no Pellet e 1 EDO para variação da pressão a serem resolvidas. O caso mais geral possui duas EDOs adicionais, um para pressão e outro para temperatura. Há também uma equação de estado, Eq. 24, que relaciona P, T e Φ : A técnica de marcha no tempo pressupõe que todas as variáveis sejam conhecidas na entrada do reator. A pressão pode ser uma exceção, pois a pressão de descarga geralmente é especificada e a pressão de entrada possui qualquer valor necessário para atingir a vazão necessária. Isso é tratado assumindo um valor para P_{in} e ajustando-o até que o valor desejado para P_{out} seja obtido.

2 Aproximação numérica

A aproximação numérica será dividida em duas etapas: i) Esquemas de diferenças finitas, ii) Esquema computacional para o PBRM de fase gasosa e iii) Método de Monte Carlo.

2.1 Esquemas de diferenças finitas

A seguir são apresentadas discretizações de diferenças finitas para os casos transiente e permanente.

2.1.1 Caso transiente - esquema UPFD

Vamos utilizar inicialmente um esquema de diferenças finitas explícito que tenha estabilidade no sentido de Von-Neuman ([Abbott and Basco, 1989](#); [Linge and Langtangen, 2017](#)). Os artigos de [Chen-Charpentier and Kojouharov \(2013\)](#); [Appadu \(2017\)](#) apresentam o esquema UPDF (*Unconditionally Positive Definite Finite difference scheme*) para a solução da advecção-difusão-reação, no qual vamos nos basear.

Uma primeira aproximação para as Equações 1 e 2 é o método explícito UPFD. Vamos começar pela equação 1. Para simplificar, considere a equação unidimensional de advecção-difusão com decaimento linear

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -Kc, \quad (x, t) \in [0, x_{\max}] \times [0, t_{\max}] \quad (28)$$

sendo que u , D e K são constantes positivas.

A discretização proposta por [Chen-Charpentier and Kojouharov \(2013\)](#) é:

$$\frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{\Delta t} + u \frac{c_i^{n+1} - c_{i-1}^n}{\Delta x} - D \frac{c_{i+1}^n - 2c_i^{n+1} + c_{i-1}^n}{\Delta x^2} = -Kc_i^{n+1} \quad (29)$$

Observe que o tratamento não tradicional dos termos de advecção e difusão na discretização acima consiste na aproximação das derivadas espaciais usando valores em diferentes passos de tempo. O esquema 29 pode ser reescrito na seguinte forma explícita:

$$c_i^{n+1} = \frac{\widehat{D}c_{i+1}^n + c_i^n/\Delta t + (\widehat{u} + \widehat{D})c_{i-1}^n}{1/\Delta t + \widehat{u} + 2\widehat{D} + K}, \quad (30)$$

sendo que $\widehat{u} = u/\Delta x$, e $\widehat{D} = D/\Delta x^2$. Como os parâmetros u , K e D são todos não negativos e, portanto, \widehat{u} e \widehat{D} são todos positivos, então o esquema numérico representa um método UPFD para qualquer $\Delta t > 0$ e $\Delta x > 0$. Assim, as soluções do esquema são garantidamente positivas independente da escolha dos passos de espaço e tempo. Isso não é verdade para esquemas tradicionais. Observe que se $u < 0$ o termo de advecção pode ser discretizado como $+u \frac{c_i^n - c_{i-1}^{n+1}}{\Delta x}$ e ainda mantemos o método UPDF.

Usando a análise de estabilidade de Fourier ([Ames, 2014](#)) o esquema é incondicionalmente estável ([Chen-Charpentier and Kojouharov, 2013](#)).

O novo método proposto (Equação 29) é explícito e incondicionalmente positivo, porém não é incondicionalmente consistente ([Chen-Charpentier and Kojouharov, 2013](#)). De acordo com [Hundsdoerfer \(2000\)](#) (página 23) se o método apresenta *consistência* e *estabilidade* ele pode ser considerado *convergente*. Existem termos de erro de truncamento extras devido ao fato de que, nas aproximações da primeira e segunda derivadas em relação a x , existem termos avaliados em diferentes níveis de tempo. Existem duas maneiras de lidar com essa situação: a primeira é escolher o intervalo de tempo em função do tamanho da malha de forma que os termos inconsistentes cheguem a zero à medida que a malha é refinada. A segunda alternativa é modificar o esquema numérico incorporando esses termos para obtermos uma aproximação consistente da equação diferencial parcial original. O principal termo de erro que causa inconsistência é $\alpha \frac{\partial c}{\partial t}$, onde $\alpha = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (2D + u\Delta x)$. Este é o termo que impõe a maior restrição a Δt em função de Δx . Adicionando este termo à Eq. 28 obtemos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} (1 + \alpha) + u \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -Kc, \quad (x, t) \in [0, x_{\max}] \times [0, t_{\max}] \quad (31)$$

Definindo um novo tempo $\tilde{t} = t/(1 + \alpha)$, obtemos a equação original mas com uma nova escala de tempo. Assim, eliminamos esse termo inconsistente. Os outros termos inconsistentes, múltiplos das derivadas no tempo de ordem dois e superiores, são de ordem menor em Δt e Δx e podem ser tratados de maneira semelhante. Após fazer as correções para os termos não consistentes, o esquema apresenta erro de truncamento $\mathcal{O}(\Delta t + \Delta x)$. Em todos os cálculos usando o método UPFD, deve-se ajustar o passo de tempo ([Chen-Charpentier and Kojouharov, 2013](#)). Devido ao erro de truncamento, os incrementos em x e t devem ser escolhidos para manter esse erro pequeno. Observe que este método tem uma restrição de consistência em contraste com a restrição de estabilidade dada pela condição de Courant-Friedrichs-Lewy para esquemas de diferenças finitas explícitos tradicionais ([Ames, 2014](#)).

2.1.2 Método numérico de solução da equação do Pellet - caso permanente

Seguindo a proposta de [Kaczmariski and Szukiewicz \(2021\)](#) vamos resolver primeiro a Equação do Pellet e faremos a simplificação do caso permanente da Equação 11:

$$\left(\frac{\alpha (R_p - R_d)}{R_d + (R_p - R_d) R} \frac{\partial y_p}{\partial R} + \frac{\partial^2 y_p}{\partial R^2} \right) \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2} = (1 - \varepsilon_p) \cdot \Phi^2 (y_p)^n \quad (32)$$

Com as condições de contorno 16 a 18.

Vamos substituir a EDO de 2ª ordem, Equação 32, por duas EDOs de 1ª ordem:

$$y_p' = \frac{dy_p}{dR} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\alpha (R_p - R_d)}{R_d + (R_p - R_d) R} y_p' + \frac{\partial y_p'}{\partial R} \right) \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2} = (1 - \varepsilon_p) \cdot \Phi^2 (y_p)^n \quad (33)$$

Reorganizando, temos:

$$\frac{dy_p}{dR} = y_p' \quad (34)$$

$$\frac{\partial y_p'}{\partial R} = (1 - \varepsilon_p) \cdot \Phi^2 (y_p)^n \frac{(R_p - R_d)^2}{R_p^2} - \frac{\alpha (R_p - R_d)}{R_d + (R_p - R_d) R} y_p' \quad (35)$$

Essas equações são integradas ao longo do raio de uma partícula. Observe que na posição $R = 0$ a concentração e sua derivada são simultaneamente iguais a zero (de acordo com as condições de contorno 17), então as condições iniciais para integração são automaticamente estabelecidas:

$$y_p = \varepsilon \quad \text{e} \quad y_p' = 0 \quad (36)$$

sendo que ε é um número muito pequeno, próximo de zero.

Segundo [Kaczmariski and Szukiewicz \(2021\)](#) a aproximação da concentração y_p com um valor muito baixo (próximo à representação do “zero” em um computador) é indispensável para iniciar a integração o que seria impossível assumindo $y_p = y_p' = 0$.

O valor do raio da zona morta R_d é selecionada iterativamente até que a condição de contorno, Equação 37, seja satisfeita (a concentração y na Equação 37 é igual a um valor constante, por exemplo, o valor de uma concentração de reagente na fase móvel em um determinado ponto do reator).

$$\frac{R_p}{(R_p - R_d)} y_p'(R = 1) = \text{Bi} (y - y_p(R = 1)). \quad (37)$$

Em resumo, por exemplo, para calcular a posição R_d de uma zona morta para determinados valores de y e Φ deve-se:

- assuma um valor para a posição R_d ;
- resolva as equações do modelo (34)–(36) com um solucionador de EDO (equação diferencial ordinária);
- verifique se a condição dada pela Equação (37) é satisfeita. Caso contrário, um novo valor de R_d deve ser escolhido e o cálculo deve ser repetido.

O notebook com a solução do problema acima está em: [Google Colab code 01](#)

No exemplo acima a zona morta ficou com tamanho $R_d = 0.00014$. O perfil de concentração no Pellet é:

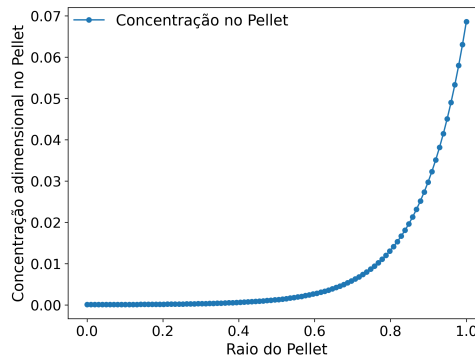


Figura 2: Perfil de concentração no Pellet

2.1.3 Esquema UPFD - Equações adimensionalizadas de Kaczmarski and Szukiewicz (2021)

A equação 10 pode ser reescrita em termos de variáveis adimensionais. Vamos reorganizá-la renomeando as constantes $A = \frac{(1-\varepsilon_e)}{\varepsilon_e} St$ e chamando $t = \tau$. Além disso a concentração no Pellet vamos renomear para $c = y_p$:

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - A(y - c) \quad (38)$$

Usando a discretização UPFD, temos que:

$$\frac{y_i^{n+1} - y_i^n}{\Delta t} + \frac{y_i^{n+1} - y_{i-1}^n}{\Delta x} = \frac{1}{Pe} \frac{y_{i+1}^n - 2y_i^{n+1} + y_{i-1}^n}{\Delta x^2} - A(y_i^{n+1} - c_{i,j}^n) \quad (39)$$

Multiplicando e dividindo o primeiro termo por (Δx^2) , o segundo termo por $(\Delta x \Delta t)$, o terceiro termo por (Δt) e o quarto termo por $(\Delta x^2 \Delta t)$ temos que:

$$\Delta x^2 \frac{(y_i^{n+1} - y_i^n)}{\Delta t \Delta x^2} + \Delta x \Delta t \frac{(y_i^{n+1} - y_{i-1}^n)}{\Delta t \Delta x^2} = \frac{\Delta t}{Pe} \frac{(y_{i+1}^n - 2y_i^{n+1} + y_{i-1}^n)}{\Delta t \Delta x^2} - \Delta t \Delta x^2 A \frac{(y_i^{n+1} - c_{i,j}^n)}{\Delta t \Delta x^2} \quad (40)$$

Simplificando o denominador comum:

$$\Delta x^2 (y_i^{n+1} - y_i^n) + \Delta x \Delta t (y_i^{n+1} - y_{i-1}^n) = \frac{\Delta t}{Pe} (y_{i+1}^n - 2y_i^{n+1} + y_{i-1}^n) - \Delta t \Delta x^2 A (y_i^{n+1} - c_{i,j}^n) \quad (41)$$

Colocando tudo que está no tempo $n + 1$ na esquerda e o restante dos termos na direita da igualdade:

$$\Delta x^2 y_i^{n+1} - \Delta x^2 y_i^n + \Delta x \Delta t y_i^{n+1} - \Delta x \Delta t y_{i-1}^n = \frac{\Delta t}{Pe} y_{i+1}^n - \frac{\Delta t}{Pe} 2y_i^{n+1} + \frac{\Delta t}{Pe} y_{i-1}^n - \Delta t \Delta x^2 A y_i^{n+1} + \Delta t \Delta x^2 A c_{i,j}^n \quad (42)$$

$$\Delta x^2 y_i^{n+1} + \Delta x \Delta t y_i^{n+1} + \frac{\Delta t}{Pe} 2y_i^{n+1} + \Delta t \Delta x^2 A y_i^{n+1} = \Delta x^2 y_i^n + \Delta x \Delta t y_{i-1}^n + \frac{\Delta t}{Pe} y_{i+1}^n + \frac{\Delta t}{Pe} y_{i-1}^n + \Delta t \Delta x^2 A c_{i,j}^n \quad (43)$$

$$y_i^{n+1} \left(\Delta x^2 + \Delta x \Delta t + 2 \frac{\Delta t}{Pe} + \Delta t \Delta x^2 A \right) = \frac{\Delta t}{Pe} y_{i+1}^n + \Delta x^2 y_i^n + y_{i-1}^n \left(\Delta x \Delta t + \frac{\Delta t}{Pe} \right) + \Delta t \Delta x^2 A c_{i,j}^n \quad (44)$$

Dividindo tudo por $(\Delta x^2 \Delta t)$

$$y_i^{n+1} \left(1/\Delta t + 1/\Delta x + \frac{2}{Pe \Delta x^2} + A \right) = \frac{1}{Pe \Delta x^2} y_{i+1}^n + y_i^n / \Delta t + y_{i-1}^n \left(1/\Delta x + \frac{1}{Pe \Delta x^2} \right) + A c_{i,j}^n \quad (45)$$

Chamando $\widehat{Pe} = \frac{1}{Pe \Delta x^2}$ e isolando o termo y_i^{n+1} :

$$y_i^{n+1} \left(1/\Delta t + 1/\Delta x + 2\widehat{Pe} + A \right) = \widehat{Pe} y_{i+1}^n + y_i^n / \Delta t + \left(1/\Delta x + \widehat{Pe} \right) y_{i-1}^n + A c_{i,j}^n \quad (46)$$

$$y_i^{n+1} = \frac{\widehat{Pe} y_{i+1}^n + y_i^n / \Delta t + \left(1/\Delta x + \widehat{Pe} \right) y_{i-1}^n + A c_{i,j}^n}{1/\Delta t + 1/\Delta x + 2\widehat{Pe} + A} \quad (47)$$

A condição de contorno 14, sendo y_f a concentração de CO₂ adimensional na entrada do reator, pode ser discretizada como:

Para $t > 0$; $x = 0$

$$y_f - y(t, 0) = -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial y(t, 0)}{\partial x} \quad (48)$$

$$y_f - y_0^n = -\frac{1}{Pe} \frac{y_1^n - y_0^n}{\Delta x} \quad (49)$$

Se fizermos $y_0^n = y_f$ temos que $y_1^n = y_f$.

A condição de contorno 15 pode ser discretizada como:

Para $t > 0$; $x = 1$

$$\frac{\partial y(t, 1)}{\partial x} = \frac{y_m^n - y_{m-1}^n}{\Delta x} = 0. \quad (50)$$

Para uma malha com m pontos em x temos: $y_m^n = y_{m-1}^n$.

Agora vamos à discretização da equação 11, que está repetida abaixo (Equação 51).

$$\frac{\partial y_p(\tau, r, x)}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_p} \frac{\text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} \left(\frac{\alpha (R_p - R_d)}{R_d + (R_p - R_d)} \frac{\partial y_p(\tau, r, x)}{\partial R} + \frac{\partial^2 y_p(\tau, r, x)}{\partial R^2} \right) \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2} - \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\Phi^2 \text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} (y_p(\tau, r, x))^n \quad (51)$$

Faremos as seguintes trocas dos nomes das variáveis, para simplificar a notação. Novas variáveis:

- $c = y_p$, $t = \tau$
- $B = \frac{1}{\varepsilon_p} \frac{\text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2}$
- $E = \frac{1}{\varepsilon_p} \frac{\text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}} \alpha (R_p - R_d) \frac{R_p^2}{(R_p - R_d)^2}$
- $F = (R_p - R_d)$
- $G = \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\Phi^2 \text{St}}{(\alpha + 1)\text{Bi}}$

Após renomear as variáveis e adotando $n = 1$ (ordem aparente da reação), temos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{E}{R_d + FR} \frac{\partial c}{\partial R} - B \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} = -Gc \quad (52)$$

Usaremos a aproximação UPDF (seguindo o proposto no artigo [Chen-Charpentier and Kojouharov \(2013\)](#)) na equação do Pellet (Equação 52). Para o comprimento adimensional do reator estamos usando o sub-índice i , agora para o raio adimensional do Pellet usaremos o sub-índice j , os passos de tempo estão representados pelo índice n . Portanto, temos:

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} - \frac{E}{R_d + FR_j} \frac{c_{j+1}^n - c_j^{n+1}}{\Delta R} - B \frac{c_{j+1}^n - 2c_j^{n+1} + c_{j-1}^n}{\Delta R^2} = -Gc_j^{n+1} \quad (53)$$

Multiplicando e dividindo o primeiro termo por (ΔR^2) , o segundo termo por $(\Delta R \Delta t)$, o terceiro termo por (Δt) e o quarto termo por $(\Delta R^2 \Delta t)$ temos que:

$$(\Delta R^2) \frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta R^2 \Delta t} - (\Delta R \Delta t) \frac{E}{R_d + FR_j} \frac{c_{j+1}^n - c_j^{n+1}}{\Delta R^2 \Delta t} - (\Delta t) B \frac{c_{j+1}^n - 2c_j^{n+1} + c_{j-1}^n}{\Delta R^2 \Delta t} = -(\Delta R^2 \Delta t) G \frac{c_j^{n+1}}{\Delta R^2 \Delta t} \quad (54)$$

Simplificando o denominador comum:

$$\Delta R^2 (c_j^{n+1} - c_j^n) - \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} (c_{j+1}^n - c_j^{n+1}) - \Delta t B (c_{j+1}^n - 2c_j^{n+1} + c_{j-1}^n) = -\Delta R^2 \Delta t G c_j^{n+1} \quad (55)$$

Colocando tudo que está no tempo $n + 1$ na esquerda e o restante dos termos na direita da igualdade:

$$\Delta R^2 c_j^{n+1} + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} c_j^{n+1} + 2\Delta t B c_j^{n+1} + \Delta R^2 \Delta t G c_j^{n+1} = \Delta R^2 c_j^n + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} c_{j+1}^n + \Delta t B (c_{j+1}^n + c_{j-1}^n) \quad (56)$$

$$c_j^{n+1} \left(\Delta R^2 + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} + 2\Delta t B + \Delta R^2 \Delta t G \right) = \Delta R^2 c_j^n + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} c_{j+1}^n + \Delta t B (c_{j+1}^n + c_{j-1}^n) \quad (57)$$

$$c_j^{n+1} = \frac{\left(\frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} + \Delta t B \right) c_{j+1}^n + \Delta R^2 c_j^n + \Delta t B c_{j-1}^n}{\left(\Delta R^2 + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + FR_j} + 2\Delta t B + \Delta R^2 \Delta t G \right)} \quad (58)$$

Vamos considerar que não existe zona morta dentro do Pellet ($R_d = 0$). As condições de contorno são: para $t > 0$; $R = 1$

$$\frac{\partial c(t, R = 1, x)}{\partial R} = \text{Bi} [y(t, x) - c(t, R = 1, x)] \quad (59)$$

Para uma malha com $j = 1 \dots k$ pontos em R , a discretização em diferenças finitas fica:

$$\frac{c_{k,i}^n - c_{k-1,i}^n}{\Delta R} = \text{Bi} (y_i^n - c_{k,i}^n) \quad (60)$$

$$c_{k,i}^n - c_{k-1,i}^n = \text{Bi} \Delta R y_i^n - \text{Bi} \Delta R c_{k,i}^n \quad (61)$$

$$c_{k,i}^n + \text{Bi } \Delta R c_{k,i}^n = \text{Bi } \Delta R y_i^n + c_{k-1,i}^n \quad (62)$$

$$c_{k,i}^n(1 + \text{Bi } \Delta R) = \text{Bi } \Delta R y_i^n + c_{k-1,i}^n \quad (63)$$

$$c_{k,i}^n = \frac{\text{Bi } \Delta R y_i^n + c_{k-1,i}^n}{(1 + \text{Bi } \Delta R)} \quad (64)$$

para $t > 0$; $R = 0$

$$\frac{\partial c(t, 0)}{\partial R} = 0 \quad (65)$$

Discretizado:

$$\frac{\partial c(t, 0)}{\partial R} = \frac{c_{1,i}^n - c_{0,i}^n}{\Delta R} = 0. \quad (66)$$

Portanto, temos que: $c_{0,i}^n = c_{1,i}^n$.

2.1.4 Variação da Pressão

Seguindo as equações já apresentadas, temos a variação da pressão segundo a equação de Ergun:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon_e)^2}{\varepsilon_e^2 4R_p^2} v + \frac{1,75(1 - \varepsilon_e)^2 \rho_f}{\varepsilon_e 2R_p} v|v| \quad (67)$$

sendo que R_p é o raio ideal do pellet esférico e v é a velocidade intersticial.

Unificando a notação temos que: $u = v$:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon_e)^2}{\varepsilon_e^2 4R_p^2} u + \frac{1,75(1 - \varepsilon_e)^2 \rho_f}{\varepsilon_e 2R_p} u^2 \quad (68)$$

A velocidade média do escoamento, variável ao longo da seção transversal e do tempo, é obtida de forma algébrica, de acordo com a variação da pressão:

$$u = R_g T (\Phi_C + \Phi_I) / P \quad (69)$$

2.1.5 Resultados do modelo transiente

A seguir são ilustrados os resultados do modelo transiente e acoplado. A discretização em diferenças finitas abaixo foi programada no notebook do Google Colab:

https://drive.google.com/file/d/1suWJCp33auRNU6YgNKQH80u_op_dUdnn/view?usp=sharing

Variáveis:

- y_i^n : Concentração de CO₂ na fase gasosa (função de x e t)
- $c_{j,i}^n$: Concentração de CO₂ nos Pellets (fase sólida) (função de R , x e t)

Índices:

- n - tempo t
- i - posição axial x do reator
- j - posição radial R dentro do Pellet

$$y_i^{n+1} = \frac{\widehat{Pe} y_{i+1}^n + y_i^n / \Delta t + (1/\Delta x + \widehat{Pe}) y_{i-1}^n + A y_p}{1/\Delta t + 1/\Delta x + 2\widehat{Pe} + A} \quad (70)$$

Condições de contorno (em x temos os índices $i = 0 \dots m$):

- $y_0^n = y_f$ e $y_1^n = y_f$
- $y_m^n = y_{m-1}^n$

$$c_{j,i}^{n+1} = \frac{\left(\frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + F R_j} + \Delta t B \right) c_{j+1,i}^n + \Delta R^2 c_{j,i}^n + \Delta t B c_{j-1,i}^n}{\left(\Delta R^2 + \frac{\Delta R \Delta t E}{R_d + F R_j} + 2\Delta t B + \Delta R^2 \Delta t G \right)} \quad (71)$$

Condições de contorno (em R temos os índices $j = 0 \dots k$):

- $c_{k,i}^n = (Bi \Delta R y_i^n + c_{k-1,i}^n) / (1 + Bi \Delta R)$
- $c_{0,i}^n = c_{1,i}^n$

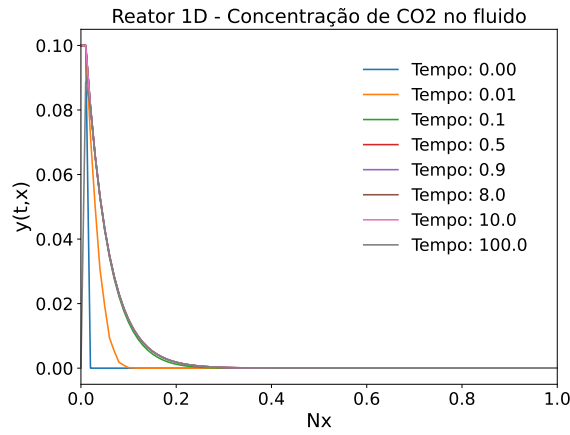


Figura 3: Perfil de concentração no fluido

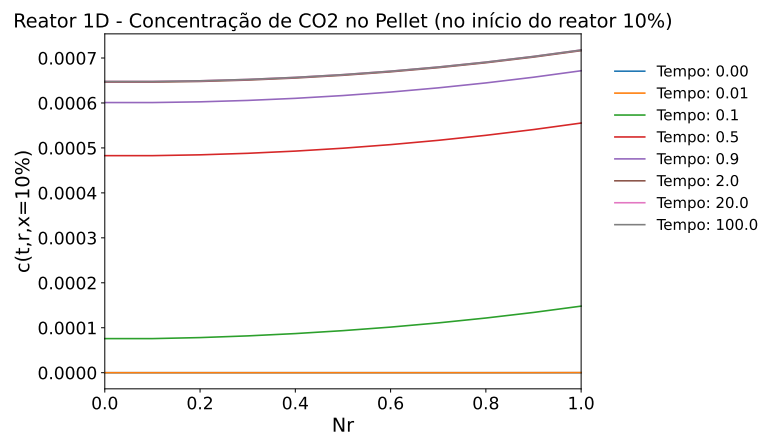


Figura 4: Perfil de concentração no Pellet

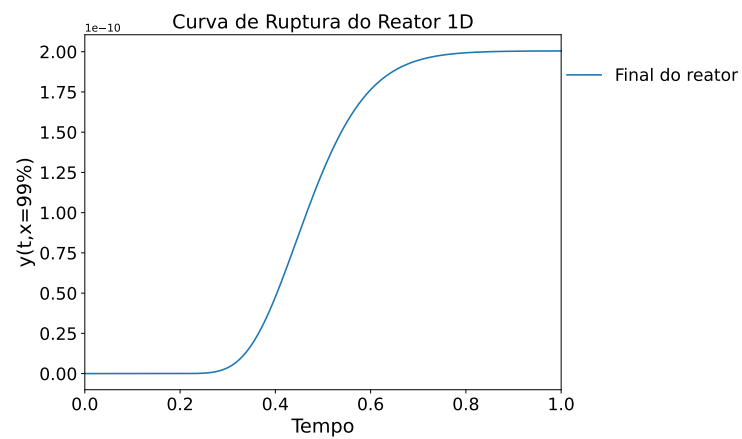


Figura 5: Curva de Ruptura

2.2 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo é usado para escolher aleatoriamente os valores das constantes das equações de projeto do reator.

As constantes a serem variadas (não necessariamente todas juntas) são:

1. D_L : coeficiente de dispersão
2. k_{ext} : coeficiente de transferência de massa externa
3. L : comprimento do reator
4. R_p : raio do pellet do catalisador
5. D_{eff} : coeficiente de difusão efetivo
6. k_{rea} : taxa de reação cinética
7. n : ordem aparente da reação (0, 1 ou 2)
8. α : geometria da partícula que pode ser esférica, cilíndrica ou uma placa (2, 1 ou 0, respectivamente)
9. ε_e : porosidade aparente
10. ε_p : porosidade da partícula.

Para aplicar este método é necessário escolher valores mínimos e máximos para as variáveis acima, com exceção aos itens 7 e 8 que têm valores discretos.

Referências

- Abbott, M. B. and Basco, D. R. (1989). *Computational fluid dynamics*. Longman Scientific & Technical Harlow, Essex. 5
- Ames, W. F. (2014). *Numerical methods for partial differential equations*. Academic press. 5
- Appadu, A. R. (2017). Performance of UPFD scheme under some different regimes of advection, diffusion and reaction. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 27(7):1412–1429. 5
- Chen-Charpentier, B. M. and Kojouharov, H. V. (2013). An unconditionally positivity preserving scheme for advection–diffusion reaction equations. *Mathematical and computer modelling*, 57(9-10):2177–2185. 5, 8
- Farmahini, A. H., Krishnamurthy, S., Friedrich, D., Brandani, S., and Sarkisov, L. (2021). Performance-based screening of porous materials for carbon capture. *Chemical Reviews*, 121(17):10666–10741. 4
- Hundsdoerfer, W. (2000). *Numerical solution of Advection-Diffusion-Reaction Equations*. Lectures notes. Thomas Stieltjes Institute. CWI, Amsterdam. 5
- Kaczmariski, K. and Szukiewicz, M. K. (2021). An efficient and robust method for numerical analysis of a dead zone in catalyst particle and packed bed reactor. *Engineering Reports*, 3(8):e12370. 1, 6, 7
- Linge, S. and Langtangen, H. P. (2017). Finite difference computing with PDEs. 5
- Nauman, E. B. (2008). *Chemical reactor design, optimization, and scaleup*. John Wiley & Sons. 3, 4