



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/12.04.15.16-TDI

ESTUDO NUMÉRICO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO EM CÂMARAS CATALÍTICAS DE PROPULSORES MONOPROPELENTES

Jenny Carolina Robledo Asencio

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelos Drs. Roman Ivanovitch Savonov, e Rodrigo Intini Marques, aprovada em 05 de novembro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UGHFGH>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/12.04.15.16-TDI

ESTUDO NUMÉRICO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO EM CÂMARAS CATALÍTICAS DE PROPULSORES MONOPROPELENTES

Jenny Carolina Robledo Asencio

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelos Drs. Roman Ivanovitch Savonov, e Rodrigo Intini Marques, aprovada em 05 de novembro de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UGHFGH>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Robledo Asencio, Jenny Carolina.

R571e Estudo numérico do processo de decomposição em câmaras catalíticas de propulsores monopropelentes / Jenny Carolina Robledo Asencio. – São José dos Campos : INPE, 2019.
xxviii + 191 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/12.04.15.16-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientadores : Drs. Roman Ivanovitch Savonov, e Rodrigo Intini Marques.

1. Propulsor monopropelente. 2. Meio poroso. 3. catálise.
4. CFD. 5. OpenFOAM®. I.Título.

CDU 621.313.53:544.47



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): *Jenny Carolina Robledo Asencio*

Título: "ESTUDO NUMÉRICO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO EM CÂMARAS CATALÍTICAS DE PROPULSORES MONOPROPELENTES"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de *Doutor(a)* em

*Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão*

Dr. Roman Ivanovitch Savonov

Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Rodrigo Intini Marques

Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Márcio Teixeira de Mendonça

Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Wladimir Mattos da Costa Dourado

Membro da Banca / IAE/DCTA / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Rene Francisco Boschi Gonçalves

Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Fabio Antônio da Silva Mota

Convidado(a) / UFABC / Santo André - SP

() Participação por Video - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

“La vida no es sino una continua sucesión de oportunidades para sobrevivir”.

GABRIEL GARCÍA MÁRQUEZ
em *“El Coronel no tiene quién le escriba”*, 1961

À minha Família

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a minha mãe Rocio Stella Asencio, a mulher mais carinhosa, e que me ensinou tudo o que sou como pessoa, sem ela não teria chegado até aqui. Agradeço a meu Pai Javier, a meu irmão Armando, as minhas irmãs Jessica e Carolina, meus cunhados Nestor e Maria, e meus pequenos sobrinhos Emily e Joshua, pelo carinho, confiança, e o apoio que sempre me brindaram. Agradeço a Felipe Oliveira Tavares, pelo carinho, pela amizade e parceria sempre brindada, e por ser a minha família no Brasil, por ter me apoiado durante estes últimos anos, e também agradeço a sua família por ter me acolhido.

Agradeço ao Dr. Roman Savonov por ter me orientado, pela paciência, suporte, e motivação durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao meu coorientador o Dr. Rodrigo Intini pela paciência e pelo suporte durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao governo do Brasil pela oportunidade acadêmica e profissional que me foi dada. Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante os quatro anos de desenvolvimento de parte deste trabalho. Agradeço também ao Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por toda a estrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ao Dr. Heitor do grupo de propulsão do INPE de São José dos Campos (SJC) pela colaboração, e também pela disponibilização da estrutura no campus de SJC.

Agradeço a meus amigos latino americanos: Jhonathan Aguirre (Colombiano), Alejandro (Mexicano), Saulo (Colombiano), Jhonathan Murcia (Colombiano), Karen (Colombiana), Ana (Chilena), Valeria (Chilena), Jennifer (Colombiana), e os Brasileiros: todas e cada uma das meninas da equipe de futsal da ADC do INPE, incluindo a Lulinha; a equipe do comitê organizador do 1 e 2 CubeDesign; Lais, Danielson, Guilherme, Grazi, Renata e Ricardo.

Finalmente, agradeço ao Laboratório de Integração e Testes (LIT) do INPE, ao Dr. Geilson e Dr. Lino pela confiança, e pela oportunidade profissional que me permitiu permanecer no Brasil durante a finalização deste trabalho.

RESUMO

Os propulsores monopropelentes são uma tecnologia de grande importância para missões espaciais de baixo empuxo. No seu desenvolvimento os testes em terra são críticos devido ao alto custo, e certas precauções que devem ser tomadas dependendo do tipo de monopropelente. Uma forma de minimização destes testes, e de otimização do projeto dos propulsores monopropelentes, é o uso de ferramentas computacionais, que permitem simular os fenômenos termoquímicos e físicos que acontecem no interior do seu leito catalítico, o componente principal. Mas a descrição do fenômeno não é trivial, já que se trata de um problema de escoamento reativo em meio poroso com envolvimento de transporte de calor e massa. Diferentes modelos analíticos e de simulação tem sido desenvolvidos na tentativa de abranger este tipo de problema, muitos deles específicos de um dado propulsor, como no caso daqueles que usam hidrazina como monopropelente e que têm sido os mais estudados, outros são focados em leitos catalíticos fixos industriais. Com base no relatado, foi desenvolvido neste trabalho um estudo teórico, com o intuito de propor um modelo, e a sua implementação num software de código aberto para fluidodinâmica computacional (CFD), chamado OpenFOAM®. O modelo propõe a separação do leito catalítico em duas regiões principais, a primeira formada pelo escoamento de gás intersticial, onde ocorre a reação homogênea, e a outra região que envolve tanto o gás na superfície das partículas catalíticas como a própria partícula catalítica, e onde acontecem as reações heterogêneas. O modelo implementado inclui o cálculo das características do meio poroso, os coeficientes de transferência de massa para diferentes espécies numa mistura de gás multicomponente, e os coeficientes de transferência de calor. A aplicação de OpenFOAM® criada foi nomeada de *catalyticChamberFoam V.1*. Para verificação do modelo proposto, e da respectiva implementação, foram utilizados estudos experimentais e de simulação encontrados na literatura, cujos parâmetros operacionais foram adaptados aos casos do OpenFOAM®. Algumas semelhanças foram obtidas pela simulação das condições operacionais dos trabalhos comparados. Foi verificado que o modelo permite a previsão da fração mássica das espécies químicas envolvidas nos processos catalíticos, campos de temperatura ao longo do eixo do leito catalítico e em função do tempo para um propulsor monopropelente em condição de teste em terra. Estes são parâmetros fundamentais para avaliar o desempenho, e para o aprimoramento do projeto deste tipo de propulsores.

Palavras-chave: Propulsor monopropelente. Meio poroso. catálise. CFD. OpenFOAM®.

NUMERICAL STUDY OF THE DECOMPOSITION PROCESS IN CATALYTIC CHAMBERS OF MONOPROPELLANT THRUSTERS

ABSTRACT

Monopropellant thrusters are a key technology for low thrust space missions. In its development, ground tests are critical due to the high cost, and certain precautions that must be taken depending on the type of the monopropellant. One way of minimizing these tests and optimizing the design of this type of thrusters is using computational tools, which allow simulating the thermochemical and physical phenomena that occur within its catalytic bed, the main component. But the description of the phenomenon is not trivial, due this is a problem of reactive flow in porous media with heat and mass transport. Different analytical and simulation models have been developed in an attempt to address this type of problem. Many of them specific to a given monopropellant, as the hydrazine and which have been the most studied, other models are focused on industrial fixed catalytic beds. On a reported basis, the aim of this work was developing a theoretical study to modeling and implementing a catalytic bed in open-source software for computational fluid dynamics (CFD), called OpenFOAM[®]. The model proposes the separation of the catalytic bed in two main regions: the first formed by the interstitial gas flow, where the homogeneous reaction occurs; and the other region that involves both the gas on the catalytic particles and the catalytic particle itself and where heterogeneous reactions occur. The implemented model includes the calculation of the characteristics of the porous media, the mass transfer coefficients for different species in a multicomponent gas mixture, and the heat transfer coefficients. The new solver of OpenFOAM[®] was called *catalyticChamberFoamV.1*. To verify the proposed model and its implementation, experimental and literature studies were used, whose operational parameters were adapted to OpenFOAM[®] cases. Some similarities were obtained by simulating the operational conditions of the comparative works. It was verified that the model allows the predictions of the mass fraction of the chemical species through the axial distance of the catalytic bed and as a function of time for a monopropellant thruster under ground testing conditions. These are key parameters for evaluating performance and improving the design of this type of thrusters.

Keywords: Monopropellant thruster. Porous media. Catalyst. CFD. OpenFOAM[®].

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Esquema básico de um propulsor monopropelente e seus componentes.	2
1.2 Diagrama da metodologia adotada para desenvolvimento deste trabalho.	6
2.1 Esquema de um propulsor monopropelente e seus componentes.	9
2.2 Distribuição das forças de pressão na câmara de combustão ou leito catalítico e na tubeira de um propulsor químico. Os subscritos c , g , e e amb se referem aos parâmetros da câmara, garganta, saída e ambiente, respectivamente.	24
3.1 Catalisador comercial SHELL-405.	39
3.2 Esquema da câmara catalítica e as suas regiões.	40
3.3 Decomposição catalítica. E_a , $E_{a,c}$ e ΔH°_r são a energia de ativação do caminho original, energia de ativação com catalisador, e entalpia da reação, respectivamente.	41
3.4 Etapas de uma reação catalítica heterogênea.	43
3.5 Esquema do volume elementar representativo - REV.	47
3.6 Variáveis e separação das zonas na região gás-sólido.	53
3.7 Variáveis para transporte de massa e calor.	54
4.1 Visão geral da estrutura de OpenFOAM®.	75
4.2 Esquema geral dos casos em OpenFOAM®.	75
4.3 Malha computacional axi-simétrica 2D do leito catalítico: (a) malha inicial, (b) malha final, e (c) malha com os contornos definidos (<i>boundaries</i>).	77
4.4 Diagrama com a sequência de cálculo dos coeficiente difusões de massa e do coeficiente de massa.	83
4.5 Visão geral da estrutura de casos testados. Os quadros em verde são os usados para simulação de casos em <i>reactingFoam</i> , e em vermelho são utilizados para adicionar a fonte de D-F. Todos os demais quadros, são necessários após a implementação das modificações no <i>reactingFoam</i>	85
4.6 Campos de velocidade e temperatura para os caso-1((a.1) e (b.1)) e caso-2((a.2) e (b.2)) em condições STP, tempo =25s.	87
4.7 Campos de fração mássica de ar e hidrazina para os caso-1((a.1) e (b.1)) e caso-2((a.2) e (b.2)) em condições STP, tempo =25s.	88
4.8 Campos de Frações de massa de ar e hidrazina do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	89

4.9	Campos de fração mássica NH_3 , H_2 e N_2 dos caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	90
4.10	Campos de velocidade, temperatura e pressão dos casos caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	91
4.11	Campos do coeficiente de difusão de Schmidt do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	92
4.12	Campos dos coeficientes de difusão efetiva do ar e hidrazina do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	92
4.13	Campos dos coeficientes de difusão efetivo de NH_3 , H_2 e N_2 do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.	93
4.14	Coeficiente de difusão de massa Campos para os primeiros 0,3 segundos da simulação do caso-5. D_c são os valores calculados teoricamente, $Deff$ são os valores obtidos do código e D_s é o coeficiente de difusão de Schmidt.	93
4.15	Algoritmo do código desenvolvido.	96
5.1	Entrada de hidrazina no gás intersticial, e transferência ao gás na superfície das partículas catalíticas, tempos 0s a 0,01s.	98
5.2	Entrada de hidrazina no gás intersticial, e transferência ao gás na superfície das partículas catalíticas, tempos 0,02s a 0,04s.	99
5.3	Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de 294,4K	103
5.4	Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de 527,7K	103
5.5	Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de 788,8K	104
5.6	Perfis das temperaturas das misturas de gases e das partículas catalíticas ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de 294,4K, e tempo final de simulação de 3s.	106
5.7	Perfis das frações de massa do reagente e produtos da mistura de gás intersticial ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de 294,4K, e tempo final de simulação de 3s.	108
5.8	Perfis das frações de massa do reagente e produtos da mistura de gás na superfície das partículas catalíticas ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de 294,4K, e tempo final de simulação de 3s.	109
C.1	Perfis de Temperatura, fração molar de hidrazina e amônia em função da distância axial apresentada no trabalho de Kesten (1970)	191

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Parâmetros de desempenho típico dos propulsores monopropelentes a hidrazina (N_2H_4) testados no espaço.	11
2.2 Propriedades físicas da hidrazina.	12
2.3 Propriedades do catalisador Shell-405.	14
2.4 Propriedades físicas do óxido nítrico e do peróxido de hidrogênio.	18
2.5 Equações de balanço: (1) momento, (2) espécies no gás intersticial, (3) espécies no gás na partícula catalítica, (4) entalpia no gás intersticial e (5) temperatura nas partículas catalíticas.	30
2.6 Equações de balanço: (1) momento, (2) espécies no gás intersticial, (3) espécies no gás na partícula catalítica, (4) entalpia no gás intersticial e (5) temperatura nas partículas catalíticas. $C_i = w_i\rho/M_i$	32
2.7 Equações de balanço: (1) continuidade, (2) momento, (3) espécies na fase intersticial, (4) espécies na fase catalítica, (5) entalpia na fase intersticial e (6) temperatura nas partículas catalíticas.	37
3.1 Equações de balanço: (Equação 3.20) massa no gás intersticial, (Equação 3.29) massa no gás na superfície das partículas catalíticas, (Equação 3.24) momento no gás intersticial, (Equação 3.22) espécies na mistura de gás intersticial, (Equação 3.31) espécies na mistura de gás na superfície das partículas catalíticas, (Equação 3.28) energia na mistura de gás intersticial, (Equação 3.32) energia na mistura de gás na superfície das partículas catalíticas, e (Equação 3.33) energia nas partículas catalíticas.	70
3.2 Resumo das relações utilizadas para características do meio poroso catalítico	71
3.3 Resumo das relações dos parâmetros de transporte utilizados no modelo	72
4.1 Equações de balanço: (1) continuidade, (2) momento, (3) fonte explícita de Darcy-Forchheimer, (4) espécies na mistura de gás reativo, e (5) entalpia na mistura de gás reativo.	78
4.2 Parâmetros de Arrhenius para decomposição da hidrazina com o catalisador comercial Shell-405.	80
4.3 Condições iniciais e de contorno usada para simulação do caso no OpenFOAM®. As letras t, v e iV se referem a tipo, valor, e valor de entrada.	86

5.1	Características dos casos testados	101
5.2	Parâmetros dos catalisador utilizados na simulação	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF-M315E	–	<i>Air Force Monopropellant 315E</i>
BTSA	–	Banco de Testes com Simulação de Altitude
CBERS	–	Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres
CFD	–	<i>Computer fluid Dynamics</i>
CNTP	–	Condições normais de temperatura e pressão
EDP	–	Equações diferenciais parciais
D-F	–	Darcy-Forchheimer
FVM	–	<i>Finite Volume Method</i>
GPIM	–	<i>Green Propulsion Infusion Mission</i>
INPE	–	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JPL	–	<i>Jet Propulsion Laboratory</i>
KARI	–	<i>Korea Aerospace Research Institute</i>
LCP	–	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
MECB	–	Missão Espacial Completa Brasileira
NASA	–	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
OpenFOAM	–	<i>Open source Field Operation And Manipulation</i>
PISO	–	<i>Pressure-Implicit-Split-Operator</i>
PIMPLE	–	<i>Merged PISO-SIMPLE</i>
REV	–	<i>Representative elementary volume</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	–	Área da seção transversal
a	–	Área
C	–	Concentração
c	–	Velocidade efetiva de exaustão
c^*	–	Velocidade característica
C_p	–	Calor específico a pressão constante
C_F	–	Coefficiente de empuxo
D	–	Constante de difusão de massa
Da	–	Coefficiente de Darcy
\bar{D}	–	Tensor de deformação
e	–	Energia
F	–	Empuxo, ou coeficiente de Forchheimer
\vec{f}	–	Forças de superfície
G	–	Fator de carga ou carregamento do leito catalítico
g_0	–	Aceleração gravitacional da terra ao nível do mar e é $9.8066m/s^2$
H	–	Entalpia
h	–	Entalpia específica ou coeficiente de transferência de calor
I	–	Impulso total
I_{sp}	–	Impulso específico
J	–	Fluxo de massa
k	–	Condutividade térmica
K	–	Permeabilidade
L	–	Comprimento do leito catalítico
M	–	Massa
m	–	Massa molecular das espécies químicas
\dot{m}	–	Vazão mássica
p	–	Pressão
\vec{q}	–	Calor
r	–	Constante empírica para a melhor correlação ou velocidade das reações
R	–	Contante universal dos gases ou razão de massa m_0/m_f
Re	–	Número de Reynolds
S	–	Entropia
Sc	–	Número de Schmidt
Sc	–	Número de Sherwoods
T	–	Temperatura
t	–	Tempo ou tempo de permanência
t_b	–	Tempo de duração de queima do propelente
v_e	–	Velocidade de exaustão do propelente
\vec{u}	–	Velocidade
X	–	Fração molar da amônia

w	– Fração de massa
Z	– Comprimento do reator

Letras gregas

α	– Espécie
β	– Espécie binária
γ	– Razão de calores específicos
ε	– Porosidade ou porosidade do leito catalítico
ε_p	– Porosidade da partícula catalítica
κ	– Permeabilidade do meio poroso
λ	– Viscosidade cinemática do fluido
ρ	– Densidade
μ	– Viscosidade dinâmica do fluido

Subscritos

amb	– Ambiente
c	– Câmara catalítica, constante
ca	– Leito catalítico
$conv$	– Convecção
$celula$	– da célula
Da	– Darcy
e	– Seção de saída, tubeira
f	– Final ou fluido
g	– Garganta
gi	– Gás intersticial
gs	– Gás na superfície da partícula catalítica
i	– Inicial
in	– Entrada
k	– k-ésima espécie
min	– Mínima
m	– Médio
l	– Leito catalítico
p	– Propelente ou da superfície catalítica
pa	– Partícula catalítica
$pores$	– Poros
r	– Referência
s	– Superficial específica
$vazios$	– de vazios
w	– Parede
1	– Reação 1

2 – Reação 2

Sobrescritos

eff – efetiva
hom – Homogênea
het – Heterogênea

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo geral	4
1.3 Objetivos específicos	4
1.4 Metodologia	5
1.5 Estrutura da tese	6
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 Propulsão líquida monopropelente	9
2.1.1 Propulsor monopropelente a hidrazina	11
2.1.2 Propulsor monopropelente a óxido nitroso	17
2.1.3 Propulsor monopropelente a peróxido de hidrogênio	19
2.1.4 Propulsor monopropelente a AF-M315E	20
2.2 Parâmetros importantes para projeto de propulsores líquidos monopropelentes	21
2.2.1 Cálculo termodinâmico	21
2.2.2 Parâmetros propulsivos	23
2.2.3 Projeto do leito catalítico	26
2.3 Revisão sobre os modelos teóricos e numéricos	28
2.3.1 Modelos teóricos e numéricos sobre propulsores monopropelente	29
2.3.2 Modelos teóricos e numéricos do escoamento em leitos fixos	35
2.3.3 Fluidodinâmica computacional e OpenFOAM®	36
3 MODELAGEM TEÓRICA	39
3.1 Descrição do problema físico	39
3.2 Decomposição catalítica	41
3.3 Transporte de massa e calor	43
3.4 Características do Meio poroso	44
3.5 Equações governantes no leito catalítico	52
3.5.1 Gás intersticial	55
3.5.2 Gás na superfície das partículas catalíticas	58
3.5.3 Transferência de massa	61
3.5.4 Transferência de calor	67

3.5.5	Propriedades da mistura de gases e equações constitutivas	68
3.6	Síntese do Modelo	69
4	IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA	73
4.1	Estrutura básica dos casos em OpenFOAM®	75
4.2	Análise da malha	76
4.3	Aplicação base: <i>reactingFoam</i>	77
4.3.1	Modelo termodinâmico e de transporte de OpenFOAM®	79
4.3.2	Velocidade de reação	80
4.4	Primeiras modificações no <i>reactingFoam</i>	80
4.4.1	Modificação da equação de balanço de momento	80
4.4.2	Características do meio poroso	81
4.4.3	Cálculo do coeficiente de difusão de massa	81
4.4.4	Declaração de duas misturas de gases	83
4.5	Casos testados nas primeiras modificações	84
4.5.1	Caso-1 e caso-2: comparações da fonte de meio poroso	84
4.5.2	Caso-3, caso-4, e caso-5	87
4.6	Aplicação <i>catalyticChamberFoamV.1</i>	94
5	VALIDAÇÃO NUMÉRICA	97
5.1	Teste de transferência de massa entre as misturas de gases	97
5.2	Simulação de um leito catalítico com monopropelente hidrazina	100
5.2.1	Resultados e análise dos resultados	102
6	CONCLUSÕES	111
6.1	Trabalhos futuros	113
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
	APÊNDICE A - APLICAÇÃO <i>catalyticChamberFoamV.1</i>	125
A.1	Código principal	125
A.2	Declaração geral dos campos	129
A.3	Declaração dos campos de referência	135
A.4	Declaração das características físicas do catalisador (meio poroso)	136
A.5	Declaração para entrada dos nomes dos gases	146
A.6	Declaração para entrada dos parâmetros de transporte de massa	147
A.7	Declaração para cálculo do coeficiente de difusão binária	148
A.8	Declaração para cálculo do coeficiente de difusão das α -espécies na mistura de gás intersticial	150

A.9	Declaração para cálculo dos números adimensionais	156
A.10	Coeficiente de transferência de massa das α -espécies na mistura de gás intersticial	159
A.11	Coeficiente de transferência de massa das α -espécies na mistura de gás na superfície das partículas	164
A.12	Coeficiente de transferência de calor na mistura de gás intersticial	164
A.13	Coeficiente de transferência de calor na mistura de gás na superfície das partículas	165
A.14	Coeficiente de transferência de calor nas partículas catalíticas	166
A.15	Implementação da equação de momento (Equação 3.24)	167
A.16	Implementação da equação de balanço da fração de massa das α -espécies no gás intersticial (Equação 3.22)	168
A.17	Implementação da equação de balanço de fração de massa das α -espécies no gás na superfície das partículas (Equação 3.31)	169
A.18	Implementação da equação de balanço de energia no gás intersticial (Equação 3.28)	170
A.19	Implementação da equação de balanço de energia no gás na superfície das partículas (Equação 3.32)	172
A.20	Implementação da equação de balanço de energia nas partículas (Equação 3.33)	172
APÊNDICE B - CONFIGURAÇÃO DA ENTRADA NO CASO		175
B.1	Configuração da entrada do caso para escolha dos modelos termodinâmicos	175
B.2	Configuração da entrada do caso para malha	176
B.3	Configuração da entrada do caso para características do catalisador (meio poroso)	178
B.4	Configuração da entrada do caso para nomes dos gases	179
B.5	Configuração da entrada do caso para parâmetros de transporte de massa	180
B.6	Configuração da entrada do caso para reação homogênea	181
B.7	Configuração da entrada do caso para reações Heterogêneas	182
B.8	Exemplo da configuração da entrada nas variáveis	184
ANEXO A - ANÁLISE DIMENSIONAL.		187
ANEXO B - CLASSES PRINCIPAIS UTILIZADAS NO <i>reacting-Foam</i>.		189
ANEXO C - EXEMPLO DE PERFIS DE TEMPERATURA.		191

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Os veículos espaciais são classificados dependendo da sua massa e tamanho, como apresentado no trabalho de Botelho e Ademir (2019). Existem várias missões que são realizadas por estes veículos, tais como observação da terra, estudo do clima espacial, voo de formação de satélites para posicionamento global, fornecer serviço de telecomunicações, exploração espacial no espaço profundo, entre outras. Para realização de tais missões são necessários diferentes sistemas propulsivos particulares de cada aplicação.

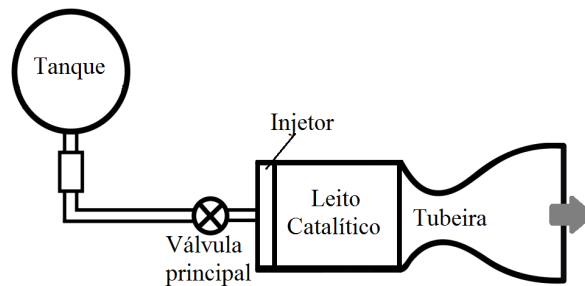
Os sistemas propulsivos fornecem a força de empuxo em operações tais como a injeção do satélite na órbita da missão, aceleração e desaceleração do satélite ao longo do seu eixo de deslocamento, voo de precisão, e no controle de atitude (HAN et al., 2009). Especificamente, a categoria de sistemas propulsivos de baixo empuxo são utilizados em veículos com massas na faixa de 10 a 1000 kg e de pequeno tamanho, tais como os classificados como mini, micro e nano (BOTELHO; ADEMIR, 2019).

São três tipos principais de tecnologias de propulsão de baixo empuxo: sistema de propulsão a gás frio, sistema de propulsão elétrica e sistema de propulsão líquida monopropelente. Na literatura são frequentemente avaliados e comparados tais sistemas de propulsão, e são fornecidas as suas vantagens e desvantagens (LEVERONE et al., 2019; TUMMALA; DUTTA, 2017; LEMMER, 2017; GARRIGUES; COCHE, 2011; MARTINEZ-SANCHEZ; POLLARD, 1998; SUTTON; BIBLARZ, 2010). Fundamentalmente, o sistema de propulsão líquida monopropelente é o tipo mais usado. O projeto simples e empuxo relativamente alto, conseqüentemente, rápida resposta nas manobras, são as principais vantagens em relação aos propulsores elétricos. Rentabilidade e alto impulso específico são as principais vantagens em comparação com os propulsores de gás frio.

A maior vantagem de utilizar propulsores monopropelentes se deve à simplicidade dos seus sistemas, tanto de alimentação como de controle (SUTTON; BIBLARZ, 2010). A Figura 1.1 mostra um esquema de propulsor monopropelente, que é constituído basicamente por um sistema de alimentação de propelente, uma válvula principal, uma placa de injeção do propelente, uma câmara catalítica que envolve o leito catalítico com o catalisador no interior, e finalmente, uma tubeira. Na câmara catalítica, como resultado de decomposição do propelente, são gerados os produtos gasosos de alta temperatura que são expelidos na tubeira para criar o movimento de um dado

veículo espacial.

Figura 1.1 - Esquema básico de um propulsor monopelente e seus componentes.



Fonte: Adaptada de Sutton e Biblarz (2010).

Apesar da simplicidade, o maior desafio no desenvolvimento de propulsores monopelentes é apresentado na realização de testes em terra (*ground testing*), que implicam em um alto custo, entre outras precauções que devem ser tomadas durante o manuseio de alguns tipos de monopelentes devido à alta toxicidade. Uma forma de reduzir o número de testes em terra, e com isso o custo e o risco, é o uso de ferramentas computacionais para simulação dos processos termofísicos que ocorrem dentro da câmara catalítica, um dos principais componentes do propulsor monopelente. Estas ferramentas, adicionalmente, são significativas para otimizar o projeto de propulsores monopelentes. Por exemplo, o estudo teórico e de simulação numérica feita durante o desenvolvimento do catalisador Shell-405 (bem-sucedido até hoje para decomposição de hidrazina), que em paralelo com estudos experimentais forneceram um código, onde resultados em regime permanente e transitório sobre parâmetros tais como a temperatura, distribuição de espécies, e pressão dentro do leito catalítico de propulsores monopelente, permitiu avaliar a operação de propulsores desenvolvidos pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) (KESTEN, 1966; KESTEN, 1967; KESTEN, 1968; KESTEN, 1969). Efeitos das falhas do catalisador no leito para avaliação de diferentes tipos de catalisadores também podem ser estudados por meio da simulação numérica (HWANG et al., 2012), entre outros tipos de análises paramétricas e operacionais.

No Brasil, estudos sobre esta temática são relevantes, já que os propulsores monopelentes a hidrazina são frequentemente usados nas missões espaciais Brasileiras,

como o caso do mais recente satélite CBERS-04A¹. Existe grande interesse por parte do laboratório de Catálise, do Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no desenvolvimento de catalisadores que permitam um alto desempenho dos propulsores líquidos monopropelente (VIEIRA et al., 2005a; NETO et al., 2003).

Por sua parte, a simulação dos processos físicos, que ocorrem no leito catalítico de um propulsor monopropelente, apresenta um grande desafio, já que o escoamento dentro da câmara catalítica é reativo (envolvendo reações químicas homogêneas e heterogêneas) e passa através de um meio poroso, onde o processo de transferência de massa e calor tem um papel muito importante. Integrar estes processos físicos e termoquímicos implica a resolução de um conjunto de equações diferenciais parciais complexas.

Este problema, como mencionado anteriormente, já foi abordado antes no desenvolvimento de propulsores monopropelentes a hidrazina. Uma grande variedade de estudos teóricos, numéricos e experimentais pode ser encontrada na literatura sobre o assunto (KESTEN, 1967; SHANKAR et al., 1985; SCHMITZ; SMITH, 1967; CRESPO, 1976; KESTEN, 1968; SHANKAR et al., 1984; HWANG et al., 2012). Os estudos realizados propõem modelos exclusivos para decomposição de hidrazina. Estudos para propor um modelo geral, ou seja, que possa ser utilizado para qualquer tipo monopropelente para se decompor dentro de um leito catalítico, são possíveis, levando-se em conta que os processos termofísicos que ocorrem dentro de um leito catalítico são similares em todos os propulsores monopropelentes. A diferença apresenta-se no esquema reacional do monopropelente, parâmetros geométricos e algumas propriedades físicas do catalisador, que podem ser incluídas como parâmetros de entrada para um dado modelo proposto. A abordagem de um modelo geral é importante, porque atualmente vem sendo desenvolvidos novos tipos de monopropelentes limpos, para substituir monopropelentes tóxicos tais como a hidrazina. Estima-se que o uso de sistemas de propulsão líquida monopropelente continuará sendo chave para as missões espaciais.

Para modelagem da decomposição de um monopropelente no leito catalítico de um propulsor líquido monopropelente, existem diferentes softwares de fluidodinâmica computacional (CFD - por suas siglas em inglês *Computational Fluid Dynamics*), tais como o ANSYS® e COMSOL®, e outras ferramentas comerciais. O uso de um software livre de código aberto, tal como é o OpenFOAM®, permite uma simula-

¹satélite de sensoriamento remoto, <http://www.cbbers.inpe.br/sobre/cbbers04a.php>

ção razoável do problema, e com a vantagem de realizar modificações das aplicações (*solvers*) base para adaptação dos mais pequenos detalhes sobre o leito catalítico em questão. Por exemplo, a aplicação de diferentes características do meio poroso (HAFSTEINSSON, 2009; HORGUE et al., 2015), a aplicação de diferentes parâmetros e procedimentos para cálculo de transporte de massa e calor (NOVARESIO et al., 2012; MELO, 2013), o uso de modelo químico e termodinâmico (KWIATKOWSKIA et al., 2013; MAESTRI; CUOCI, 2013), e as adaptações mais detalhadas podem ser realizadas no OpenFOAM®. O OpenFOAM® é um software amplamente flexível e adaptativo as necessidades de problemas de CFD, onde o usuário pode administrar de forma eficiente as malhas computacionais e o processo de discretização das equações governantes da mecânica dos fluidos. Ainda, a ferramenta é capaz de resolver escoamento em regime permanente e transiente.

Por tudo o mencionado anteriormente, a seguir é apresentado a base e o desenvolvimento sobre o estudo numérico do processo de decomposição em câmaras catalíticas de propulsores monopropelentes.

1.2 Objetivo geral

Desenvolver um modelo analítico universal de decomposição e escoamento de monopropelente num leito catalítico e implementá-lo num código em OpenFOAM®, criando uma aplicação apropriada que posteriormente possa ser utilizado em projetos dos propulsores monopropelentes.

1.3 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são dados a seguir:

- Realizar uma revisão sobre propulsores monopropelentes.
- Identificar os principais estudos sobre propulsores monopropelentes a hidrazina.
- Identificar os principais modelos para leitos catalíticos fixos de propulsores monopropelentes e de um modelo adotado para um industrial.
- Identificar os principais modelos e teoria implementados em OpenFOAM®, e relacionados ao problema que aborda este trabalho (escoamento reativo em meio poroso, com transferência de calor e massa).
- Com base nos itens anteriores, propor as hipóteses e desenvolver um modelo

teórico que abranja todo o escopo do problema do escoamento dentro do leito catalítico.

- Implementar o modelo proposto no software OpenFOAM®.
- Identificar resultados na literatura com principais entradas para simulação e comparação, e posterior verificação e validação da aplicação desenvolvida.
- Analisar os resultados obtidos e verificar que a aplicação desenvolvida apresenta resultados confiáveis sobre o comportamento do fenômeno estudado.

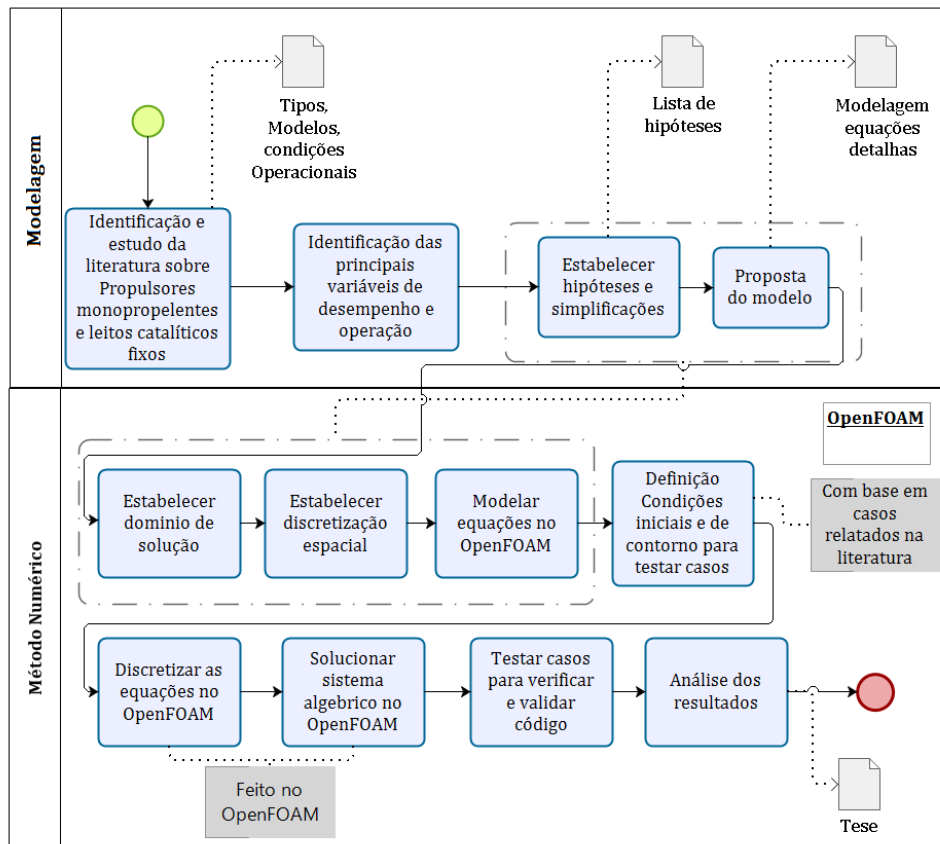
1.4 Metodologia

A abordagem deste trabalho implica na realização de um modelagem e no uso do método numérico. Na [Figura 1.2](#) é mostrado o diagrama de processo para desenvolvimento da metodologia.

Em primeiro lugar, para a modelagem foi realizada uma revisão da literatura sobre a formulação matemática e os fenômenos termofísicos que descrevem de forma adequada o processo de decomposição de monopropelente dentro de um leito catalítico. Nesta fase, também foram identificadas as principais variáveis de entrada para desenvolvimento do trabalho. As hipóteses foram formuladas para simplificação do estudo. Desse modo, um modelo foi proposto com base na avaliação das equações analíticas do problema em questão.

Na segunda etapa de desenvolvimento é utilizado o método de estudo numérico. Este é suportado pelo uso da fluidodinâmica computacional, CFD, que abrange a análise e resolução das equações de transporte e de Navier-Stokes utilizando esquemas matemáticos aplicados num código computacional. Esta abordagem permite uma aproximação matemática para diversos fenômenos da dinâmica de fluidos, como é o caso do problema abordado neste trabalho. Tendo como base a modelagem, que deve ter o mínimo de erros, é possível fazer uso do CFD. Usualmente, alguns erros na formulação do modelo podem ser visíveis durante o desenvolvimento. Existem, também, erros relacionados com o método numérico para solução dos modelos, os quais devem se controlar a convergência da solução, a tolerância aos erros numéricos e a discretização utilizada. É preciso também certa atenção na escolha tanto do modelo quanto do método de solução numérica, dado que estão intimamente relacionados. Portanto, é extremamente necessário o entendimento detalhado destes dois pontos. Quando o modelo é implementado dentro da plataforma de CFD escolhida, neste caso OpenFOAM®, a validação e verificação do código deve ser realizada por meio

Figura 1.2 - Diagrama da metodologia adotada para desenvolvimento deste trabalho.



Fonte: Kesten (1969)

de testes de casos. Os modelos compostos para teste no OpenFOAM® devem seguir as condições de contorno e iniciais similares aos casos já apresentados na literatura, estudos simulados por outros autores e experimentais.

Finalmente, com aplicação desta metodologia pretende-se obter os campos e distribuição dos principais parâmetros dentro do leito catalítico, e que influem no desempenho do propulsor monopropelente.

1.5 Estrutura da tese

A seguir é descrito de forma geral como está composto o resto do trabalho:

No **Capítulo 2** é apresentada uma revisão sobre propulsão líquida monopropelente, as principais categorias de propulsores líquidos monopropelentes. Neste Capítulo

também é fornecido um resumo sobre os parâmetros importantes para projeto de propulsores líquidos monopropelentes, os conceitos básicos sobre catálise. Adicionalmente, foi realizada uma revisão sobre modelagem de leitos catalíticos para propulsão espacial, um modelo geral de leitos catalíticos fixos. Finalmente, aplicações e classes desenvolvidas no OpenFOAM® e que abrangem leitos catalíticos fixos são dados no final do [Capítulo 2](#).

No [Capítulo 3](#) é realizada uma modelagem teórica da câmara catalítica do propulsor monopropelente. Na parte inicial do [Capítulo 3](#) é descrito o problema físico, subsequentemente, se descreve o processo de decomposição catalítica em ambiente confinado, as características do meio poroso, e finalmente, é fornecido o conjunto de equações proposto para modelar o leito catalítico.

O [Capítulo 4](#) trata sobre a implementação numérica do modelo matemático proposto. Se descreve nesse Capítulo em detalhe as principais classes utilizadas do OpenFOAM® para o modelo, e as modificações feitas na aplicação base (*reacting-Foam*). Também, no [Capítulo 4](#) se apresenta a estrutura básica dos casos utilizados para testar a aplicação desenvolvida.

As simulações do leito catalítico com a descrição detalhada dos casos utilizados para comparação são feitos no [Capítulo 5](#). Análise dos resultados, também se apresentam neste Capítulo.

As conclusões deste trabalho estão no [Capítulo 6](#).

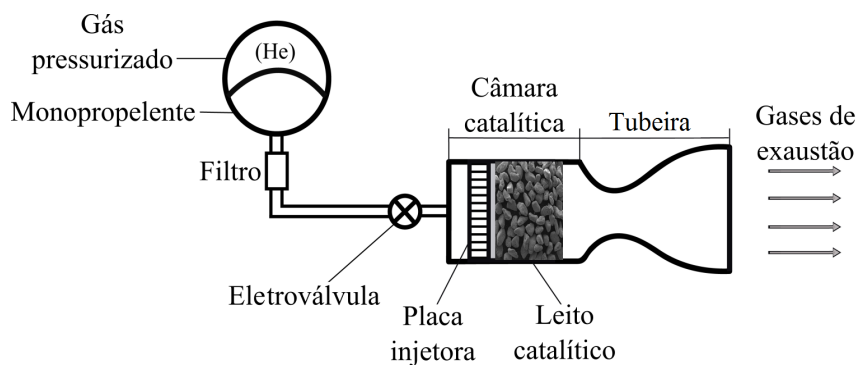
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste Capítulo está apresentada uma detalhada revisão da literatura sobre sistemas de propulsão líquida monopropelente, que é o foco deste trabalho. Maiores detalhes sobre o propulsor monopropelente a hidrazina são dados devido ao fato de eles serem os mais usados até hoje, e, porque para o desenvolvimento deste trabalho são utilizadas as informações disponíveis na literatura sobre estudos tanto teóricos, como numéricos e também experimentais deste propulsor. Uma breve revisão bibliográfica sobre tais estudos, incluindo uma modelagem geral de um leito fixo industrial também são incluídas no final deste Capítulo.

2.1 Propulsão líquida monopropelente

Um típico propulsor monopropelente e seus componentes estão apresentados na [Figura 2.1](#). Podem-se observar: o tanque de propelente com gás pressurizado que serve para garantir a pressão necessária na linha de propelente; o filtro; uma válvula que está acoplada ao propulsor para controlar o fluxo de propelente, e que alimenta a câmara catalítica; a placa de injetores que distribui uniformemente o propelente dentro do leito catalítico; o leito catalítico que é composto por um material catalisador, e onde o propelente é decomposto; e, finalmente, a tubeira ¹ onde os gases quentes são expelidos para produzir o empuxo. A câmara catalítica e a tubeira conformam o que é conhecido, em termos mais específicos de propulsão, como a câmara de empuxo.

Figura 2.1 - Esquema de um propulsor monopropelente e seus componentes.



Fonte: Adaptada de Sutton e Biblarz (2010).

¹Bocal convergente-divergente

O leito catalítico é o componente mais importante do propulsor monopropelente, é composto de um material catalisador construído em três diferentes configurações, um monólito (peça única), um pacote constituído por grãos de geometrias ² e tamanhos diversos, ou de uma gaze de arame (MAKLED; BELAL, 2009). O catalisador deve ser capaz de resistir às altas temperaturas, são feitos de metais preciosos, tais como paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh), rutênio (Ru), irídio (Ir), ouro (Au) ou prata (Ag), e suportados por um material ativo poroso. O catalisador é uma substância que muda a velocidade de uma reação e sai inalterado no processo (FOGLER et al., 2002).

Por outro lado, o combustível utilizado neste propulsor é um monopropelente, substância química capaz de liberar energia por reações químicas exotérmicas. O monopropelente pode ser feito de uma mistura de vários compostos ou somente um homogêneo, é estável em condições atmosféricas, mas se decompõe e gera gases quentes quando aquecido e catalisado por um material adequado. Um monopropelente para uso em propulsão espacial deve ser quimicamente e termicamente estável para garantir boas propriedades de armazenamento do líquido, no entanto, também facilmente decomposto e reativo tendo ótimas propriedades de combustão (SUTTON; BIBLARZ, 2010). As substâncias com potencial para uso como monopropelentes são o nitrometano, nitroglicerina, nitrato de etila, tetra-nitrometano, óxido de etileno, óxido nítrico, hidrazina, peróxido de hidrogênio e nitrato de n-propila (SUTTON; BIBLARZ, 2010). A maioria destes propelentes não são utilizados por serem excessivamente instáveis; apenas os três últimos foram testados em voo.

Na atualidade, os monopropelentes de hidrazina são os mais usados devido ao seu catalisador, o Shell-405, que apresenta um bom desempenho na decomposição, e é acessível comercialmente. O óxido nítrico e o peróxido de hidrogênio são considerados monopropelentes verdes³(também chamados de limpos ou não tóxicos). No entanto, estes apresentam algumas desvantagens tais como baixo desempenho em comparação a hidrazina, decomposição a temperaturas extremamente elevadas que dificultam o uso de alguns materiais, e a falta de catalisadores confiáveis e reutilizáveis para a sua decomposição. Atualmente, já foi testado com sucesso o propelente verde AF-M315E, com características similares e até melhores que da hidrazina, e com um catalisador confiável para a sua decomposição (SPORES, 2015).

A seguir são dadas as descrições dos principais tipos de propulsores líquidos mono-

²Esférica, cilíndrica oca, amorfa, entre outros

³*Green monopropellants*

propelentes que são categorizados segundo o monopropelente usado.

2.1.1 Propulsor monopropelente a hidrazina

Os propulsores monopropelentes a hidrazina têm sido estudados e testados no espaço há mais de 60 anos, de tal forma que apresentam alta confiabilidade. Os primeiros estudos sob estes foram realizados em 1949 no *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) dos Estados Unidos por Altman e Thomas (1949) e Grant e Arthur (1954), estes foram trabalhos empíricos. Posteriormente, trabalhos mais complexos sobre o desempenho dos monopropelentes de hidrazina, os quais incluíam estudos teóricos, numéricos e experimentais, foram realizados por Hearn e Young (1974), Garg (1979), Shankar et al. (1984), entre outros.

Em destaque, os primeiros veículos espaciais que orbitaram a terra utilizando sistemas de propulsão monopropelente de hidrazina foram o ATS-III e o INTELSAT 111, lançados em novembro de 1967 e dezembro de 1968, respectivamente (MAKLED; BELAL, 2009). Os monopropelentes de hidrazina possuem muitos estudos e trabalhos publicados mundialmente, os quais demonstram que esta é uma tecnologia chave na propulsão espacial, e devido também a sua disponibilidade comercial. Na Tabela 2.1 são apresentados os dados dos valores propulsivos típicos dos propulsores monopropelentes a hidrazina.

Tabela 2.1 - Parâmetros de desempenho típico dos propulsores monopropelentes a hidrazina (N_2H_4) testados no espaço.

Propriedade	Valor
Impulso específico	180 a 240 s
Temperatura máxima de operação	1273,15 a 1573,15 K
Relação empuxo-peso	10^{-1} a 10^{-2}
Duração	Segundo a minutos
Potência específica	0,02 a 200 kW/kg

Fonte: Sutton e Biblarz (2010).

Especificamente no Brasil, o Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) com recursos do programa da Missão Espacial Completa Brasileira (MECB) começou em 1983 os primeiros estudos com hidrazina anidra (CALEGAO; FREITAS, 1983). Logo depois, Bressan (1984) realizou um anteprojeto de um propulsor de hidrazina onde foram desen-

volvidas as especificações iniciais, análise teórica, testes paramétricos, simulação da missão e teste de qualificação. [Hinckel et al. \(2009\)](#) realizaram a qualificação de propulsores monopropelentes a hidrazina. Em 1991 foi inaugurado, no LCP/INPE, o Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) para a qualificação de sistemas de propulsão no Centro Espacial de Cachoeira Paulista, naquela época o único na América Latina. Neste local são testados, até hoje, monopropelentes de hidrazina e bipropelentes derivados de hidrazina (MMH e UDMH) com empuxos de até 200N em condições de vácuo. Assim, é de ressaltar a importância do desenvolvimento dos propulsores monopropelentes para uso em missões espaciais Brasileiras.

Características da hidrazina

A hidrazina, N_2H_4 , é um líquido tóxico, incolor, tem alto ponto de congelamento, com odor de amônia e forma pares hipergólicos, ou seja, é espontaneamente inflamável ao simples contato com concentrados de ácido nítrico (HNO_3), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ([SUTTON; BIBLARZ, 2010](#)). É bastante similar à água em propriedades físicas (vide a [Tabela 2.2](#)), mas quimicamente é bastante diferente. Também, reage com o dióxido de carbono e o oxigênio do ar, e pode entrar em ignição quando tem contato com óxidos metálicos ou se é exposta com uma superfície no ar, como um pano o tecido encharcado ([SUTTON; BIBLARZ, 2010](#)).

Tabela 2.2 - Propriedades físicas da hidrazina.

Propriedade	Valor
Massa molar	32 <i>g/mol</i>
Ponto de fusão	275,35 K
Ponto de ebulição	386,65 K
Temperatura de auto-ignição	543,15 K
Limite de explosividade no ar	4,7~ 100 %
Densidade	1004 <i>kg/m³</i> (298,15 K)
Pressão de vapor	2 KPa (298,15 K)
Tensão superficial	66,7 <i>mN/m</i> (298,15 K)
Viscosidade	9×10^{-4} <i>kg/ms</i> (298,15 K)

Fonte: [Schimidt \(1983\)](#).

Os componentes orgânicos líquidos derivados da hidrazina são o monometil-hidrazina (MMH) e o dimetil-hidrazina assimétrico (UDMH), estes têm propriedades físicas

e termoquímicas similares. Os três componentes são facilmente solúveis em água (formam hidratos de hidrazina), em álcool e outros componentes orgânicos polares (SUTTON; BIBLARZ, 2010). São, também, agentes redutores fortes, fracamente alcalinos e higroscópicos⁴.

A hidrazina tem calor de formação positivo e, geralmente, apresenta um bom desempenho comparado com outros combustíveis comuns. Ademais é um excelente monopropelente quando é descomposto por um sólido ou líquido catalítico adequado (SUTTON; BIBLARZ, 2010). Usualmente, é utilizado o irídio (Ir) como catalisador, pois este é muito efetivo à temperatura ambiente. Nesse sentido, diferentes catalisadores e diferentes volumes de reação fazem a reação de decomposição entrar em diversas concentrações dos produtos, resultando em gases que variam em composição e temperatura.

Por outro lado, a hidrazina reage com muitos materiais, e durante o armazenamento deve ser evitado o contato com alguns que causem a decomposição. Materiais compatíveis incluem vários aços inoxidáveis (303, 304, 321 ou 347), níquel (Ni), e alumínio (Al) das séries 1100 e 3003 (SUTTON; BIBLARZ, 2010). Em contrapartida, muitos materiais podem decompor a hidrazina a alta temperatura (entorno de 450K), de tal forma que devem ser evitados o ferro (Fe), cobre (Cu) e suas ligas (tais como bronze), monel, magnésio (Mn), zinco (Zn) e algumas ligas de alumínio (SUTTON; BIBLARZ, 2010).

É bom acrescentar ainda que a hidrazina em estado puro é um líquido estável (sendo aquecida de forma segura até 529,15 K), mas quando tem impurezas ou é aquecida a altas temperaturas, esta se pode decompor e liberar energia, sendo explosiva em algumas situações (SUTTON; BIBLARZ, 2010). Em condições de choque de pressão (onda de choque) se decompõe em temperaturas abaixo de 367 K (SUTTON; BIBLARZ, 2010). Conseqüentemente, em algumas condições a decomposição da hidrazina pode resultar em uma detonação violenta, causando problemas nos injetores e câmaras de empuxo em testes experimentais. Além disso, os efeitos nocivos para o pessoal que a manipule podem resultar pela ingestão, inalação de vapor ou contato prolongado com a pele, ademais é um agente mutagênico e cancerígeno. Por último, vale ressaltar que a hidrazina tem sido armazenada e selada em tanques por até 10 anos.

Decomposição catalítica da hidrazina

⁴Absorve a umidade do ar

Em princípio, a hidrazina é decomposta em amônia (NH_3), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). Adicionalmente, são várias as fases de decomposição que ocorrem em diferentes seções do leito catalítico, sendo pelo menos quatro: a vaporização do líquido, a decomposição catalítica heterogênea, a decomposição catalítica homogênea e a dissociação endotérmica de parte de amônia em nitrogênio e hidrogênio (SCHIMIDT, 1983).

A catálise usada com hidrazina é classificada pela velocidade das reações, como catálise espontânea e não espontânea (MAKLED; BELAL, 2009). Na catálise espontânea a hidrazina ignita imediatamente quando faz contato em um amplo intervalo de temperaturas, algumas vezes com temperaturas inferiores a 219 K. Em contrapartida, a catálise não espontânea requer alta temperatura antes da decomposição da hidrazina, uma vez que o catalisador é aquecido para se ativar. A primeira decomposição catalítica espontânea de hidrazina foi realizada com o catalisador Shell-405 (SCHMITZ; SMITH, 1967).

De fato, com o catalisador pode ser controlada a decomposição da hidrazina que, por sua vez, é utilizada para determinar o desempenho do propulsor. Portanto, o desenvolvimento de um catalisador com propriedades adequadas para aplicação em sistemas propulsivos é fundamental. O Shell-405 foi desenvolvido com êxito em 1960 e utilizado desde aquela época até hoje. É composto por 32% de irídio sobre um suporte de alumina, $Ir - Al_2O_3$, e foi feito, em princípio, pela *Shell Oil Company*. Algumas das suas propriedades são listadas na Tabela 2.3. Outros catalisadores para hidrazina que já foram desenvolvidos são o CNESRO e o KC 12 GA, por França e Alemanha, respectivamente. Os catalisadores Shell-405 e KC 12 GA são produzidos pela Aerojet e a empresa Alemã W.C Heraeus of Hanau, nomeados na indústria como S-405 e H-KC 12 GA, respectivamente.

Tabela 2.3 - Propriedades do catalisador Shell-405.

Propriedade	Valor
Densidade	$2186,7124 kg/m^3$
Calor específico	$923,4 J/kgK$
Condutividade térmica	$0,076921536 J/msK$

Fonte: Kesten (1967).

No LCP/INPE, os primeiros estudos realizados com catalisadores foram feitos por

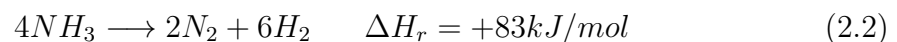
Cunha et al. (1989) com irídio e alumina (Ir/Al_2O_3). Posteriormente, Neto et al. (2003) prepararam catalisadores de irídio, rutênio e alumina ($Ir - Ru/Al_2O_3$), e rutênio e alumina (Ru/Al_2O_3) e estes foram comparados com o catalisador comercial Shell-405, apresentando um desempenho compatível de seu uso em aplicações espaciais de curto tempo. Os catalisadores do LCP/INPE também foram testados em um micropropulsor a hidrazina de 2N. Outros estudos no LCP/INPE estão sendo realizados desde 2001 por Vieira et al. (2005b) sobre a decomposição da hidrazina com catalisador de irídio suportado em compósito de nanofibras de carbono. Hinckel et al. (2009) testaram catalisadores de baixo custo, feitos de rutênio e alumina e de um catalisador homogêneo de carboneto de tungstênio, em propulsores de 35N.

Mecanismos de decomposição da hidrazina

A decomposição de hidrazina consiste em duas partes. A primeira, quando a hidrazina entra em contato com o catalisador, esta é decomposta exotermicamente em amônia e nitrogênio,

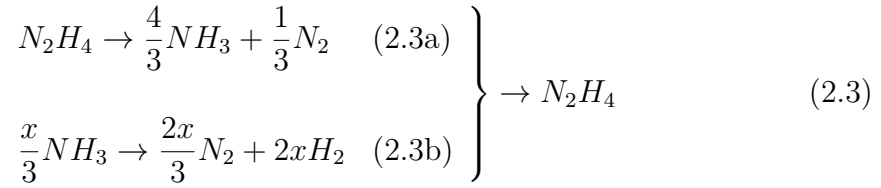


A segunda parte, mais lenta que a anterior, consiste na dissociação endotérmica da amônia em nitrogênio e hidrogênio,

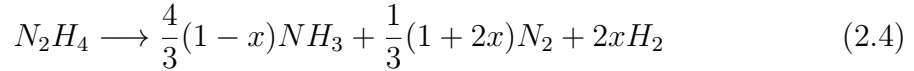


Na Equação 2.1, o calor é liberado pelo processo de decomposição de hidrazina, e na Equação 2.2, o calor é consumido pela dissociação da amônia. A dissociação da amônia pode ser controlada pelo projeto da geometria do leito catalítico (ADAMI et al., 2015). Assim, a baixa dissociação da amônia permite alcançar um máximo impulso específico, enquanto a alta dissociação da amônia diminui o peso molecular dos produtos gasosos, que, ao mesmo tempo é útil em aplicações de geração de gás.

Prosseguindo, chamando de x à fração molar de dissociação de amônia, o esquema reacional da decomposição da hidrazina pode ser reescrito por:



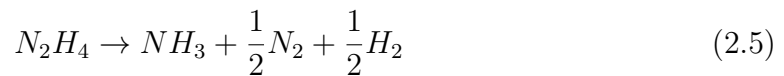
Logo,



x é uma das variáveis primordiais no projeto de propulsores monopropelente a hidrazina. Esta é determinada pelas condições do fluxo, a composição do leito catalítico e a forma do leito catalítico, e fica na faixa de 0 a 1. As três condições mencionadas são importantes para determinar o empuxo e o impulso específico de um propulsor monopropelente a hidrazina (HAN et al., 2009). A Equação 2.4 resume uma variedade de estequiometrias que podem ocorrer na decomposição de hidrazina, produzindo amônia, hidrogênio e nitrogênio. Vale ressaltar que uma das primeiras etapas a seguir para projeto de propulsores monopropelentes refere-se ao cálculo da composição química dos produtos da reação.

Cinética química da hidrazina

A estequiometria mais favorável para operação inicial, na entrada da câmara catalítica, é com $x = 1/4$ segundo o esquema reacional apresentado nos trabalhos de Schulz-Ekloff e Deppner (1989), Kesten (1966), assim, substituindo na Equação 2.4,



A subsequente decomposição da amônia completa o conjunto de reações simultâneas que determinam a cinética da decomposição da hidrazina (SCHULZ-EKLOFF; DEPPNER, 1989; KESTEN, 1966),



Para o esquema reacional acima, Equação 2.5 e Equação 2.6, as velocidades das reações formuladas (taxa de Arrhenius) para o catalisador comercial Shell-405 são (KES-

TEN, 1966):

$$r_{N_2H_4}^{Hom} = 2,14 \times 10^{10} C_{gi,N_2H_4} \exp \left[\frac{-18333,33}{T_{gi}} \right] \quad [kg/m^3 s] \quad (2.7)$$

$$r_{N_2H_4}^{Het} = 10^{10} C_{gs,N_2H_4} \exp \left[\frac{-2777,77}{T_{gs}} \right] \quad [kg/m^3 s] \quad (2.8)$$

$$r_{NH_3}^{Het} = 10^{14} C_{gs,NH_3} \exp \left[\frac{-27777,78}{T_{gs}} \right] \quad [kg/m^3 s] \quad (2.9)$$

Onde C é a concentração; os subscritos gi e gs representam o gás nos interstícios do leito catalítico e o gás na superfície catalítica, respectivamente. T_i e T_{gs} são dados em graus Kelvin. O fator pré-exponencial, primeira constante à direita das Equações 2.7-2.9, muda, dependendo da configuração do sistema, e refere-se ao fator de frequência de colisão das moléculas reagindo (HWANG et al., 2012). Este fator em conjunto com a energia da ativação da reação, que são parâmetros cinéticos, foram determinados empiricamente por tentativa e erro, e variam segundo os modelos de e.g. Shankar et al. (1984) ou Kesten (1966).

2.1.2 Propulsor monopropelente a óxido nitroso

O óxido nitroso, N_2O , é um propelente de baixa toxicidade, e disponível comercialmente. Na Tabela 2.4 estão apresentadas algumas das suas propriedades físicas. Este propelente pode ser armazenado no estado líquido por longos períodos. Devido a sua elevada pressão de vapor não é necessário um sistema de pressurização para expulsão a bordo (HENNEMANN, 2015). A utilidade deste propelente no espaço inclui sistemas propulsivos a gás frio, propulsores eletrotérmicos (do tipo *resistojet*), e sistemas propulsivos monopropelente e bipropelente (HENNEMANN, 2015).

O óxido nitroso é bastante estável e não reativo em condições de temperatura e pressão ambiente, e pode-se decompor exotérmicamente a uma temperatura acima dos $1073.15K$ ($800C$), e segundo a reação química (LOCATELLI, 2017):



A decomposição térmica do óxido nitroso é quase impossível de ser atingida sem o uso de um catalisador. Vários catalisadores têm sido estudados e testados para este monopropelente, entre estes, metais suportados e não suportados, óxidos puros e misturados, e sistemas zeolíticos. Os mais adotados para catálises do óxido nitroso são os metais suportados (LOCATELLI, 2017). Os materiais mais estáveis termicamente, e que servem como suporte são a sílica ou zircônio, e alumina, sendo que esta última é a mais usada. Também são usados o paládio ou platina com óxidos de cobre, cobalto, manganês ou ródio, que estão entre as melhores fases ativas. O zircônio combinado com ródio e/ou cobre tem aumentado no uso nos últimos tempos (LOCATELLI, 2017). O maior problema deste propulsor apresenta-se na elaboração de um catalisador de longa duração e confiável. Além disso, devido à elevada temperatura de decomposição (cerca de 1900K), existem limitantes para uso de materiais do sistema. Adicionalmente, o óxido nitroso apresenta baixos níveis de toxicidade, mas precauções devem ser tomadas quando existe exposição deste em alta concentração (LOCATELLI, 2017). O óxido nitroso é potencialmente um grande contribuinte para o efeito estufa (LOCATELLI, 2017). Mais detalhes sobre este propulsor monopropelente podem ser encontrados nos trabalhos de Locatelli (2017) e Hennemann (2015).

Tabela 2.4 - Propriedades físicas do óxido nitroso e do peróxido de hidrogênio.

Propriedade	Óxido nitroso	Peróxido de hidrogênio
Massa molar (<i>g/mol</i>)	44,0128	34,01
Ponto de fusão (K)	182,29	262
Ponto de ebulição (K)	184,67	414
Densidade (<i>kg/m³</i>)	745 (293,15 K/5,2MPa)	1395,7 (298,15 K)
Pressão de vapor (kPa)	5150 (293,15 K)	0,37 (298,15 K)

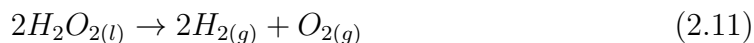
Fonte: Maia (2012).

2.1.3 Propulsor monopropelente a peróxido de hidrogênio

Desde seu uso no míssil alemão V-2, no ano 1930⁵, H_2O_2 , tem sido grande candidato para uso como monopropelente (SUTTON; BIBLARZ, 2010). Este monopropelente foi utilizado nos veículos espaciais X-1 e X-15, e nas primeiras espaçonaves tripuladas Mercúrio e Gemini (CERVONE et al., 2006). Uma série de investigações sobre este monopropelente foram realizadas em 1960 pela NASA, mas abandonadas pelo sucesso do catalisador comercial para hidrazina (CERVONE et al., 2006). O veículo lançador russo Soyuz, operando por mais de 40 anos, usou o peróxido de hidrogênio como gerador de gás para o accionamento da bomba de turbina principal (CERVONE et al., 2006). Estes são somente alguns exemplo dos usos deste monopropelente na propulsão espacial.

O peróxido de hidrogênio tem sido considerado alternativa à hidrazina, pois é um monopropelente atóxico, de baixo custo e é assinalado como um propelente verde. Por muito tempo este monopropelente tem sido considerado instável, difícil de manusear e impossível de armazenar por longos períodos. Estudos feitos por Ventura (2005) têm comprovado que o peróxido de hidrogênio a 98% pode ser armazenado por mais de 17 anos. Comparado com a hidrazina, o peróxido de hidrogênio não é um agente mutagênico nem cancerígeno; por tal razão, menos procedimentos de segurança no armazenamento e no manuseio podem ser tomados (MAIA, 2012).

O peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, um pouco mais viscoso que a água, e altamente oxidante. Algumas das suas mais relevantes propriedades físicas são apresentadas na Tabela 2.4. Este propelente é ambientalmente amigável⁶. A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é exotérmica e gera produtos gasosos aquecidos contendo vapor de água e oxigênio (MAIA, 2012):



Para decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio são utilizados catalisadores feitos com prata metálica, permanganatos de metais alcalinos e óxidos de manganês tais como o dióxido de manganês (MnO_2) ou óxido de manganês III (Mn_2O_3) (LOCATELLI, 2017). Catalisadores mássicos à base de óxidos mistos de cobalto e manganês têm sido também utilizados (MAIA, 2012).

⁵como propelente auxiliar com 80 % de peróxido de hidrogênio

⁶*environmentally friendly*

Um dos maiores problemas com este propelente é sua instabilidade termodinâmica, pois no caso de um aquecimento excessivo e prolongado, este pode resultar na decomposição do peróxido, levando a um aquecimento adicional da massa líquida e causando um efeito de cascata (LOCATELLI, 2017). Especialmente as altas concentrações, este pode produzir reações descontroladas, sobretudo na fase de vapor (detonações não ocorrem na fase líquida). Adicionalmente, outro grande problema é a falta de um catalisador confiável e reutilizável para a sua decomposição (LOCATELLI, 2017). Esta é uma grande desvantagem porque evita que o peróxido de hidrogênio seja amplamente usado por grandes períodos, em missões espaciais de longa duração (LOCATELLI, 2017). Maiores detalhes sobre o propulsor monopropelente a peróxido de hidrogênio podem ser encontrados no trabalho de Maia (2012).

2.1.4 Propulsor monopropelente a AF-M315E

Os propulsores monopropelente da *Aerojet Rocketdyne* GR-1 e GR-22, de 1 e 22 N, respectivamente, são fruto de mais de duas décadas de pesquisa no programa *Green Propulsion Infusion Mission* (GPIM) da NASA (MASSE et al., 2016). Nesse programa foi desenvolvido o monopropelente AF-M315E e seu catalisador, o LCH-240 da *Aerojet*. Esse último demonstrou resistência suficiente dentro do ambiente de decomposição/combustão do propulsor e uma alta vida útil do propulsor (SPORES, 2015). Os propulsores monopropelentes a AF-M315E são sistemas de propulsão de propelente verde, que têm alto desempenho (mais de 50 por cento) comparados com aqueles que são a hidrazina.

O propelente AF-M315E chamado assim por suas siglas em inglês *Air Force Monopropellant 315E* é um verdadeiro líquido iônico derivado da água e do nitrato de hidroxilamônio (HAN), e é um combustível altamente higroscópico (MASSE et al., 2016). Dentro de suas características mais favoráveis estão seu baixo risco de toxicidade e alta estabilidade da sua mistura (mesmo a temperaturas muito baixas⁷), alta solubilidade e pressão de vapor insignificante de todos os componentes da solução, de modo que a exposição indefinida ao ambiente aberto não apresenta problemas de segurança (MASSE et al., 2016).

Mais detalhes sobre este tipo inovador de tecnologia de propulsão monopropelente podem ser encontrados nos trabalhos de Spores (2015) e Masse et al. (2016).

⁷O AF-M315E pode estar a temperaturas muito baixas, durante longos períodos, contrário à hidrazina que deve ser aquecida para evitar o congelamento (MASSE et al., 2016).

2.2 Parâmetros importantes para projeto de propulsores líquidos monopropelentes

2.2.1 Cálculo termodinâmico

Uma das etapas indispensáveis no projeto de propulsores líquidos monopropelentes refere-se ao cálculo da composição química do propelente, já que desta dependem, em especial, a temperatura de chama adiabática, razão de calores específicos, e massa molar média, as quais são propriedades da mistura gasosa. Definição do esquema reacional para decomposição do monopropelente deve ser estabelecido na tentativa de auxiliar no cálculo das propriedades termodinâmicas dos gases resultantes. As variáveis do escoamento, tais como o fluxo de massa de propelente que atravessa o leito catalítico, e as características do leito catalítico, tais como o comprimento, podem alterar as propriedades termodinâmicas e, conseqüentemente, dessas pode ser controlado o desempenho do sistema propulsivo (BREISSAN, 1984). Em propulsores monopropelente a hidrazina, por exemplo, o controle é caracterizado pelo grau de dissociação de amônia, o qual indica o quanto a reação (Equação 2.2) é completa. Nas subsecções a seguir serão mostradas algumas expressões para cálculo termodinâmico de propulsores monopropelente a hidrazina.

No caso de propulsores monopropelente a hidrazina algumas expressões têm sido formuladas na tentativa de encontrar uma temperatura de reação adiabática (ou temperatura total da câmara catalítica), com o intuito de estabelecer um parâmetro inicial para projeto dos propulsores. Os métodos utilizados para obter a temperatura total da câmara catalítica, a massa molar e a relação dos calores específicos, segundo Adami et al. (2015), são o adiabático, por meio dos cálculos em um software de equilíbrio químico (CERVONE et al., 2006), ou pelo método de Kesten (KESTEN, 1967).

Uma aproximação da temperatura da câmara catalítica foi formulada por Schmitz e Smith (1967):

$$T_c = 1650 - 780X \quad [K] \quad (2.12)$$

O método de Kesten (1967) para cálculo dessa temperatura é o mais usado e, razoavelmente, preciso comparado com os experimentos. Segundo Williams (1973),

$$T_c = 1020 \left\{ (1 - X) + \left[0,75 \left(\frac{p_c}{6,8948} \right) \right] \right\} + 1535 \quad [^\circ\text{R}] \quad (2.13)$$

onde,

$$1 - X = 0,304 \left(\frac{G}{Z} \right)^{0,28} \left\{ \left[(1,22a^{0,17} - 0,17) \left(\frac{6,8948}{p_c} \right)^{0,22} \right] + 0,17 \right\} \quad (2.14)$$

Nas equações 2.13 e 2.14, a temperatura total do fluido, T_c , e a fração molar da amônia, X , são dadas em termos da p_c , G , Z e a , que são a pressão da câmara catalítica (*bar*), o fator de carga do leito (kg/m^2s), o comprimento do reator (m) e o raio da partícula (m), respectivamente. A expressão empírica não prediz corretamente o comportamento no caso de uma reação lenta (MAKLED; BELAL, 2009).

Han et al. (2009) determinaram relações para a temperatura, a pressão e a vazão mássica, em termos da pressão de entrada na câmara catalítica, p_{in} , e usadas num modelo de simulação feito por eles:

$$T_c = 0,017p_{in}^3 - 1,287p_{in}^2 + 33,293p_{in} + 604,936 \quad [^\circ\text{C}] \quad (2.15)$$

$$p_c = 0,494p_{in} + 1,021 \quad [bar] \quad (2.16)$$

$$\dot{m}_p = 7,434 \times 10^{-2}p_{in} + 0,213 \quad [g/s] \quad (2.17)$$

As aproximações mencionadas foram para o catalisador Shell-405.

Em síntese, dado um valor de X , é possível calcular a massa molar média, razão de calores específicos e a temperatura da reação, através de uso de softwares de

equilíbrio termodinâmico, tais como o NASA CEA. Para isso, é utilizado o equacionamento para cálculo das propriedades termodinâmicas da mistura gasosa:

$$\bar{M} = \sum_{\alpha} X_{\alpha} M_{\alpha} \quad (2.18)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{\bar{C}_p(T_c)}{\bar{C}_p(T_c) - \bar{R}} \quad (2.19)$$

$$Y_{\alpha} = \frac{X_{\alpha} M_{\alpha}}{\sum_{j=1}^{\alpha} X_j M_j} \quad (2.20)$$

$$\frac{c_{p,\alpha}}{R} = a_{1\alpha} + a_{2\alpha} T_c + a_{3\alpha} T_c^2 + a_{4\alpha} T_c^3 + a_{5\alpha} T_c^4 \quad (2.21)$$

$$\frac{H_{\alpha}^0}{RT_c} = \frac{1}{RT_c} \int_0^{T_c} C_{p\alpha} dT = a_{1\alpha} + \frac{a_{2\alpha}}{2} T_c + \frac{a_{3\alpha}}{3} T_c^2 + \frac{a_{4\alpha}}{4} T_c^3 + \frac{a_{5\alpha}}{5} T_c^4 + \frac{a_{6\alpha}}{T_c} \quad (2.22)$$

$$\frac{S_{\alpha}^0}{R} = \int_0^{T_c} \frac{C_{p\alpha} dT}{RT_c} = a_{1\alpha} \ln T_c + a_{2\alpha} T_c + \frac{a_{3\alpha}}{2} T_c^2 + \frac{a_{4\alpha}}{3} T_c^3 + \frac{a_{5\alpha}}{4} T_c^4 + a_{7\alpha} \quad (2.23)$$

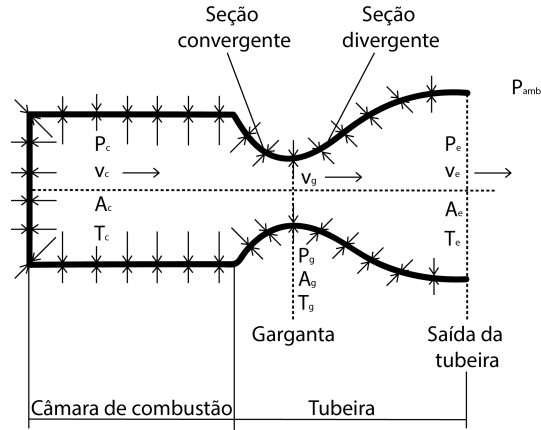
Onde o subscrito α é a α -ésima espécie. \bar{M} , $C_{p,\alpha}$, H_{α} e S_{α} são a massa molar das espécies químicas, o calor específico a pressão constante, a entalpia e a entropia das α -ésimas espécies químicas, respectivamente. Os parâmetros são dados em termos da temperatura da câmara catalítica.

2.2.2 Parâmetros propulsivos

Na [Figura 2.2](#) é mostrada a seção transversal de um propulsor químico, mostra-se também a distribuição de forças de pressão, entre outros parâmetros que caracterizam cada seção, estes são fundamentais no projeto do propulsor.

Na sub-seção anterior foram apresentadas algumas aproximações para cálculo da temperatura da câmara catalítica ou de combustão de um propulsor monopropelente a hidrazina. De acordo com este valor, que deve ser previamente calculado, a seguir

Figura 2.2 - Distribuição das forças de pressão na câmara de combustão ou leito catalítico e na tubeira de um propulsor químico. Os subscritos c , g , e e amb se referem aos parâmetros da câmara, garganta, saída e ambiente, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Sutton e Biblarz (2010).

se apresenta o equacionamento para cálculo dos parâmetros principais no projeto de um propulsor químico. Nesse sentido, o equacionamento está em acordo com a aproximação de escoamento compressível, isentrópico e "congelado"(frozen).

Os parâmetros da garganta são:

$$T_g = T_c \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right) \quad [K] \quad (2.24)$$

$$p_g = p_c \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad [Pa] \quad (2.25)$$

$$\rho_g = \frac{p_g}{RT_c} \quad [kg/m^3] \quad (2.26)$$

$$v_g = \sqrt{\gamma RT_c} \quad [m/s] \quad (2.27)$$

Os parâmetros na saída da tubeira são:

$$M_e = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{p_c}{p_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]} \quad (2.28)$$

$$T_e = \frac{T_c}{\left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_e^2 \right)} \quad [K] \quad (2.29)$$

$$\rho_e = \frac{p_e}{RT_e} \quad [kg/m^3] \quad (2.30)$$

A velocidade característica é

$$c^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma}} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad [m/s] \quad (2.31)$$

A relação de área entre a saída, a garganta e o coeficiente de empuxo são:

$$\frac{A_e}{A_g} = \frac{1}{M_e} \left[\frac{2}{\gamma + 1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_e^2 \right) \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (2.32)$$

$$C_F = \gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{2}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} + \left(\frac{p_e - p_{amb}}{p_c} \right) \left(\frac{A_e}{A_g} \right) \quad (2.33)$$

A velocidade efetiva na saída, área da garganta e a vazão mássica são,

$$c = C_F c^* \quad [m/s] \quad (2.34)$$

$$A_g = \frac{F}{C_F p_c} \quad [m^2] \quad (2.35)$$

$$\dot{m} = \frac{A_g p_c}{c^*} \quad [kg/s] \quad (2.36)$$

Finalmente, o empuxo e o Impulso específico são dados por:

$$F = C_F p_c A_g \quad [N] \quad (2.37)$$

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} g_0} = \frac{c}{g_0} \quad [s] \quad (2.38)$$

2.2.3 Projeto do leito catalítico

Os principais parâmetros de projeto de um leito catalítico são o fluxo de massa (conhecido na literatura, também, como fator de carga) e a queda de pressão (MAKLED; BELAL, 2009). Por um lado, o fluxo de massa pode ser calculado por:

$$G = \frac{\dot{m}}{A_{ca}} \quad [kg/m^2 s] \quad (2.39)$$

Onde, \dot{m} e A_{ca} são a vazão mássica da hidrazina e a área da seção transversal do conjunto catalítico, respectivamente.

Por outro lado, a queda de pressão no leito catalítico não deve exceder $6atm$ (usualmente é de $2 - 2,5atm$), um alto valor requer uma alta pressão de alimentação

(MAKLED; BELAL, 2009). O valor limitante de queda de pressão deve ser estabelecido para evitar a ruptura do catalisador.

O fluxo de massa e a pressão na câmara são variáveis importantes na limitação da dissociação da amônia. Estes podem ser calculados para atingir características preestabelecidas de uma mistura gasosa resultante da decomposição catalítica. Por outro lado, podem ser calculadas primeiro as características geométricas do leito catalítico, e a partir deste são obtidas as propriedades da mistura gasosa resultante (BRESSAN, 1984). O equacionamento a seguir é baseado no uso de hidrazina anidra e do catalisador Shell-405.

O comprimento de leito catalítico calculado por Kesten (1968) é

$$L_{min} = 6 \times 10^{-3} + \frac{4,386G^{0,554}}{p_c^{0,306} a_s^{0,3}} [m] \quad (2.40)$$

Onde L_{min} , p_c , G e a_s são o comprimento mínimo do leito (m), pressão de estagnação (Pa), o fluxo de massa ($kg/m^2 \cdot s$) e área superficial específica da menor porção do leito catalítico (m^2/m^3), respectivamente.

Uma outra relação foi formulada por Schmitz e Smith (1967), onde

$$L_{min} = 36,5 - 1,07p_c + 30,5G^{0,45} [mm] \quad (2.41)$$

O número de Reynolds do escoamento no leito catalítico é,

$$Re = 3,03 \times 10^4 \frac{G}{a_s} \quad (2.42)$$

A queda de pressão no leito catalítico pode ser calculada através de duas equações, dependendo do número de Reynolds,

$$\Delta p_c = 2,16 \times 10^5 \frac{a_s^{1,2} G^{1,8} L_{min}}{1,7\varepsilon_i p_c} \quad 100 < Re < 600 \quad (2.43)$$

$$\Delta p_c = 3,75 \times 10^5 \frac{a_s G^2 L_{min}}{1,7 \varepsilon_i p_c} \quad 600 < Re < 3000 \quad (2.44)$$

Na Equação 2.44, ε_i é a porosidade do leito, que com A_{se} caracterizam o leito catalítico. No trabalho de Bressan (1984) é possível encontrar as curvas destes parâmetros com respeito ao diâmetro do leito catalítico fornecido pela *Rocket Research Corporation* para o catalisador Shell-405.

Finalmente, é bom acrescentar ainda que podem surgir diversos problemas mecânicos, térmicos e químicos no processo de decomposição da hidrazina, estes afetam diretamente o leito catalítico. Os mais importantes são o desgaste catalítico e o envenenamento do catalisador (SUTTON; BIBLARZ, 2010). O desgaste catalítico, ou as perdas físicas de material catalítico, deriva do movimento e da abrasão dos pellets com perdas de partículas muito finas. De forma que o esmagamento dos pellets pode ocorrer pela expansão externa e pelos picos de sobrepressão momentânea. Por outro lado, a atividade catalítica também pode diminuir pelo envenenamento, por quantidades de contaminante presente na hidrazina, tais como a anilina, monometilhidrazina, dimetilhidrazina assimétrico, sulfuro, zinco, sódio e ferro. Alguns destes contaminantes vêm com grau de monopropelente hidrazina e alguns adicionados nos tanques, pressurização e tubulação de propelente no veículo espacial. Em conclusão, a degradação catalítica, independentemente da causa, produz atrasos de ignição, sobrepressões e picos de pressão, diminuindo o impulso específico nos propulsores monopropelentes.

2.3 Revisão sobre os modelos teóricos e numéricos

O modelo teórico que descreve os processos físicos e termoquímicos que ocorrem no interior da câmara catalítica requer uma detalhada avaliação. Os modelos já desenvolvidos em pesquisas na área de reatores químicos, e reportados na literatura, tornam-se uma ferramenta importante. Fundamentalmente, os modelos matemáticos implementados são baseados em escoamentos multifásicos; muitos dos modelos de reatores de leito fixo tem sido sintetizados nos livros de Jakobsen (2014) e Vafai (2015). Estes modelos têm fornecido uma aproximação razoável sobre o problema. Estudos mais específicos sobre reatores catalíticos de hidrazina também tem sido desenvolvidos com o intuito de fornecer uma aproximação com estudos experimentais feitos em paralelo (KESTEN, 1966; KESTEN, 1967; KESTEN, 1968). A seguir se descrevem estes modelos com mais detalhe e um dos modelos de leito fixo mais geral.

2.3.1 Modelos teóricos e numéricos sobre propulsores monopropelente

Um dos primeiros estudos analíticos sobre reatores catalíticos foi realizado na NASA por Kesten (1966) durante o desenvolvimento do catalisador Shell-405, e tem sido utilizado como base em muitos dos modelos analíticos e de simulação, posteriores, e feitos por outros autores, como Villalobos e Devloo (1989), Makled e Belal (2009), Hwang et al. (2012). Nesse trabalho foi elaborado um modelo de simulação numérica que descreveu o comportamento em regime permanente e transiente de um sistema reator. No modelo é assumido que há mistura radial completa na fase de gás livre (ou líquido). Kesten (1966) sugeriu equações governantes das "fases"⁸ gasosa e sólida. Deve ser ressaltado que neste modelo é considerada somente a região da câmara catalítica onde tanto reagente como produtos estão na forma de vapor de gás, já que as outras regiões, onde a hidrazina está em forma líquida, e líquido-sólido, são consideradas muito menores comparadas com a região de vapor. Também são consideradas duas misturas de gases dentro da câmara catalítica, um gás intersticial e um gás estagnado nas partículas catalíticas, sendo o primeiro aquele que está escoando através do leito. Estas suposições também tem sido adotadas nos subsequentes modelos e.g. Villalobos e Devloo (1989).

Inicialmente, Kesten (1966) desenvolveu um programa computacional para representação de um modelo microscópico, unidimensional e bidimensional, em regime permanente, de uma câmara catalítica. O objetivo do programa foi fornecer a solução simultânea das equações integrais implícitas descrevendo os perfis das concentrações dos reagentes e a temperatura nas partículas catalíticas porosas, em conjunto com as equações que descrevem a mudança da concentração dos reagentes e a temperatura com a posição axial na fase intersticial (equacionamento é descrito detalhadamente em Kesten (1966)). Posteriormente, foi desenvolvido um programa computacional para representação de um modelo macroscópico transiente bidimensional da câmara catalítica, descrito nos trabalhos de Kesten (1967), Kesten (1968), Kesten (1969). O modelo final produto dessas pesquisas, entre 1966 e 1969, é apresentado na Tabela 2.5.

Kesten (1966) descreve que na região do vapor do reator, para as temperaturas existentes, pode ser mostrado que as concentrações da amônia em fase gasosa na superfície da partícula catalítica porosa e do gás intersticial têm valores aproximados, $C_{gs,NH_3} \sim C_{gi,NH_3}$, respectivamente. Isto acontece, desde que a taxa de transporte

⁸no modelo é falado sobre fases, na verdade, são considerados o gás intersticial(fase fluida que pode ser gás ou líquido) e o gás estagnado nas partículas + sólido (fase gasosa + sólido)

Tabela 2.5 - Equações de balanço: (1) momento, (2) espécies no gás intersticial, (3) espécies no gás na partícula catalítica, (4) entalpia no gás intersticial e (5) temperatura nas partículas catalíticas.

Modelo de Kesten (1969)		Eq.
$\frac{\partial G}{\partial z} = F - \sum_i a_s k_{c,\alpha} (C_{gi,\alpha} - C_{gs,\alpha}) - \frac{A_s \varepsilon}{V_c} \left[G - (p\sqrt{M/T_{gi}}) \left(\frac{G}{p\sqrt{M/T_{gi}}} \right)_{ss} \right]_{z=L}$		(1)
$\varepsilon \rho_{gi} \frac{\partial w_{gi,N_2H_4}}{\partial t} + G \frac{\partial w_{gi,N_2H_4}}{\partial z} = F - \varepsilon r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,N_2H_4} (C_{gi,N_2H_4} - C_{gs,N_2H_4}) - w_{gi,N_2H_4} F + w_{gi,N_2H_4} \sum_i a_s k_{c,N_2H_4} (C_{gi,N_2H_4} - C_{gs,N_2H_4})$		(2.1)
$\varepsilon \rho_{gi} \frac{\partial w_{gi,NH_3}}{\partial t} + G \frac{\partial w_{gi,NH_3}}{\partial z} = \varepsilon \frac{M_{NH_3}}{M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,NH_3} (C_{gi,NH_3} - C_{gs,NH_3}) - w_{gi,NH_3} F + w_{gi,NH_3} \sum_i a_s k_{c,NH_3} (C_{gi,NH_3} - C_{gs,NH_3})$		(2.2)
$\varepsilon \rho_{gi} \frac{\partial w_{gi,N_2}}{\partial t} + G \frac{\partial w_{gi,N_2}}{\partial z} = \varepsilon \frac{M_{N_2}}{2M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,N_2} (C_{gi,N_2} - C_{gs,N_2}) - w_{gi,N_2} F + w_{gi,N_2} \sum_i a_s k_{c,N_2} (C_{gi,N_2} - C_{gs,N_2})$		(2.3)
$\varepsilon \rho_{gi} \frac{\partial w_{gi,H_2}}{\partial t} + G \frac{\partial w_{gi,H_2}}{\partial z} = \varepsilon \frac{M_{H_2}}{2M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,H_2} (C_{gi,H_2} - C_{gs,H_2}) - w_{gi,H_2} F + w_{gi,H_2} \sum_i a_s k_{c,H_2} (C_{gi,H_2} - C_{gs,H_2})$		(2.4)
$\varepsilon_p \frac{\partial C_{gs,N_2H_4}}{\partial t} = -r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{3}{d_p} k_{c,N_2H_4} (C_{gi,N_2H_4} - C_{gs,N_2H_4})$		(3.1)
$\varepsilon_p \frac{\partial C_{gs,NH_3}}{\partial t} = \left[\frac{M_{NH_3}}{M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Het} - r_{NH_3}^{Het} \right] + \frac{3}{d_p} k_{c,NH_3} (C_{gi,NH_3} - C_{gs,NH_3})$		(3.2)
$\varepsilon_p \frac{\partial C_{gs,N_2}}{\partial t} = \left[\frac{M_{N_2}}{2M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{28}{34} r_{NH_3}^{Het} \right] + \frac{3}{d_p} k_{c,N_2} (C_{gi,N_2} - C_{gs,N_2})$		(3.3)
$\varepsilon_p \frac{\partial C_{gs,H_2}}{\partial t} = \left[\frac{M_{H_2}}{2M_{N_2H_4}} r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{6}{34} r_{NH_3}^{Het} \right] + \frac{3}{d_p} k_{c,H_2} (C_{gi,H_2} - C_{gs,H_2})$		(3.4)
$\varepsilon \rho_i \frac{\partial h_{gi}}{\partial t} = -G \frac{\partial h_{gi}}{\partial z} - \varepsilon H r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s h_c (T_{gi} - T_s) - F (h_{gi} - h_F) - 4 \frac{h_w}{d_c} (T_{gi} - T_w)$		(4)
$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -[H r_{N_2H_4}^{Het} + H r_{NH_3}^{Het}] + \frac{3}{d_p} h (T_{gi} - T_s)$		(5)

Fonte: Adaptado de Kesten (1969).

do material do volume do gás para a superfície das partículas catalíticas, seja muito maior que a taxa de dissociação da amônia dentro das partículas. No entanto, no caso da decomposição de hidrazina, na região de vapor, a taxa de decomposição catalítica é muito alta, então, $C_{gs,N_2H_4} \ll C_{gi,N_2H_4}$, conseqüentemente, a taxa de reação é governada pela taxa de transferência de massa do volume do vapor para a superfície das partículas catalíticas. A taxa é dada por $k_{c,N_2H_4} C_{i,N_2H_4}$, onde o coeficiente de transferência de massa, $k_{c,\alpha}$, pode ser estimado por (KESTEN, 1966).

$$k_{c,\alpha} = \frac{0,61G}{\rho} \left(\frac{\mu}{\rho D_{m,\alpha}} \right)^{-0,667} \left(\frac{G}{a_s \mu} \right)^{-0,41} \quad [ft/s] \quad (2.45)$$

Na equação acima, Equação 2.12, G^9 , ρ , μ , $D_{m,\alpha}$, a_s são o carregamento, a densidade da mistura, viscosidade da mistura, coeficiente de difusividade, e área específica da partícula, respectivamente.

⁹Densidade vezes a velocidade ($\varepsilon \rho \mathbf{u}$)

O modelo bidimensional em regime permanente feito por [Kesten \(1967\)](#) forneceu os perfis das concentrações da hidrazina e da amônia e da temperatura, para uma dada pressão na câmara catalítica, e com respeito a distância axial da câmara catalítica. Neste programa foi descrita a difusão turbulenta de calor e massa na fase intersticial com a difusão de calor e massa dentro das partículas catalíticas, e entre as partículas e a fase intersticial. O coeficiente de transporte de calor utilizado nesse trabalho foi:

$$h_c = 0,74 \left(\frac{G}{a_p \mu} \right)^{-0,41} (\bar{C}_F G) \quad [Btu/ft^2 s R] \quad (2.46)$$

As condições de contorno consideradas para difusão de calor e massa foram baseadas na teoria do filme fino entorno da partícula catalítica esférica. Estes levam a uma simplificação nas equações de transporte onde os termos difusivos são representados nas como:

$$D_{m,\alpha} \nabla^2 C_{gi,\alpha} = k_{c,\alpha} (C_{gi,\alpha} - C_{gs,\alpha}) \quad (2.47)$$

$$\kappa_p \nabla^2 T = h_c (T_{gi} - T_s) \quad (2.48)$$

O trabalho de [Villalobos e Devloo \(1989\)](#), baseado nos trabalhos feitos por [Kesten \(1966\)](#), [Kesten \(1967\)](#), [Kesten \(1968\)](#), é um modelo simplificado, transiente, que considera a operação contínua do reator, com transferência de calor e massa. Nesse trabalho é adotada também a teoria de filme fino para descrição do transporte de massa e calor entre o gás intersticial e o gás estagnado nas partículas catalíticas. Na [Tabela 2.6](#) são resumidas as equações propostas por [Villalobos e Devloo \(1989\)](#).

Na equação de balanço de momento nos termos de fonte, lado direito da equação 1/[Tabela 2.6](#), é considerado o termo de fonte devido às forças de fricção (segundo termo do lado direito da equação, $2f\varepsilon^{1,3}\rho_i u_i^2 a_s$) e a contribuição do fluxo de momento devido à transferência de massa através da superfície delimitante (terceiro termo do lado direito da equação, $u_i \sum_i a_s k_{c,\alpha} (C_{gi,\alpha} - C_{gs,\alpha})$). As equações de balanço de espécies no gás intersticial são 2.1-2.4. As equações de balanço de espécies

Tabela 2.6 - Equações de balanço: (1) momento, (2) espécies no gás intersticial, (3) espécies no gás na partícula catalítica, (4) entalpia no gás intersticial e (5) temperatura nas partículas catalíticas. $C_i = w_i\rho/M_i$.

Modelo de Villalobos e Devloo (1989)	Eq.
$\varepsilon\left[\frac{\partial(\rho_i u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i u_i^2)}{\partial z}\right] = -\varepsilon\frac{\partial p}{\partial z} - 2f\varepsilon^{1,3}\rho_i u_i^2 a_s - u_i \sum_i a_s k_{c,\alpha}(C_{gi,\alpha} - C_{gs,\alpha})$	(1)
$\varepsilon\left[\frac{\partial C_{gi,N_2H_4}}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C_{gi,N_2H_4})}{\partial z}\right] = -\varepsilon r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,N_2H_4}(C_{gi,N_2H_4} - C_{gs,N_2H_4})$	(2.1)
$\varepsilon\left[\frac{\partial C_{gi,NH_3}}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C_{gi,NH_3})}{\partial z}\right] = \varepsilon\frac{17}{32}r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,NH_3}(C_{gi,NH_3} - C_{gs,NH_3})$	(2.2)
$\varepsilon\left[\frac{\partial C_{gi,N_2}}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C_{gi,N_2})}{\partial z}\right] = \varepsilon\frac{28}{64}r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,N_2}(C_{gi,N_2} - C_{gs,N_2})$	(2.3)
$\varepsilon\left[\frac{\partial C_{gi,H_2}}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C_{gi,H_2})}{\partial z}\right] = \varepsilon\frac{2}{64}r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s k_{c,H_2}(C_{gi,H_2} - C_{gs,H_2})$	(2.4)
$\varepsilon_p \frac{\partial(C_{gs,N_2H_4})}{\partial t} = -r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{3}{d_p}k_{c,N_2H_4}(C_{gi,N_2H_4} - C_{gs,N_2H_4})$	(3.1)
$\varepsilon_p \frac{\partial(C_{gs,NH_3})}{\partial t} = \left[\frac{17}{32}r_{N_2H_4}^{Het} - r_{NH_3}^{Het}\right] + \frac{3}{d_p}k_{c,NH_3}(C_{gi,NH_3} - C_{gs,NH_3})$	(3.2)
$\varepsilon_p \frac{\partial(C_{gs,N_2})}{\partial t} = \left[\frac{28}{64}r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{28}{34}r_{NH_3}^{Het}\right] + \frac{3}{d_p}k_{c,N_2}(C_{gi,N_2} - C_{gs,N_2})$	(3.3)
$\varepsilon_p \frac{\partial(C_{gs,H_2})}{\partial t} = \left[\frac{2}{64}r_{N_2H_4}^{Het} + \frac{6}{34}r_{NH_3}^{Het}\right] + \frac{3}{d_p}k_{c,H_2}(C_{gi,H_2} - C_{gs,H_2})$	(3.4)
$\varepsilon\left[\frac{\partial(\rho_{gi}e)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{gi}e u_{gi})}{\partial z}\right] = -\varepsilon\frac{\partial(pu_{gi})}{\partial z} - \varepsilon H r_{N_2H_4}^{Hom} - a_s h_c(T - T_s) - e \sum_\alpha a_s k_{c,\alpha}(C_{gi,\alpha} - C_{gs,\alpha})$	(4)
$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -[H r_{N_2H_4}^{Het} + H r_{NH_3}^{Het}] + \frac{3}{d_p} h_c(T - T_s)$	(5)

Fonte: Adaptado de Villalobos e Devloo (1989).

no gás estagnado na partícula catalítica são 3.1-3.4. Nas equações de balanço de espécies os termos de fonte, dados no lado direito, são devido à taxa de reação homogênea (para o gás intersticial) ou heterogênea (para o gás na partícula catalítica), e à transferência de massa de uma dada espécie entre o gás intersticial ao gás estagnado. Por outro lado, na equação de balanço de calor no gás intersticial, equação 4/Tabela 2.6, os termos de fonte considerados, lado direito da equação, são devido à queda de pressão, à reação homogênea, transporte de massa entre gás intersticial e gás estagnado, e finalmente, devido à transferência de massa através da superfície limitante. Por último, Na equação de transferência de massa na partícula catalítica é considerada somente uma mudança temporal que depende das características do catalisador, nos termos de fonte, lado direito da equação 5/Tabela 2.6, são consideradas as reações heterogêneas e a transferência de calor devido ao transporte difusivo

entre o gás intersticial e gás estagnado.

Outros modelos

Crespo (1976) realizou a análise em estado permanente de um propulsor catalítico de hidrazina para diferentes categorias de catalisadores. No trabalho foi calculado o impulso específico de um propulsor monopropelente a hidrazina, basando-se na decomposição da amônia, e uma equação de correlação para a hidrazina e a taxa de dissociação da amônia foi proposta. Equações de correlação para fração de massa das espécies no fim da região da vaporização foram também consideradas.

Nesse mesmo trabalho, Crespo (1976) realizou a análise teórica para determinar as características do comportamento do propulsor monopropelente em regime permanente. O modelo usou uma simplificação considerando que a dissociação da amônia é somente importante em alta temperatura. Dessa forma, os resultados foram válidos para diferentes categorias de catalisadores com várias taxas estequiométricas e de reação de dissociação de amônia e da hidrazina. As condições na saída da câmara foram obtidas analiticamente em função do comprimento da câmara e outras características. Em particular as expressões foram dadas para frações de dissociação da amônia e o impulso específico obtido se a mistura na saída puder ser expandida no vácuo. A distribuição de temperatura do fluido e das partículas ao longo da câmara foram calculadas mantendo fixo um parâmetro não dimensional, qual foi expresso em termos da taxa de massa e da transferência de calor a partir do fluido intersticial à partícula.

Shankar et al. (1984) realizaram a predição da concentração de produtos da decomposição de hidrazina ao longo de um leito catalítico granular; o modelo consistiu de um conjunto de equações governantes na fase gás-líquido, em estado permanente, e na região de indução da hidrazina injetada (considerada como aquela onde vapor e hidrazina líquida coexistem e onde a temperatura é aproximadamente igual à temperatura de ebulição da hidrazina). Este estudo utilizou as correlações propostas por Crespo (1976) para estimar a fração de massa das espécies na região de vaporização. Assim, vários casos foram simulados em Fortran IV de acordo ao tamanho do propulsor, carregamento do leito catalítico e pressão de entrada à câmara catalítica, os resultados foram também utilizados para uma análise numérica para projetar um propulsor de 10N. Posteriormente, o código foi validado por um estudo experimental (SHANKAR et al., 1985).

Makled e Belal (2009) realizaram uma modelagem da decomposição da hidrazina

para propulsores monopropelentes, comparando a fração de dissociação da amônia e a temperatura do gás dentro do leito catalítico usando o equacionamento proposto por Kesten (1969), também calculando as reações químicas em duas etapas. Este estudo determinou que os efeitos chave são a variação do diâmetro das partículas catalíticas e como esses afetam tanto a temperatura máxima como a queda de pressão no propulsor, enquanto o carregamento do leito ($G = \rho \mathbf{u}$) afeta somente a última.

Han et al. (2009) realizou a predição empírica e computacional do desempenho para propulsores monopropelentes a hidrazina. Nesse trabalho, foi realizado um teste de queima usando um propulsor de hidrazina desenvolvido pelo instituto de pesquisa aeroespacial de Korea (KARI) e tabularam as medições da temperatura da câmara, pressão e vazão mássica de propelente. Ademais, desenvolveram equações polinômiais para a vazão mássica de propelente, pressão e temperatura da câmara catalítica em função da pressão de entrada. Posteriormente, utilizaram estes valores como um conjunto de condições de contorno de entrada para a análise de uma tubeira bidimensional. A correlação entre a fração de dissociação de amônia e o desempenho do propulsor foi provada utilizando uma análise isentrópica unidimensional, e também eles mostraram que a determinação de uma fração de dissociação de amônia com acurácia é importante para estimar o desempenho do propulsor e o cálculo da carga de massa para um satélite. O programa de simulação numérica incluiu o conceito para determinar a fração de dissociação de amônia usando a temperatura do leito catalítico, e dessa forma fornece o campo de fluxo bidimensional da operação interna do propulsor para uma ampla faixa de pressões de entrada de propelente. Finalmente, o programa foi validado com dados de testes e nominais.

Hwang et al. (2012) realizaram um estudo sobre os efeitos das falhas do leito catalítico no fenômeno termoquímico de um propulsor monopropelente a hidrazina usando um catalisador de Ir/Al_2O_3 . Nesse, foi modelado o leito catalítico como um meio poroso unidimensional e tubeira como simétrica axial e bidimensional. Na primeira parte foram consideradas variações nas características do leito catalítico incorridos por falhas das partículas catalíticas. Essas últimas na região superior da câmara catalítica (exatamente após aos injetores), que segundo vários testes experimentais são as mais comuns. Foram também simulados vários casos baseados no esmagamento e perda de massa das partículas catalíticas. Logo, eles calcularam a distribuição de temperatura, fração de massa das espécies, taxa de reação heterogênea e pressão, após a falha do leito catalítico. Nesse trabalho, também monitoraram a pressão na saída da câmara catalítica e o empuxo da tubeira em função do tempo. Finalmente, a análise dos resultados do trabalho permitiram a interpretação em detalhe dos fenô-

menos termoquímicos dentro da câmara catalítica de um propulsor monopropelente a hidrazina. Os códigos foram validados experimentalmente. Eles concluíram que as falhas ocorridas no leito catalítico com concorrentes mudanças na massa do catalisador, podem ser correlacionadas ao câmbio no tamanho do catalisador e a porosidades do leito catalítico. Ademais, a tendência de aumento da temperatura dependeu das condições de falhas do leito catalítico. As frações de massa da hidrazina e da amônia também foram afetadas pelas condições do leito catalítico. Por outro lado, a queda de pressão na câmara catalítica foi afetada pela velocidade de Darcy, no entanto, a queda de pressão foi mais influenciada pelas características de configuração do leito catalítico (o tamanho e a porosidade).

2.3.2 Modelos teóricos e numéricos do escoamento em leitos fixos

Na área da engenharia de reações químicas, tem sido utilizada uma metodologia para estudo da interação entre fenômenos de transporte e cinética em diferentes escalas. O principal objetivo dessa área é a formulação de modelos de reatores com base nas equações de transporte de massa de espécies e balanço de calor (JAKOBSEN, 2014). O sucesso no projeto e otimização de reatores químicos depende das interconexões adequadas entre os parâmetros de desempenho de um reator, as variáveis de entrada e as condições de operação. Também, a seleção da escala apropriada para um dado reator é muito importante. Devido a isso, diferentes categorias de reatores têm sido estudados para a indústria em geral, especificamente, aqui é focado nos estudos com reator de leito fixo, o qual representa o caso de uma câmara catalítica de um propulsor monopropelente.

Os reatores de leito fixo consistem de uma pilha de partículas catalíticas¹⁰ compactas e imóveis que são localizadas num reservatório vertical. Estes são utilizados como reatores tubulares contínuos, nos quais espécies químicas reativas numa fase fluida em movimento reagem no interior ou exterior da superfície catalítica de leito estacionário (JAKOBSEN, 2014). Os reatores de leito fixo tem aplicações em processos para a indústria química básica, a indústria petroquímica e o refinamento de petróleo.

O processo dentro de reatores de leito fixo é fortemente exotérmico, como consequência alguns pontos dentro do leito podem atingir temperaturas extremamente elevadas, estes são conhecidos como pontos quentes (*hot spot*), e quando sobrepassam os limites permissíveis para o reator acontece um fenômeno chamado *runaway*. O maior desafio para projeto e operação de reatores de leito fixo consiste em controlar

¹⁰Grãos catalíticos porosos.

as temperaturas, otimizando o desempenho de um dado reator de leito fixo, para limitar tais pontos quentes (mais detalhes sobre este tipo de reatores podem ser encontrados em [Jakobsen \(2014\)](#)).

A modelagem e simulação de reatores de leito fixo normalmente implica gradientes de concentração de massa de espécies químicas, temperatura, pressão e velocidade em diferentes direções. Os modelos de reatores classificam-se convencionalmente em duas categorias: modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos ([JAKOBSEN, 2014](#)). Os modelos pseudo-homogêneos são da mistura que não consideram a presença do catalisador. Contrário a estes, os modelos heterogêneos consideram a separação das equações de conservação do fluido numa fase intersticial e numa fase catalítica, esta última considera o sólido com gás parado no mesmo (e.g. o formulado por [Kesten \(1966\)](#)).

A massa do sólido está parada e inerte, e pode, então, ser desconsiderada nas equações de balanço de massa e momento, tanto no modelo pseudo-homogêneo como no modelo heterogêneo. No entanto, deve ser considerada no balanço de energia porque os processos de transferência de calor são geralmente muito mais efetivos no sólido do que no gás. Se há pequenas limitações de transferência de massa e calor intrapartícula, os modelos pseudo-homogêneos são suficientes para descrever os processos de um reator. Entretanto, os modelos heterogêneos são mais adequados para descrever processos com diferenças significativas de temperatura e concentração de espécies entre as fases. A modelagem de reatores de leito fixo é baseado nas equações de modelos homogêneos e heterogêneos na seção transversal média do leito ([JAKOBSEN, 2014](#)). Em [Jakobsen \(2014\)](#) e [Vafai \(2015\)](#) são apresentados com detalhe, modelos razoáveis que têm funcionado para descrever adequadamente o escoamento em leitos fixos. Estes modelos consistem de equações de balanço onde os fenômenos de transporte, e.g. escoamento altamente difusivo, são cruciais. Na [Tabela 2.7](#) é apresentado um modelo de reator de leito fixo, realizado por [Rusten et al. \(2007\)](#), e para o estudo da produção de hidrogênio via reforma de metano a vapor aprimorado por sorção (SESMR por suas siglas em inglês *Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming*). Modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos foram formulados e usados para simular o desempenho do processo.

2.3.3 Fluidodinâmica computacional e OpenFOAM®

A resolução das equações de transporte e de Navier-Stokes, utilizando esquemas matemáticos aplicados num código computacional, é conhecida como a fluidodinâmica computacional (CFD por suas siglas em inglês, *Computational Fluid Dynamics*). A

Tabela 2.7 - Equações de balanço: (1) continuidade, (2) momento, (3) espécies na fase intersticial, (4) espécies na fase catalítica, (5) entalpia na fase intersticial e (6) temperatura nas partículas catalíticas.

Modelo de Rusten et al. (2007) (JAKOBSEN, 2014)	Eq.
$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} = 0$	(1)
$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_g u_g}{\varepsilon} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho_g u_g u_g}{\varepsilon^2} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - f \frac{\rho_g u_g u_g}{d_p} + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u_g}{\partial z} \right) + \rho_g g_z - \frac{1}{2} \rho_g \frac{f_D}{d_t} u_g u_g$	(2)
$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g w_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g w_c u_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g D_{ez} \frac{\partial w_c}{\partial z}) + a_s k_{c,\alpha} \rho_g (w_{s,c} - w_c)$	(3)
$\varepsilon_p \frac{\partial(\rho_g w_{p,c})}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{D_{cm\varepsilon_p}}{\tau} \rho_g \frac{\partial w_{p,c}}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon_p) \rho_p R_c$	(4)
$(\varepsilon \rho_g C p_g + (1 - \varepsilon) \rho_p C p_{cat}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C p_g u_g \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (k_{ez} \frac{\partial T}{\partial z}) - \frac{4U_i}{d_t} (T - T_a) + a_s h_c (T_s - T)$	(5)
$(\varepsilon_p \rho_g C p_g + (1 - \varepsilon_p) \rho_p C p_p) \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 k_{p,g} \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon_p) \rho_p \sum_r (-\Delta H_{R,r}) r_r$	(6)

Fonte: Adaptado de Jakobsen (2014).

fluidodinâmica computacional é uma ferramenta importante para o avanço da ciência e tecnologia em geral, sendo utilizada, fundamentalmente, nos ramos da engenharia aeronáutica e espacial, e aplicada em outras tais como a indústria automotiva, química, nuclear, de petróleo, entre outras (MOUKALLED et al., 2016). Nestas áreas têm-se problemas que envolvem a mecânica de fluidos, um sistema de equações diferenciais parciais de grande complexidade, e que requerem de soluções para diferentes condições. A implementação de códigos onde podem ser utilizadas diferentes técnicas de resolução podem ser aplicados na fluidodinâmica computacional.

Um software de código aberto que tem permitido a solução de diferentes problemas de mecânica de fluidos é o OpenFOAM®. Esse utiliza o método de volumes finitos, uma técnica que transforma as equações diferenciais parciais que representam às leis de conservação sobre volumes diferenciais, em equações algébricas discretizadas sobre volumes finitos, ou elementos, ou células (MOUKALLED et al., 2016). O OpenFOAM® é composto por diferentes aplicações (*solvers*) básicos, bibliotecas e classes que permitem a solução a diversos problemas, escritos na linguagem de programação C++.

Especialmente, no caso do problema da câmara catalítica é necessário o uso de diferentes aplicações básicas para reações químicas, modificações e interconexões

devem ser feitas nestes. O *reactingFOAM* é a aplicação básica para escoamento reativo no OpenFOAM. Outras aplicações padrão com características similares são *fireFOAM*, *chemFOAM* e o *reactingEulerFOAM*. Diversas modificações têm sido realizadas para a adaptação de problemas particulares da mecânica dos fluidos com escoamentos em meios porosos, reações químicas e fenômenos de transporte. Desta forma, foram desenvolvidas novas aplicações específicas para reatores catalíticos, alguns destes são descritos a seguir.

A aplicação *catalyticFOAM* é baseado em uma descrição micro-cinética detalhada da reatividade da superfície, os primeiros princípios de análise multiescala de processos catalíticos foram implementados neste (MAESTRI; CUOCI, 2013). O *Biomass-GaseficationFOAM* é uma aplicação com bibliotecas adicionais para simular processos físicos e termoquímicos de gaseificação e pirólise de biomassa, o problema envolve o fluxo em meios porosos com processos de combustão, entre outros processos (KWI-ATKOWSKIA et al., 2013). A aplicação *porosoMultiphaseFOAM* fornece os modelos de propriedades eficazes mais comuns relacionados ao fluxo em meios porosos, sem incluir reações químicas (HORGUE et al., 2015). Também, para escoamento em meio poroso no OpenFOAM® é possível a aplicação da equação de Darcy-Forchheimer unidimensional em algumas regiões de malha. Para a solução de transferência de difusão de massa, algumas bibliotecas e classe têm sido desenvolvidas, incluindo o modelo para configuração de fluxo de escoamento envolvendo fenômenos de transporte multicomponentes (NOVARESIO et al., 2012; SOLSVIK; JAKOBSEN, 2011; MELO, 2013).

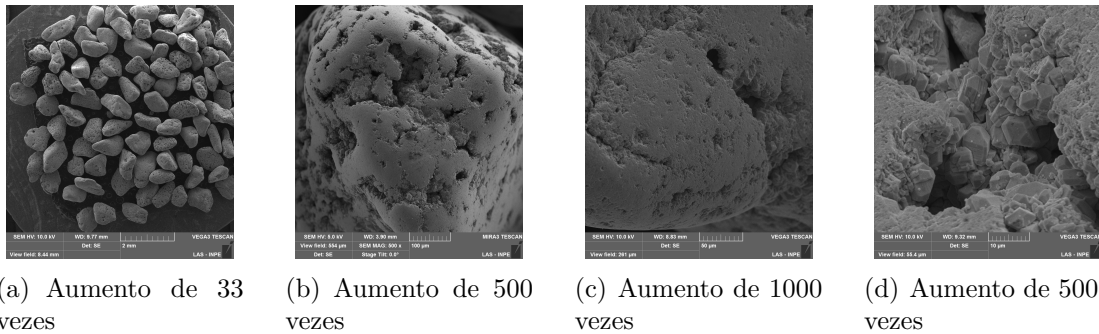
A aplicação *reactingTwoPhaseEulerFoam* é para um sistema de duas fases de fluido compressível com pressão comum, mas com propriedades separadas. O tipo de modelo de fase é selecionado pelo tempo de execução e pode opcionalmente representar múltiplas espécies e reações em fase. O sistema de fase também é selecionado pelo tempo de execução e pode opcionalmente representar diferentes tipos de momento, calor e transferência de massa.

3 MODELAGEM TEÓRICA

3.1 Descrição do problema físico

A câmara catalítica de um propulsor monopropelente esta composta por um leito catalítico, que consiste em partículas catalíticas empilhadas uniformemente, e que conformam uma matriz sólida fixa (ver Figura 3.1(a)). Na literatura estas partículas são também conhecidas como pastilhas, peletes(*pellets*) ou grãos. As partículas catalíticas não têm formas definidas, e por vezes são como esferas rígidas ou cilindros são bastante porosas, como pode-se observar na figura 3.1, onde são mostradas as micrografias de um catalisador poroso comercial utilizado em propulsores monopropelente. O objetivo do catalisador poroso é acelerar a velocidade da reação do monopropelente que ingressa na câmara catalítica. Durante esse processo, tanto o catalisador como o equilíbrio da reação química produzida não são alterados.

Figura 3.1 - Catalisador comercial SHELL-405.

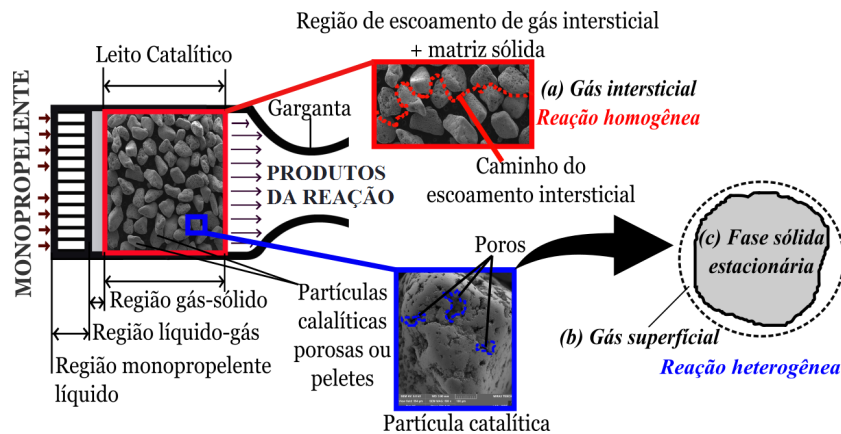


Fonte: Okamoto (2016).

Na Figura 3.2 é esquematizada a câmara catalítica e as diferentes regiões que podem ser identificadas durante a operação do propulsor. Inicialmente, o monopropelente líquido entra na câmara catalítica e é descomposto rapidamente, levando cerca de alguns mili-segundos (KESTEN, 1969), e produzindo gases em alta temperatura. Uma região de monopropelente líquido está localizada na entrada da câmara, subsequentemente, uma região de interfase entre líquido-gás, e finalmente, outra interfase conhecida como a região de gás-sólido. Às duas primeiras regiões correspondem a uma porção muito menor em comparação com a região gás-sólido, porém neste trabalho tem-se considerado somente essa última para análise do modelo. Adicionalmente, mesmo com o propulsor desligado, o monopropelente líquido tem uma contribuição

relativamente pequena na determinação do comportamento transiente do sistema propulsivo (KESTEN, 1969), por isso o monopropelente é considerado somente em estado gasoso.

Figura 3.2 - Esquema da câmara catalítica e as suas regiões.



Fonte: Produção da autora.

O escoamento de gases no leito catalítico envolve a mistura de gases movimentando-se num padrão complexo entre e ao redor das partículas catalíticas, através de canais ou poros de vários tamanhos e formas. Assim, o processo pode ser dividido em três regiões: (a) fase gasosa em movimento ou também conhecido como gás intersticial, já que a mistura de gases escoam livremente através dos interstícios formados entre as partículas catalíticas, ou seja, através da coluna do escoamento (Figura 3.2(a)); (b) fase gasosa estagnada/parada ou também conhecida como gás superficial, já que é a mistura de gases que está localizada sobre a superfície das partículas catalíticas ou em seus poros, e que não viajam livremente através da coluna de escoamento (Figura 3.2(b)); e (c) o catalisador, e fase sólida estacionária (Figura 3.2 (c)). Muitos dos modelos de escoamento em leitos fixos porosos são simplificados considerando duas regiões (e.g. Kesten (1969), Villalobos e Devloo (1989), Shankar et al. (1985), Maestri e Cuoci (2013), Jakobsen (2014)), sendo (b) e (c) como uma delas, e (a) como a restante. Neste trabalho tem-se adotado essa mesma análise, para os quais, a reação heterogênea ocorre na região (b) e (c), e a reação homogênea na região (a), respectivamente.

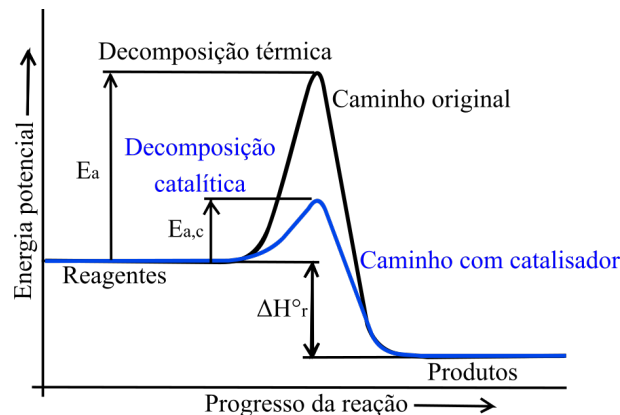
3.2 Decomposição catalítica

Primeiramente, a catálise se refere à ocorrência, estudo e uso de catalisadores e processos catalíticos (FOGLER et al., 2002). Um catalisador é uma substância que afeta a taxa de reação, mas sem sofrer mudanças durante o processo (FOGLER et al., 2002). Esse pode reduzir a energia de ativação¹ e, assim, a decomposição pode ocorrer a temperaturas menores, como se mostra no gráfico da Figura 3.3. O novo caminho reacional por meio da catálise é, então, energeticamente mais favorável. A dependência da reação com a temperatura pode ser calculada pela equação de Arrhenius:

$$k_i = A_i T^{\beta_i} \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (3.1)$$

Onde k_i , A_i , β_i , E_a e R são a constante de velocidade específica, o fator de frequência ou pré-exponencial (colisões), fator exponencial da temperatura, energia de ativação, e a constante dos gases, respectivamente.

Figura 3.3 - Decomposição catalítica. E_a , $E_{a,c}$ e ΔH°_r são a energia de ativação do caminho original, energia de ativação com catalisador, e entalpia da reação, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Zakirov (2001).

Os processos catalíticos estão classificados como homogêneos e heterogêneos. Por um lado, os processos em que um catalisador está em solução com, no mínimo, um

¹Energia mínima necessária para a reação acontecer.

dos reagentes, são chamados de homogêneos. Por outro, os processos heterogêneos ou de superfície envolvem mais de uma fase, por exemplo, um catalisador sólido, e os reagentes e produtos na forma líquida ou gasosa, sendo esses os processos mais comuns (FOGLER et al., 2002).

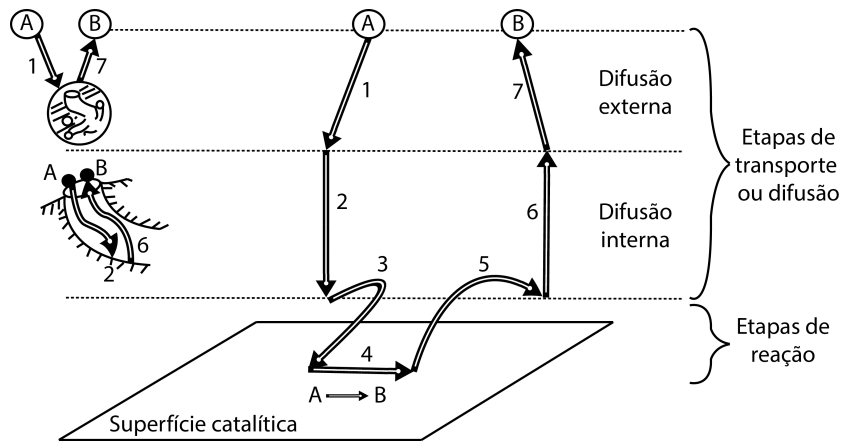
Para ocorrência de uma reação catalítica, no mínimo, todos os reagentes têm que ser aderidos à superfície catalítica. Isto é conhecido como adsorção e ocorre por dois diferentes processos exotérmicos: adsorção física e adsorção química (ou quimissorção) (FOGLER et al., 2002). O primeiro tipo é similar à condensação e de calor relativamente baixo ($1 - 15 \text{ kcal/mol}$). O segundo tipo consiste na perturbação da estrutura eletrônica da molécula adsorvida quimicamente, tornando-a altamente reativa. A quimissorção sobre os sítios ativos são aqueles que catalisam a reação, portanto, os calores deste tipo de adsorção são geralmente da mesma magnitude que o calor de uma reação química (i.e., $40 - 400 \text{ kJ/mol}$). Os sítios ativos são pontos na superfície do catalisador que podem formar fortes ligações ou interações químicas com um átomo ou molécula adsorvida (FOGLER et al., 2002).

Etapas de uma reação catalítica

A reação ocorre na superfície catalítica, as espécies envolvidas na reação entram e saem dela. Sob o mesmo ponto de vista, para a interpretação dos fenômenos de adsorção e dessorção foram propostos alguns modelos teóricos, descritos por curvas isotermas. Os principais modelos foram propostos por Langmuir, Freundlich e Temklin (JAKOBSEN, 2014). Fogler et al. (2002) descreve que as etapas do processo global pelo qual as reações heterogêneas são conduzidas, usualmente, segue a sequência (Figura 3.4):

- 1- Transferência de massa (difusão) do(s) reagente(s) (e.g., espécie A) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador.
- 2- Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, até as proximidades da superfície catalítica interna.
- 3- Adsorção do reagente A sobre a superfície catalítica.
- 4- Reação na superfície do catalisador (e.g., $A \rightarrow B$).
- 5- Dessorção dos produtos (e.g., espécie B) da superfície.
- 6- Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície

Figura 3.4 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: Adaptado de Fogler et al. (2002).

externa.

7- Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida.

A velocidade global de uma reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo. Quando as etapas de transporte (1, 2, 7 e 6) são muito rápidas em comparação as etapas de reação (3, 4 e 5), estas não afetam a velocidade global da reação. No caso contrário, quando as etapas de reação (3, 4 e 5) são muito rápidas, o transporte de massa afeta a velocidade da reação. Usualmente, para modelagem de leitos catalíticos são consideradas as etapas de transporte (ou difusão interna, ou externa) como as mais lentas, assim o transporte de massa difusivo desempenha um papel relevante para a formulação geral do escoamento através do leito catalítico. Neste trabalho será seguida essa hipótese.

3.3 Transporte de massa e calor

A transferência de massa pode ser entendida, de forma geral, como o movimento espacial da matéria, em outras palavras, o movimento de um dado componente num sistema com vários componentes. Também, pode ser descrita como qualquer processo no qual a difusão tem um papel importante (WELTY et al., 2009; FOGLER et al., 1999). A difusão é a mistura espontânea de átomos ou moléculas pelo movimento aleatório das mesmas. As moléculas dentro de uma fase sempre se difundem de uma região

de alta concentração para outra de baixa concentração. Gradientes de concentração produto da difusão resultam num fluxo molar de espécies na direção do gradiente de concentração. O fluxo molar de uma α -espécie é produto de duas contribuições, por difusão e pelo movimento do fluido. O fluxo de difusão molecular relativo ao movimento em massa do fluido é produzido pelo gradiente de concentração, e fluxo convectivo é resultado do próprio escoamento do fluido (FOGLER et al., 1999). O fluxo de massa difusivo médio tem resultado da Lei de Fick, que é análoga à lei de transporte de calor e de quantidade de movimento (FOGLER et al., 1999; WELTY et al., 2009). O fluxo de massa convectivo tem sido analisado por diferentes teorias, e.g, a de camada limite e a do filme estagnado hipotético na superfície das partículas catalíticas (WELTY et al., 2009; FOGLER et al., 1999). Essas teorias propõem que a resistência de massa está numa pequena região muito próxima à superfície, a qual usualmente se considera como uma interfase entre o fluido do volume total e o fluido estagnado, ou mesmo no fluido estagnado. A contribuição de fluxo convectivo também tem sido avaliado como um fator que relaciona o escoamento no volume total do fluido (e.g. gás intersticial) com o fluido sobre as superfícies catalíticas (e.g., gás estagnado) (VAFAI, 2015; KLAEWKLA et al., 2011).

Sobre o mesmo ponto de vista, assume-se também, para termos de análise de transporte de massa e energia, a existência de um filme estagnado e que está ao redor das partículas catalíticas cujas condições de contorno são similares ao modelo de Kesten (1967)(Equação 2.47 e Equação 2.48).

3.4 Características do Meio poroso

Um meio poroso se refere a uma fase sólida global, onde vazios distribuídos no corpo sólido prevalecem. Os vazios são preenchidos ou revestidos por outro material sólido, e juntos conformam um composto. Para meios porosos é estudada principalmente a fase fluida que preenche os espaços vazios do composto, interconexão entre espaços vazios com o meio sólido, e o escoamento do fluido é através dos espaços vazios. Estes últimos com muita frequência, ao longo de um caminho tortuoso. Os padrões do escoamento, e a distribuição das variáveis físicas tais como temperatura e pressão na estrutura constituída são motivo do estudo de escoamento e transporte num meio poroso (DAS et al., 2018).

Para abordagem do problema de escoamento em meios porosos devem ser realizadas várias simplificações matemáticas, tendo em conta que são muitos os processos envolvidos em diferentes escalas. Em primeiro lugar, pode-se considerar que as partículas porosas estão imóveis, criando um espaço vazio fixo, e uma geometria independente

do tempo. Forças surgem como consequência do escoamento do fluido que passa através dos espaços vazios. Em segundo lugar, a escala do poro, ou dimensão característica dos espaços vazios é muito menor que a dimensão total da fase sólida, na qual o fluido atravessa. A escala de comprimento escolhida na análise do meio poroso depende da aplicação em consideração. Uma hierarquia de pequenas escalas deve ser realizada para representar os espaços vazios dentro da matriz sólida. A geometria do poro é tomada como sem mudanças com o tempo. A matriz sólida, apesar de ser exposta às forças do fluido, permanece rígida (DAS et al., 2018).

Inicialmente, o escoamento do fluido no meio poroso pode ser visualizado como escoamento num tubo tridimensional de área transversal variada. Desta forma, as equações de Navier-Stokes podem ser utilizadas para determinar a pressão e a velocidade, no entanto, a maior dificuldade é apresentada pela complexidade da geometria do meio. Enquanto a escala dos poros pode ser da ordem de uma fração de milímetros, a escala de comprimento de formação de todo o meio poroso pode estar perto da ordem de metros. Algumas dificuldades adicionais podem surgir das características de larga escala, tais como falhas de corte através do meio poroso e que podem criar novos caminhos para o escoamento. É o motivo pelo qual a aproximação de Navier-Stokes para modelagem de meios porosos está longe de estar completa (DAS et al., 2018).

Diferentes mecanismos físicos devem ser avaliados. Um deles é a possível formação de interfaces, principalmente, quando no fluido há interação entre fase gasosa e líquida (neste trabalho não será abordado este mecanismo dado que somente é considerado o gás). Uma parte do fluido é aquecido e uma frente térmica se movimenta através do meio poroso, em consequência, um problema conjunto de transferência de calor entre o fluido e a matriz sólida deve ser relevante. Em relação com o anterior, o transporte de contaminantes tais como matéria dissolvida e partículas em meio poroso. Em resumo, o problema torna-se bem complexo, tendo em conta que se trata de um escoamento multifásico, multicomponente e com transporte (calor e massa) no meio poroso (DAS et al., 2018).

Volume elementar representativo (REV)

No meio poroso tem sido realizadas diferentes tentativas de observação, e análises teóricas para entendimento do comportamento do fluido nesse meio, as duas são associadas com três escalas de comprimento, tais são escala do poro (microscópica), escala local (macroscópica e de laboratório), e escala de campos (ZHANG et al., 2000). Nestas escalas, os processos dominantes e as equações governantes variam conforme

for abordada.

O modelo de escoamento e transporte no espaço do poro de um meio poroso tem sido considerado o primeiro principio de aproximação (DAS et al., 2018), mas nesta escala existe grande dificuldade de trabalho e resolução, já que os poros variam em formas e tamanhos. Uma abordagem alternativa é calcular a médias das taxas de fluxo em dimensões maiores que o diâmetro do poro, isto simplifica a análise.

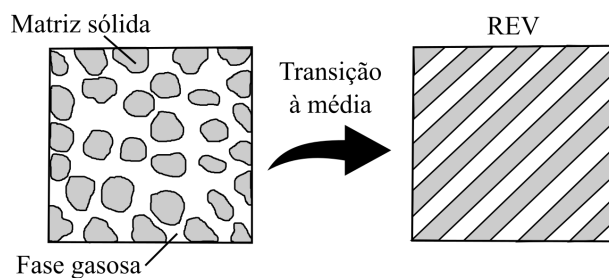
Um volume elementar representativo, melhor conhecido como REV por suas siglas em inglês: *representative elementary volume*, é o mínimo valor de uma amostra do meio poroso, na qual um dado parâmetro se torna independente do tamanho da amostra. Este engloba conjuntamente o espaço do poro e a matriz sólida, e é uma unidade espacial conceitual (ZHANG et al., 2000; BEAR, 2013). O REV pode ser considerado como uma unidade macroscópica que consiste em uma grande soma das microestruturas (VAFAI, 2015). Este é pequeno em comparação à extensão total do meio poroso para que possa ser atribuído uma única velocidade do fluido, pressão e temperatura. Em termos quantitativos, o REV é suficientemente pequeno para que aplicações de aproximações matemáticas sejam capazes de representar mudanças que ocorrem em suas fronteiras. Também, o REV tem que ser grande o suficiente para representar as características mensuráveis e heterogeneidade da amostra porosa, e para torná-las contínuas (BEAR, 2013).

O REV é uma abordagem geométrica, o que representa a sua maior vantagem. O espaço complexo do poro é incluído dentro do REV e não necessita ser especificado, como se pode observar na Figura 3.5. Neste ponto, o que se torna relevante é uma quantidade chamada porosidade, ε , que relaciona o volume do espaço do poro ao do meio poroso como um todo. Ao mesmo tempo, quantidades intensivas tais como a velocidade, temperatura, queda de pressão, e fluxos mássicos, apropriado para o fluido no espaço do poro, são substituídos por valores equivalentes aplicados na escala do REV (DAS et al., 2018).

O REV é uma abordagem de média do volume, exceto que o volume referido ainda é pequeno em comparação com a aplicação de interesse. É uma porção representativa do meio poroso, de modo que, quando é selecionado, o mesmo volume em partes diferentes da amostra, o valor médio do parâmetro físico não tem variações significativas.

As equações macroscópicas que descrevem os fenômenos de transporte no meio poroso podem ser obtidas pela média das equações microscópicas sobre o REV (ZHANG

Figura 3.5 - Esquema do volume elementar representativo - REV.



Fonte: Produção da autora.

et al., 2000).

Porosidade

A porosidade é a relação entre o volume dos espaços vazios ou dos poros e o volume total do meio poroso, neste último é incluído os espaços vazios entre as partículas, os poros e a matriz sólida. A porosidade pode ser definida na escala total do meio poroso (Equação 3.2) ou para um REV (Equação 3.4). Para o caso do uso do REV é adotado o termo de porosidade local (DAS et al., 2018).

$$\varepsilon_t = \frac{V_{vazios}}{V_{totalLeito}} \quad (3.2)$$

Onde,

$$V_{totalLeito} = V_p + V_s + V_i \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{REV} = \frac{V_{vaziosREV}}{V_{REV}} \quad (3.4)$$

Os subscritos p , s e i , se referem a poros, sólido e intersticial, respectivamente. O Volume dos interstícios (ou intersticial), V_i , é considerado como aquele ocupado pelo escoamento e entre as partículas catalíticas (i.e., Gás intersticial (a) na Figura 3.2), sem incluir os volumes dos poros.

Se for para uma célula computacional contendo o sólido e os espaços vazios, a poro-

sidade na macroescala, pode ser representada por (HORGUE et al., 2015):

$$\varepsilon_{celula} = \frac{V_{vazios}}{V_{celula}} \quad (3.5)$$

Na literatura sobre meios porosos, a porosidade também é conhecida como fração ou porosidade intra, ou inter-partícula. A porosidade intra-partícula, ε_p , é a fração de volume ocupado pelo fluido dentro dos poros do leito catalítico ou diretamente em contato com a superfície do leito catalítico (i.e., fase estagnada (b) na Figura 3.2):

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_{TotalLeito}} \quad (3.6)$$

Para a maioria de suportes porosos é aproximadamente $\varepsilon_p \sim 0,4$.

A porosidade inter-partícula, ε , é a fração de volume intersticial (i.e., a fase intersticial (a) Figura 3.2):

$$\varepsilon = \frac{V_i}{V_{TotalLeito}} \quad (3.7)$$

Para suportes porosos esféricos é cerca de $\varepsilon \sim 0,4$.

Uma relação para a porosidade do leito ou inter-partícula válida para a relação entre diâmetro da partícula por diâmetro do leito, $d_{pa}/d_{leito} \leq 0,5$ é (DIXON, 1988; RUSTEN et al., 2007):

$$\varepsilon = 0,4 + 0,05 \left(\frac{d_{pa}}{d_{leito}} \right) + 0,412 \left(\frac{d_{pa}}{d_{leito}} \right)^2 \quad (3.8)$$

Uma outra relação foi dada por Beavers et al. (1973),

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left[1 + 2 \frac{d_{pa}}{d_{bed}} \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_\infty} - 1 \right) \right] \quad (3.9)$$

Onde $\varepsilon_\infty = 0,368$ e $\varepsilon_w = 0,476$ (BEAVERS et al., 1973).

Saturação

Uma região é dita saturada se uma simples fase fluida (gás ou líquido) preenche totalmente os espaços dos poros do meio, de outro modo, é dita não saturada (DAS et al., 2018). Nesta última, dois ou mais fluidos (fluidos multifásicos, e.g., uma fase líquida e outra gasosa) preenchem o espaço do poro e, ao mesmo tempo estão em movimento devido à diferença de pressão (DAS et al., 2018). A fração de volume ocupado por uma fase fluida no meio poroso é representada no REV como:

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (3.10)$$

Quando há fases distintas existe uma condição limitante, a soma das saturações de várias fases fluidas (e.g. líquido ou gás) presentes dentro dos poros do REV:

$$\sum_{f=1}^n S_f = 1 \quad (3.11)$$

n é o número de fases dos fluidos que há dentro do meio poroso.

Equilíbrio

Uma aproximação frequentemente usada na modelagem de meio poroso é a de equilíbrio (DAS et al., 2018). Quando é assumido que o fluido nas fases no espaço do poro tem a mesma pressão, é dito que este apresenta um equilíbrio mecânico. Por outro lado, quando o fluido e o meio sólido estão na mesma temperatura, o modelo apresenta um equilíbrio térmico. A igualdade de pressão e temperatura é local na escala do REV. Globalmente, a pressão e a temperatura variam dependendo do caminho do escoamento e são associadas as condições de contorno. Em fluidos multifásicos, i.e., gás-líquido, interfaces são formadas no espaço do poro e podem alterar a extensão do equilíbrio mecânico.

Permeabilidade

A permeabilidade de um meio poroso é descrita como os caminhos do escoamento ou a distribuição no meio poroso. É a medida da facilidade com que o escoamento pode passar no material poroso, e realiza o papel da condutividade no contexto de dinâmica do fluido (DAS et al., 2018). Esta propriedade depende do tamanho e estrutura do poro. Com a análise dimensional é possível mostrar que a permeabilidade é função da porosidade e do diâmetro da partícula, cada um representando o tamanho e geometria do poro, respectivamente (DAS et al., 2018). A relação de

Carman-Kozeny conecta estas quantidades empiricamente, mas com uma correção dimensional para leitos homogêneos (partículas uniformemente distribuídas) com partículas catalíticas esféricas (BEAR, 2013; INGHAM; POP, 1998):

$$K = \frac{d_{pa}^2 \varepsilon^3}{a(1 - \varepsilon)^2} \quad [m^2] \quad (3.12)$$

O fator de correção, a , varia entre 150-180, é uma constante de parametrização de geometria microscópica dos materiais porosos. Em meios porosos reais, onde não há um meio totalmente homogêneo, a permeabilidade muda com a posição no leito ($K(x)$). Para meios porosos anisotrópicos, a permeabilidade varia nas diferentes direções do meio, e assim pode ser representada como um tensor de nove componentes:

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix}$$

Num meio homogêneo, o tensor de permeabilidade é simétrico e os nove componentes se reduzem a seis. Num meio isotrópico e homogêneo, os nove componentes do tensor de permeabilidade se reduzem a um, fazendo da permeabilidade uma quantidade escalar:

$$K_{11} = K_{22} = K_{33} = K \quad (3.13)$$

Num meio ortotrópico, os componentes diferentes da diagonal são zero, enquanto a diagonal é diferente de zero:

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & K_{22} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} \end{bmatrix}$$

A relação entre a permeabilidade e a escala de comprimento do leito, L , é chamada de número de Darcy:

$$(Da)_r = \frac{K}{L^2} \quad (3.14)$$

Número Darcy elevados indicam alta porosidade. A permeabilidade e o número de Darcy são quantidades importante para definição do escoamento através do meio poroso.

Tortuosidade

Devido às variações de formas e tamanhos dos poros, e as diferentes distâncias entre as partículas catalíticas, o padrão de caminhos realizados pelas moléculas é tortuoso (canais irregulares) e interconectado (FOGLER et al., 1999). A tortuosidade é definida como a dificuldade com que uma dada molécula atravessa o meio poroso. É uma quantidade utilizada para descrever a difusão efetiva no meio poroso, de modo que é uma quantidade média que ocorre em qualquer posição da partícula. A tortuosidade, então, é a relação entre o comprimento médio do poro e o comprimento total do meio poroso, ao longo do maior fluxo ou eixo de difusão (EPSTEIN, 1989):

$$\tau = \frac{L_{poro}}{L} \quad (3.15)$$

O fator de tortuosidade é definido como (EPSTEIN, 1989; COUTELIERIS; DELGADO, 2012):

$$\tau_f = \tau^2 \quad (3.16)$$

Tendo em conta que a permeabilidade pode ser relacionada com a condutividade elétrica, é possível relacionar a tortuosidade com a resistividade. Muitas equações têm sido desenvolvidas para estimação da tortuosidade e são relacionadas à porosidade (RAYLEIGH, 1892; ROBERT; TOBIAS, 1959; SEN et al., 1981; SCHEIDEGGER et al., 1958; WINSAUER et al., 1952). Uma forma geral que pode ser utilizada para altos e baixos valores de porosidade em leitos porosos (VAFAI, 2015; LIU; MASLIYAH, 1996):

$$\tau = \left[\frac{(0,2 + 0,8\varepsilon)\varepsilon^{20}}{\varepsilon^{13} + 1,4 \times 10^{-8}(1 - \varepsilon)} \right]^{1/16} \quad (3.17)$$

A tortuosidade geométrica para um leito fixo embalado aleatoriamente com partículas idênticas pode ser estimado por (LANFREY et al., 2010),

$$\tau = 1,23 \frac{(1 - \varepsilon)^{4/3}}{\phi_s \varepsilon} \quad (3.18)$$

Área superficial das partículas catalíticas

O fator de área ou área superficial das partículas catalíticas é definido como a área externa da superfície do catalisador por volume do leito catalítico (PERRY, 1950; SCHMITZ; SMITH, 1967; FOGLER et al., 2002):

$$a_s = \frac{6(1 - \varepsilon)}{\phi_s d_{pa}} \left[\frac{m^2}{m^3} \right] \quad (3.19)$$

Onde ϕ_s é a esfericidade da partícula catalítica. Relações similares tem sido formuladas considerando $\phi_s = 1$ (KLAEWKLA et al., 2011).

Difusão e Dispersão

Em termos do transporte de moléculas, a difusão é o espalhamento das moléculas traçadoras entre o contínuo das moléculas (VAFAI, 2015). O gradiente de concentração e o movimento aleatório são as partes fundamentais para ocorrência da difusão. Esta faz com que as moléculas sejam distribuídas uniformemente, e é causada pelo movimento molecular aleatório. Em síntese, a difusão é a propagação ou mistura no nível molecular, onde o movimento é aleatório (ou browniano em fluidos).

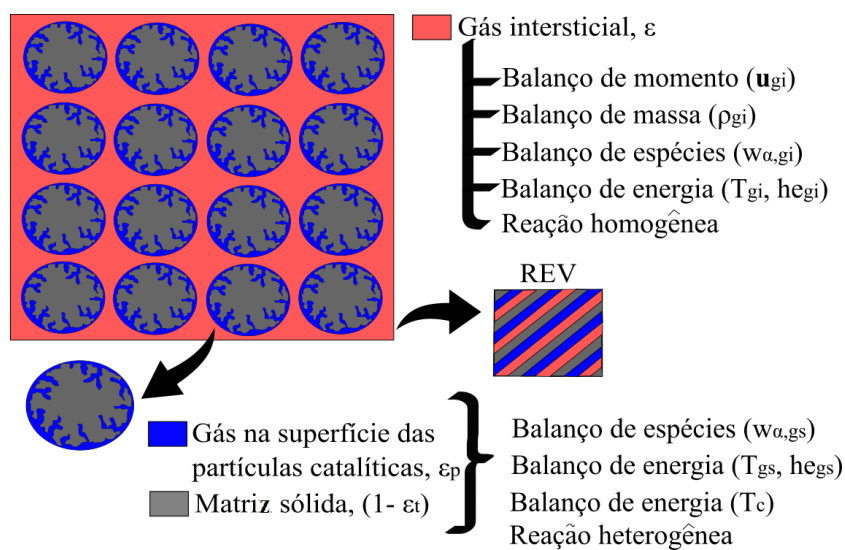
A dispersão é similar à difusão, no entanto, em termos mais gerais, ocorre quando há movimento macroscópico, ela está sempre associada com o escoamento (VAFAI, 2015). A dispersão é a propagação ou mistura induzida por *convecção*. Faz com que o fluido (velocidade, moléculas e temperatura) seja distribuído uniformemente, análoga à difusão de massa (difusão Fickiana) e ao estresse viscoso. No caso do estresse viscoso, ele faz com que a velocidade do fluxo seja distribuído uniformemente.

3.5 Equações governantes no leito catalítico

Nas seções anteriores foram fornecidas as bases para o entendimento do problema do leito catalítico. Em síntese, as principais hipóteses são listadas a seguir:

- estudo focado na região gás-sólido do leito catalítico;
- reagente e produtos em fase gasosa;
- dentro da região gás-sólido são avaliadas duas sub-regiões: região de gás intersticial, e região de gás na superfície das partículas catalíticas junto com a matriz sólida. Na Figura 3.6 são mostradas estas sub-regiões;

Figura 3.6 - Variáveis e separação das zonas na região gás-sólido.

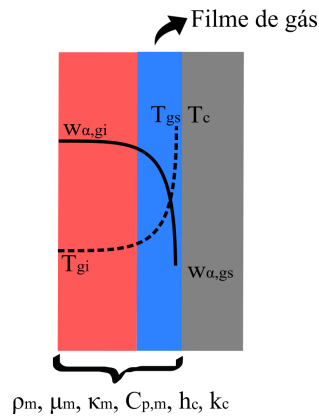


Fonte: Produção da autora.

- reação homogênea ocorre no gás intersticial;
- reação heterogênea ocorre no gás que está sobre a superfície das partículas catalíticas e na matriz sólida;
- transporte de massa difusivo sendo limitante da velocidade global da reação catalítica no leito, sendo que o transporte de massa é fundamentalmente pela difusão;
- meio poroso isotrópico e homogêneo, ou seja, são consideradas partículas catalíticas esféricas muito semelhantes, e distribuídas uniformemente sobre o meio poroso;

- equilíbrio mecânico é considerado que a pressão do gás intersticial e do gás sobre a superfície das partículas catalíticas é igual;
- consideração de filme de gás rodeando as partículas catalíticas (ver Figura 3.7), assim, o transporte de massa é dominado pela diferença das concentrações. O fluxo devido à difusão dentro do filme de gás é constante e igual ao fluxo do gás sobre a superfície das partículas catalíticas.
- o transporte de energia é dominado pela diferença de temperaturas entre às duas sub-regiões estudadas. A taxa de fluxo de calor através da interface sólido-gás intersticial é proporcional à área da interface e à queda da temperatura entre o gás e o sólido. O fluxo de calor através do filme de gás é representado pela lei de Fourier, cujo fator de proporcionalidade é o coeficiente de transferência de calor.

Figura 3.7 - Variáveis para transporte de massa e calor.



Fonte: Produção da autora.

Para a modelagem do problema em questão é requerida a solução das equações de conservação para escoamento reativo em meio poroso. Com respeito ao escoamento, é assumido que o fluido (gás) é contínuo, fluido newtoniano, em regime transitório, multicomponente, mistura de gases termicamente perfeitos e laminar. A seguir são dados dois conjuntos de equações, uma para o gás intersticial (Subseção 3.5.1), e outra para o gás na superfície das partículas catalíticas com a matriz sólida (Subse-

ção 3.5.2), respectivamente. Os subscritos para o gás intersticial, gás na superfície, e partículas catalíticas são gi , gs , e c , respectivamente.

3.5.1 Gás intersticial

Equação da continuidade

Para um meio poroso com matriz rígida, onde o espaço de vazios não é alterado pela pressão, e é caracterizado por ter porosidade constante, o fluido que preenche o espaço dos poros pode ser tratado como compressível² (DAS et al., 2018). Assim, a equação do balanço de massa para o gás intersticial é

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{gi}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi}) = - \sum_{\alpha} a_s k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha}) \quad (3.20)$$

Onde ρ_{gi} é a densidade do gás intersticial, ε é a porosidade do leito, e \mathbf{u}_{gi} é a velocidade média do gás intersticial. O primeiro termo na Equação 3.20 é o termo de mudança temporal ou de acumulação, e o segundo é a mudança da massa devido ao transporte de massa convectivo. Também, no primeiro termo, a porosidade é uma correção, já que o fluido que está contido no REV é uma fração do volume do REV (DAS et al., 2018). Como se considera o transporte de massa entre o gás intersticial e o gás na superfície entre as espécies envolvidas na decomposição sendo fundamental no balanço de massa, para o gás intersticial este termo é o que está à direita na Equação 3.20.

Equação de balanço de espécies

A equação que corresponde ao balanço de cada uma das espécies envolvidas no processo de decomposição na mistura de gás intersticial é obtida em base à Equação 3.20, e utilizando a relação a seguir:

$$\rho_{gi,\alpha} = \rho_{gi} w_{gi,\alpha} \quad (3.21)$$

Onde $\sum_{\alpha=1}^N w_{gi,\alpha} = 1$. Assim, a equação de balanço de espécies no gás intersticial, onde se incluem os termos de fonte devido ao fluxo de massa é dada a seguir:

²fluido cuja massa específica muda de um ponto ao outro.

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_{gi} w_{gi,\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{gi} w_{\alpha,gi} \mathbf{u}_{gi}) - \nabla \cdot (\varepsilon \rho_{gi} D_{\alpha,gi}^{eff} \nabla w_{gi,\alpha}) = \varepsilon \dot{r}_{gi,\alpha} - a_s k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha}) \quad (3.22)$$

No último termo na [Equação 3.22](#), a densidade média é dada por ([VAFAI, 2015](#))

$$\rho_m = \frac{\varepsilon \rho_{gi} + \varepsilon_p \rho_{gs}}{\varepsilon_t} \quad (3.23)$$

As variáveis $w_{gi,\alpha}$, $w_{gs,\alpha}$, $\dot{r}_{gi,\alpha}$, a_s , ε_p , e $k_{c,\alpha}$ correspondem à fração de massa da espécie no gás intersticial, fração de massa da espécie na superfície da partícula, taxa de reação homogênea da espécie, área superficial, porosidade da partícula, e coeficiente de transferência de massa da espécie, respectivamente. O transporte de massa através do filme de gases sobre a superfície das partículas catalíticas, com referência ao gás intersticial ocorre sobre a área superficial das partículas catalíticas cuja relação foi dada na [Equação 3.19](#).

Os primeiros dois termos ao lado esquerdo da [Equação 3.22](#) correspondem à acumulação e ao transporte convectivo, e o terceiro termo é devido ao fluxo de massa difusivo da espécie na mistura de gás intersticial. O primeiro termo do lado direito da [Equação 3.22](#) é devido à reação homogênea que ocorre no gás intersticial. Finalmente, o último termo do lado direito da equação é devido à transferência de massa entre a mistura de gás intersticial e o gás na superfície da partícula, ou no filme fino.

As equações de balanço de espécies apresentadas acima, são similares às formuladas por [Kesten \(1969\)](#) que têm sido simuladas computacionalmente, dando resultados razoáveis para um leito catalítico para decomposição da hidrazina, no entanto, foi incluído o termo de transporte difusivo das espécies que é o termo de difusão efetiva da mistura de gases no meio poroso, este termo tem sido utilizado em vários modelos de leitos físicos que incluem o uso de catalisadores ([VAFAI, 2015](#); [RUSTEN et al., 2007](#); [JAKOBSEN, 2014](#); [COUTELIERIS; DELGADO, 2012](#)).

Equação de balanço de momento

A equação de balanço de momento para o meio poroso no volume médio é dada por ([DAS et al., 2018](#); [VAFAI, 2015](#))

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial(\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot (\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi} \mathbf{u}_{gi}) - \frac{\mu_{gi}}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{u}_{gi} = -\nabla p - Da \mu_{gi} \mathbf{u}_{gi} - F \rho_{gi} |\mathbf{u}_{gi}| \mathbf{u}_{gi} \quad (3.24)$$

Na [Equação 3.24](#) o primeiro e segundo termo do lado esquerdo são os termos de acúmulo e convectivo. O terceiro termo se deve ao transporte de momento, e corresponde à correção de Brickmann. O primeiro termo ao lado direito da [Equação 3.24](#) corresponde as perdas devido ao gradiente de pressão. As correções de Darcy e Forchheimer que se devem as perdas viscosa e inercial no meio poroso, são representadas pelos segundo e terceiro termo do lado direito da [Equação 3.24](#), respectivamente.

A lei de Darcy, cuja relação empírica ($Da \mu_{gi} \mathbf{u}_{gi}$) é válida para escoamentos com $Re_{pa} < 1$ e $Da < 1$, descreve escoamentos em meios porosos, e para número de Reynolds baseado no tamanho do poro ou no diâmetro da partícula ([DAS et al., 2018](#)). Forschheimer ($F \rho_{gi} |\mathbf{u}_{gi}| \mathbf{u}_{gi}$) e Brickman ($\frac{\mu_{gi}}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{u}_{gi}$) realizaram correções à lei de Darcy que são válidas para todas as faixas de número de Reynolds no meio poroso ([VAFAI, 2015](#)). Quando são somadas todas as forças para massa \times aceleração resulta na [Equação 3.24](#), também chamada de modelo de *non-Darcy*, e representa o escoamento num meio poroso homogenizado onde os blocos construídos são o REV ([DAS et al., 2018](#)).

Para a [Equação 3.24](#), a permeabilidade é dada por ([BEAR, 2013; INGHAM; POP, 1998](#)),

$$K = \frac{d_{pa}^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad [m^2] \quad (3.25)$$

O coeficiente de Darcy é dado por

$$Da = \frac{1}{K} \quad [1/m^2] \quad (3.26)$$

O coeficiente de Forchheimer é dado por ([HICKS, 1970](#))

$$F = \frac{1,8\varepsilon}{\sqrt{180\varepsilon^5 K}} \quad [1/m] \quad (3.27)$$

Outras relações têm sido desenvolvidas para o coeficiente de Forchheimer (FU; JIN, 2018; DAS et al., 2018; VAFAI, 2015), a Equação 3.27 tem verificado a fornecer resultados adequados para leitos porosos fixos.

Equação de balanço de Energia

A equação de balanço de energia em termos da entalpia específica para o gás intersticial no leito catalítico é dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial \rho_{gi}(h_{gi} + K_{gi})}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho_{gi}(h_{gi} + K_{gi})\mathbf{u}_{gi}] - \nabla \cdot (\varepsilon h_{gi} \nabla \alpha_{eff,gi}) = \\ \varepsilon \dot{q}_{R,gi} + \frac{\partial p}{\partial t} - a_s h_c (T_{gi} - T_c) - \sum_{\alpha} a_s k_{c,\alpha} \rho_m (h_{gi,\alpha} - h_{gs,\alpha}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Na Equação 3.28 o termo $\rho_{gi}(h_{gi} + K_{gi})$ é a energia total do gás fluindo no leito. Onde h_{gi} e K_{gi} são a entalpia específica e a energia cinética, respectivamente. As variáveis $\dot{q}_{R,gi}$, $\alpha_{eff,gi}$, h_c , T_{gi} , T_c , e T_{gs} são a taxa de calor liberado devido à reação homogênea, a difusividade térmica, o coeficiente de transferência de calor, a temperatura do gás intersticial, a temperatura do catalisador, e a temperatura do gás na superfície do catalisador, respectivamente.

Na Equação 3.28 o primeiro e segundo termo do lado esquerdo são os termos de acúmulo e convectivo. O terceiro termo se deve à condução de fluxo de calor no próprio gás intersticial.

No lado direito da Equação 3.28 o primeiro termo é o calor fornecido ao fluido devido a reação homogênea, o segundo é devido à mudança da pressão, o terceiro é devido à transferência de calor entre o gás intersticial e o catalisador, e o quarto termo é devido à transferência de calor entre o gás intersticial e o gás na superfície pela vazão mássica.

3.5.2 Gás na superfície das partículas catalíticas

Equação da continuidade

Para o caso do gás na superfície do catalisador o termo convectivo não é considerado no balanço das espécies, assim, a equação do balanço de massa para o gás intersticial é

$$\varepsilon_p \frac{\partial \rho_{gs}}{\partial t} = \sum_{\alpha} \frac{6}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha}) \quad (3.29)$$

Onde ρ_{gs} é a densidade do gás intersticial, e ε_p é a porosidade da partícula. O primeiro termo na [Equação 3.29](#) é o termo de mudança temporal ou de acumulação. Também, no primeiro termo, a porosidade é uma correção, já que o fluido que está contido no REV é uma fração do volume do REV ([DAS et al., 2018](#)).

Equação de balanço de espécies

Em analogia à equação de balanço de uma espécie para o gás intersticial ([Equação 3.20](#)), a equação que corresponde ao balanço de cada uma das espécies envolvidas no processo de decomposição na mistura de gás na superfície das partículas catalíticas é obtida em base à [Equação 3.29](#), e utilizando a relação a seguir,

$$\rho_{gs,\alpha} = \rho_{gs} w_{gs,\alpha} \quad (3.30)$$

Para uma simples partícula se considera a área específica da partícula $6/d_{pa}$. Assim, A equação de balanço de espécies do gás na superfície das partículas catalíticas é dado por,

$$\varepsilon_p \frac{\partial (\rho_{gs} w_{gs,\alpha})}{\partial t} = \dot{r}_{gs,\alpha} + \frac{6}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha}) \quad (3.31)$$

O termo esquerdo na [Equação 3.31](#) corresponde ao acúmulo. O primeiro termo do lado direito da [Equação 3.31](#) é devido à reação heterogênea que ocorre sobre a superfície das partículas catalíticas. Finalmente, o último termo do lado direito da equação é devido à transferência de massa da espécie entre a mistura de gás intersticial e o gás na superfície da partícula, ou no filme fino.

Equação de balanço de energia do gás na superfície das partículas catalíticas

A equação de balanço de energia em termos da entalpia específica para o gás parado

sobre a superfície das partículas catalíticas é dada por:

$$\varepsilon_p \frac{\partial \rho_{gs} h_{gs}}{\partial t} = \varepsilon_p \dot{q}_{R,gs} - \frac{6h_c}{d_{pa}} (T_{gs} - T_c) + \sum_{\alpha} \frac{6h_c}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (h_{gi,\alpha} - h_{gs,\alpha}) \quad (3.32)$$

O termo no lado esquerdo da [Equação 3.32](#) é o termo de acúmulo ou mudança temporal da energia. O primeiro termo do lado direito da mesma equação, é o calor fornecido devido às reações heterogêneas, o segundo termo é devido à transferência de calor entre o gás na superfície e as partículas catalíticas, e finalmente, o último termo é devido à transferência de calor entre o gás intersticial e o gás na superfície pela vazão mássica.

Equação de balanço energia nas partículas catalíticas

A equação de balanço de energia em termos da temperatura nas partículas catalíticas é dada por

$$(1 - \varepsilon_t) \rho_c C_{p,c} \frac{\partial T_c}{\partial t} - \nabla \cdot ((1 - \varepsilon_t) \kappa_{gs} \nabla \alpha_{eff,c}) = (1 - \varepsilon_t) \dot{q}_{R,gs} + \frac{6h_c}{d_{pa}} (T_{gi} - T_c) + \frac{6h_c}{d_{pa}} (T_{gs} - T_c) \quad (3.33)$$

Onde ρ_c , cp_c , e $\alpha_{eff,c}$ são a densidade, calor específico e difusividade térmica das partículas catalíticas, e $\dot{q}_{R,gs}$ é a taxa de calor liberado devido às reações heterogêneas.

O primeiro termo do lado esquerdo da equação [Equação 3.33](#) é a mudança temporal da temperatura, e o segundo é devido à condução de fluxo de calor das partículas catalíticas.

Na parte direta da [Equação 3.33](#), o primeiro termo é o calor fornecido devido às reações heterogêneas, o segundo é devido à transferência de calor entre as partículas catalíticas e o gás intersticial, e o último termo à transferência de calor entre o gás na superfície das partículas e as partículas catalíticas.

Mesmo que tenha sido considerada a partícula com o gás sobre a sua superfície como uma sub-região, as equações [Equação 3.32](#) e [Equação 3.33](#) separam as propriedades do gás sobre a superfície das partículas catalíticas e da matriz sólida e se relacionam

com a reação heterogênea e o fluxo de calor que é transportado do gás intersticial à cada uma dessas regiões, e o fluxo de calor transportado entre elas.

3.5.3 Transferência de massa

O transporte de massa entre a mistura de gases pode ser através de difusão (física) e/ou pelas reações químicas no leito catalítico. As reações químicas são utilizadas, usualmente, para acelerar a taxa de transferência de massa, ocorre sempre que espécies de diferente potencial químico são colocados em contato. Em sistemas multi-fase, a taxa de transferência de massa é controlada não somente pelo sistema pressão-temperatura, também pela condutância de transferência de massa, gradientes de concentração, reações cinéticas, energia de ativação, entre outros. A seguir são apresentados os termos e as variáveis de importância para definição da transferência de massa no modelo proposto.

Fluxo de massa difusivo

Numa mistura de gases é possível determinar o fluxo de massa difusivo, \mathbf{j} , e da difusividade, D , por meio de diferentes aproximações, estas têm sido sumarizadas nos trabalhos de [Novaresio et al. \(2012\)](#), [Solsvik e Jakobsen \(2011\)](#) e [Melo \(2013\)](#). Uma das aproximações comumente usadas, que se caracteriza por especificar um valor de coeficiente de difusão geral, e que é baseado numa análise dimensional é dada por ([FOGLER et al., 1999](#)):

$$\mathbf{j}_\alpha = -\rho D \nabla w_\alpha \quad (3.34)$$

No modelo, o coeficiente de difusão pode ser aproximado pela relação adimensional por meio do número de Schmidt:

$$\rho D = \frac{\mu}{Sc} \quad (3.35)$$

O número de Schmidt é uma relação adimensional da difusividade molecular de momento à difusividade de massa ([WELTY et al., 2009](#)). Para gases este valor adimensional é cerca de $\sim 0,7$. A abordagem simplifica de forma geral o termo de difusão no sistema de equações, sobretudo quando têm sistemas com reações químicas.

O fluxo de difusão de massa para uma mistura multicomponente de uma forma mais

detalhada é dada por:

$$\mathbf{j}_\alpha = -\rho D_{\alpha m} \nabla w_\alpha \quad (3.36)$$

Na [Equação 3.36](#) o coeficiente de difusão de massa é calculado para uma espécie α na mistura total. O fluxo de massa difusivo para uma mistura reativa pode ser bem representado pela [Equação 3.35](#). No entanto, quando a mistura reativa sobre um meio poroso, o transporte difusivo deve ser analisado com mais detalhe, neste caso $D_{\alpha m}$ representa a difusão sobre o volume total do gás³, a difusão através do meio poroso acontece por dois ou mais mecanismos, que podem incluir a difusão sobre o volume total do gás. A difusão de Knudsen e a difusão na superfície (JAKOBSEN, 2014), são os outros mecanismos que também devem ser considerados no transporte de massa de um meio poroso. O modelo para fluxo de massa difusivo de Wilke-Bosanquet considera o coeficiente de difusão efetivo para meios porosos:

$$\mathbf{j}_\alpha = -\rho D_\alpha^{eff} \nabla w_\alpha \quad (3.37)$$

Coeficiente de difusão de massa

O coeficiente de difusão efetivo ou também conhecido por difusão real, D_α^{eff} , pode ser estimado por:

$$\frac{1}{D_\alpha^{eff}} = \frac{1}{D_{\alpha m}^{eff}} + \frac{1}{D_{\alpha K}^{eff}} \quad (3.38)$$

Este coeficiente combina o coeficiente de difusão efetivo de Knudsen ($D_{\alpha K}^{eff}$) e do volume total da mistura ($D_{\alpha m}^{eff}$),

$$D_{\alpha m}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\alpha m} \quad [m^2/s] \quad (3.39)$$

$$D_{\alpha K}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\alpha K} \quad [m^2/s] \quad (3.40)$$

³bulk diffusion

Considerações para definição da influência da difusão de Knudsen, ou da difusão do volume total da mistura, ou de ambas, são realizadas pelo uso do número de Knudsen, um número adimensional que relaciona o comprimento do caminho livre médio da partícula (λ_α) com uma escala de comprimento fisicamente representativa do meio, neste caso o diâmetro médio do poro (d_{pore}),

$$Kn = \frac{\lambda_\alpha}{d_{pore}} \quad (3.41)$$

Pela teoria cinética dos gases o comprimento do caminho livre médio da partícula é

$$\lambda_\alpha = \frac{\kappa T}{\sqrt{2}\pi\sigma_\alpha^2 p} \quad [m] \quad (3.42)$$

Onde κ , T , σ_α e p são a constante de Boltzmann, a temperatura da mistura, a área transversal efetiva para a partícula esférica e a pressão, respectivamente. Usualmente, o termo de difusividade de Knudsen se torna importante para baixa pressão e pequenos diâmetros de poros, no entanto, para alguns caso pode tornar-se importante desde que somada à difusão molecular. Quando $Kn > 10$ predomina apenas a difusão de Knudsen, com $0,1 < Kn < 10$ ambos coeficientes de difusão devem ser considerados, finalmente, com $Kn < 0,1$ predomina a difusão da mistura (JAKOBSEN, 2014). As aproximações para determinação dos coeficientes de difusão são apresentados a seguir.

Pela teoria cinética dos gases o coeficiente de difusão de Knudsen é dado por (WELTY et al., 2009)

$$D_{\alpha K} = 4850 d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_\alpha}} \quad [cm^2/s] \quad (3.43)$$

Onde M_α e R são a massa molecular da espécie α e a constante universal dos gases perfeitos, respectivamente.

Por outra parte, o coeficiente de difusão do volume total, ou de uma espécie na mistura, pode ser obtido utilizando correlações teóricas ou empíricas (NOVARESIO et al., 2012). Neste trabalho será utilizada a aproximação pela teoria de Chapman-

Enskog.

No primeiro lugar, é calculado o coeficiente de difusão binário de cada espécie α com respeito as outras espécies da mistura,

$$D_{\alpha\beta} = 0,0188 \frac{\sqrt{T^3 \left[\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{M_\beta} \right]}}{p \sigma_{\alpha\beta}^2 \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)}} \quad [m^2/s] \quad (3.44)$$

A constante de força de Lennard-Jones para uma mistura de gases binária é

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{2} \quad (3.45)$$

A integral de colisão para difusão molecular, $\Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)}$, que é uma função adimensional da temperatura e do campo potencial intermolecular entre uma molécula α e uma outra molécula β é

$$\Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (3.46)$$

Onde,

$$T^* = \frac{\kappa T}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (3.47)$$

e

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta} \quad (3.48)$$

Os parâmetros para cálculo da integral de colisão (A, B, C, D, E, F, G e H) podem ser encontrados no trabalho de Neufeld et al. (1972).

Uma relação entre o coeficiente de difusão com a temperatura e pressão também é útil no caso de simplificações no cálculo:

$$D_{\alpha\beta}(T, p) = D_{\alpha\beta}(T_r, p_r) \left(\frac{p_r}{p} \right) \left(\frac{T}{T_r} \right)^{3/2} \quad [m^2/s] \quad (3.49)$$

Finalmente, o coeficiente de difusão médio das espécies α na mistura é determinado pela aproximação (FAIRBANKS; WILKE, 1950):

$$D_{\alpha m} = \frac{1 - x_\alpha}{\sum_{\beta \neq \alpha} \frac{x_\beta}{D_{\alpha\beta}}} \quad [m^2/s] \quad (3.50)$$

Na Equação 3.50, x_α é a fração molar da espécie α ,

$$x_\alpha = \frac{w_\alpha M}{M_\alpha} \quad (3.51)$$

Coeficiente de transferência de massa

O fluxo de massa convectivo⁴, representado pelo último termo da Equação 3.22 e Equação 3.31, envolve o transporte da mistura (troca de massa) entre a fronteira da superfície catalítica e o escoamento, este termo é muito importante, desde que a taxa de reação seja controlada pela transferência de massa ($\dot{r} = k_{c,\alpha}(c_{gs,\alpha} - c_{gi,\alpha})$) (FOGLER et al., 1999). Este fluxo é relacionado ao coeficiente convectivo de transferência de massa individual, $k_{c,\alpha}$ (WELTY et al., 2009). Existem quatro métodos de avaliação do coeficiente de transferência de massa, sendo eles, análise dimensional associada a um experimento, análise da camada limite exata, análise da camada limite aproximada, e analogia entre a transferência de massa, calor e momento (WELTY et al., 2009). Neste último, os parâmetros adimensionais são frequentemente utilizados para correlacionar o transporte convectivo⁵. As definições a seguir são de utilidade para abordagem do coeficiente de transferência de massa pela análise adimensional, tais são as difusividades de momento (Equação 3.51) e térmica (Equação 3.52),

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad [m^2/s] \quad (3.52)$$

⁴A transferência de massa convectiva é análoga à lei de esfriamento de Newton.

⁵Número de Reynolds e Euler na transferência de momento, número de Prandtl e Nusselt na transferência de calor.

$$\alpha_t = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad [m^2/s] \quad (3.53)$$

As dimensões das difusividades (a tabela do [Anexo A](#) fornece as dimensões úteis para análise dimensional dos parâmetros de transporte, de massa, calor e momento, respectivamente), incluindo o coeficiente de difusão de massa, são L^2/T , o que leva à definição do número de Schmidt:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{\alpha\beta}} = \frac{\mu}{\rho D_{\alpha\beta}} \quad (3.54)$$

Por um método similar é possível chegar a uma relação para o coeficiente de transferência de massa ([WELTY et al., 2009](#)),

$$k_{c,\alpha} = \frac{D_{\alpha\beta} Sh}{d_{pa}} \quad [m/s] \quad (3.55)$$

A equação acima no modelo de camada limite laminar ou de filme fino, pode ser entendido como o coeficiente de transferência de massa médio ([JAKOBSEN, 2014](#)), e apresenta um valor para número de Sherwood, Sh , para partículas porosas de geometria esférica. Diferentes expressões para os números de Sherwood foram formuladas dependendo do valor do número de Reynolds avaliado na partícula porosa (e.g. [Nakajima \(2011\)](#), [Welty et al. \(2009\)](#), [Wakao e Funazkri \(1978\)](#)).

Tendo em conta que no meio poroso consideramos um coeficiente de difusão efetivo, D_{α}^{eff} , e o mesmo é estimado para cada gás, intersticial e estagnado, e, além disso, ele relaciona estes dois gases, como na [Equação 3.38](#) onde é definido um coeficiente efetivo, aqui será definido um coeficiente de difusão efetivo para relacionar os dos dois gases,

$$\frac{1}{D_{\alpha T}^{eff}} = \frac{1}{D_{\alpha,gi}^{eff}} + \frac{1}{D_{\alpha,gs}^{eff}} \quad (3.56)$$

$$D_{\alpha T}^{eff} = \frac{D_{\alpha,gi}^{eff} D_{\alpha,gs}^{eff}}{D_{\alpha,gi}^{eff} + D_{\alpha,gs}^{eff}} \quad (3.57)$$

assim,

$$k_{c,\alpha} = \frac{D_{\alpha T}^{eff} Sh}{d_{pa}} \quad [m/s] \quad (3.58)$$

Onde número de Sherwood é calculado como

$$Sh = 2 + 1.1 Re_{pa}^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.59)$$

O número de Schmidt é calculado como

$$Sc = \frac{\mu_{gi}}{\rho_{gi} D_{\alpha\beta}} \quad (3.60)$$

Finalmente, o número de Reynolds (Re_{pa}) no meio poroso é dado por

$$Re_{pa} = \frac{\varepsilon \rho_{gi} |\mathbf{u}_{gi}| d_{pa}}{\mu} \quad (3.61)$$

3.5.4 Transferência de calor

Coefficiente de transferência de calor

Como visto nas seções anteriores o coeficiente de transferência de massa é uma relação entre o gás intersticial e o gás estagnado, do mesmo modo, o coeficiente de transferência de calor também relaciona às duas misturas de gases. Pelo desenvolvimento adimensional, como foi para o coeficiente de transferência de massa (WELTY et al., 2009), é possível obter uma relação para este coeficiente de transferência de calor, e é dado pela expressão a seguir,:

$$h_c = \frac{\kappa_{gi} Nu}{d_{pa}} \quad [W/m^2 K] \quad (3.62)$$

O número de Nusselt será avaliado pela analogia com o número de Sherwood (Equação 3.58)

$$Nu = 2 + 1,1Re_{pa}^{1/2}Pr^{1/3} \quad (3.63)$$

onde o número de Prandtl é

$$Pr = \frac{\mu_{gi}Cp_{gi}}{\kappa_{gi}} \quad (3.64)$$

Não se pode esquecer, que existem várias relações para determinação da condutividade efetiva, para partículas granulares organizadas aleatoriamente e com material estatisticamente homogêneo, que foram formuladas por diferentes autores (BATCHELOR; O'BRIEN, 1977; VAFAI, 2015; WAKAO; FUNAZKRI, 1978; HAUKE, 2008).

3.5.5 Propriedades da mistura de gases e equações constitutivas

Para finalização do capítulo, aqui são apresentadas as expressões das propriedades da mistura de gases e equações constitutivas que foram utilizadas no modelo.

A massa específica ou densidade de uma mistura de gases é dada por,

$$\rho_f = \sum_{\alpha=1}^n \rho_{f,\alpha} \quad [kg/m^3] \quad (3.65)$$

onde a massa total da mistura é dada por

$$M = \left(\sum_{\alpha=1}^n \frac{w_{f,\alpha}}{M_{f,\alpha}} \right)^{-1} \quad (3.66)$$

A fração de massa é dada por

$$w_{f,\alpha} = \frac{\rho_{f,\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^n \rho_{f,\alpha}} = \frac{\rho_{f,\alpha}}{\rho} \quad (3.67)$$

Onde $\sum_{\alpha=1}^n w_{f,\alpha} = 1$.

A concentração molar de cada espécie é dada por

$$c_{f,\alpha} = \frac{\rho_{f,\alpha}}{M_{f,\alpha}} \quad (3.68)$$

A fração molar é dada por

$$x_{f,\alpha} = \frac{c_{f,\alpha}}{c} \quad (3.69)$$

onde $\sum_{\alpha=1}^n x_{f,\alpha} = 1$.

Equação do gás perfeito,

$$\rho_f = \frac{p}{RT} \quad [kg/m^3] \quad (3.70)$$

Onde $R = R_0/M$, e a constante universal do gás é $R_0 = 8314J/kgmolK$.

Os parâmetros médios da mistura foram tomados de [Vafai \(2015\)](#), e são apresentados no final da tabela [Tabela 3.3](#).

3.6 Síntese do Modelo

A seguir são apresentadas as tabelas que resumem as equações que conformam o modelo proposto ([Tabela 3.1](#)), as equações para as características do catalisador poroso ([Tabela 3.2](#)), e finalmente, as relações utilizadas para cálculo do transporte tanto de massa como de calor ([Tabela 3.3](#)). As equações foram implementadas no código desenvolvido no OpenFOAM®, e essa implementação será apresentada no capítulo [Capítulo 4](#).

Tabela 3.1 - Equações de balanço: (Equação 3.20) massa no gás intersticial, (Equação 3.29) massa no gás na superfície das partículas catalíticas, (Equação 3.24) momento no gás intersticial, (Equação 3.22) espécies na mistura de gás intersticial, (Equação 3.31) espécies na mistura de gás na superfície das partículas catalíticas, (Equação 3.28) energia na mistura de gás intersticial, (Equação 3.32) energia na mistura de gás na superfície das partículas catalíticas, e (Equação 3.33) energia nas partículas catalíticas.

Modelo adotado	Ref. Equação
$\varepsilon \frac{\partial \rho_{gi}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi}) = -\sum_{\alpha} a_s k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha})$	Equação 3.20
$\varepsilon_p \frac{\partial \rho_{gs}}{\partial t} = \sum_{\alpha} \frac{6}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha})$	Equação 3.29
$\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial (\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot (\rho_{gi} \mathbf{u}_{gi} \mathbf{u}_{gi}) - \frac{\mu_{gi}}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{u}_{gi} = -\nabla p - Da \mu_{gi} \mathbf{u}_{gi} - F \rho_{gi} \mathbf{u}_{gi} \mathbf{u}_{gi}$	Equação 3.24
$\varepsilon \frac{\partial (\rho_{gi} w_{gi,\alpha})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{gi} w_{\alpha,i} \mathbf{u}_{gi}) - \nabla \cdot (\varepsilon \rho_{gi} D_{\alpha,gi}^{eff} \nabla w_{gi,\alpha}) = \varepsilon \dot{r}_{gi,\alpha} - a_s k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha})$	Equação 3.22
$\varepsilon_p \frac{\partial (\rho_{gs} w_{gs,\alpha})}{\partial t} = \dot{r}_{gs,\alpha} + \frac{6}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (w_{gi,\alpha} - w_{gs,\alpha})$	Equação 3.31
$\varepsilon \frac{\partial \rho_{gi} (h_{gi} + K_{gi})}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho_{gi} (h_{gi} + K_{gi}) \mathbf{u}_{gi}] - \nabla \cdot (\varepsilon h_{gi} \nabla \alpha_{eff,gi}) = \varepsilon \dot{q}_{R,gi} + \frac{\partial p}{\partial t} - a_s h_c (T_{gi} - T_c) - \sum_{\alpha} a_s k_{c,\alpha} \rho_m (h_{gi,\alpha} - h_{gs,\alpha})$	Equação 3.28
$\varepsilon_p \frac{\partial \rho_{gs} h_{gs}}{\partial t} = \varepsilon_p \dot{q}_{R,gs} - \frac{6 h_c}{d_{pa}} (T_{gs} - T_c) + \sum_{\alpha} \frac{6 h_c}{d_{pa}} k_{c,\alpha} \rho_m (h_{gi,\alpha} - h_{gs,\alpha})$	Equação 3.32
$(1 - \varepsilon_t) \rho_c C_{p,c} \frac{\partial T_c}{\partial t} - \nabla \cdot ((1 - \varepsilon_t) \kappa_{gs} \nabla \alpha_{eff,c}) = (1 - \varepsilon_t) \dot{q}_{R,gs} + \frac{6 h_c}{d_{pa}} (T_{gi} - T_c) + \frac{6 h_c}{d_{pa}} (T_{gs} - T_c)$	Equação 3.33

Fonte: Produção da autora.

Tabela 3.2 - Resumo das relações utilizadas para características do meio poroso catalítico

Parâmetro	Equação/Comentários	Eq.
Porosidade total	$\varepsilon_t = \frac{V_{\text{vazios}}}{V_t} = \varepsilon + \varepsilon_p$ é a relação entre a fração dos vazios totais e o volume total do leito catalítico.	Equação 3.2
Fração de vazios do leito (ou inter-partícula)	$\varepsilon = \varepsilon_\infty [1 + 2 \frac{d_{pa}}{d_{bed}} (\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_\infty} - 1)]$ Onde $\varepsilon_\infty = 0,368$ e $\varepsilon_w = 0,476$ (BEAVERS et al., 1973)	Equação 3.9
Tortuosidade	$\tau = 1,23 \frac{(1-\varepsilon)^{4/3}}{\phi_s \varepsilon}$ Tortuosidade geométrica para um leito fixo com um conjunto de partículas idênticas organizadas aleatoriamente (LANFREY et al., 2010).	Equação 3.18
Permeabilidade	$K = \frac{d_{pa}^2 \varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2}$ in $[m^2]$ é o caminho do escoamento no meio poroso. Para um meio poroso isotrópico e homogêneo medio (BEAR, 2013; INGHAM; POP, 1998; BEAVERS et al., 1973).	Equação 3.12 Equação 3.25
Área superficial das partículas catalíticas	$a_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{\phi_s d_{pa}}$ in $[\frac{m^2}{m^3}]$ é a área superficial externa das partículas catalíticas por unidade de volume (PERRY, 1950; SCHMITZ; SMITH, 1967)	Equação 3.19
Coeficiente de Darcy	$Da = \frac{1}{K}$ in $[m^{-2}]$	Equação 3.26
Coeficiente de Forchheimer	$F = 1,8\varepsilon/(180\varepsilon^5 K)^{0,5}$ in $[m^{-1}]$ (DAS et al., 2018; HICKS, 1970)	Equação 3.27

Fonte: Produção da autora.

Tabela 3.3 - Resumo das relações dos parâmetros de transporte utilizados no modelo

Parâmetro	Equação/Comentário	Eq.
<i>Transferência de massa</i>		
Coefficiente de transferência de massa	$k_{c,\alpha} = \frac{D_{\alpha,T}^{eff} Sh}{d_{pa}}$ em $[\frac{m}{s}]$	Equação 3.58
Coefficiente de difusão de massa binário	$D_{\alpha\beta} = 0.0188 \sqrt{\frac{T^3 \left[\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{M_\beta} \right]}{p \sigma_{\alpha\beta}^2 \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)}}}$ em $[m^2/s]$	Equação 3.44
Coefficiente de difusão de massa da espécie na mistura em $f(T, p)$	$D_{\alpha\beta}(T, p) = D_{\alpha\beta}(T_r, p_r) \left(\frac{p_r}{p} \right) \left(\frac{T}{T_r} \right)^{3/2}$ em $[m^2/s]$	Equação 3.49
Coefficiente de difusão médio da espécie α na mistura	$D_{\alpha m} = \frac{1-x_\alpha}{\sum_{\beta \neq \alpha} \frac{x_\beta}{D_{\alpha\beta}}}$ em $[m^2/s]$ (FAIRBANKS; WILKE, 1950)	Equação 3.50
Coefficiente efetivo de difusão de massa	$D_{\alpha,T}^{eff} = \frac{D_{\alpha,gi}^{eff} D_{\alpha,gs}^{eff}}{D_{\alpha,gi}^{eff} + D_{\alpha,gs}^{eff}}$ em $[\frac{m^2}{s}]$ $D_{\alpha,gi}^{eff}$ e $D_{\alpha,gs}^{eff}$ calculado por cada α -espécies na mistura do gás intersticial e gás superficial, respectivamente.	Equação 3.57
Número de Sherwood	$Sh = 2 + 1,1 Re_{pa}^{0,6} Sc^{1/3}$ (WAKAO; FUNAZKRI, 1978).	Equação 3.59
Número de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_m}{D_{\alpha,T}^{eff} \rho_m}$	Equação 3.60
Número de Reynolds	$Re_{pa} = \frac{\varepsilon_t \mathbf{u}_{qi} \rho_m d_{pa}}{\mu_m}$	Equação 3.61
<i>Transferência de calor</i>		
Coefficiente de transferência de calor	$h_c = \frac{\kappa_m Nu}{d_{pa}}$ em $[\frac{J}{m^2 s K}]$	Equação 3.62
Número de Nusselt	$Nu = 2 + 1,1 Re_{pa}^{0,6} Pr^{1/3}$ Com base na analogia como o número de Sherwood para a transferência de massa, o número de Nusselt para a transferência de calor é dado (WAKAO; FUNAZKRI, 1978).	Equação 3.63
Número de Prandtl	$Pr = \frac{\mu_m C_{p_m}}{\kappa_m}$	Equação 3.64
<i>Parâmetros médios da mistura de gases(VAFAI, 2015)</i>		
Densidade média	$\rho_m = \frac{\varepsilon \rho_{gi} + \varepsilon_p \rho_{gs}}{\varepsilon_t}$ em $[\frac{kg}{m^3}]$	Equação 3.23
Viscosidade dinâmica média	$\mu_m = \frac{\varepsilon \tau_t \mu_{gi} + \varepsilon_{gs} \tau_p \mu_s}{\varepsilon_t \tau_t}$ em $[\frac{kg}{ms}]$	
Condutividade térmica média	$\kappa_m = \frac{\varepsilon \kappa_{gi} + \varepsilon_p \kappa_{gs}}{\varepsilon_t}$ em $[\frac{J}{msK}]$	
Calor específico médio	$C_{p_m} = \frac{\varepsilon C_{p_{gi}} + \varepsilon_p C_{p_{gs}}}{\varepsilon_t}$ em $[\frac{J}{kgK}]$	

Fonte: Produção da autora.

4 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

No capítulo anterior foi apresentada a descrição física, hipóteses para abordagem do problema e foi formulado um modelo composto por um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP) governantes, e de solução complexa. Para solução deste sistema foi aplicado um processo de discretização. Neste processo, as EDP são implementadas sobre um domínio computacional, e são discretizadas, subseqüentemente, são transformadas em um sistema de equações algébricas, onde é aplicado um método de solução para, finalmente, obter a solução numérica do problema.

Mediante o exposto, existem diferentes métodos de discretização, tais como o método de diferenças finitas, o método de volumes finitos, o método de elementos finitos, e o método de elementos de contorno (MOUKALLED et al., 2016). Neste trabalho será abordado brevemente o método de volumes finitos, FVM por sua sigla em inglês *Finite Volume Method*, já que é o método aplicado no OpenFOAM®. O FVM é uma técnica que transforma as EDP que representam às leis de conservação sobre volumes diferenciais, em equações algébricas discretizadas sobre volumes finitos. O FVM tem sido muito utilizado no CFD pelo fato de que a discretização é feita diretamente no espaço físico, sem a necessidade de transformação entre o sistema de coordenadas físico e computacional (MOUKALLED et al., 2016). Ademais, a adoção de um arranjo localizado tornou-o adequado para a solução de escoamentos em geometrias muito complexas. Outro aspecto importante do FVM é que seus valores numéricos espelham a física e os princípios de conservação que ele modela, como a propriedade integral das equações governantes, e as características dos termos que discretiza (MOUKALLED et al., 2016).

Em síntese, o processo de discretização pelo FVM começa com a geração de uma malha, a qual substitui o domínio contínuo do problema por um domínio formado por elementos ou células não sobrepostos e delimitado por um conjunto de faces, e a definição dos contornos físicos através da marcação de faces limite ou de contorno. Posteriormente, é realizado o cálculo das informações geométricas relevantes para os diferentes componentes da malha computacional. Adicionalmente, é capturada a topologia desses componentes, ou seja, como eles estão relacionados e localizados um em relação com os outros. Está informação combinada é a que define a malha de volume finito (MOUKALLED et al., 2016).

Por outro lado, o OpenFOAM®, por suas siglas em ingles *Open source Field Operation And Manipulation*, é uma estrutura orientada a objeto, escrita em linguagem C++, desenvolvida para solução de problemas de CFD, e que usa o FVM. Este

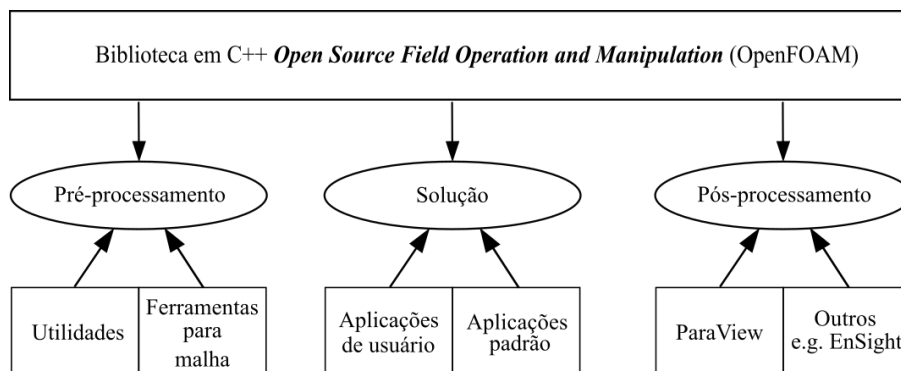
código consegue solucionar problemas de tipo industrial e de alta complexidade. A estrutura de OpenFOAM® inclui várias aplicações padrão, utilidades, e aplicações que podem ser usadas diretamente. O núcleo desta biblioteca está composta por um conjunto de classes de objetos que permitem ao usuário manipular malha, geometrias, e técnicas de discretização num alto nível de codificação (MOUKALLED et al., 2016). As principais classes e as suas funções representam a base das aplicações e utilidades, e permitem que os usuários construam uma variedade de algoritmos, enquanto, também, facilitam a reutilização extensiva dos códigos. Outra vantagem do OpenFOAM® é o uso da sobrecarga do operador, que permite que os algoritmos sejam expressos de maneira natural (MOUKALLED et al., 2016).

É interessante ressaltar ainda que o OpenFOAM® pode suportar todas as características típicas da programação C++, como, por exemplo, criação de novos tipos de dados específicos para um dado problema a ser resolvido, construção de dados e operações em classes hierárquicas, manuseio de uma sintaxe natural para classes definidas pelo usuário (ou seja, sobrecarga de operadores), e permite, facilmente, a reutilização de código para operações equivalentes em diferentes tipos (GOISIS; OSIO, 2011; CHRISTOPHER et al., 2016).

Deve-se salientar que o OpenFOAM® não se destina a ser um software pronto para uso, mesmo que possa ser usado como um pacote de simulação padrão (GOISIS; OSIO, 2011). Pelo contrário, oferece suporte na criação de códigos específicos do usuário. Como a parte mais ampla do software CFD, o OpenFOAM® fornece ferramentas não apenas para os cálculos de volumes finitos, mas também para pré e pós-processamento. Na Figura 4.1 é mostrado um esquema da estrutura da biblioteca: no pré-processamento é definido o volume de controle estudado (modelo geométrico ou domínio computacional), a modelagem matemática do fenômeno (a aplicação que será utilizada), critérios de convergência, e as propriedades físico-químicas relacionadas (classes de OpenFOAM® que compõem o caso teste); o processamento é a etapa onde é realizada a solução numérica do sistema algébrico formado, e segundo a aplicação e classe definidas; finalmente, no pós-processamento são visualizados os resultados, com uso, por exemplo do ParaView.

Nas seções a seguir será fornecida a estrutura básica dos casos de OpenFOAM®, como foi definida a malha para o problema abordado, uma breve explicação sobre a aplicação *reactingFoam* e as etapas para modificação deste, adaptando-o para o modelo proposto neste trabalho. Finalmente, é apresentada a aplicação desenvolvida e nomeada de *catalyticChamberFoamV.1*.

Figura 4.1 - Visão geral da estrutura de OpenFOAM®.

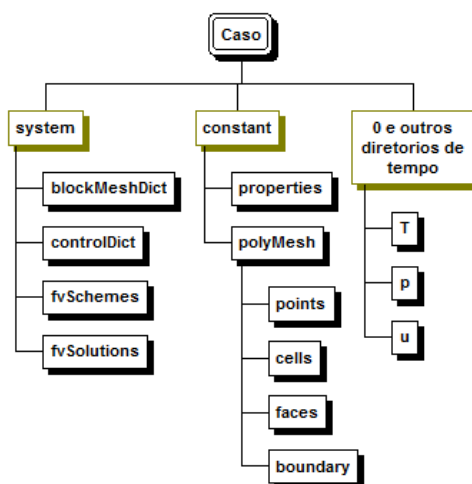


Fonte: Adaptado de Christopher et al. (2016).

4.1 Estrutura básica dos casos em OpenFOAM®

A estrutura típica dos casos de OpenFOAM®, cujo propósito é configurar as entradas para solução de um dado problema de CFD, inclui três principais diretórios: *system*, *constant* e *0* (ou outros arquivos de tempo). A estrutura destes diretórios é apresentada na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Esquema geral dos casos em OpenFOAM®.



Fonte: Produção da autora.

Na [Figura 4.2](#), o diretório *system* é composto pelos arquivos *blockMeshDict*, no qual é definida a geometria e a malha para pré-processamento, e é utilizado o gerador nativo de malha de OpenFOAM®, o *blockMesh*; *fvSchemes*, onde pode ser definido o método numérico de interpolação; *fvSolutions*, onde pode ser configurada a informação do método iterativo do sistema algébrico formado; e *controlDict*, onde são dadas as especificações de funcionamento (*running*) da aplicação.

O diretório *constant* contém todos os arquivos das propriedades do modelo, estas são requeridas pelas classes que compõem o OpenFOAM®, e dependem da aplicação. Por exemplo, a aplicação *reactingFoam* utiliza as classes *chemistry Model*, *combustion Model*, *turbulence Model* e *thermophysical Model*. Adicionalmente, após a rodagem da malha, a qual foi definida no arquivo de endereço *system/blockMeshDict*, cria-se instantaneamente o diretório *polyMesh*, que no que lhe concerne está composto pelos arquivos que carregam os detalhes da geometria da malha discretizada, tais são *boundary*, *faces*, *neighbour*, *owner*, e *points*.

Finalmente, no diretório *0*, ou em qualquer outro diretório de tempo de referência, são definidas as condições iniciais e de contorno dos parâmetros principais. Outros arquivos de tempo são criados após rodar a aplicação utilizada (e.g., *reactingFoam*). Todos esses arquivos juntos conformam as soluções temporais e espaciais do problema, e podem ser visualizados no pós-processamento, por exemplo, usando o software ParaView.

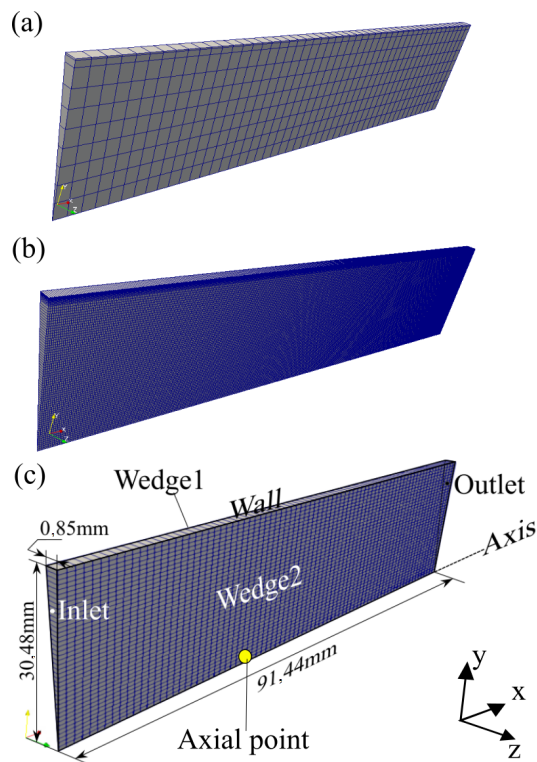
4.2 Análise da malha

A [Figura 4.3\(c\)](#) mostra a malha computacional axi-simétrica 2D criada com seus contornos, e para simulação do leito catalítico. A simulação pode ser realizada sobre o domínio 2D dado que o leito catalítico possui uma simetria cilíndrica. As dimensões iniciais do leito simulado foram tomadas de um caso da literatura ([KESTEN, 1969](#)).

Testes de convergência preliminares foram realizados com o objetivo de definir a estabilidade da solução com respeito à discretização espacial adotada. Os procedimentos de discretização espacial e resolução da malha consistiram de (i) definição inicial da malha com segmentos de 50×10 como mostrado na [Figura 4.3\(a\)](#); (ii) rodar o caso; (iii) medição dos valores de temperatura, pressão e velocidade em dois pontos de referência, perto da parede e outro perto do eixo de simetria; (iv) aumento da resolução da malha em 2 vezes (100×20); (v) rodar o caso novamente; (vi) medição e comparação dos valores de temperatura, pressão e velocidade anteriores com os atuais; (vii) repetir passos (iv), (v) e (vi) até que as diferenças dos

valores de temperatura, pressão e velocidades sejam próximos numa taxa de 2 %. O domínio geométrico final foi dividido em 100 segmentos sobre a direção axial e 20 segmentos na coordenada radial, para um total de 2000 células como mostrado na Figura 4.3(b). A configuração da malha para o pré-processamento é provida na Seção B.2 do Apêndice B. Ressalta-se que o método explícito de Euler (*Euler implicit method*) e o esquema linear de Gauss (*Gauss linear scheme*) foram utilizados para a definição da discretização temporal e das coordenadas espaciais, respectivamente.

Figura 4.3 - Malha computacional axi-simétrica 2D do leito catalítico: (a) malha inicial, (b) malha final, e (c) malha com os contornos definidos (*boundaries*).



Fonte: Produção da autora.

4.3 Aplicação base: *reactingFoam*

A primeira etapa para desenvolvimento do código foi encontrar uma aplicação em OpenFOAM® para escoamentos com características similares ao do problema em questão. A aplicação *reactingFoam* cumpre com as características básicas, pois é utilizada para problemas de combustão com reações químicas. No escoamento que pode

ser simulado usando a aplicação, podem ser configuradas reações químicas, e ainda podem ser obtidos, os campos de velocidade, pressão, temperatura, e das frações mássicas das espécies químicas envolvidas na reação. Uma das maiores vantagens é que esta aplicação contém uma estrutura simples, por exemplo, existem aplicações com características semelhantes e que podem ser usadas como base para desenvolvimento, são aquelas aplicações para escoamento multifásico, e.g., *reactingTwoPhaseEulerFoam*, mas estas contém uma estrutura com diversas opções e caminhos complexos que dificultariam a adaptação do modelo abordado, ademais das classes adicionais não necessárias para este caso. O *reactingFoam* foi utilizado porque este fornecia as características básicas que poderiam ser moldadas para implementar o modelo sem maior complexidade nele, observe-se na [Tabela 4.1](#) o conjunto de EDP do *reactingFoam*.

Tabela 4.1 - Equações de balanço: (1) continuidade, (2) momento, (3) fonte explícita de Darcy-Forchheimer, (4) espécies na mistura de gás reativo, e (5) entalpia na mistura de gás reativo.

Escoamento reativo <i>reactingFoam</i>	Eq.
$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$	1
$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) - \nabla^2(\mu \mathbf{u}) = -\nabla p + Fonte$	2
$Fonte = -Da\mu \mathbf{u} - F\rho \mathbf{u} \mathbf{u}$	3
$\frac{\partial(\rho w_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho w_\alpha \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\rho D \nabla w_\alpha) = \dot{r}_\alpha$	4
$\frac{\partial \rho(h_e + K)}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho(h_e + K)\mathbf{u}] - \nabla \cdot (\rho \alpha \nabla h_e) = \dot{q}_R + \frac{\partial p}{\partial t}$	5

Fonte: Produção da autora.

Mediante o exposto, aqui será descrito brevemente a aplicação escolhida. A aplicação *reactingFoam* é composta pelo arquivo principal *reactingFoam.C*, no qual as diferentes classes para determinação das propriedades termodinâmicas, de combustão, de transporte, entre outras nativas do OpenFOAM®, e os arquivos de cabeçalho ou *Header* (.H) para solução das EDP, são chamados.

Dessa forma, os arquivos *createFields.H* e *createFieldRef.H* incluem a declaração e inicialização de variáveis de campo. Como solucionar tais variáveis é determinado pelo resto dos arquivos, tais como *EEqn.H*, *pcEqn.H*, *pEqn.H*, *UEqn.H*, *YEqn.H* e

setRdeltaT.H. As classes *fvCFD* e *fvOptions* são padrões do OpenFOAM®, a primeira é base para solução de volumes finitos, e a segunda permite a inclusão de alguns termos fonte. Por exemplo, a fonte de porosidade explícita de Darcy-Forchheimer (veja Equação 3/Tabela 4.1) que pode ser aplicada a certas zonas da malha do modelo, e pode ser usada no caso de escoamento num meio poroso. Mais detalhes sobre a aplicação *reactingFoam*, as classes usadas e seu código pode ser encontrados no Anexo B e no Guia do Usuário do OpenFOAM® (CHRISTOPHER et al., 2016).

Note-se que foram realizados testes preliminares para o escoamento reativo, incluindo o uso da fonte explícita de Darcy-Forchheimer padrão de OpenFOAM®, que permitiram simular separadamente as reações homogênea (Equação 2.7) e heterogêneas (Equação 2.8 e Equação 2.9) de decomposição da hidrazina, e com a malha especificada na Seção 4.2. O propósito dos testes foi a adequação passo a passo do *reactingFoam* para implementação total do modelo proposto. Na Seção 4.5 serão mostrados os resultados de cada uma das modificações abordadas neste capítulo.

4.3.1 Modelo termodinâmico e de transporte de OpenFOAM®

Para cálculo das variáveis termodinâmicas e de transporte foram usadas as classes JANAF e Sutherland, respectivamente, que são configuradas nas entradas do caso (diretório *constant/thermophysicalProperties*). As tabelas JANAF (MCBRIDE et al., 1993; CHASE; MALCOLM, 1998) fornecem o cálculo de parâmetros termodinâmicos para uma faixa de temperaturas e dois grupos de coeficientes, o primeiro grupo para temperaturas acima de uma temperatura comum T_c (e abaixo de T_h), o segundo para temperaturas abaixo de T_c (e acima de T_l). A função que relaciona o calor específico (C_p) à temperatura neste cálculo é:

$$C_p(T) = R(((A_4T + A_3)T + A_2)T + A_1) + A_0 \quad [J/kgK] \quad (4.1)$$

A equação do gás perfeito também é dada por

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad [kg/m^3] \quad (4.2)$$

Por sua parte, no modelo de transporte de Sutherland o cálculo da viscosidade

dinâmica é feito em função da temperatura, do coeficiente de Sutherland A_s e a temperatura de Sutherland T_s , mediante a expressão a seguir:

$$\mu = \frac{A_s \sqrt{T}}{1 + T_s/T} \quad [kg/ms] \quad (4.3)$$

As configurações no caso para estabelecer as opções do modelo termodinâmico e de transporte são dadas na [Seção B.1](#) do [Apêndice B](#).

4.3.2 Velocidade de reação

Para cálculo da taxa das reações no OpenFOAM® é utilizada a expressão para taxa de Arrhenius dada pela [Equação 3.1](#). Por exemplo, os parâmetros de Arrhenius para decomposição da hidrazina com o catalisador comercial Shell-405 são dados na [Tabela 4.2](#) para as reações homogênea e as heterogêneas.

Tabela 4.2 - Parâmetros de Arrhenius para decomposição da hidrazina com o catalisador comercial Shell-405.

Reação	$A_i(kg/m^3s)$	$E_a(K)$
N_2H_4 Homogênea	$2,14 \times 10^{10}$	18333
N_2H_4 Heterogênea	10^{10}	2777
NH_3 Heterogênea	$(2,53 - 8,46) \times 10^{12}$	27778

Fonte: Adaptado de [Kesten \(1968\)](#) e [Pakdehi et al. \(2014\)](#).

4.4 Primeiras modificações no *reactingFoam*

4.4.1 Modificação da equação de balanço de momento

A primeira funcionalidade implementada na aplicação *reactingFoam* foi a modificação da equação de balanço de momento ([Equação 2/Tabela 4.1](#)), os termos de Darcy-Forchheimer (D-F) foram incluídos para solução explícita sobre todo o domínio da malha, assim, a classe *fvOptions* correspondente a estes termos, e que está como padrão no OpenFOAM® não foi requerida para posterior simulação do leito. Esta foi usada, em princípio, para ir comprovando a funcionalidade da aplicação *reactingFoam* com respeito a complexidade do caso configurado, e depois para comparações entre a classe padrão, explícita e a equação que foi modificada, que também

foi implementada explicitamente.

A justificativa desta modificação é que na forma padrão definido no OpenFOAM®, a equação de momento não possui as correções referentes ao meio poroso, e que são necessárias para descrever o escoamento do modelo proposto (veja [Equação 3.24](#)). O código final que corresponde à equação de balanço de momento, implementada é dada na [Seção A.15](#) do [Apêndice A](#).

4.4.2 Características do meio poroso

Devido a que as características do catalisador poroso (resumidas na [Tabela 3.2](#)) foram necessárias para serem inseridas na equação de balanço de momento, e posteriores expressões do modelo, uma classe para declaração dos campos das características do catalisador foi criada. Também, como mostrado na [Seção 3.4](#) tanto a equação de momento como os coeficientes de Darcy e Forchheimer estão em função das características do meio poroso, que podem ser calculados diretamente no código. O código de declaração e inicialização das características do meio poroso está disponível na [Seção A.4](#) do [Apêndice A](#). No código principal da aplicação modificada ([Seção A.1](#) do [Apêndice A](#)), o arquivo é identificado como *createPorousProperties.H*.

No caso teste, as características básicas do catalisador poroso são configuradas em *constant/PorousProperties*, e as características faltantes que possuem relações analíticas em função das básicas são calculadas, posteriormente, ao ser rodado o caso. As características de entrada do meio poroso na ordem que foram definidas são a esfericidade da partícula catalítica, a porosidade da partícula, o diâmetro médio dos poros, o diâmetro médio das partículas catalíticas, o diâmetro do leito catalítico, a densidade do catalisador, o calor específico do catalisador, a condutividade térmica do catalisador e a porosidade do leito, esta última pode entrar como um valor experimental, ou pode ser calculada por meio da [Equação 3.8](#), o usuário pode escolher entre estas duas opções. Na [Seção B.3](#) do [Apêndice B](#) pode ser encontrado um exemplo do arquivo de entrada para as características do catalisador poroso.

4.4.3 Cálculo do coeficiente de difusão de massa

Uma implementação de grande relevância é adequação das equações para cálculo do coeficiente de difusão de massa multicomponente na aplicação *reactingFoam*, cujo equacionamento é apresentado na [Subseção 3.5.3](#). Especialmente, no *reactingFoam*, o fluxo de massa é calculado com base num coeficiente de difusão de massa geral, pelo número de Schmidt (ver [Equação 3.34](#) e [Equação 3.35](#)), que relaciona a densidade e

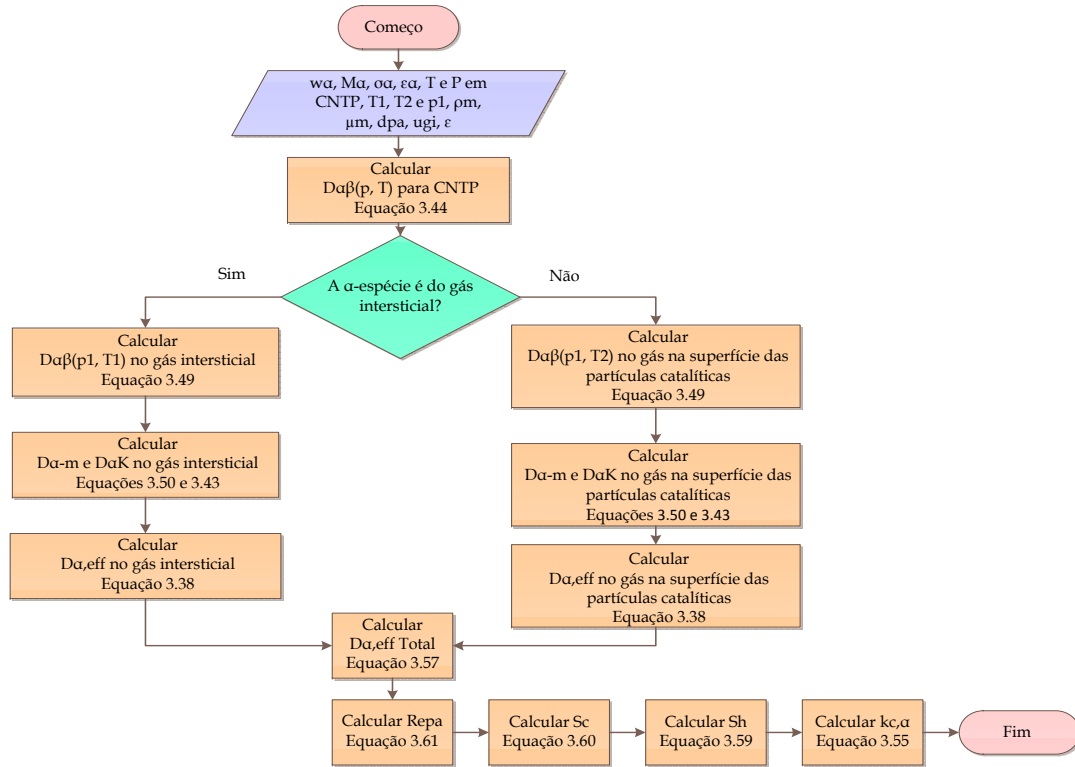
viscosidade total da mistura. Para o caso do problema abordado, maior detalhe sobre o coeficiente de difusão de massa é requerido por cada espécie química envolvida, devido a que o transporte de massa entre o gás intersticial e o gás na superfície do catalisador é fundamental no modelo proposto. Para exemplificar, nos modelos propostos para leitos catalíticos, como o de [Kesten \(1969\)](#), o coeficiente de difusão de massa é um valor de entrada por espécies, não é claro se é fixo ou se dentro do código que ele desenvolveu foi recalculado para as variações com a pressão e a temperatura (pela [Equação 3.49](#)).

Na implementação realizada neste trabalho, o coeficiente de difusão de massa, $D_{\alpha,f}^{eff}$, é calculado para cada uma das espécies envolvidas na reação, seja reagente ou produto, tanto para a mistura de gás intersticial como da superfície das partículas catalíticas, para cada célula, e durante o tempo total da simulação. O diagrama que mostra o procedimento para cálculo do já mencionado coeficiente de difusão, e também do coeficiente de massa, é mostrado na [Figura 4.4](#). Assim, para as espécies, o cálculo começa com a leitura das suas frações de massa, massas, parâmetros para cálculo da integral de colisão para coeficiente de difusão, condições normais de temperatura e pressão (CNTP), temperaturas das misturas dos gases, pressão, diâmetro da partícula, velocidade do gás intersticial, porosidades, e densidade, e viscosidade médias entre as misturas dos gases. A seguir, é calculada a difusão binária para CNTP, que logo é corrigida utilizando-se a relação da difusão em função da temperatura e pressão, [Equação 3.49](#). Posteriormente, é calculada a difusão das espécies na mistura e a de Knudsen, para depois obter o coeficiente de difusão efetiva das espécies, tal como descrito na [Subseção 3.5.3](#). Quando é obtido um coeficiente de difusão efetivo total das espécies, este é um valor de entrada para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, $k_{c,\alpha}$, com ele pode ser obtido o termo de fonte de transporte de massa entre os gases nas [Equação 3.22](#) e [Equação 3.31](#). O coeficiente de difusão efetiva das espécies no gás intersticial calculado dentro desta sequência de passos é utilizado para o termo de fonte de fluxo de massa difusivo na [Equação 3.22](#).

Deve ser ressaltado que apesar da implementação da parte do coeficiente de difusão de Knudsen foi incluído nesta versão do código, este não é efetivamente utilizada, devido que no modelo proposto é considerada a difusão externa cuja difusão molecular torna-se mais importante. Mesmo assim, têm-se realizado a implementação na tentativa de estabelecer um modelo mais detalhado sobre o fenômeno no futuro.

Em conformidade com o mencionado, a implementação que faz parte do código principal, apresentado no [Apêndice A](#), é composta pela declaração dos parâmetros

Figura 4.4 - Diagrama com a sequência de cálculo dos coeficiente difusões de massa e do coeficiente de massa.



Fonte: Produção da autora.

de entrada para transporte de massa, com nome de arquivo *createTransportProperties.H*, e cujo código é apresentado na Seção A.6; a declaração das variáveis e relações para cálculo do coeficiente de difusão binária (equações providas na Subseção 3.5.3), com nome *diffusionBinary.H*, e com código dado na Seção A.7; e a declaração das variáveis e relações para cálculo do coeficiente de difusão das espécies α na mistura, que para cada gás foi criado um arquivo com nomes *diffusionCoefficient1.H* e *diffusionCoefficient2.H*, e por um exemplo do código dado na Seção A.8. Adicionalmente, o arquivo que contém o cálculo do coeficiente de transferência de massa efetivo, $k_{c,\alpha}$, é *massTransfer1.H*, e o código é dado na Seção A.10.

4.4.4 Declaração de duas misturas de gases

A adição de uma nova mistura de gases foi possível pela declaração na parte inicial do arquivo *createFields.H*, cujo código é dado na Seção A.2 do Apêndice A, e é

chamado como *createPhases.H* (Seção A.5). Após ter sido criadas às duas misturas de gases, são chamadas as correspondentes classes de OpenFOAM® necessárias para cálculo das variáveis e propriedades termodinâmicas no mesmo arquivo *createFields.H*. Em geral, o gás intersticial usa todas aquelas classes correspondentes à aplicação *reactingFoam*, e o gás sobre a superfície das partículas catalíticas é com base na aplicação *chemFoam*.

4.5 Casos testados nas primeiras modificações

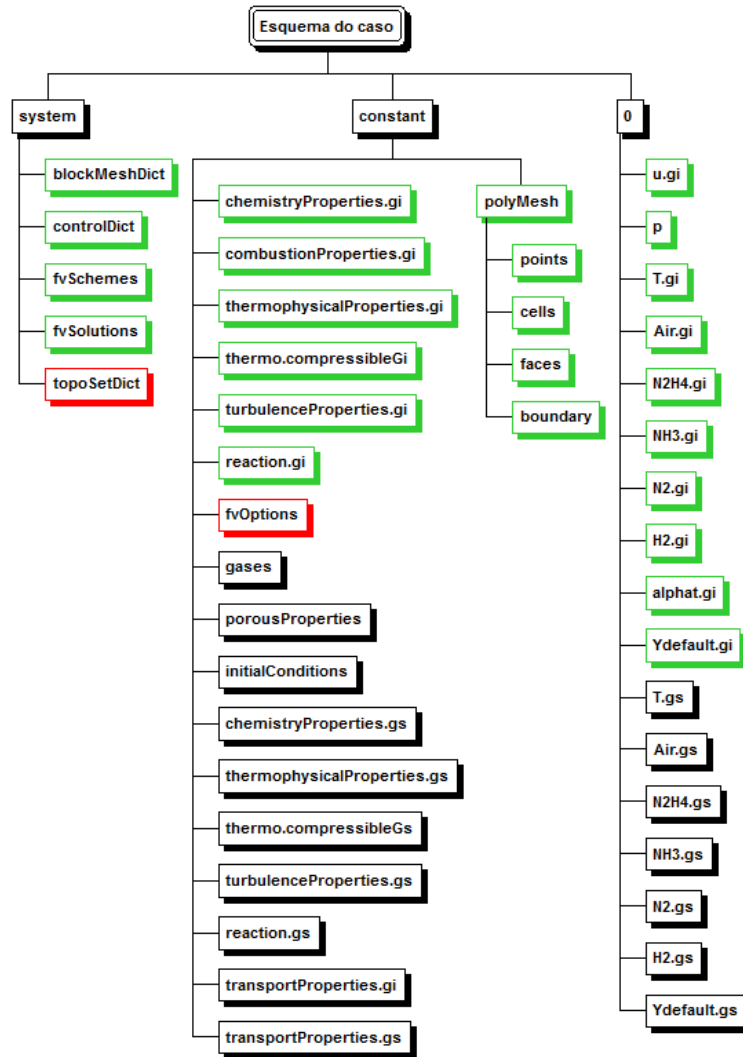
Nesta seção serão apresentados os casos testados e simulados, e os resultados obtidos que correspondem às primeiras implementações realizadas no *reactingFoam*. A Figura 4.5 fornece uma visão geral dos diretórios do caso tanto do *reactingFoam* como dos que foram necessários após as modificações realizadas.

4.5.1 Caso-1 e caso-2: comparações da fonte de meio poroso

Em primeiro lugar, testou-se o escoamento de uma mistura de gases sem reação no leito catalítico, e usando apenas a aplicação *reactingFoam*, o caso-1 a representação da simulação. Para isso, os arquivos que estão nos quadros verdes na Figura 4.5 são os que compõem o esquema do caso. Os arquivos nos quadros vermelhos, da mesma figura, são necessários para a implementação da fonte explícita porosa que é padrão do OpenFOAM®. Nessa figura, o arquivo *topoSet* foi necessário para criar o domínio da região da fonte porosa para pré-processamento do caso, e o arquivo *fvOptions* para configuração dos parâmetros de entrada da fonte de Darcy-Forchheimer padrão do OpenFOAM®.

O caso-1 representa uma mistura de gases escoando através do leito catalítico (meio poroso) sem ocorrência de reação química. Mesmo assim, a reação homogênea foi configurada dentro das propriedades do caso. Na Tabela 4.3 são fornecidas as condições iniciais e de contorno, usadas para a simulação deste caso, a tabela também apresenta uma sintetização de como são configuradas as condições iniciais e de contorno dos casos com base na definição da malha, o arquivo que contém o código que como exemplo desta configuração, é dado na Seção B.8 do Apêndice B. Então, no caso-1, no tempo $t = 0s$, o domínio inteiro é composto por um campo uniforme de ar (*Air*). A hidrazina (N_2H_4) entra com uma velocidade de $0,04m/s$ sobre o eixo x no contorno (*boundary*) chamado na malha como *inlet*, que corresponde a entrada de propelente no leito catalítico. A simulação foi realizada até um tempo de $t = 25s$. O caso foi configurado para as CNTP, ou seja, uma temperatura de $273,15K$ e uma pressão de $101325Pa$, em tais condições, a reação homogênea configurada não

Figura 4.5 - Visão geral da estrutura de casos testados. Os quadros em verde são os usados para simulação de casos em *reactingFoam*, e em vermelho são utilizados para adicionar a fonte de D-F. Todos os demais quadros, são necessários após a implementação das modificações no *reactingFoam*.



Fonte: Produção da autora.

acontece.

Por outra parte, o caso-2, foi utilizado para teste da versão modificada da aplicação *reactingFoam*, e cuja explicação foi dada na [Subseção 4.4.1](#). As mesmas propriedades do caso-1 foram usadas de modo a verificar a fonte explícita de D-F no código modificado, significa que os resultados calculados do caso-2 foram comparados com os do caso-1. Importa salientar que a modificação feita da aplicação *reactingFoam* até

Tabela 4.3 - Condições iniciais e de contorno usada para simulação do caso no OpenFOAM®. As letras t, v e iV se referem a tipo, valor, e valor de entrada.

Parâmetro	Condição inicial	Condição de contorno		
	uniform	inlet	wall	outlet
Ydefault.gi	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
Inert species (Air.gi)	1	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 1 v: uniform 1
N2H4.gi	0	t: fixedValue v: uniform 1	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
NH3.gi	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
N2.gi	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
H2.gi	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
Ydefault.gs	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0
T.gi (K)	273.15	t: fixedValue v: uniform 273.15	t: fixedValue v: uniform 273.15	t: inletOutlet iV: uniform 273.15 v: uniform 273.15
u.gi (m/s)	(0 0 0)	t: fixedValue v: uniform (0.04 0 0)	t: noSlip	t: zeroGradient
P (Pa)	101325	t: zeroGradient	t: zeroGradient	t: fixedValue v: uniform 101325
alpat (kg/ms)	0	t: fixedValue v: uniform 0	t: zeroGradient	t: inletOutlet iV: uniform 0 v: uniform 0

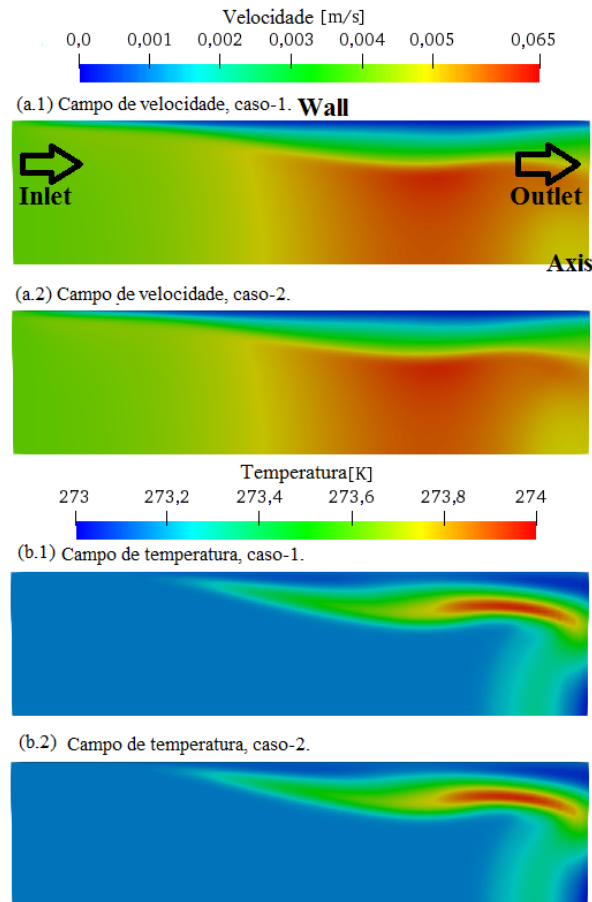
Fonte: Produção da autora.

esta etapa (Subseção 4.4.1), somente incluiu a modificação de adição da fonte de D-F na equação de momento, e não a modificação final que corresponde à Equação 3.24.

As simulações foram executadas até 25s em tempo real. A distribuição de campos de velocidade e temperatura é mostrada na Figura 4.6, e as distribuições dos campos de fração de massa, de N_2H_4 e *Air*, são mostradas na Figura 4.7. Foi observado que não existiram mudanças significativas nos campos de velocidade e temperatura nas condições testadas. O campo de pressão (CNTTP) se manteve uniforme em todo o leito catalítico. Nestas condições, não há reação homogênea. Só é possível observar a N_2H_4 atravessando o leito catalítico, enquanto o *Air* é expulso (Figura 4.7).

Nos campos de velocidade (Figura 4.6), não foram encontradas diferenças entre o caso-1 e o caso-2. Outras simulações alterando o valor dos coeficientes de Darcy e Forchheimer foram realizadas, e resultados similares foram obtidos. Com essa comparação foi possível verificar que a implementação realizada não apresentou nenhuma

Figura 4.6 - Campos de velocidade e temperatura para os caso-1((a.1) e (b.1)) e caso-2((a.2) e (b.2)) em condições STP, tempo =25s.



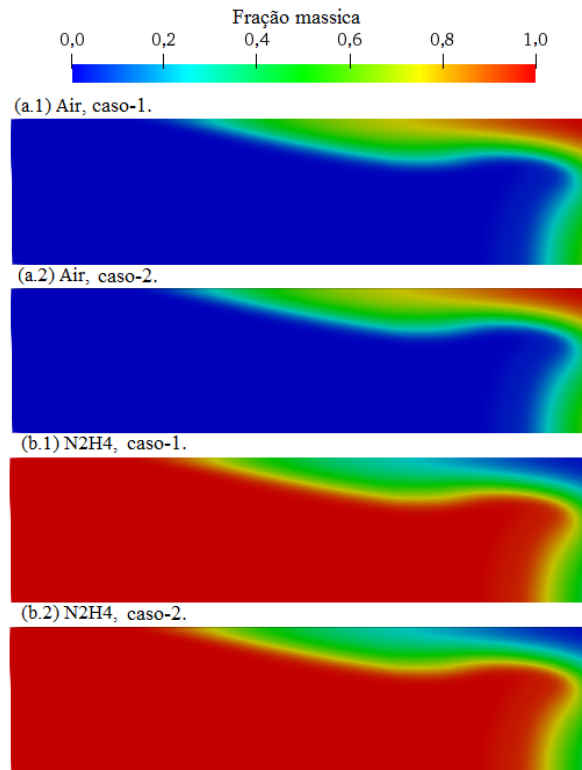
Fonte: Produção da autora.

discrepância com a fonte explícita nativa do OpenFOAM®. A mesma tem sido utilizada para simulação de escoamentos sobre meios porosos apresentando resultados satisfatórios. É de realçar que as simulações do caso-1 e caso-2 foram realizadas, especificamente, para verificar o escoamento em meio poroso sem ser reativo.

4.5.2 Caso-3, caso-4, e caso-5

Os arquivos da Figura 4.5 foram usados para configuração dos casos 3, 4, e 5, a exceção dos arquivos *fvOptions* e *topoSet* em quadros vermelhos, que não foram necessários. As mesmas condições iniciais e de contorno da Tabela 4.3 foram configuradas, e para a mistura de gás na superfície das partículas catalíticas não foram definidas condições iniciais ou de contorno, devido a que nesta etapa de desenvolvi-

Figura 4.7 - Campos de fração mássica de ar e hidrazina para os caso-1((a.1) e (b.1)) e caso-2((a.2) e (b.2)) em condições STP, tempo =25s.



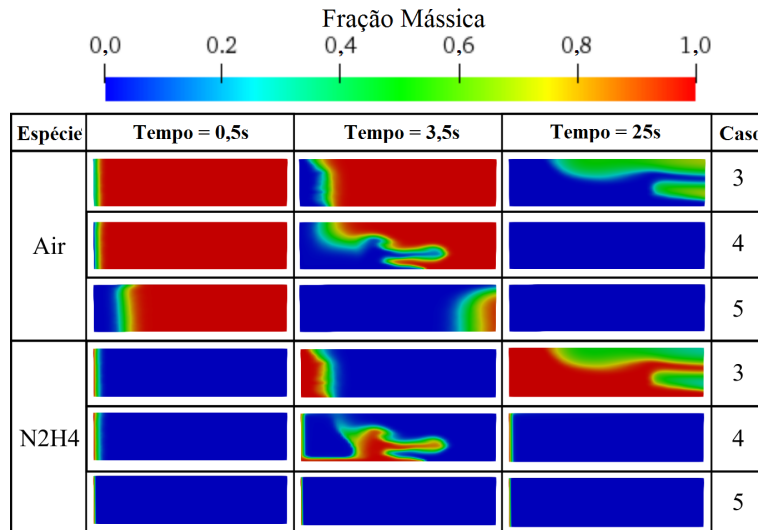
Fonte: Produção da autora.

mento ainda não tinha sido implementado o modelo completo.

Assim, no caso-3, foi configurada a temperatura no contorno *wall* sendo $500K$, e no caso-4 foi $1000K$. Para estes casos, a reação homogênea contínuo na configuração de propriedades da mistura de gás intersticial. Finalmente, no caso-5, a reação homogênea configurada no gás intersticial foi trocada pelas reações heterogêneas. Este último caso, foi simulado com as CNTP, ou seja, $273,15K$ e $101325Pa$, e a temperatura no contorno *wall* sendo também $273,15K$.

A Figura 4.8 e Figura 4.9 mostram a comparação das frações de massa simuladas dos caso-3, caso-4 e caso-5. Os campos de velocidade, e temperatura são dados na Figura 4.10. As simulações foram executadas até $25s$ do tempo real. As simulações dos tempos $3,5s$ e $0,5s$ são mostradas porque é o tempo que para o caso-4 e caso-5 ocorrem reação homogênea e heterogêneas, respectivamente.

Figura 4.8 - Campos de Frações de massa de ar e hidrazina do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.

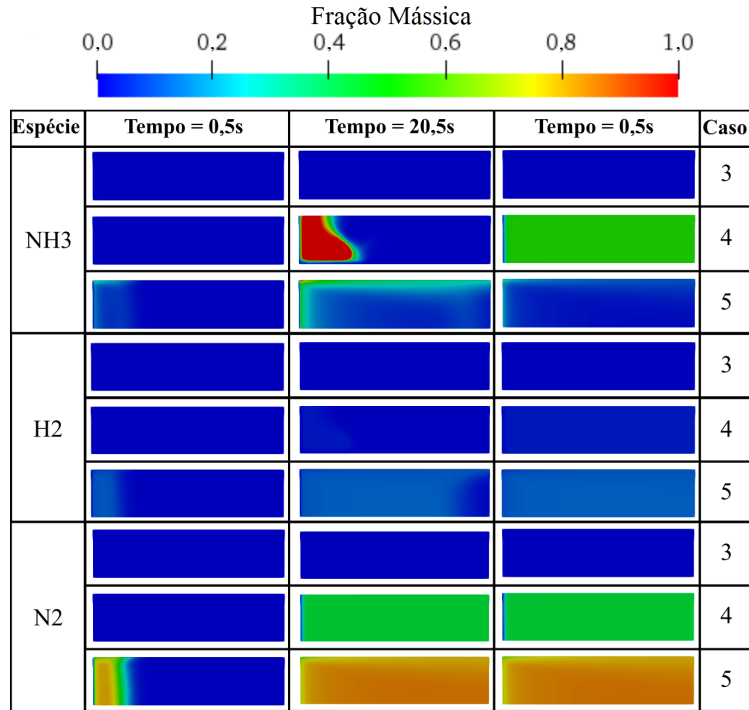


Fonte: Produção da autora.

Devido à temperatura no caso-3 não ser alta o suficiente para alcançar a reação homogênea ($500K$ na parede), os produtos NH_3 , H_2 e N_2 , foram ausentes (ver caso-3/Figura 4.9). Nesse caso, como no caso-1, foi possível observar o fluxo de N_2H_4 ejetando o *Air* para fora do leito catalítico (ver caso-3/Figura 4.8). Para o final da simulação, a velocidade aumenta um pouco em comparação com o caso-1. A temperatura da mistura de gases perto da parede é maior em comparação com o resto da mistura de gás dentro da câmara catalítica, e não ocorrem mudanças relevantes na pressão nem nas frações mássicas.

Por outra parte, para o caso-4, com a temperatura configurada na parede da câmara sendo de $1000K$, a reação homogênea ocorre a $3,5s$ da simulação. Também, há um aumento abrupto da velocidade e temperatura (veja o caso-4/Figura 4.10). A maior temperatura foi observada apenas na região onde a maior concentração de produtos da reação foi encontrada. Para o tempo final da simulação, tempo $25s$, uma grande fração do N_2H_4 foi consumida e o *Air* foi completamente ejetado do leito. Os campos de frações de massa, velocidade, e temperatura apresentaram uma distribuição uniforme ao longo da câmara catalítica (ver caso-4/Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10) para o tempo final da simulação, $t = 25s$. Os principais produtos da reação homogênea foram NH_3 e N_2 , (Figura 4.9, caso-4). Os resultados de temperatura, em torno

Figura 4.9 - Campos de fração mássica NH_3 , H_2 e N_2 dos caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.

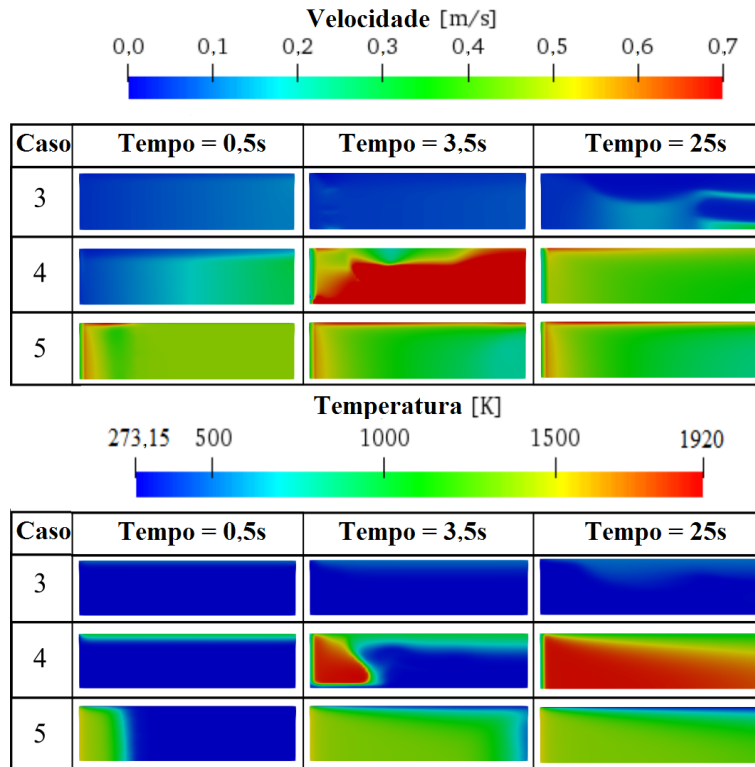


Fonte: Produção da autora.

de $1900K$, foram consideravelmente altos, já que a temperatura da parede foi intencionalmente alta para que a reação homogênea ocorresse. É importante lembrar que este resultado não corresponde a decomposição catalítica da hidrazina, apenas à reação homogênea.

O caso-5 simula apenas as reações heterogêneas no fluxo de gás intersticial (o que determinado como em movimento). Isto foi realizado para comparar com a reação homogênea, e da efetividade do modelo de reações químicas, nativo do OpenFOAM® que foi utilizado na aplicação desenvolvida. Nesse caso, a reação é observada em $t = 0,5s$ a uma temperatura de $273,15K$, o suficiente para que as reações heterogêneas de hidrazina e amônia ocorressem. Com $3,5s$, uma fração considerável de N_2H_4 foi consumida e grande parte de *Air* foi expulsa da câmara catalítica. Os principais produtos da reação foram N_2 , H_2 e NH_3 . A distribuição do campo de velocidade foi semelhante à do caso-4 no final do tempo de simulação. A temperatura final foi mais baixa perto da parede do que no resto da câmara catalítica, e foi cerca de $1300K$,

Figura 4.10 - Campos de velocidade, temperatura e pressão dos casos caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.



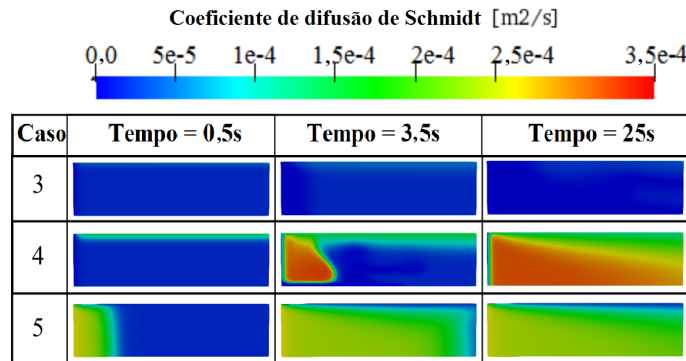
Fonte: Produção da autora.

menos do que no caso-4 (cerca de $1900K$).

A Figura 4.11 mostra o campo de distribuição para o coeficiente de difusão de massa, calculado a partir da Equação 3.35, e usado por padrão para calcular o fluxo de transferência de massa na aplicação *reactingFoam*. Neste caso, um coeficiente de difusão de massa para toda a mistura de gás é obtido.

Em contrapartida, ao anterior, os campos efetivos de distribuição do coeficiente de difusão implementados a partir da Equação 3.38 são mostrados na Figura 4.12 e Figura 4.13. Este método foi implementado dentro do código como uma modificação para substituir o método nativo de OpenFOAM®(cuja Equação 3.35 é utilizada), na equação de transporte de massa. O método implementado mostra uma clara vantagem sobre a Equação 3.35, já que o coeficiente de difusão de massa efetivo multicomponente, ou seja, para cada uma das espécies, pode ser estimado. Um coeficiente de difusão de massa mais detalhado é calculado dependendo das considerações do tipo

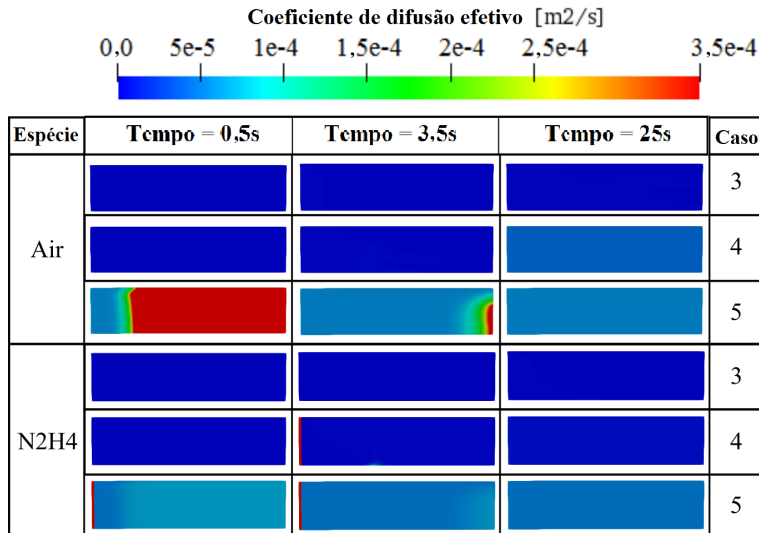
Figura 4.11 - Campos do coeficiente de difusão de Schmidt do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.



Fonte: Produção da autora.

de difusão, seja esta de Knudsen, do volume total da mistura ou de ambos (detalhes na Subseção 3.5.3).

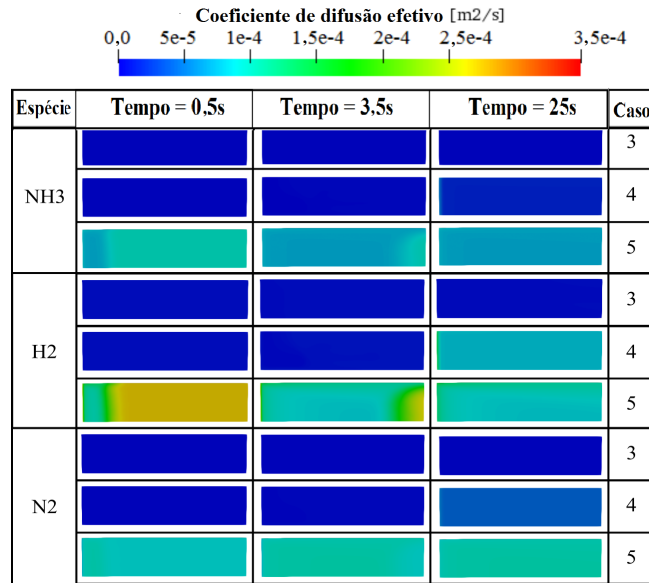
Figura 4.12 - Campos dos coeficientes de difusão efetiva do ar e hidrazina do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.



Fonte: Produção da autora.

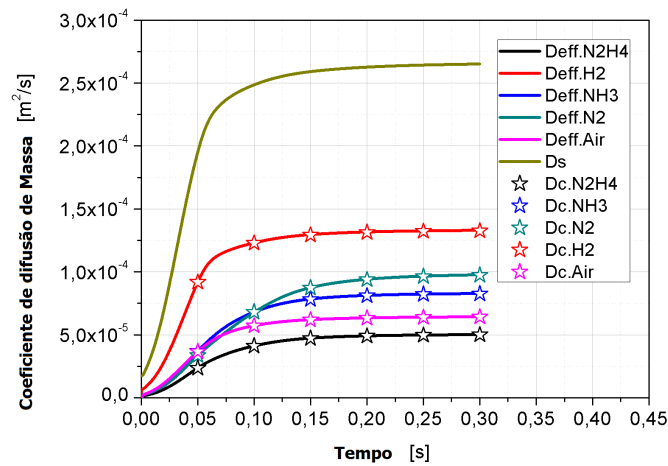
O coeficiente de difusão de massa efetivo foi estimado, uma vez que exista uma

Figura 4.13 - Campos dos coeficientes de difusão efetivo de NH_3 , H_2 e N_2 do caso-3, caso-4 e caso-5. Tempos 0,5s, 3,5s e 25s, respectivamente.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.14 - Coeficiente de difusão de massa Campos para os primeiros 0,3 segundos da simulação do caso-5. D_c são os valores calculados teoricamente, $Deff$ são os valores obtidos do código e D_s é o coeficiente de difusão de Schmidt.



Fonte: Produção da autora.

quantidade mínima de determinadas espécies químicas difundidas no leito catalítico, como confirmado pela [Figura 4.12](#) e pela [Figura 4.13](#). Os valores dos coeficientes de difusão de massa obtidos estão em concordância com a literatura para este tipo de escoamento em meio poroso ([FOGLER et al., 2002](#)). A verificação dos resultados foi realizada escolhendo-se valores aleatórios dos resultados, e comparando-os com o cálculo analítico. Por exemplo, utilizaram-se os valores de temperatura, pressão e frações de massa dos primeiros 0,3s da simulação, em passos de 0,05s, do caso-5, assim, estimou-se teoricamente o coeficiente de transferência de massa para comparação. Para esses valores verificou-se que a difusão molecular foi predominante. Os resultados teóricos são os pontos cujos símbolos são as estrelas na [Figura 4.14](#) e os valores simulados são as curvas sólidas na mesma figura. A [Figura 4.14](#) fornece o coeficiente de difusão de Schmidt também. Uma aproximação detalhada do coeficiente de massa de difusão deve ser realizada por cada uma das espécies, uma vez que a transferência de massa de espécies químicas é crítica neste tipo de meio poroso.

4.6 Aplicação *catalyticChamberFoamV.1*

As implementações e testes realizados na seção anterior foram apenas para preparação à implementação do modelo final proposto neste trabalho. Por isso, até aqui não foram testadas às duas misturas de gases operando com a suas respectivas reações. A seguir será descrita a nova aplicação com todas as mudanças para adaptação ao modelo proposto.

Na aplicação *catalyticChamberFoamV.1* foi implementado o modelo descrito na [Seção 3.5](#). Fundamentalmente, as modificações implementadas incluem a declaração para entrada de novos dicionários para a entrada de dois nomes de gases ([Seção A.2/Apêndice A](#)), características do meio poroso ([Seção A.4/Apêndice A](#)), e de transporte ([Seção A.6/Apêndice A](#)). O desenvolvimento das equações para o gás intersticial foram baseadas na aplicação *reactingFoam*, e para o gás na superfície das partículas catalíticas foi baseado na aplicação *chemFoam*, o modelo sintetizado na [Tabela 3.1](#) foi totalmente configurado, e apresentado no [Apêndice A](#).

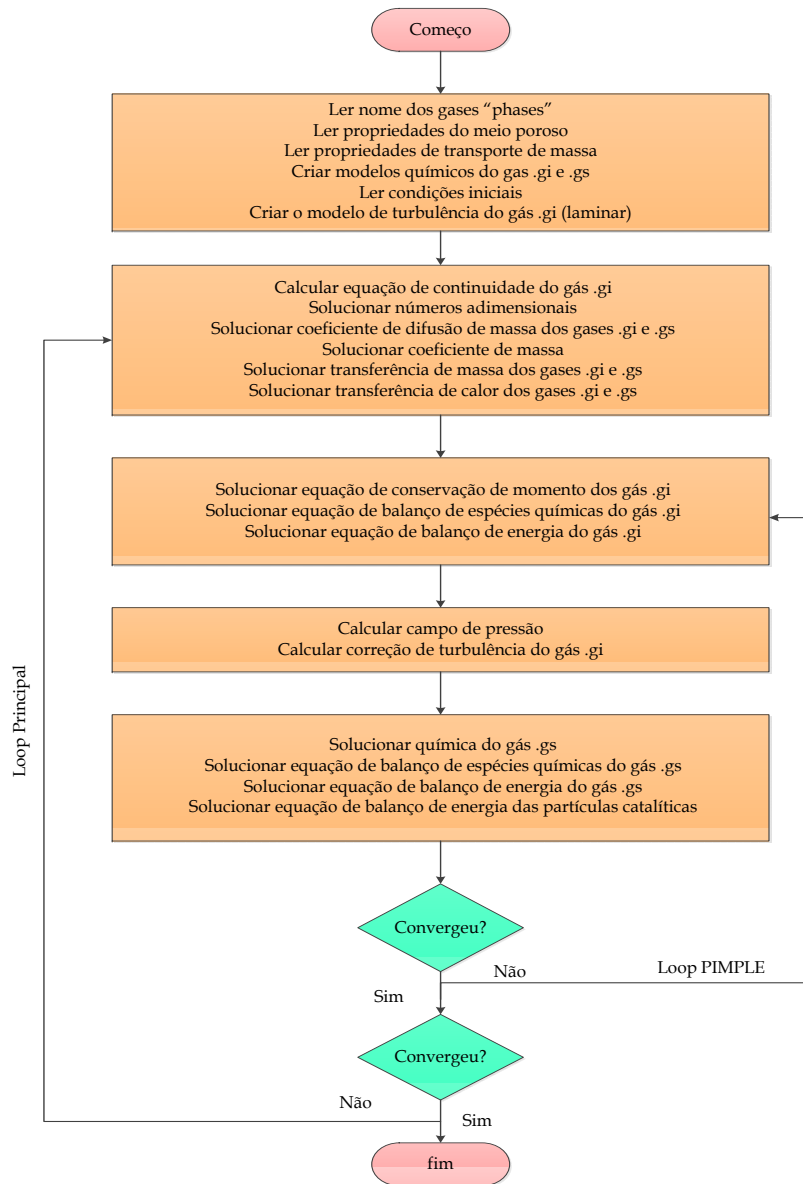
Os números adimensionais (Sh , Sc , Re_{pa} , Nu e Pr) e os coeficientes de transporte de massa e calor ($k_{c,\alpha}$ e h), cujo resumo é apresentado na [Tabela 3.3](#), são calculados dentro no Loop do algoritmo. O maior desafio apresentou-se na implementação do equacionamento para determinação do coeficiente de difusão de massa (ver [Subseção 3.5.3](#)), devido ao número de espécies envolvidas.

O procedimento de solução segue um algoritmo similar à aplicação base, o *reac-*

tingFoam, e adicionalmente, inclui as classes com as equações modificadas com o modelo proposto. O loop principal contém o sistema de equações a serem solucionadas e duas correções internas para resolver o acoplamento de pressão-momento, PISO pela suas siglas em ingles *Pressure-Implicit-Split-Operator* e PIMPLE (*Merged PISO-SIMPLE*) (MOUKALLED et al., 2016; HOLZMANN, 2003), que são influenciados pela energia e a distribuição de espécies, e são nativos do *reactingFoam*. O esquema deste algoritmo é apresentado na Figura 4.15. Vale ressaltar que mesmo que o modelo de turbulência seja incluso dentro do loop do algoritmo, o modelo para solução escolhida é laminar.

No capítulo a seguir serão mostrados os casos testes e resultados de leitos catalíticos para decomposição de monopropelente da literatura, o fim é a verificação da implementação total do modelo proposto.

Figura 4.15 - Algoritmo do código desenvolvido.



Fonte: Produção da autora.

5 VALIDAÇÃO NUMÉRICA

Neste capítulo, são apresentados os casos de teste aplicados para verificação da implementação. Em primeiro lugar, são mostrados os casos utilizados para corroborar a transferência de massa entre os gases intersticial e da superfície do catalisador, na [Seção 5.1](#). Posteriormente, foi escolhido um trabalho relevante da literatura sobre um propulsor monopropelente, e cujas condições operacionais foram simuladas. Os resultados obtidos pelo uso da aplicação realizada foram comparados com os da literatura, e são mostrados na [seção 5.2](#).

5.1 Teste de transferência de massa entre as misturas de gases

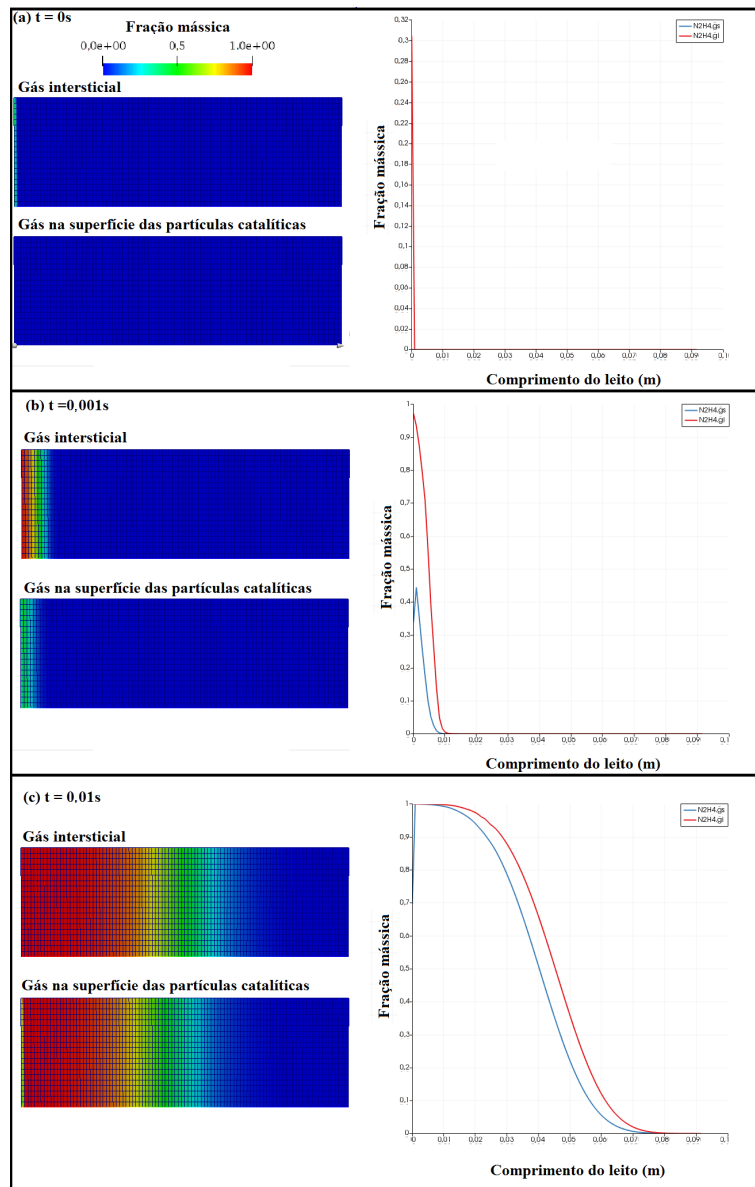
Primeiramente, foi simulada a malha descrita na [Seção 4.2](#), configurada com os parâmetros de Arrhenius para a reação homogênea fornecidos na [Tabela 4.2](#), para ambas as misturas de gases, e nas CNTP. Estas condições foram aplicadas com o propósito de que não aconteça nenhuma reação química. Assim, esta simulação somente permite verificar a efetividade do modelo com respeito a transferência de fração de massa de hidrazina do gás intersticial para o gás sobre a superfície das partículas catalíticas.

Nas [Figuras 5.1 e 5.2](#) pode ser observada a distribuição ao longo do leito catalítico da fração de massa de hidrazina tanto do gás intersticial, como do gás sobre a superfície das partículas catalíticas, e para diferentes tempos da simulação. A simulação foi realizada até o tempo $t = 0,04s$, mas nas figuras o tempo é mostrado até o $t = 0,01s$, devido ser o tempo no qual a hidrazina ocupou ambas frações de volume correspondentes à cada mistura de gases (ε e ε_p)¹. Efetivamente, o ar deve sair de ambas as misturas de gases. Na [Figura 5.1](#) pode ser observado que no tempo inicial ($t = 0s$) têm-se um valor de hidrazina para o gás intersticial justamente no contorno da entrada do leito (configurado no modelo como *inlet*), o restante do leito está composto da espécie inerte, o ar; por outro lado, somente há espécie inerte para a mistura de gás sobre as partículas catalíticas. Durante o curso da simulação se observa tanto o deslocamento da hidrazina ao interior do leito, com saída do ar para ambas as frações volumétricas de mistura de gases, e também a efetividade da transferência de massa que passa do gás intersticial ao gás na superfície da partícula catalítica. Na [Figura 5.1\(b\)](#) pode ser observado que no tempo

¹No volume total do leito há uma fração de volume que corresponde ao gás intersticial, outra ao gás na superfície das partículas catalíticas, e finalmente, um que corresponde ao catalisador sólido, sendo que $\varepsilon + \varepsilon_p + \varepsilon_c = 1$. O espaço saturado, onde está o total da mistura é a porosidade total $\varepsilon_{Tg} = \varepsilon + \varepsilon_p$.

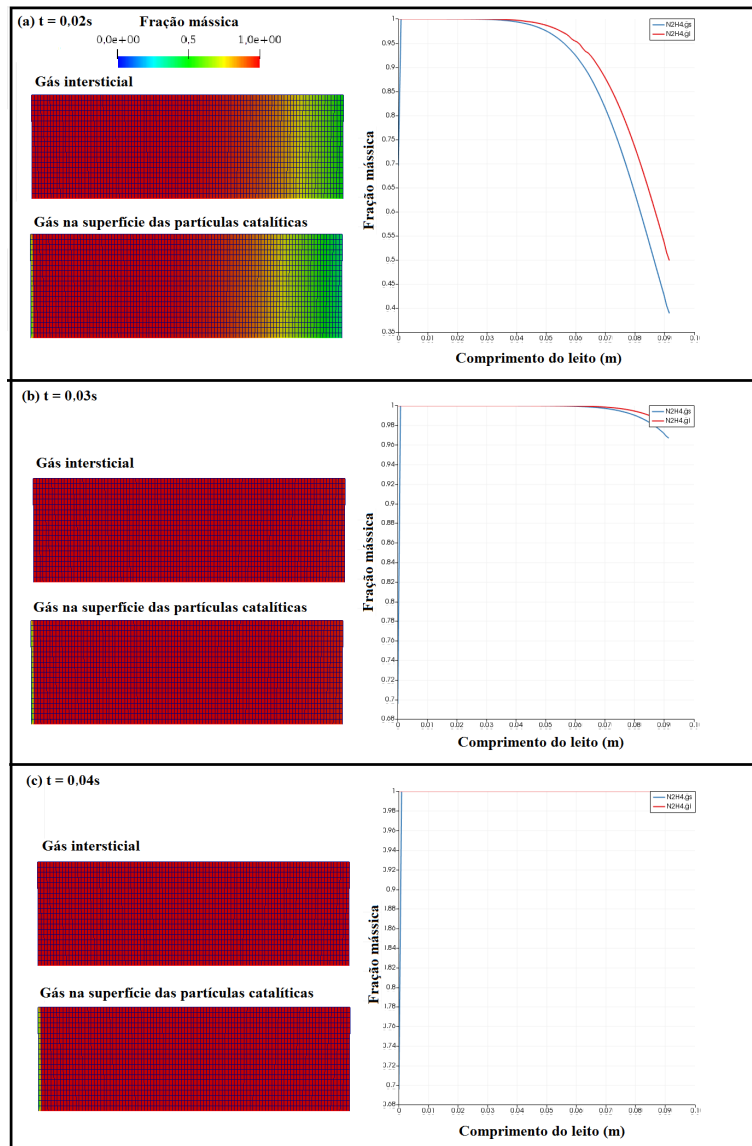
0,001s parte da fração de hidrazina de gás intersticial passa para o gás na superfície das partículas catalíticas e isto vai acontecer até que a hidrazina ocupe todo o leito catalítico, tanto na fração de volume que corresponde ao gás intersticial (ε) como a que corresponde ao gás na superfície das partículas catalíticas(ε_p).

Figura 5.1 - Entrada de hidrazina no gás intersticial, e transferência ao gás na superfície das partículas catalíticas, tempos 0s a 0,01s.



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.2 - Entrada de hidrazina no gás intersticial, e transferência ao gás na superfície das partículas catalíticas, tempos 0,02s a 0,04s.



Fonte: Produção da autora.

A verificação do fluxo da hidrazina dentro do leito foi realizada mediante um cálculo simples: foi calculada a distância até onde o maior valor de hidrazina ocupou o leito em um dado instante de tempo, por meio da relação $x = ut$. A velocidade de entrada de hidrazina foi de $2,5m/s$, se observou que para os instantes $t = 0,01s$, $t = 0,02s$, e $t = 0,03s$ os maiores valores de hidrazina foram localizados em cerca de, $x = 0,025m$, $x = 0,05m$, e $x = 0,075m$, respectivamente, que são valores

congruentes com o cálculo realizado. Também, se verificou que a hidrazina no gás na superfície das partículas catalíticas atrasa, devido ao fato da hidrazina intersticial é primeira em ocupar os espaços dentro do leito e passa para o gás nas superfícies das partículas catalíticas através da diferença das concentrações. Estas correspondem ao termo de transferência de massa. A hidrazina preenche totalmente o leito catalítico, tanto na mistura de gás intersticial, como de gás sobre as superfícies das partículas catalíticas.

5.2 Simulação de um leito catalítico com monopropelente hidrazina

Para verificação da aplicação *catalyticChamberFoamV.1* foi utilizado o trabalho de [Kesten \(1969\)](#), os quais incluem a comparação entre informações experimentais disponíveis sobre o escoamento típico de gás em um leito catalítico, cujo monopropelente é a hidrazina, e uma simulação computacional do mesmo. O trabalho consiste numa série de cálculos de um propulsor monopropelente a hidrazina com empuxo nominal de $222,2N$ ($50lbf$). O leito catalítico tem $60,96mm$ de diâmetro e $91,44mm$ de comprimento. As condições operacionais do propulsor de [Kesten \(1969\)](#) consistiram de pressão na câmara em regime permanente de $1.3785 \times 10^6 Pa$, fluxo mássico em regime permanente de $31kg/m^2s$, e a pressão inicial na câmara de $1,01352 \times 10^5 Pa$. O leito catalítico consistiu de partículas esféricas de diâmetro de $3,627mm$ (25-30 mesh) nos primeiros $6,35mm$ do leito catalítico, e $3,175mm \times 3,175mm$ ($1/8'' \times 1/8''$) de partículas cilíndricas para o restante do leito. [Kesten \(1969\)](#) comparou os perfis de temperatura no tempo, para temperaturas iniciais do leito catalítico de $294,4K$, $527,7K$, e $788,8K$, respectivamente. Ele obteve os perfis das frações molares das espécies na mistura de gás ao longo da câmara catalítica nos três primeiros segundos da simulação.

Para validação da aplicação foi criado um modelo 2D axi-simétrico com as dimensões geométricas e as condições iniciais e de contorno iguais às do trabalho do [Kesten \(1969\)](#) (ver [Figura 4.3](#)). As simulações foram realizadas considerando partículas esféricas em todo o leito catalítico, um dos casos com diâmetro de $3,627mm$ e outro com diâmetro de $3,175mm$. Detalhes sobre a porosidade inter-partículas (ε) e intra-partículas (ε_p) não foram disponibilizadas no trabalho de [Kesten \(1969\)](#). No entanto, a *Rocket Research Corporation* ([SCHMITZ; SMITH, 1967](#)) fornece valores aproximados, na faixa de $0,336 - 0,45$. A porosidade do leito (ou também chamada inter-partícula), que é a fração vazia do gás intersticial, pode ser obtida usando uma relação analítica, cuja expressão foi previamente fornecida ([Equação 3.9](#)) ([BEAVERS et al., 1973](#)). Neste trabalho foram realizadas simulações com duas diferentes

porosidades da partícula, 0,4 e 0,35, e como mencionado, a porosidade do leito foi calculada pela fórmula analítica. Na [Tabela 5.1](#) são mostradas todas as características de meio poroso dos casos testados. A identificação dos casos (ID caso) segue a ordem de configuração do caso de temperatura inicial do leito, diâmetro da partícula, e porosidade da partícula, por exemplo, *T294dp3.175ep0.40*. Os demais parâmetros físicos do catalisador foram encontrados nos trabalhos Kesten ([KESTEN, 1966](#); [KESTEN, 1967](#); [KESTEN, 1968](#); [KESTEN, 1969](#)), e são mostrados na [Tabela 5.2](#), os mesmos foram configurados igual para todos os casos.

Tabela 5.1 - Características dos casos testados

ID caso	ε	ε_p	$d_{pa}(mm)$	$a_s(m^2/m^3)$	τ	τ_p	$K(\times 10^{-8}m^2)$	$Da(\times 10^7m^{-2})$	$F(m^{-1})$
T294dp3.175ep0.40	0,379	0,400	3,175	1564,09	3,053	2,766	0,793	12,614	6451,620
T294dp3.627ep0.40	0,381	0,400	3,627	1365,64	3,029	2,766	1,053	9,495	5562,270
T294dp3.175ep0.35	0,379	0,350	3,175	1564,09	3,053	3,517	0,793	12,614	6451,620
T294dp3.627ep0.35	0,381	0,350	3,627	1365,64	3,029	3,517	1,053	9,495	5562,270
T530dp3.175ep0.40	0,379	0,400	3,175	1564,09	3,053	2,766	0,793	12,614	6451,620
T530dp3.627ep0.40	0,381	0,400	3,627	1365,64	3,029	2,766	1,053	9,495	5562,270
T530dp3.175ep0.35	0,379	0,350	3,175	1564,09	3,053	3,517	0,793	12,614	6451,620
T530dp3.627ep0.35	0,381	0,350	3,627	1365,64	3,029	3,517	1,053	9,495	5562,270
T790dp3.175ep0.40	0,379	0,400	3,175	1564,09	3,053	2,766	0,793	12,614	6451,620
T790dp3.627ep0.40	0,381	0,400	3,627	1365,64	3,029	2,766	1,053	9,495	5562,270
T790dp3.175ep0.35	0,379	0,350	3,175	1564,09	3,053	3,517	0,793	12,614	6451,620
T790dp3.627ep0.35	0,381	0,350	3,627	1365,64	3,029	3,517	1,053	9,495	5562,270

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.2 - Parâmetros dos catalisador utilizados na simulação

Parameter	Value
ϕ_{pa}	0,75
d_{pore}	$1 \times 10^{-6}m$
ρ_s	2186,7124kg/m ³
cp_s	923J/kgK
k_s	0,0769W/mK

Fonte: Produção da autora.

As condições iniciais e de contorno, que podem ser configuradas na pasta de tempo θ do caso, foram escolhidas de modo que a simulação numérica estivesse em total concordância com as condições relatadas por [Kesten \(1969\)](#). As condições iniciais para executar as simulações foram estabelecidas assim: ar como espécie inerte e com fração de massa igual a 1, ocupando o campo interno (esta opção é padrão para iniciar um dado caso com os modelos de combustão no OpenFOAM®), isto para

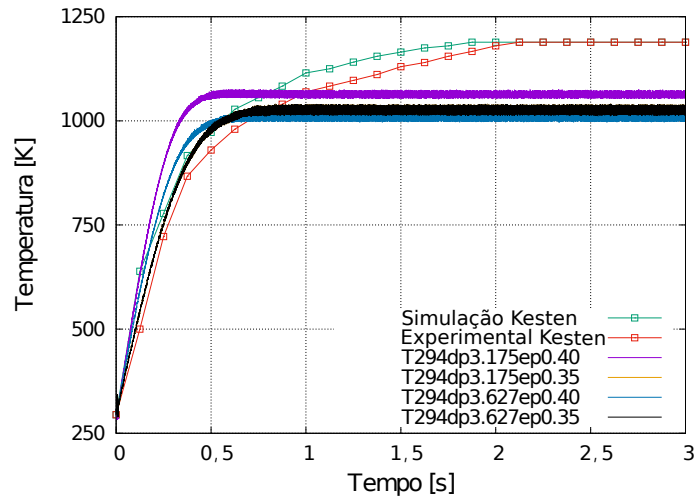
ambos os gases; campo interno de pressão de $1,2 \times 10^6 Pa$; e as temperaturas iniciais do leito de $294,4K$, ou $527,7K$, ou $788,8K$, configuradas para todos os contornos, e campos internos nos casos de T_{gs} e T_c . Somente para o gás intersticial, na entrada (*inlet*) a fração de massa de hidrazina foi configurada sendo igual a 1, com uma velocidade de $2m/s$ que corresponde a vazão mássica igual a dos testes, e temperatura de entrada de $400K$, as temperaturas das paredes foram configuradas com os valores de temperatura de leito inicial. A parede, *wall*, para todas as variáveis, foi considerada adiabática, e a velocidade foi estabelecida com a opção *noSlip*. Na parede de saída (*outlet*) para o gás intersticial, a temperatura definida foi a mesma que a temperatura ambiente, e a pressão foi ajustada ($1,2 \times 10^6 Pa$) para que produzisse um valor da pressão no interior da câmara igual do Kesten (1969) ($1,3785 \times 10^6 Pa$).

5.2.1 Resultados e análise dos resultados

Nas Figuras 5.3-5.5 são mostrados os perfis das temperaturas em função do tempo, em uma posição axial fixa de $36,57mm$ dentro da câmara catalítica, e para as temperaturas iniciais do leito definidas em $294,4K$, $527,7K$ e $788,8K$, respectivamente. Naquelas figuras são comparados os perfis de temperaturas dos resultados teóricos e experimentais obtidos por Kesten (1969), e os resultados obtidos no presente trabalho, dos casos com características de meio poroso dadas na Tabela 5.1. Os resultados de Kesten (1969) foram usados apenas para verificar o código implementado referente a um ponto axial aleatório dentro da malha que representa o leito catalítico. Este ponto é uma referência de medida no trabalho de Kesten (1969). Como o trabalho de Kesten (1969) fornece resultados experimentais e teóricos, este trabalho pretende obter resultados semelhantes.

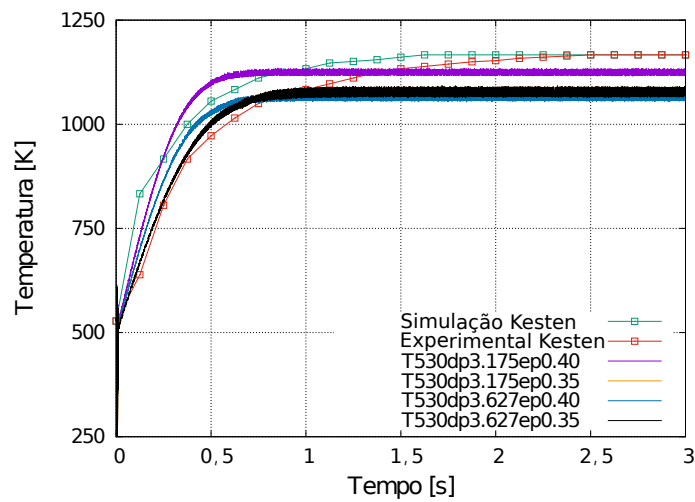
Os perfis de temperatura deste trabalho foram semelhantes aos encontrados no trabalho de Kesten (1969). No entanto, algumas diferenças relevantes foram observadas, dependendo da temperatura inicial do leito catalítico. Quando a temperatura foi configurada em $294,4K$, foi observado que nos primeiros instantes de tempo da simulação, próximo de $t = 0,25s$, os perfis de temperaturas para os casos $T294dp3.175ep0.40$ e $T294dp3.627ep0.40$ foram similares com o perfil da simulação de Kesten (1969). Por outro lado, os perfis de temperatura dos casos $T294dp3.175ep0.35$ e $T294dp3.627ep0.35$ foram mais parecidos com o perfil experimental de Kesten (1969) (ver Figura 5.3). Resultados similares foram observados, nos primeiros segundos da simulação ($t = 0,25s$), para as temperaturas iniciais do leito configuradas com $527,7K$ e $788,8K$. Os casos $T530dp3.175ep0.40$, $T530dp3.627ep0.40$, $T790dp3.175ep0.40$ e $T790dp3.627ep0.40$ apresentaram perfis

Figura 5.3 - Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de 294,4K



Fonte: Produção da autora.

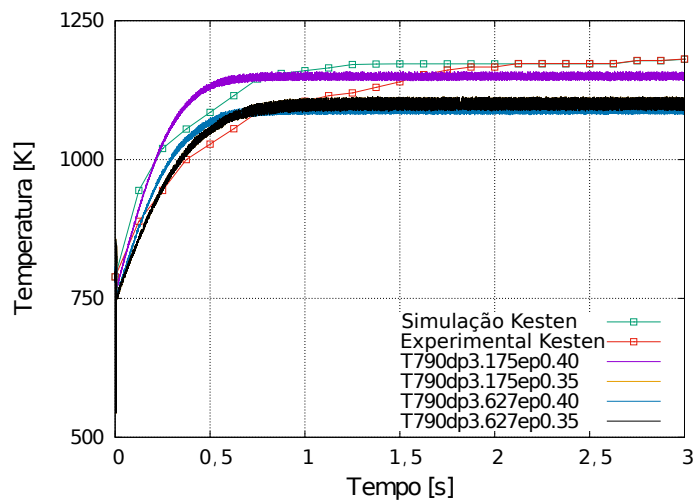
Figura 5.4 - Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de 527,7K



Fonte: Produção da autora.

de temperaturas parecidos às simulações de Kesten (1969), e $T530dp3.175ep0.35$ e $T530dp3.627ep0.35$, $T790dp3.175ep0.35$ e $T790dp3.627ep0.35$ foram similares aos perfis experimentais desse mesmo trabalho (ver Figuras 5.4 e 5.5).

Figura 5.5 - Perfil de temperatura com respeito ao tempo, para temperatura inicial do leito de $788,8K$



Fonte: Produção da autora.

Com o aumento da temperatura inicial do leito, os perfis de temperatura no começo da simulação são mais próximos do perfil dos experimentos apresentados no trabalho de Kesten (1969), a exceção do caso $T790dp3.175ep0.40$, que é mais próximo do perfil correspondente a simulação. Nota-se que para porosidade da partícula (ε_p) menor, perfis de temperatura mais próximo ao experimental foram obtidos, independentemente da porosidade do leito (ε), também menores temperaturas de gás intersticial são atingidas ao longo de todo tempo simulado.

Segundo o apresentado por Kesten (1969) a maior temperatura é atingida a partir de $t = 2s$, antes disso a temperatura tanto na simulação como no trabalho experimental, aumenta exponencialmente. Nos casos simulados neste trabalho, a maior temperatura, acontece no instante de tempo menor (próximo de $t = 0,6s$) para os casos em que há maior porosidade da partícula (ε_p), e demora mais (próximo de $t = 0,8s$) para os casos com menores valores desta porosidade, depois ela estabiliza e fica constante. Assim, quando a temperatura atinge seu valor máximo, são notáveis as maiores diferenças em comparação com os trabalhos de Kesten (1969). Neste trabalho, por exemplo, quando foi considerada a menor temperatura inicial do leito ($294,4K$), no processo de decomposição de hidrazina, se observou uma temperatura próxima de $200K$ menos que os apresentados por Kesten (1969), este caso apresenta as maiores diferenças. Quanto a temperatura inicial do leito é configurada

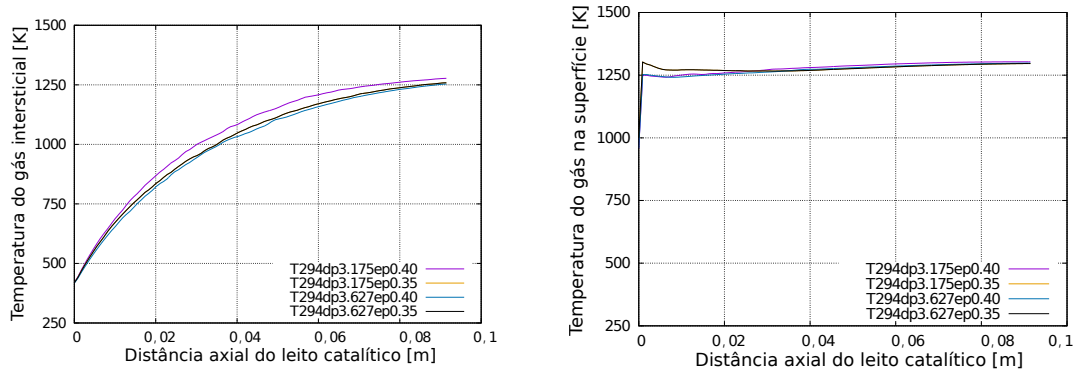
a $527,7K$ e $788,8K$, observaram valores mais próximos aos trabalhos de [Kesten \(1969\)](#), sendo uma diferença de aproximadamente $90K$, ou muito menos para os casos cujo $d_{pa} = 3,175mm$ e $\varepsilon_p = 0,40$.

Para a maior porosidade de partícula (0,4), maior diâmetro de partícula, e por consequência maior porosidade de leito e menor área específica, as temperaturas atingidas em função do tempo (Nas Figuras 5.3- 5.5) e da variação de distância axial do leito (Figura 5.6) foram menores, em comparação ao caso de menor diâmetro de partícula, menor porosidade do leito e maior área específica. Por outro lado, para a porosidade da partícula menor (0,3), independente das características relatadas, as temperaturas se mantiveram próximas ou iguais. Quando observados os perfis de variação de temperatura axial para o gás na superfície das partículas catalíticas, e da partículas catalíticas, Figuras 5.7(b) e 5.7(c), observa-se pequenas variações antes e depois dos $0,02m$ do leito, antes para os casos de menor porosidade da partícula e maior porosidade do leito, apresentou-se maiores temperaturas. Posterior aos $0,02m$ as temperaturas são invertidas, e para as maiores porosidades são observados pequenos aumentos nas temperaturas. Nas Figuras 5.7(c) e 5.7(b) pode ser observado que apesar das temperaturas na superfície das partículas e das próprias partículas serem muito próximas, elas não são exatamente as mesmas, não estão em total equilíbrio térmico. A consideração de equilíbrio térmico é muito usual na literatura. Neste modelo foram formuladas as equações de balanço de energia separadamente, para o gás na superfície das partículas e para as partículas em si, e foram observados diferentes valores, sobretudo na parte inicial do leito.

Lembrando o trabalho de [Kesten \(1969\)](#), onde as partículas com maior diâmetro foram localizadas nos primeiros $6,35mm$ do leito catalítico, é possível concluir, já que nessas condições foram apresentadas menores temperaturas, portanto, menores pressões, que nessa configuração foi pretendida a diminuição do fluxo de massa (ou também conhecido como carregamento do leito catalítico) na seção de entrada do leito. Também, o propósito de localizar partículas menores e com menor porosidade do leito, possivelmente, é para compensar na queda de pressão do leito, devido a que para essas características de porosidade de leito observaram-se maiores temperaturas, e por consequência aumento na pressão. Como relatado na [Subseção 2.2.3](#), o carregamento e a queda de pressão são parâmetros de projeto de leitos catalíticos, e que permitem estabelecer limites para evitar, por exemplo, a quebra das partículas catalíticas, e por consequência diminuir o desempenho do propulsor. Adicionalmente, podem auxiliar na definição das dimensões da câmara catalítica. Com a análise dos resultados dos perfis da temperatura foi comprovado, que como relatado na litera-

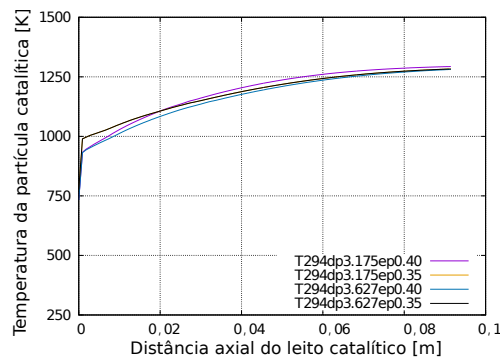
tura (e.g. Hwang et al. (2012)), mudanças nas características do meio poroso, podem auxiliar no projeto e melhoras no desempenho dos propulsores monopropelentes.

Figura 5.6 - Perfis das temperaturas das misturas de gases e das partículas catalíticas ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de $294,4K$, e tempo final de simulação de $3s$.



(a) Temperatura do gás intersticial

(b) Temperatura do gás na superfície das partículas catalíticas



(c) Temperatura das partículas catalíticas

Fonte: Produção da autora.

De modo a completar uma análise mais detalhada do comportamento no interior do leito é importante observar, também, a distribuição de concentração (ou frações de massa) no interior do leito catalítico. Para isso, a seguir estão apresentados os resultados obtidos das simulações tanto de Kesten (1969) como neste trabalho.

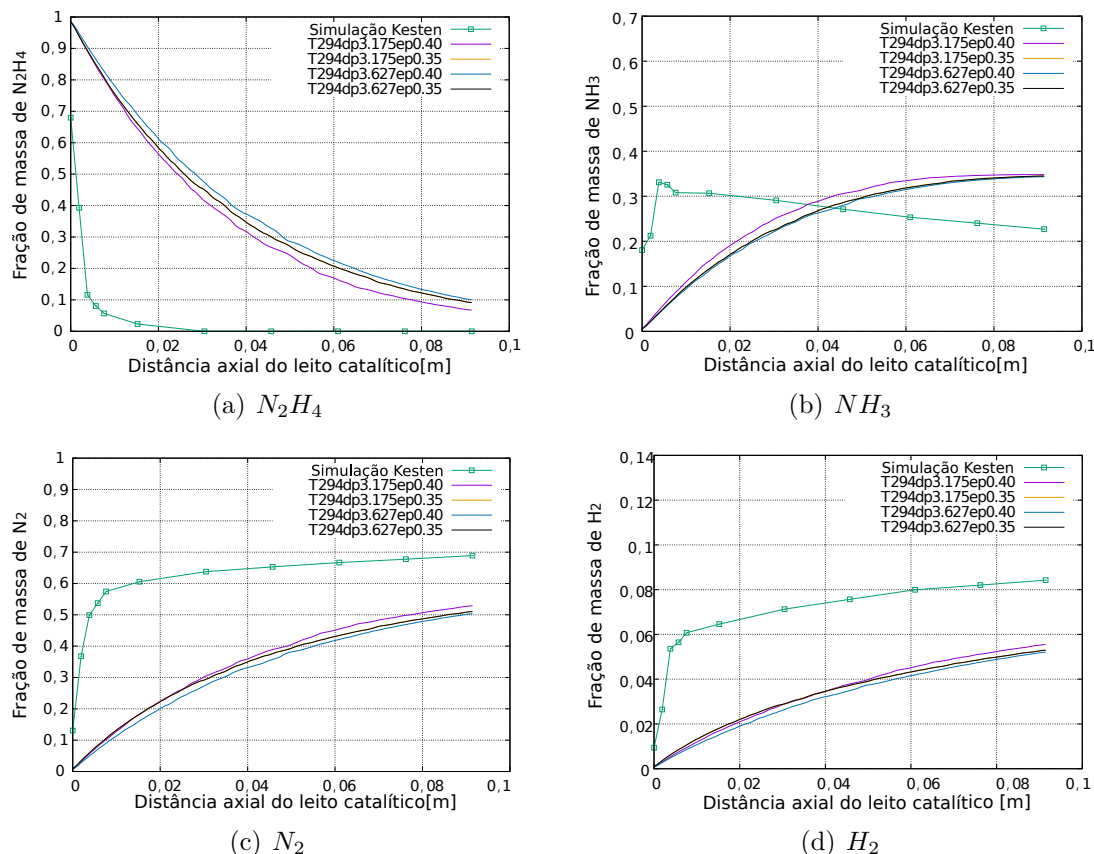
Nas Figuras 5.7 e 5.8 são mostrados os perfis das frações de massa ao longo da distância axial do leito catalítico, para o tempo final de simulação de $3s$, e temperatura inicial do leito de $294,4K$. Os perfis das frações de massa apresentados para o gás intersticial e o gás sobre a superfície das partículas foram comparados com os

resultados da simulação realizada por Kesten (1969). Na Figura 5.7 pode ser observado que os resultados da fração de massa dos casos testados, e que correspondem a mistura de gás intersticial, são muito diferentes do trabalho de Kesten (1969). Neste último, a fração de massa de hidrazina (N_2H_4) mostrou decaimento exponencial ao longo da posição axial até ser completamente consumida, isso acontece aproximadamente na distância axial de $0,02m$, enquanto isso, até essa distância foi produzida amônia (NH_3), sendo que a maior composição se apresenta nesse ponto. A partir dessa distância axial, $0,02m$, a amônia é decomposta, e a composição desta diminui, e são gerados nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). Observou-se assim, que às duas reações (decomposição de N_2H_4 e NH_3) no modelo de Kesten (1969) e neste trabalho acontecem em paralelo. Porém, no modelo desenvolvido, a decomposição da hidrazina é mais lenta. A reação de decomposição de hidrazina acontece com mesma velocidade que no modelo de Kesten (1969) devido a que os coeficientes de Arrhenius são iguais, mas ela é altamente controlada pela transferência de massa para o caso deste trabalho. A transferência de massa é mais lenta neste modelo, consequentemente, a velocidade global da decomposição da hidrazina é mais lenta. Foi verificado que no trabalho de Kesten (1970), um trabalho posterior que corresponde ao mesmo modelo de Kesten (1969) (simulado com outras condições operacionais, um dos exemplos de perfis de temperatura é apresentado no Anexo C), que a temperatura em função da distância axial tem seu máximo pico justamente na distância de aproximadamente $0,005m$, já que exatamente neste ponto finaliza a principal parte de decomposição da hidrazina para o modelo de Kesten (1969). Isto é semelhante como acontece neste modelo para temperatura do gás na superfície mostrada na Figura 5.8, e cujos perfis de frações de massa têm um comportamento similar aos de gás intersticial apresentado no trabalho de Kesten (1969).

Assim, quando comparadas as frações de massa das espécies no gás intersticial do trabalho de Kesten (1969), com as frações de massa das espécies no gás na superfície das partículas, podem-se observar perfis mais parecidos para a amônia (NH_3), mas os valores são bem diferentes, no caso da hidrazina esta é completamente consumida, e o nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2) não têm perfis parecidos e os valores também são distintos. É importante salientar que no trabalho de Kesten (1969) não foram apresentados os resultados das frações de massa das espécies no gás sobre a superfície das partículas. Comparando os resultados apresentados por Kesten (1969) e deste trabalho, podemos concluir que no modelo de Kesten (1969) a contribuição da reação heterogênea para o processo global é dominante e muito maior do que neste trabalho.

Em geral, tanto para o trabalho de Kesten (1969), como neste, os perfis de tempera-

Figura 5.7 - Perfis das frações de massa do reagente e produtos da mistura de gás intersticial ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de 294, 4K, e tempo final de simulação de 3s.

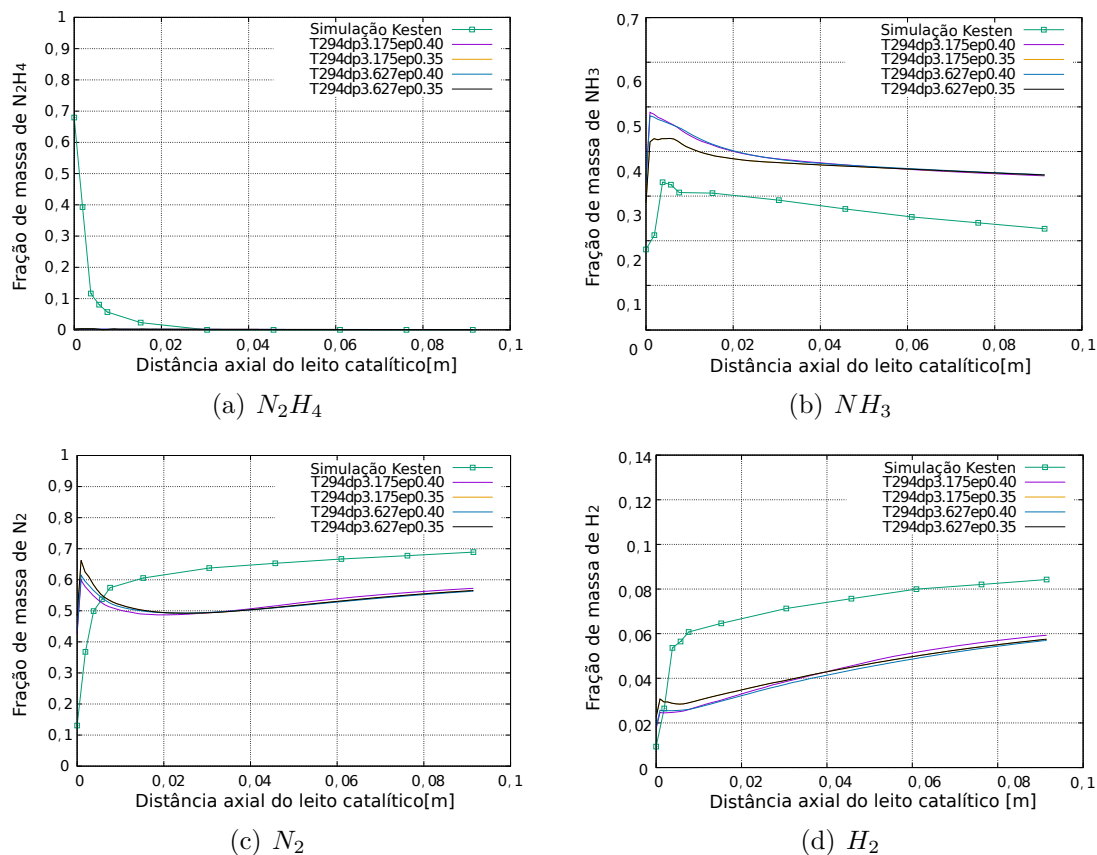


Fonte: Produção da autora.

tura descrevem às duas etapas das reações envolvidas no processo catalítico (KESTEN, 1969; SHANKAR et al., 1984; MAKLED; BELAL, 2009). Primeiro, a decomposição da hidrazina é maior que a correspondente decomposição de amônia e a reação líquida é exotérmica. Portanto, a temperatura aumenta até a decomposição endotérmica de amônia.

As diferenças nos resultados obtidos em relação ao trabalho de Kesten (1969) podem ser atribuídas à configuração das frações iniciais, como observado na Figura 5.8(a), para todas as espécies a entrada das frações de massa foram, evidentemente, calculadas previamente para o trabalho de Kesten (1969). Na literatura para decomposição de hidrazina, são conhecidas relações para cálculos destas frações iniciais, para a fração de hidrazina com base no seu valor de injeção no leito, T_b , e em uma faixa

Figura 5.8 - Perfis das frações de massa do reagente e produtos da mistura de gás na superfície das partículas catalíticas ao longo da distância axial do leito catalítico, para temperatura inicial do leito de 294,4K, e tempo final de simulação de 3s.



Fonte: Produção da autora.

de $400K < T_b < 600K$ (VILLALOBOS; DEVLOO, 1989; CRESPO, 1976), e para as outras frações, produto da decomposição da hidrazina com base na estequiometria da reação de decomposição de hidrazina. Neste trabalho, também foi considerado que a hidrazina entra no estado gasoso.

Neste trabalho, preferiu-se usar o modelo nativo de OpenFOAM® para calcular as frações de massa dadas as condições de pressão e temperatura configuradas para a condição entrada, *inlet*. O motivo é que pretende-se estabelecer um modelo universal que possa ser utilizado para qualquer monopropelente, não somente para hidrazina.

As discrepâncias apresentadas também podem ser atribuídas a que neste modelo alguns termos não foram considerados, por exemplo, as perdas de calor devido à

diferença de temperaturas entre o gás no interior da câmara catalítica com as paredes da câmara; um termo F que é descrito no trabalho de [Kesten \(1969\)](#) como de alimentação de propelente (ver [Tabela 2.5](#)), e que se torna importante no balanço da hidrazina; e ao fato de que para descrever o escoamento de gás intersticial no leito, neste trabalho, foi utilizado o modelo de não Darcy. Ademais, neste trabalho os coeficientes de transporte foram calculados com diferentes expressões que do trabalho de [Kesten \(1969\)](#). Neste último, os coeficientes de difusão em massa foram baseados em alguns valores de entrada por espécie química. Neste trabalho, os coeficientes de difusão de massa de espécies químicas foram calculados para cada tempo da simulação, e dependendo dos valores de frações mássicas, temperatura, e pressão. Os coeficientes de transporte foram calculados usando as equações mais atualizadas para o estudo de leitos catalíticos fixos.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido e proposto um modelo analítico universal de decomposição de monopropelente em leitos catalíticos. O modelo foi implementado num código aberto em OpenFOAM®, que resultou numa nova aplicação chamada *catalyticChamberFoamV.1*. Foi verificado que a aplicação pode ser utilizada na análise de projetos de propulsores monopropelente, devido à facilidade de configuração de diferentes características de meio poroso que permitem comparações dos principais parâmetros operacionais dentro do leito catalítico. A verificação foi realizada através de comparação com casos encontrados na literatura dos principais estudos sobre propulsores monopropelentes. A seguir são dados os detalhes que permitiram atingir o objetivo do trabalho.

Primeiramente, para este trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica sobre propulsores monopropelentes; também foram identificados os principais estudos sobre propulsores monopropelentes de hidrazina, já que esses têm sido os mais estudados e foram referências em muitas das etapas de desenvolvimento do presente trabalho. Nos primeiros capítulos deste trabalho foram descritos os itens e parâmetros para serem considerados no projeto deste tipo de propulsores, tais como as características dos principais monopropelentes de uso espacial, como é a sua decomposição sobre leitos catalíticos, procedimento para cálculo termodinâmico, principais parâmetros propulsivos que determinam o desempenho de um dado propulsor, e adicionalmente, os principais parâmetros que influenciam no projeto do leito catalítico em si.

Parte fundamental do trabalho foi a identificação e entendimento dos principais modelos, tanto de leitos catalíticos fixos de propulsores monopropelentes, como de um leito catalítico fixo para aplicação industrial. Os modelos de leitos catalíticos de propulsores monopropelentes altamente disponíveis na literatura são para monopropelente hidrazina, e a maioria destes estão baseados num trabalho principal, que foi proposto por [Kesten \(1966\)](#), e que acompanhou o desenvolvimento de um dos catalisadores mais bem sucedidos para decomposição de hidrazina, o *Shell-405*. Por outro lado, existe uma grande variedade de modelos para reatores com leitos fixos, estudados para aplicações da indústria em geral, são modelos similares aos descritos para monopropelentes, e algumas análises, e hipóteses podem ser abordadas com base nestes. Estes modelos buscam controlar as temperaturas, para otimizar o desempenho de um reator de leito fixo, limitando o número de pontos quentes que são comuns para leitos fixos industriais. O problema também aborda o estudo das concentrações precisamente com o propósito de controlar a temperatura dentro dos

reatores. Trabalhos na literatura que são bases de estudo de modelos de reatores de leito fixo podem ser encontrados em Jakobsen (2014) e Vafai (2015).

Com respeito ao modelo, de forma geral, no leito catalítico têm-se um escoamento reativo em meio poroso com transferência de calor e massa. Devido à complexidade, várias simplificações foram necessárias para formulação. Hipóteses foram propostas para descrever adequadamente os fenômenos termoquímicos e físicos que ocorrem dentro do leito catalítico. No primeiro lugar, foi estabelecido que o estudo seria focado na região gás-sólido do leito catalítico, onde reagente e produtos se encontram em fase gasosa. Nessa região, foram avaliadas duas sub-regiões, uma composta pelo gás intersticial e outra composta pelo gás na superfície das partículas e pelas partículas catalíticas, com ocorrência das reações homogênea e heterogênea nessas respectivas regiões. Em segundo lugar, foi estabelecido o transporte de massa difusivo como o limitante da velocidade global da reação, portanto, a transferência de massa entre as espécies das duas diferentes misturas de gases, gás intersticial e gás na superfície das partículas, teve grande relevância no sistema de equações proposto. Assim, o transporte foi dominado pela diferença das frações de massa das espécies na mistura total. Dois sistemas de equações foram propostos para cada sub-região estudada, tomando em conta a grande importância da transferência de massa. A transferência de calor entre as misturas de gases e o catalisador foi dominado pela diferença das temperaturas dessas seções do leito, e entre os gases a transferência de calor foi considerada como dominada pela vazão de gás. É bom lembrar que o meio poroso foi considerado como isotrópico e homogêneo, e foi considerado equilíbrio mecânico no leito. É diante desse contexto que foi proposto um modelo complexo, similar aos propostos na literatura.

O modelo proposto, com base no informado, foi implementado no OpenFOAM®. O processo de desenvolvimento do código foi realizado em diferentes etapas, na primeira foi realizada a modificação da equação de balanço de momento, onde foi implementado o modelo de não Darcy, a seguir foram criados os campos para as características do meio poroso, ademais, a parte crítica do código foi a implementação do procedimento de cálculo do coeficiente de difusão de massa para cada uma das espécies. A declaração dos gases foi realizada para implementar todo o sistema de equações proposto, e foram realizados os respectivos testes de transferência de massa entre as misturas de gases. Em paralelo às implementações, estas foram testadas por meio de casos configurados previamente, com base na literatura, em todo momento tentou-se usar o monopropelente de hidrazina, devido a disponibilidades de informações.

A aplicação final, produto de todos os estágios de implementação e do modelo total, foi nomeada *catalyticChamberFoamV.1*, e permite a previsão da fração mássica das espécies químicas envolvidas nos processos catalíticos, campos de temperatura ao longo do eixo do leito catalítico e em função do tempo para um propulsor monopropelente em condição de teste em terra. Estes são parâmetros fundamentais para avaliar o desempenho, e auxiliar no projeto de propulsores de monopropelentes. Uma referência bibliográfica relevante foi usada para a validação do código e perfis de temperatura transitórios similares e perfis axiais de frações de massa menos próximos foram encontrados.

Em termos de aplicação, as comparações de tamanho de partículas são fundamentais para determinar as configurações de leito mais adequadas e detectar danos causados por diferentes cargas no leito catalítico. As frações de massa são afetadas pelas condições do leito catalítico, por isso, devem ser estudadas características de meio poroso ótimas para melhora do desempenho. É importante enfatizar que a queda da pressão do leito e o carregamento são parâmetros importantes que também são determinados pelas características do meio poroso. Foi observado que as variações nas porosidades da partícula e porosidades do leito são relevantes na decomposição do monopropelente dentro do leito, e afetam o desempenho do propulsor. Foi comprovado que o código desenvolvido pode ser usado para diferentes propulsores monopropelente e catalisadores com diferentes características de porosidade.

Algumas discrepâncias nos perfis de fração de massa foram apresentados neste trabalho com respeito ao trabalho realizado por [Kesten \(1969\)](#), cujas atribuições foram analisadas. Foi concluído que devido às diferenças dos resultados várias considerações devem ser levadas em conta, na ordem de aprimoramento do código, estas serão mencionadas na seção a seguir.

6.1 Trabalhos futuros

Como possíveis trabalhos futuros, pode-se apontar:

- Futuras versões do código devem considerar diferentes coeficientes de transferência de massa e calor, apropriados para este tipo de problema e com base na literatura de leitos fixos, e que permitam comparações.
- Novas formas de cálculo do coeficiente de difusão de massa podem ser adaptadas ao código. Estas podem também ser comparadas para escolha das melhores respostas quando comparados com dados experimentais.

- Devem ser estudados e incluídos termos nas equações de balanço que permitam o aprimoramento no desempenho do modelo desenvolvido.
- É fundamental a revisão da classe de reações químicas para adaptação a modelos exclusivos de decomposição catalítica, onde possa ser incluída a cinética detalhada do processo. Isto é fundamental quando a reação global não é limitada pela transferência de massa.
- É necessária a simulação de novos casos com outros tipos de monopropelente.
- Para um modelo mais confiável, porém mais complexo, é necessário incluir a região correspondente a injeção do monopropelente, cujo problema inclui três fases e as suas interfaces.
- Versões posteriores devem incluir a separação de regiões com diferentes porosidades de leito catalítico.
- Parte fundamental para validação do modelo, é uso de dados experimentais de propulsores monopropelentes mais recentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMI, A.; MORTAZAVI, M.; NOSRATOLLAHI, M.; TAHERI, M.; SAJADI, J. Multidisciplinary design optimization and analysis of hydrazine monopropellant propulsion system. **International Journal of Aerospace Engineering**, v. 2015, 2015. 15, 21

ALTMAN, D.; THOMAS, D. D. **Evaluation of Hydrazine as a Monopropellant and a Gas Generant**. Pasadena: Jet Propulsion Laboratory: [s.n.], 1949. 11

BATCHELOR, G. K.; O'BRIEN, R. Thermal or electrical conduction through a granular material. **Proceedings of The Royal Society A**, v. 355, n. 1682, p. 313–333, 1977. 68

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. [S.l.]: Courier Corporation, 2013. 46, 50, 57, 71

BEAVERS, G.; SPARROW, E. M.; RODENZ, D. Influence of bed size on the flow characteristics and porosity of randomly packed beds of spheres. **Journal of Applied Mechanics**, v. 40, n. 3, p. 655–660, 1973. 48, 71, 100

BOTELHO, A. R. C.; ADEMIR, L. J. A unified satellite taxonomy proposal based on mass and size. **Advances in Aerospace Science and Technology**, v. 4, n. 4, p. 57–73, 2019. 1

BRESSAN, C. **Dimensionamento de micropropulsores a decomposição catalítica de hidrazina**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica Espacial/Ciências do Ambiente Solar/Terrestre) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 1984-10-17 1984. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/6qtX3pFwXQZ3r59YCT/GTbeT>>. Acesso em: 22 dez. 2019. 11, 21, 27, 28

CALEGAO, I. C. C.; FREITAS, A. G. d. Preparação de hidrazina anidra. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 35., 6-13 jul. 1983, Belem, PA. **Anais...** [S.l.], 1983. Acesso em: 22 dez. 2019. 11

CERVONE, A.; TORRE, L.; D'AGOSTINO, L.; MUSKER, A. J.; ROBERTS, G. T.; BRAMANTI, C.; SACCOCCIA, G. Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets. **AIAA Paper**, v. 5239, 2006. 19, 21

- CHASE, J.; MALCOLM, W. Nist-janaf thermochemical tables. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 9, 1998. 79
- CHRISTOPHER, J. et al. **OpenFOAM user guide, version 4.0**. [S.l.]: The OpenFOAM Foundation. Disponível em: <https://www.openfoam.com/documentation/user-guide>, 2016. 74, 75, 79
- COUTELIERIS, F. A.; DELGADO, J. M. P. Q. **Transport processes in porous media**. Volume 20. [S.l.]: Springer, 2012. 51, 56
- CRESPO, A. **Steady state analysis of hydrazine catalytic thrusters for different types of catalysts**. [S.l.: s.n.], 1976. 3, 33, 109
- CUNHA, D. d. S.; NETO, T. G. S.; FREITAS, A. G. d. **Procedimentos dos testes de avaliação de catalisadores de IR/AL₂O₃, preparados no ICP, em micropropulsor**. São José dos Campos: [s.n.], 1989. 20 p. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/6qtX3pFwXQZ3r59YCT/GTgwT>>. Acesso em: 22 dez. 2019. 15
- DAS, M. K.; MUKHERJEE, P. P.; MURALIDHAR, K. **Modeling transport phenomena in porous media with applications**. [S.l.]: Springer, 2018. 44, 45, 46, 47, 49, 55, 56, 57, 58, 59, 71
- DIXON, A. G. Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 66, n. 5, p. 705–708, 1988. 48
- EPSTEIN, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 3, p. 777–779, 1989. 51
- FAIRBANKS, D.; WILKE, C. Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 471–475, 1950. 65, 72
- FOGLER, H. S.; MORAES, F. F. D.; POTO, L. M. **Elementos de engenharia das reações químicas**. [S.l.]: LTC, 2002. 10, 41, 42, 43, 52, 94
- FOGLER, H. S. et al. **Elements of chemical reaction engineering**. [S.l.]: Prentice-Hall International London, 1999. 43, 44, 51, 61, 65
- FU, L.; JIN, Y.-c. Macroscopic particle method for channel flow over porous bed. **Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics**, v. 12, n. 1, p. 13–27, 2018. 58

GARG, S. Empirical simulation model for hydrazine attitude control thrusters.

Journal of Spacecraft and Rockets, v. 16, n. 11, 1979. Disponível em:

<<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.2514/3.28016>>. 11

GARRIGUES, L.; COCHE, P. Electric propulsion: comparisons between different concepts. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 53, n. 12, p. 124011, 2011. 1

GOISIS, S.; OSIO, A. Computational fluid dynamics of gas solid catalytic reactors based on microkinetic description of surface chemistry. Milano: Politecnico Di Milano, 2011. 74

GRANT, J.; ARTHUR, F. **Basic Factors Involved in the Design and Operation of Catalytic Monopropellant-Hydrazine Reaction Chambers.**

[S.l.: s.n.], 1954. 11

HAFSTEINSSON, H. E. **Porous media in OpenFOAM.** Chalmers: [s.n.], 2009. 4

HAN, D. I.; HAN, C. Y.; SHIN, H. D. Empirical and computational performance prediction for monopropellant hydrazine thruster employed for satellite. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 46, n. 6, p. 1186–1195, 2009. 1, 16, 22, 34

HAUKE, G. **An introduction to fluid mechanics and transport phenomena.** [S.l.]: Springer, 2008. 215 p. 68, 187

HEARN, H. C.; YOUNG, D. L. Performance prediction model for a high-impulse monopropellant propulsion system. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 11, n. 11, 1974. Disponível em:

<<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.2514/3.27790>>. 11

HENNEMANN, L. **Estudo teórico-experimental de um propulsor monopropelente a óxido nitroso usando catalisador de ródio suportado.**

177 p. Tese (Doutorado em Combustão e Propulsão) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015-02-20 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3HQFEQ5>>. Acesso em: 04 fev. 2019. 17, 18

HICKS, R. Pressure drop in packed beds of spheres. **Industrial & Engineering Chemistry fundamentals**, v. 9, n. 3, p. 500–502, 1970. 57, 71

HINCKEL, J. N.; RODRIGUES, J. A. J.; NETO, T. G. S.; ZACHARIAS, M. A.; PALANDI, J. Low cost catalysts for hydrazine monopropellant thrusters. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 45., 2-5 Aug., Denver, CO. **Proceedings...AIAA**. [S.l.], 2009. Acesso em: 22 dez. 2019. 12, 15

HOLZMANN, T. **Mathematics, numerics, derivations and OpenFOAM®**. Copyright Tobias Holzmann, 2003. Disponível em: <www.holzmann-cfd.de>. Acesso em: 22 Dez 2019. 95

HORGUE, P.; SOULAINÉ, C.; FRANC, J.; GUIBERT, R.; DEBENEST, G. An open-source toolbox for multiphase flow in porous media. **Computer Physics Communications**, v. 187, p. 217–226, 2015. 4, 38, 48

HWANG, C. H.; LEE, S. N.; BAEK, S. W.; HAN, C. Y.; KIM, S. K.; YU, M. J. Effects of catalyst bed failure on thermochemical phenomena for a hydrazine monopropellant thruster using ir/al₂o₃ catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 15, p. 5382–5393, 2012. 2, 3, 17, 29, 34, 106

INGHAM, D. B.; POP, I. **Transport phenomena in porous media**. [S.l.]: Elsevier, 1998. 50, 57, 71

JAKOBSEN, H. A. **Chemical reactor modeling**. [S.l.]: Springer, 2014. 28, 35, 36, 37, 40, 42, 56, 62, 63, 66, 112

KESTEN, A. S. **Analytical study of catalytic reactors for hydrazine decomposition Quarterly progress report, 15 Jul.-14 Oct. 1966**. Washington: NASA: [s.n.], 1966. 2, 16, 17, 28, 29, 30, 31, 36, 101, 111

_____. **Analytical Study of Catalytic Reactors for Hydrazine Decomposition (V)**. Washington: NASA: [s.n.], 1967. 2, 3, 14, 21, 28, 29, 31, 44, 101

_____. **Analytical study of catalytic reactors for hydrazine decomposition**. Washington: NASA: [s.n.], 1968. 2, 3, 27, 28, 29, 31, 80, 101

_____. **Analytical study of catalytic reactors for hydrazine decomposition Annual progress report**. Washington: NASA: [s.n.], 1969. 2, 6, 29, 30, 34, 39, 40, 56, 76, 82, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 110, 113

_____. Turbulent diffusion of heat and mass in catalytic reactors for hydrazine decomposition. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 7, n. 1, p. 31–36, 1970. xvi, 107, 191

- KLAEWKLA, R.; AREND, M.; HOELDERICH, W. F. A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems. In: **Mass transfer-advanced aspects**. [S.l.]: In: NAJAKIMA, H. (Ed.), 2011. 44, 52
- KWIATKOWSKIA, K.; ZUKB, P. J.; BAJERA, K.; DUDYNSKIB, M. Biomass gasification solver based on openfoam. **Computer Physics Communications**, 2013. 4, 38
- LANFREY, P.-Y.; KUZELJEVIC, Z.; DUDUKOVIC, M. Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 5, p. 1891–1896, 2010. 52, 71
- LEMMER, K. Propulsion for cubesats. **Acta Astronautica**, v. 134, p. 231–243, 2017. 1
- LEVERONE, F.; CERVONE, A.; GILL, E. Cost analysis of solar thermal propulsion systems for microsatellite applications. **Acta Astronautica**, v. 155, p. 90–110, 2019. 1
- LIU, S.; MASLIYAH, J. H. Single fluid flow in porous media. **Chemical Engineering Communications**, v. 148, n. 1, p. 653–732, 1996. 51
- LOCATELLI, M. Numerical simulation of nitrous oxide catalytic decomposition. Milano: Politecnico di Milano, 2017. 17, 18, 19, 20
- MAESTRI, M.; CUOCI, A. Coupling cfd with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 96, p. 106–117, 2013. 4, 38, 40
- MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites**. 119 p. Dissertação (Mestrado em Combustão e Propulsão) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP7W/3BLCN6E>>. Acesso em: 30 jan. 2019. 18, 19, 20
- MAKLED, A.; BELAL, H. Modeling of hydrazine decomposition for monopropellant thrusters. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AEROSPACE SCIENCES AND AVIATION TECHNOLOGY, 13. **Proceedings...** [S.l.], 2009. p. 22. 10, 11, 14, 22, 26, 27, 29, 33, 108
- MARTINEZ-SANCHEZ, M.; POLLARD, J. E. Spacecraft electric propulsion-an overview. **Journal of Propulsion and Power**, v. 14, n. 5, p. 688–699, 1998. 1

MASSE, R.; ALLEN, M.; SPORES, R.; DRISCOLL, E. A. Af-m315e propulsion system advances and improvements. In: AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 52. **Proceedings...AIAA**. [S.l.], 2016. p. 4577. 20

MCBRIDE, B. J.; GORDON, S.; RENO, M. A. **Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species**. Washington: NASA: [s.n.], 1993. 79

MELO, T. M. de. **Implementação de modelos de transporte de massa multicomponente no Openfoam**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. 4, 38, 61

MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. et al. The finite volume method in computational fluid dynamics. **An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab**, p. 3–8, 2016. 37, 73, 74, 95

NAKAJIMA, H. **Mass transfer: advanced aspects**. [S.l.]: InTech, 2011. 66

NETO, T. S.; COBO, A.; CRUZ, G. Textural properties evolution of ir and ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A: General**, v. 250, n. 2, p. 331–340, 2003. 3, 15

NEUFELD, P. D.; JANZEN, A.; AZIZ, R. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\omega(l, s)^*$ for the lennard-jones (12–6) potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 57, n. 3, p. 1100–1102, 1972. 64

NOVARESIO, V.; GARCÍA-CAMPRUBÍ, M.; IZQUIERDO, S.; ASINARI, P.; FUEYO, N. An open-source library for the numerical modeling of mass-transfer in solid oxide fuel cells. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 1, p. 125–146, 2012. 4, 38, 61, 63

OKAMOTO, S. **Informações sobre a preparação do catalisador**. 2016. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por jj612verde@hotmail.com em 13 Outubro 2016. 39

PAKDEHI, S. G.; SALIMI, M.; RASOOLZADEH, M. A review on decomposition of hydrazine and its kinetics as a novel approach for cofree h₂ production. **Researches and Applications in Mechanical Engineering**, v. 3, p. 21–25, 2014. 80

PERRY, J. H. **Chemical engineers' handbook**. [S.l.]: ACS Publications, 1950. 52, 71

RAYLEIGH, L. Lvi. on the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 34, n. 211, p. 481–502, 1892. [51](#)

ROBERT, E.; TOBIAS, C. W. On the conductivity of dispersions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 106, n. 9, p. 827–833, 1959. [51](#)

RUSTEN, H. K.; OCHOA-FERNÁNDEZ, E.; CHEN, D.; JAKOBSEN, H. A. Numerical investigation of sorption enhanced steam methane reforming using Li_2ZrO_3 as CO_2 -acceptor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 13, p. 4435–4443, 2007. [36](#), [37](#), [48](#), [56](#)

SCHEIDEGGER, A. et al. **The physics of flow through porous media**. [S.l.]: University Of Toronto Press: London, 1958. [51](#)

SCHIMIDT, E. **Hydrazine and its derivatives**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1983. [12](#), [14](#)

SCHMITZ, B.; SMITH, W. **Development of design and scaling criteria for monopropellant hydrazine reactors employing Shell 405 spontaneous catalyst**. Washington: NASA: [s.n.], 1967. 7–372 p. [3](#), [14](#), [21](#), [27](#), [52](#), [71](#), [100](#)

SCHULZ-EKLOFF, G.; DEPPNER, H.-G. Modelling and simulation of monopropellant hydrazine thrusters for spacecraft position control. **Chemical Engineering & Technology**, v. 12, n. 1, p. 426–432, 1989. [16](#)

SEN, P.; SCALA, C.; COHEN, M. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads. **Geophysics**, v. 46, n. 5, p. 781–795, 1981. [51](#)

SHANKAR, V.; RAM, K. A.; BHASKARAN, K. Prediction of the concentration of hydrazine decomposition products along a granular catalytic bed. **Acta Astronautica**, v. 11, n. 6, p. 287–299, 1984. [3](#), [11](#), [17](#), [33](#), [108](#)

_____. Experimental investigations of the 10 n catalytic hydrazine thruster. **Acta Astronautica**, v. 12, n. 4, p. 237–249, 1985. [3](#), [33](#), [40](#)

SOLSVIK, J.; JAKOBSEN, H. A. Modeling of multicomponent mass diffusion in porous spherical pellets: application to steam methane reforming and methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 9, p. 1986–2000, 2011. [38](#), [61](#)

SPORES, R. A. Gpim af-m315e propulsion system. In: AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 51. **Proceedings... AIAA**. [S.l.], 2015. p. 3753. 10, 20

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket propulsion elements**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. 1, 2, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 24, 28

TUMMALA, A. R.; DUTTA, A. An overview of cube-satellite propulsion technologies and trends. **Aerospace**, v. 4, n. 4, p. 58, 2017. 1

VAFAI, K. **Handbook of porous media**. [S.l.]: CRC Press, 2015. 28, 36, 44, 46, 51, 52, 56, 57, 58, 68, 69, 72, 112

VENTURA, M. Long term storability of hydrogen peroxide. In: AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 41. **Proceedings... AIAA**. [S.l.], 2005. p. 4551. 19

VIEIRA, R.; NETTO, D. B.; BERNHARDT, P.; LEDOUX, M.-J.; PHAM-HUU, C. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial. testes em condições reais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 42–45, 2005. 3

VIEIRA, R.; PIERRE, B.; LEDOUX, M.-J.; P-H, C. Carbon nanofiber composite as a catalytic hydrazine decomposition support for satellite propulsion. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 6R, p. 4282, 2005. 15

VILLALOBOS, S. M. G. d. G.; DEVLOO, P. R. B. **Numerical simulation model for hydrazine attitude control thrusters part one : model description**. [S.l.: s.n.], 1989. 29, 31, 32, 40, 109

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 10, p. 1375–1384, 1978. 66, 68, 72

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; RORRER, G.; WILSON, R. E. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. 43, 44, 61, 63, 65, 66, 67

WILLIAMS, D. W. **Simulation of hydrazine-driven emergency power generator**. [S.l.: s.n.], 1973. 21

WINSAUER, W. O.; JUNIOR, H. S.; MASSON, P.; WILLIAMS, M. Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. **AAPG Bulletin**, v. 36, n. 2, p. 253–277, 1952. 51

ZAKIROV, V. **Investigation into nitrous oxide propulsion option for small satellite applications**. Tese (Doutorado) — University of Surrey, Guildford, 2001. 41

ZHANG, D.; ZHANG, R.; CHEN, S.; SOLL, W. E. Pore scale study of flow in porous media: scale dependency, rev, and statistical rev. **Geophysical Research Letters**, v. 27, n. 8, p. 1195–1198, 2000. 45, 46, 47

APÊNDICE A - APLICAÇÃO *catalyticChamberFoam* V.1

A.1 Código principal

```
1 /*-----*-- C++ *-----*\
2 | ===== |
3 | \\ / F i e l d |OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox|
4 | \\ / O p e r a t i o n | Version: 4.x |
5 | \\ / A n d | Web: www.OpenFOAM.org |
6 | \\ / M a n i p u l a t i o n | |
7 /*-----*/
8 License
9 This file is part of OpenFOAM.
10
11 OpenFOAM is free software: you can redistribute it and/or
12 modify it under the terms of the GNU General Public
13 License as published by the Free Software Foundation,
14 either version 3 of the License, or (at your option)
15 any later version.
16
17 OpenFOAM is distributed in the hope that it will be
18 useful, but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the
19 implied warranty of MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A
20 PARTICULAR PURPOSE. See the GNU General Public
21 License for more details.
22
23 You should have received a copy of the GNU General Public
24 License along with OpenFOAM. If not, see <http://www.gnu.org/licenses/>.
25
26 Application
27 catalyticChamberFoam
28
29 Description
30 Solver for catalytic chambers of monopropellant thrusters
31 with Two chemical reactions, one for a surface gas (
32 heterogeneous reaction) and another for interstitial
33 gas (homogeneous reaction), mass Transfers for porous
34 media with mass diffusion coefficient calculate of
35 Chagmant-Esnokg Theory. Mass and Heat transport
36 relations is based on Wakao.
37
38
39
40
41 // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
```

```

22 #include "fvCFD.H" //reactingFoam
23 #include "turbulentFluidThermoModel.H" //reactingFoam
24 #include "psiCombustionModel.H" //reactingFoam
25 #include "psiReactionThermo.H" //chemFoam
26 #include "psiChemistryModel.H" //chemFoam
27 #include "chemistrySolver.H" //chemFoam
28 #include "OFstream.H" //chemFoam
29 #include "thermoPhysicsTypes.H" //chemFoam
30 #include "basicMultiComponentMixture.H" //chemFoam
31 #include "multivariateScheme.H" //reactingFoam
32 #include "pimpleControl.H" //reactingFoam
33 #include "pressureControl.H" //reactingFoam
34 #include "fvOptions.H" //reactingFoam
35 #include "localEulerDdtScheme.H" //reactingFoam
36 #include "fvcSmooth.H" //reactingFoam
37 // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * //
38 int main(int argc, char *argv[])
39 {
40     #include "postProcess.H" //reactingFoam/chemFoam
41
42     #include "setRootCase.H" //reactingFoam/chemFoam
43     #include "createTime.H" //reactingFoam/chemFoam
44     #include "createMesh.H" //reactingFoam
45     #include "createControl.H" //reactingFoam
46     #include "createTimeControls.H" //reactingFoam
47     #include "initContinuityErrs.H" //reactingFoam
48     #include "createFields.H" //reactingFoam
49     #include "createFieldRefs.H" //reactingFoam
50     #include "createTransportProperties.H"//Transport
51     Properties for Diffusion
52     #include "createFvOptions.H" //reactingFoam
53     #include "diffusionBinary.H" //Binary Diffusion
54     reference
55
56     turbulence->validate();
57
58     if (!LTS)
59     {
60         #include "compressibleCourantNo.H" //reactingFoam
61         #include "setInitialDeltaT.H" //reactingFoam

```

```

60     }
61     // * * * * *
62     Info<< "\nStarting time loop\n" << endl;
63
64     while (runTime.run())
65     {
66         #include "readTimeControls.H" //reactingFoam
67         if (LTS)
68         {
69             #include "setRDeltaT.H" //reactingFoam
70         }
71         else
72         {
73             #include "compressibleCourantNo.H"//reactingFoam
74             #include "setDeltaT.H"//reactingFoam/chemFoam
75         }
76
77         runTime++;
78
79         Info<< "Time = " << runTime.timeName() << nl << endl;
80
81         #include "adimensionalNumbers.H"
82         #include "diffusionCoefficient1.H"
83         #include "diffusionCoefficient2.H"
84         #include "massTransfer1.H"
85         #include "HeatTransfer1.H"
86         #include "massTransfer2.H"
87         #include "HeatTransfer2.H"
88         #include "HeatTransfersc.H"
89         #include "HeatTransferM.H"
90         #include "rho1Eqn.H" //reactingFoam
91         #include "rho2Eqn.H"
92
93         while (pimple.loop())
94         {
95             #include "U1Eqn.H" //reactingFoam
96             #include "Y1Eqn.H" //reactingFoam
97             #include "E1Eqn.H" //reactingFoam
98             // --- Pressure corrector loop
99             while (pimple.correct())

```

```

100     {
101         if (pimple.consistent())
102         {
103             #include "pc1Eqn.H" //reactingFoam
104         }
105         else
106         {
107             #include "p1Eqn.H" //reactingFoam
108         }
109     }
110
111     if (pimple.turbCorr())
112     {
113         turbulence->correct();
114     }
115
116     #include "solveChemistry.H" //chemFoam
117     #include "Y2Eqn.H" //chemFoam
118     #include "E2Eqn.H" //chemFoam
119     #include "TcEqn.H" //chemFoam
120     #include "output.H" //chemFoam
121 }
122
123 rho1 = thermo1.rho();
124 rho2 = thermo2.rho();
125
126 runTime.write();
127
128 Info<< "ExecutionTime = " << runTime.elapsedCpuTime()
129     << " s"
130     << " ClockTime = " << runTime.elapsedClockTime()
131     << " s"
132     << nl << endl;
133 }
134
135 Info<< "End\n" << endl;
136
137 return 0;
138 }

```

A.2 Declaração geral dos campos

```
1 #include "createRDeltaT.H"
2 #include "createPhases.H" //Declaration of the phases
3
4 //Thermodynamyc model for Phase 1
5
6 Info<< "Creating reaction model for phase1Name\n" << endl;
7
8 autoPtr<combustionModels::psiCombustionModel> reaction1
9 (
10     combustionModels::psiCombustionModel::New(mesh, "
11         combustionProperties", phase1Name)
12 );
13
14 psiReactionThermo& thermo1 = reaction1->thermo();
15 thermo1.validate(args.executable(), "h", "e");
16
17 basicMultiComponentMixture& composition1 = thermo1.
18     composition();
19 PtrList<volScalarField>& Y1 = composition1.Y();
20
21 const word inertSpecie1(thermo1.lookup("inertSpecie"));
22 if (!composition1.species().found(inertSpecie1))
23 {
24     FatalIOErrorIn(args.executable().c_str(), thermo1)
25         << "Inert specie " << inertSpecie1 << " not found in
26         available species "
27         << composition1.species()
28         << exit(FatalIOError);
29 }
30
31 //Thermodynamyc model for Phase 2
32
33 // write base thermo fields - not registered since will be re
34 // -read by
35 // thermo package
36
37 Info<< "Creating base fields for time " << runTime.timeName()
38     << endl;
39 {
```

```

35     volScalarField Ydefault2
36     (
37         IOobject
38         (
39             IOobject::groupName("Ydefault", phase2Name),
40             runTime.timeName(),
41             mesh,
42             IOobject::READ_IF_PRESENT,
43             IOobject::NO_WRITE,
44             false
45         ),
46         mesh,
47         dimensionedScalar("Ydefault", dimless, 0)
48     );
49     Ydefault2.write();
50 }
51
52 Info<< nl << "Reading thermophysicalProperties for Phase2Name
53     " << endl;
54
55 autoPtr<psiChemistryModel> pChemistry(psiChemistryModel::New(
56     mesh, phase2Name));
57
58 psiChemistryModel& chemistry = pChemistry();
59
60 psiReactionThermo& thermo2 = chemistry.thermo();
61 thermo2.validate(args.executable(), "h");
62
63 basicMultiComponentMixture& composition2 = thermo2.
64     composition();
65 PtrList<volScalarField>& Y2 = composition2.Y();
66
67 const word inertSpecie2(thermo2.lookup("inertSpecie"));
68 if (!composition2.species().found(inertSpecie2))
69 {
70     FatalIOErrorIn(args.executable().c_str(), thermo1)
71         << "Inert specie " << inertSpecie2 << " not found in
72             available species "
73         << composition1.species()
74         << exit(FatalIOError);

```



```

71 }
72
73 Info<< "Reading field Tc\n" << endl;
74
75     volScalarField Tc
76     (
77         IOobject
78         (
79             "Tc",
80             runtime.timeName(),
81             mesh,
82             IOobject::NO_READ,
83             IOobject::AUTO_WRITE
84         ),
85         thermo2.T()
86     );
87
88 Info<< "Creating Porous Properties\n" << endl;
89
90 #include "createPorousProperties.H"
91
92 // Density of gas mixture 1 and gas mixture 2
93
94 volScalarField rho1
95 (
96     IOobject
97     (
98         "rho1",
99         runtime.timeName(),
100         mesh
101     ),
102     thermo1.rho()
103 );
104
105 volScalarField rho2
106 (
107     IOobject
108     (
109         "rho2",
110         runtime.timeName(),

```

```

111         mesh
112     ),
113     thermo2.rho()
114 );
115
116 volScalarField rhom
117 (
118     IOobject
119     (
120         "rhom",
121         runtime.timeName(),
122         mesh,
123         IOobject::NO_READ,
124         IOobject::AUTO_WRITE
125     ),
126     (e1*thermo1.rho() + e2*thermo2.rho())/et
127 );
128
129 // velocity of phase U1
130
131 Info<< "Reading field U1\n" << endl;
132
133 volVectorField U1
134 (
135     IOobject
136     (
137         IOobject::groupName("U", phase1Name),
138         runtime.timeName(),
139         mesh,
140         IOobject::MUST_READ,
141         IOobject::AUTO_WRITE
142     ),
143     mesh
144 );
145
146 volScalarField G
147 (
148     IOobject
149     (
150         "G",

```

```

151         runTime.timeName(),
152         mesh,
153         IOobject::NO_READ,
154         IOobject::AUTO_WRITE
155     ),
156     mag(U1)*thermo1.rho()
157 );
158
159 // velocity of phase2 U2 = 0, stagnant film
160
161 volVectorField U2
162 (
163     IOobject
164     (
165         IOobject::groupName("U", phase2Name),
166         runTime.timeName(),
167         runTime,
168         IOobject::NO_READ,
169         IOobject::NO_WRITE
170     ),
171     mesh,
172     dimensionedVector("zero", dimVelocity, Zero)
173 );
174
175 volScalarField& p1 = thermo1.p();
176
177 #include "compressibleCreatePhi.H" //phase1
178 #include "createPhi.H" //phase2
179
180 pressureControl pressureControl(p1, rho1, pimple.dict(),
181     false);
182
183 mesh.setFluxRequired(p1.name());
184
185 Info << "Creating turbulence model.\n" << nl;
186 autoPtr<compressible::turbulenceModel> turbulence
187 (
188     compressible::turbulenceModel::New
189     (
190         rho1,

```

```

190         U1,
191         phi1,
192         thermo1
193     )
194 );
195
196 // Set the turbulence into the reaction model
197 reaction1->setTurbulence(turbulence());
198
199 Info<< "Creating field dpdt\n" << endl;
200 volScalarField dpdt
201 (
202     IOobject
203     (
204         "dpdt",
205         runTime.timeName(),
206         mesh
207     ),
208     mesh,
209     dimensionedScalar("dpdt", p1.dimensions()/dimTime, 0)
210 );
211
212 Info<< "Creating field kinetic energy K\n" << endl;
213 volScalarField K("K", 0.5*magSqr(U1));
214
215
216 multivariateSurfaceInterpolationScheme<scalar>::fieldTable
217     fields;
218
219 forAll(Y1, i)
220 {
221     fields.add(Y1[i]);
222 }
223 fields.add(thermo1.he());
224
225 forAll(Y2, i)
226 {
227     fields.add(Y2[i]);
228 }
229 fields.add(thermo2.he());

```

```

229
230 volScalarField Qdot1
231 (
232     IOobject
233     (
234         "Qdot1",
235         runtime.timeName(),
236         mesh,
237         IOobject::READ_IF_PRESENT,
238         IOobject::AUTO_WRITE
239     ),
240     mesh,
241     dimensionedScalar("Qdot1", dimEnergy/dimVolume/dimTime,
242         0.0)
243 );
244 volScalarField Qdot2
245 (
246     IOobject
247     (
248         "Qdot2",
249         runtime.timeName(),
250         mesh,
251         IOobject::READ_IF_PRESENT,
252         IOobject::AUTO_WRITE
253     ),
254     mesh,
255     dimensionedScalar("Qdot2", dimEnergy/dimVolume/dimTime,
256         0.0)
257 );
258 #include "createMRF.H"

```

A.3 Declaração dos campos de referência

```

1  const volScalarField& psi1 = thermo1.psi();
2  const volScalarField& T1 = thermo1.T();
3  const volScalarField& T2 = thermo2.T();
4  const label inertIndex1(composition1.species()[inertSpecie1])
   ;

```

```

5  const label inertIndex2(composition2.species()[inertSpecie2])
   ;
6  scalar dtChem = refCast<const psiChemistryModel>(chemistry).
   deltaTChem()[0];
7
8  PtrList<gasHThermoPhysics> specieData1(Y1.size());
9  forAll(specieData1, i)
10 {
11     specieData1.set
12     (
13         i,
14         new gasHThermoPhysics
15         (
16             dynamic_cast<const reactingMixture<
17                 gasHThermoPhysics>&>
18                 (thermo1).speciesData()[i]
19         )
20     );
21 }
22 PtrList<gasHThermoPhysics> specieData2(Y2.size());
23 forAll(specieData2, i)
24 {
25     specieData2.set
26     (
27         i,
28         new gasHThermoPhysics
29         (
30             dynamic_cast<const reactingMixture<
31                 gasHThermoPhysics>&>
32                 (thermo2).speciesData()[i]
33         )
34     );
35 }

```

A.4 Declaração das características físicas do catalisador (meio poroso)

```

1  IOdictionary porousProperties
2  (
3      IOobject
4      (

```

```

5         "porousProperties",
6         runtime.constant(),
7         mesh,
8         IOobject::MUST_READ_IF_MODIFIED,
9         IOobject::NO_WRITE
10    )
11 );
12
13 scalar phi0 = readScalar(porousProperties.lookup("phis"));
14 scalar porosity2 = readScalar(porousProperties.lookup("
15     porosityP"));
16
17 volScalarField dpore
18 (
19     IOobject
20     (
21         "dpore",
22         runtime.timeName(),
23         mesh
24     ),
25     mesh,
26     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("dpore"),
27         dimensionSet(0,1,0,0,0,0,0), porousProperties.lookup("
28     dpore"))
29 );
30
31 volScalarField dpa
32 (
33     IOobject
34     (
35         "dpa",
36         runtime.timeName(),
37         mesh
38     ),
39     mesh,
40     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("dpa"),
41         dimensionSet(0,1,0,0,0,0,0), porousProperties.lookup("
42     dpa"))
43 );

```

```

40 volScalarField dc
41 (
42     IOobject
43     (
44         "dc",
45         runtime.timeName(),
46         mesh
47     ),
48     mesh,
49     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("dc"),
50         dimensionSet(0,1,0,0,0,0,0), porousProperties.lookup("
51         dc"))
52 );
53
54 volScalarField rhoC
55 (
56     IOobject
57     (
58         "rhoC",
59         runtime.timeName(),
60         mesh
61     ),
62     mesh,
63     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("rhoC"),
64         dimensionSet(1,-3,0,0,0,0,0), porousProperties.lookup
65         ("rhoC"))
66 );
67
68 volScalarField cpC
69 (
70     IOobject
71     (
72         "cpC",
73         runtime.timeName(),
74         mesh
75     ),
76     mesh,
77     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("cpC"),
78         dimensionSet(0,2,-2,-1,0,0,0), porousProperties.
79         lookup("cpC"))

```



```

74 );
75
76 volScalarField kC
77 (
78     IOobject
79     (
80         "kC",
81         runtime.timeName(),
82         mesh
83     ),
84     mesh,
85     dimensionedScalar(porousProperties.lookup("kC"),
86         dimensionSet(1,1,-3,-1,0,0,0), porousProperties.
87         lookup("kC"))
88 );
89
90 volScalarField e2
91 (
92     IOobject
93     (
94         "e2",
95         runtime.timeName(),
96         mesh
97     ),
98     mesh,
99     dimensionedScalar("e2", dimensionSet(0,0,0,0,0,0,0),
100         porosity2)
101 );
102
103 word bedPorosity(porousProperties.lookup("bedPorosity"));
104 if ((bedPorosity != "experimental") && (bedPorosity != "
105     calculated"))
106 {
107     FatalError << "in porousProperties, unknown bedPorosity
108         type " << nl
109         << "Valid types are: experimental or calculated."
110         << bedPorosity << abort(FatalError);
111 }
112
113 scalar porosity1 = 0.0;

```

```

109
110 if (bedPorosity == "experimental")
111 {
112     porosity1 = readScalar(porousProperties.lookup("porosityb
113         "));
114 }
115 else //calculated
116 {
117     porosity1 = 0.368*(1+(2*(dpa[0]/dc[0])*((0.476/0.368)-1))
118         );
119 }
120
121 volScalarField e1
122 (
123     IOobject
124     (
125         "e1",
126         runtime.timeName(),
127         mesh
128     ),
129     mesh,
130     dimensionedScalar("e1", dimensionSet(0,0,0,0,0,0,0),
131         porosity1)
132 );
133
134 volScalarField et
135 (
136     IOobject
137     (
138         "et",
139         runtime.timeName(),
140         mesh
141     ),
142     e1 + e2
143 );
144
145 volScalarField ei = e1/et;
146 volScalarField es = e2/et;
147
148 volScalarField as

```

```

146 (
147     IOobject
148     (
149         "as",
150         runtime.timeName(),
151         mesh
152     ),
153     6*(1- e1)/(dpa*phi0)
154 );
155
156 Info << "eb=" << e1[0] << endl;
157 Info << "as=" << as[0] << endl;
158
159 volScalarField onebye1
160 (
161     IOobject
162     (
163         "onebye1",
164         runtime.timeName(),
165         mesh
166     ),
167     1/e1
168 );
169
170 volScalarField onemenuse1
171 (
172     IOobject
173     (
174         "onemenuse1",
175         runtime.timeName(),
176         mesh
177     ),
178     1 - e1
179 );
180
181 volScalarField onebye13
182 (
183     IOobject
184     (
185         "onebye13",

```

```

186         runTime.timeName(),
187         mesh
188     ),
189     1/Foam::pow(e1,3)
190 );
191
192 volScalarField onemenuset
193 (
194     IOobject
195     (
196         "onemenuset",
197         runTime.timeName(),
198         mesh
199     ),
200     1 - e1 - e2
201 );
202
203 volScalarField onemenuse2
204 (
205     IOobject
206     (
207         "onemenuse2",
208         runTime.timeName(),
209         mesh
210     ),
211     1 - e2
212 );
213
214 volScalarField tau1
215 (
216     IOobject
217     (
218         "tau1",
219         runTime.timeName(),
220         mesh
221     ),
222     (1.23*Foam::pow(1-e1, 1.33333))/(e1*Foam::pow(phi0, 2))
223 );
224
225 Info << "Bed tortuosity=" << tau1[0] << endl;

```

```

226
227 volScalarField tau2
228 (
229     IOobject
230     (
231         "tau2",
232         runtime.timeName(),
233         mesh
234     ),
235     (1.23*Foam::pow(1-e2, 1.33333))/(e2*Foam::pow(phi0, 2))
236 );
237
238 Info << "Particle tortuosity=" << tau2[0] << endl;
239
240 volScalarField taut
241 (
242     IOobject
243     (
244         "taut",
245         runtime.timeName(),
246         mesh
247     ),
248     tau1 + tau2
249 );
250
251 volScalarField EbyTau1
252 (
253     IOobject
254     (
255         "EbyTau1",
256         runtime.timeName(),
257         mesh
258     ),
259     e1/tau1
260 );
261
262 volScalarField EbyTau2
263 (
264     IOobject
265     (

```

```

266         "EbyTau2",
267         runtime.timeName(),
268         mesh
269     ),
270     e2/tau2
271 );
272
273 //Permeability of porous media
274
275 volScalarField Kp
276 (
277     IOobject
278     (
279         "Kp",
280         runtime.timeName(),
281         mesh
282     ),
283     Foam::pow(dpa, 2)*Foam::pow(e1, 3)/(180*Foam::pow(
284         onemenuse1, 2))
285 );
286 //Solving Darcy-Forschheimer terms in porous media
287
288 volScalarField Da
289 (
290     IOobject
291     (
292         "Da",
293         runtime.timeName(),
294         mesh
295     ),
296     1/Kp
297 );
298
299 volScalarField e15 = Foam::pow(e1, 5);
300
301 volScalarField Fo
302 (
303     IOobject
304     (

```

```

305     "Fo",
306     runTime.timeName(),
307     mesh
308 ),
309 1.8*e1/Foam::pow(180*e15*Kp, 0.5)
310 );
311
312 Info << "Permeability=" << Kp[0] << endl;
313 Info << "Da=" << Da[0] << endl;
314 Info << "Fo=" << Fo[0] << endl;
315 Info << "\n" << endl;
316
317 // necessities units
318
319 volScalarField dimT
320 (
321     IOobject
322     (
323         "dimT",
324         runTime.timeName(),
325         mesh
326     ),
327     mesh,
328     dimensionedScalar("dimT", dimensionSet(0,0,0,1,0,0,0),
329         scalar(1))
330 );
331
332 volScalarField dimP
333 (
334     IOobject
335     (
336         "dimP",
337         runTime.timeName(),
338         mesh
339     ),
340     mesh,
341     dimensionedScalar("dimP", dimensionSet(1,-1,-2,0,0,0,0),
342         scalar(1))

```

```

343 volScalarField dimh
344 (
345     IOobject
346     (
347         "dimh",
348         runTime.timeName(),
349         mesh
350     ),
351     mesh,
352     dimensionedScalar("dimh", dimensionSet(0,2,-2,0,0,0,0),
353         scalar(1))
354 );

```

A.5 Declaração para entrada dos nomes dos gases

```

1 // creating Phases through words
2 Info<< "Reading gasesNames.\n" << endl;
3
4 IOdictionary phases
5 (
6     IOobject
7     (
8         "gases",
9         runTime.constant(),
10        runTime,
11        IOobject::MUST_READ_IF_MODIFIED,          IOobject::
12            NO_WRITE
13    )
14 );
15 const word phase1Name
16 (
17     phases.lookup("gas1")
18 );
19
20 const word phase2Name
21 (
22     phases.lookup("gas2")
23 );

```


A.6 Declaração para entrada dos parâmetros de transporte de massa

```
1 IOdictionary transportProperties
2 (
3     IObject
4     (
5         "transportProperties." + phase1Name, // dictionary name
6         runTime.constant(), // dict is found in "constant"
7         mesh, // registry for the dict
8         IObject::MUST_READ, // must exist, otherwise failure
9         IObject::NO_WRITE // dict is only read by the
10            solver
11     )
12 );
13 PtrList<dimensionedScalar> sigma(Y1.size());
14 PtrList<dimensionedScalar> epsilon(Y1.size());
15
16 forAll(Y1, i)
17 {
18     word specieName = Y1[i].name();
19
20     const dictionary& subDict2 = transportProperties.subDict(
21         specieName);
22
23     sigma.set
24     (
25         i,
26         new dimensionedScalar(subDict2.lookup("sigma"))
27     );
28
29     epsilon.set
30     (
31         i,
32         new dimensionedScalar(subDict2.lookup("epsilon"))
33     );
34 }
35 IOdictionary transportProperties2
36 (
37     IObject
```

```

38  (
39  "transportProperties." + phase2Name, // dictionary name
40  runTime.constant(), // dict is found in "constant"
41  mesh, // registry for the dict
42  IOobject::MUST_READ, // must exist, otherwise failure
43  IOobject::NO_WRITE // dict is only read by the
    solver
44  )
45 );
46
47 PtrList<dimensionedScalar> sigma2(Y2.size());
48 PtrList<dimensionedScalar> epsilon2(Y2.size());
49
50 forAll(Y2, i)
51 {
52     word specieName2 = Y2[i].name();
53
54     const dictionary& subDict2 = transportProperties2.subDict
        (specieName2);
55
56     sigma2.set
57     (
58         i,
59         new dimensionedScalar(subDict2.lookup("sigma"))
60     );
61
62     epsilon2.set
63     (
64         i,
65         new dimensionedScalar(subDict2.lookup("epsilon"))
66     );
67 }

```

A.7 Declaração para cálculo do coeficiente de difusão binária

```

1  Info<< "Solving Binary Diffusion and MDiji\n" << endl;
2
3  //Mass diffusion coefficient calculation
4  SquareMatrix<scalar> MDij(Y1.size()); //matrix
    multiplication i, j species

```

```

5
6 forAll(Y1, i)
7 {
8     forAll(Y1, j)
9     {
10        if(i!=j)
11        {
12            scalar sigmaij = (sigma[i].value() + sigma[j].
13                value())/2;
14
15            scalar epsilonij = Foam::pow(epsilon[i].value()*
16                epsilon[j].value(), 0.5);
17
18            scalar mWij = (1/specieData1[i].W())+(1/
19                specieData1[j].W());
20
21            scalar TN = 273.15/epsilonij;
22
23            scalar A = 1.06036; scalar B = 0.15610; scalar C
24                = 0.19300; scalar D = 0.47635;
25
26            scalar E = 1.03587; scalar F = 1.52996; scalar G
27                = 1.76474; scalar H = 3.89411;
28
29            scalar Ohmij = (A/Foam::pow(TN,B)) + (C/Foam::exp
30                (D*TN)) + (E/Foam::exp(F*TN)) + G/Foam::exp(H*
31                TN);
32
33            scalar NUM = 0.0188825813*Foam::pow(273.15, 1.5)*
34                Foam::pow(mWij, 0.5);
35
36            scalar DEN = 101325*Foam::pow(sigmaij, 2)*Ohmij;
37
38            scalar Dij0 = NUM/DEN;
39
40            MDij(i, j) = 1/Dij0;
41        }
42    }
43 }

```

A.8 Declaração para cálculo do coeficiente de difusão das α -espécies na mistura de gás intersticial

```
1 Info<< "Solving Mass Transfer 1 Model:\n" << endl;
2 Info<< "Solving SumWt1\n" << endl;
3
4 // Total sum of Mass: sumWt1=Y1[0]/mW0+Y1[1]/mW1+...+Y1[i]/
  mWi
5
6 volScalarField sumWt1 = 0.0*Y1[0];
7
8 forAll(Y1, i)
9 {
10     sumWt1 += Y1[i]/specieData1[i].W();
11 }
12
13 sumWt1.max(1e-2);
14
15 Info<< "sumWt1(max, min) =" << max(sumWt1).value() << ","<<
  min(sumWt1).value() <<endl;
16
17 volScalarField Wt1 = 1/sumWt1; //M=1/sumWt1
18
19 Info<< "Wt1(max, min) =" << max(Wt1).value() << ","<< min(Wt1
  ).value() <<endl;
20
21 Info<< "Solving X1[i] and difX1[i]\n" << endl;
22
23 // definition of volScalarField 1 and molar fraction Xi=Yi*M/
  Mi
24
25 PtrList<volScalarField> X1(Y1.size());
26 PtrList<volScalarField> difX1(Y1.size());
27
28 forAll(Y1, i)
29 {
30     volScalarField& Y1i = Y1[i];
31
32     word nameX1("X1." + Y1[i].name());
33
```

```

34         X1.set
35         (
36             i,
37             new volScalarField
38             (
39                 IOobject
40                 (
41                     nameX1,
42                     runTime.timeName(),
43                     mesh
44                 ),
45                 Y1i*Wt1/specieData1[i].W()
46             )
47         );
48
49     word namedifX1("difX1." + Y1[i].name());
50
51     difX1.set
52     (
53         i,
54         new volScalarField
55         (
56             IOobject
57             (
58                 namedifX1,
59                 runTime.timeName(),
60                 mesh
61             ),
62             1 - X1[i]
63         )
64     );
65 }
66
67 Info<< "Solving MDij1i and sumXDij1i\n" << endl;
68
69 //Mass diffusion coeficient calculation
70
71 Info<< "Solving fraction of T and p for the diffusion\n" <<
    endl; //for difussion coeficient correction
72

```

```

73 volScalarField fT1
74 (
75     IOobject
76     (
77         "fT1",
78         runtime.timeName(),
79         mesh
80     ),
81     (101325*dimP/p1)*Foam::pow(thermo1.T()/(273.15*dimT),
82         1.75)
83 );
84 PtrList<volScalarField> sumXDij1(Y1.size()); //sum for i-
85     specie Xj*(1/Dij0)
86 forAll(Y1, i)
87 {
88     volScalarField sumXDij10 = 0.0*Y1[0];
89
90     forAll(Y1, j)
91     {
92         if(i!=j)
93         {
94
95             volScalarField& X1j = X1[j];
96
97             sumXDij10 += X1j*MDij(i,j)/fT1;
98
99         }
100     }
101     word nameSumXDij1("sumXDij1." + Y1[i].name());
102
103     sumXDij1.set
104     (
105         i,
106         new volScalarField
107         (
108             IOobject
109             (
110                 nameSumXDij1,

```

```

111         runTime.timeName(),
112         mesh
113     ),
114     sumXDij10
115 )
116 )
117 }
118
119 Info<< "Solving Deff1\n" << endl;
120
121 volScalarField D1s
122 (
123     IOobject
124     (
125         "D1s",
126         runTime.timeName(),
127         mesh,
128         IOobject::NO_READ,
129         IOobject::AUTO_WRITE
130     ),
131     EbyTau1*turbulence->muEff()/thermo1.rho()
132 );
133
134 volScalarField& T1 = thermo1.T();
135 volScalarField& p1 = thermo1.p();
136
137 //mixture effective diffusion
138 PtrList<volScalarField> Deff1(Y1.size()); //Effective
139     diffusion diffusion of i-specie in mixture gas1
140
141 forAll(Y1, i)
142 {
143     volScalarField L1 = 3.10609129e-4*T1/(Foam::pow(sigma
144         [i].value(), 2)*p1);
145     volScalarField Kn1 = L1/dpore;
146     scalar Kn1max = max(Kn1).value();
147
148     word nameDeff1("Deff1." + Y1[i].name());
149
150     Deff1.set

```

```

149     (
150         i,
151         new volScalarField
152         (
153             IOobject
154             (
155                 nameDeff1,
156                 runTime.timeName(),
157                 mesh,
158                 IOobject::NO_READ,
159                 IOobject::AUTO_WRITE
160             ),
161             Dis
162         )
163     );
164
165 );
166
167 forAll(Deff1[i], cellI)
168 {
169     if(Y1[i][cellI] <= 0)
170     {
171         Deff1[i][cellI] = 1e-50;
172     }
173     else if(sumXDij1[i][cellI] <= 0)
174     {
175         Deff1[i][cellI] = 1e-50;
176     }
177     else if(Y1[i][cellI] == 1)
178     {
179         Deff1[i][cellI] = Dis[cellI];
180     }
181     else if(difX1[i][cellI] <= 0)
182     {
183         Deff1[i][cellI] = Dis[cellI];
184     }
185     else
186     {
187         if(Kn1[cellI] > 10)
188         {

```



```

189         Deff1[i][cellI] = EbyTau1[cellI]*0.485*dpore[
           cellI]*Foam::pow(T1[cellI]/specieData1[i].W(),
           0.5);
190     }
191     else if(Kn1[cellI] > 0.1)
192     {
193         Deff1[i][cellI] = 1/(1/(EbyTau1[cellI]*difX1[
           i][cellI]/sumXDij1[i][cellI])) + (1/(
           EbyTau1[cellI]*0.485*dpore[cellI]*Foam::
           pow(T1[cellI]/specieData1[i].W(), 0.5)));
194     }
195     else
196     {
197         Deff1[i][cellI] = EbyTau1[cellI]*difX1[i][cellI]/
           sumXDij1[i][cellI];
198     }
199 }
200 }
201
202 if(Kn1max > 10)
203 {
204     Info << "Knudsen Diffusion for " << Y1[i].name() <<
           " : " << "Deff1(max, min): (" << max(Deff1[i]).
           value() << " , " << min(Deff1[i]).value() << ")"
           << endl;
205 }
206 else if(Kn1max > 0.1)
207 {
208     Info << "Knudsen + Mixture Diffusion for " << Y1[i].
           name() << " : " << "Deff1(max, min): (" << max(
           Deff1[i]).value() << " , " << min(Deff1[i]).value
           () << ")" << endl;
209 }
210 else
211 {
212     Info << "Mixture Diffusion for " << Y1[i].name() << "
           : " << "Deff1(max, min): (" << max(Deff1[i]).
           value() << " , " << min(Deff1[i]).value() << ")"
           << endl;
213 }

```

```

214
215 Deff1[i].max(0.0);
216
217 }

```

A.9 Declaração para cálculo dos números adimensionais

```

1 //mean gas viscosity
2
3 volScalarField mum
4 (
5     IObject
6     (
7         "mum",
8         runtime.timeName(),
9         mesh
10    ),
11    (e1*tau1*thermo1.mu() + e2*tau2*thermo2.mu())/(et*taut)
12 );
13
14 //mean gas density
15
16 volScalarField rhom = (e1*thermo1.rho() + e2*thermo2.rho())/
17    et;
18
19 // Reynold numbers:
20 // Re0=U1*rhom/mum*as    catalyst bed
21 // Re1=U1*dpa*rhom/mum  particles
22
23 volScalarField Re1
24 (
25     IObject
26     (
27         "Re1",
28         runtime.timeName(),
29         mesh
30    ),
31    e1*mag(U1)*rhom/(mum*as)
32 );

```

```

33 volScalarField Re2
34 (
35     IOobject
36     (
37         "Re2",
38         runtime.timeName(),
39         mesh
40     ),
41     (e1*mag(U1)*dpa*rhom)/mum
42 );
43
44 //alpha of solid matrix
45
46 volScalarField DTc
47 (
48     IOobject
49     (
50         "DTc",
51         runtime.timeName(),
52         mesh
53     ),
54     kC/(rhoC*cpC)
55 );
56
57 // mean gas rhomCpmf
58
59 Info<< "Solving rhomCpmf\n" << endl;
60
61 volScalarField rhomCpmf
62 (
63     IOobject
64     (
65         "rhomCpmf",
66         runtime.timeName(),
67         mesh
68     ),
69     (e1*thermo1.rho()*thermo1.Cp() + e2*thermo2.rho()*thermo2
70         .Cp())/et
71 );

```

```

72 // mean gas kappam
73
74 Info<< "Solving fluid kappam\n" << endl;
75
76 volScalarField kappam
77 (
78     IOobject
79     (
80         "kappam",
81         runtime.timeName(),
82         mesh
83     ),
84     (e1*thermo1.kappa() + e2*thermo2.kappa())/et
85 );
86
87 // Prandtl number
88 //Pr=mu/alphaeff=rho*cp/rho*kappa
89
90 Info<< "Solving Pr\n" << endl;
91
92 volScalarField Pr
93 (
94     IOobject
95     (
96         "Pr",
97         runtime.timeName(),
98         mesh
99     ),
100     (mum*rhomCpmf)/(rhom*kappam)
101 );
102
103 //Nulsselt number
104 //Nu=1.625Re^1/2Pr^1/3 RanzMarshall
105
106 Info<< "Solving Nu\n" << endl;
107
108 volScalarField Rep = Foam::pow(Re2, 0.6);
109
110 volScalarField Nu
111 (

```

```

112     IObject
113     (
114         "Nu",
115         runtime.timeName(),
116         mesh
117     ),
118     scalar(2) + 1.1*Rep*cbrt(Pr)
119 );
120
121 Info<< "Solving hh\n" << endl;
122
123 //Heat Transfer coefficient
124 //h=ktNu/dpa
125
126 volScalarField hh
127 (
128     IObject
129     (
130         "hh",
131         runtime.timeName(),
132         mesh
133     ),
134     kappam*Nu/dpa
135 );
136
137 Info << "adimensional Numbers: " << "Re1(max, min): " << max(
    Re1).value() << "," << min(Re1).value() << "/" << "Re2(max
    , min): " << max(Re2).value() << "," << min(Re2).value()
    << "/"<< "Pr(max,min): " << max(Pr).value() << "," << min(
    Pr).value() << "/" << "Nu(max, min):" << max(Nu).value()
    << "," << min(Nu).value() << "." << endl;

```

A.10 Coeficiente de transferência de massa das α -espécies na mistura de gás intersticial

```

1 Info<< "Solving Defft1 Coefficient of mass difussion\n" <<
    endl;
2
3 PtrList<volScalarField> Defft1(Y1.size());
4

```

```

5  forAll(Y1, i)
6  {
7      volScalarField& Deff1i = Deff1[i];
8      volScalarField& Deff2i = Deff2[i];
9
10     volScalarField mDeffi = taut*Deff1i*Deff2i;
11     volScalarField sDeffi = et*(Deff1i+Deff2i);
12
13     if(mDeffi[0] <= 0)
14     {
15         word nameDefft1("Defft1." + Y1[i].name());
16
17         Defft1.set
18         (
19             i,
20             new volScalarField
21             (
22                 IOobject
23                 (
24                     nameDefft1,
25                     runTime.timeName(),
26                     mesh
27
28                 ),
29             Dis*0
30         )
31     );
32 }
33 else if(sDeffi[0] <= 0)
34 {
35     word nameDefft1("Defft1." + Y1[i].name());
36
37     Defft1.set
38     (
39         i,
40         new volScalarField
41         (
42             IOobject
43             (
44                 nameDefft1,

```

```

45         runTime.timeName(),
46         mesh
47
48     ),
49     D1s*0
50 )
51 );
52
53 }
54 else
55 {
56
57     word nameDefft1("Defft1." + Y1[i].name());
58
59     Defft1.set
60     (
61         i,
62         new volScalarField
63         (
64             IOobject
65             (
66                 nameDefft1,
67                 runTime.timeName(),
68                 mesh
69
70             ),
71             mDeffi/sDeffi
72         )
73     );
74 }
75 }
76
77 Info<< "Solving kc1 Coefficient of mass difussion\n" << endl;
78
79 PtrList<volScalarField> kc1(Y1.size());
80
81 forAll(Y1, i)
82 {
83     volScalarField Deffi = Defft1[i];
84     volScalarField Sc1 = mum/(Deffi*rhom);

```

```

85
86     volScalarField Sh1 = scalar(2) + 1.1*Rep*cbrt(Sc1);
87
88     word namekc1("kc1." + Y1[i].name());
89
90     kc1.set
91     (
92         i,
93         new volScalarField
94         (
95             IOobject
96             (
97                 namekc1,
98                 runTime.timeName(),
99                 mesh
100            ),
101            Deffi*Sh1/dpa
102        )
103    );
104
105
106
107     forAll(kc1[i], cellI)
108     {
109         if(Defft1[i][cellI] >= 1e-3)
110         {
111             kc1[i][cellI] = 0;
112         }
113     }
114 }
115
116 Info<< "Solving difY1\n" << endl;
117
118 PtrList<volScalarField> difY1(Y1.size());
119
120 forAll(Y1, i)
121 {
122     volScalarField& Y1i = Y1[i];
123     volScalarField& Y2i = Y2[i];
124

```



```

125     word namedifY1("difY1." + Y1[i].name());
126
127     difY1.set
128     (
129         i,
130         new volScalarField
131         (
132             IOobject
133             (
134                 namedifY1,
135                 runTime.timeName(),
136                 mesh
137             ),
138             rhom*(Y1i - Y2i)
139         )
140     );
141 }
142
143 Info<< "Solving massTransfer1\n" << endl;
144
145 PtrList<volScalarField> massTransfer1(Y1.size());
146
147 forAll(Y1, i)
148 {
149     volScalarField& kc1i = kc1[i];
150     volScalarField& difY1i = difY1[i];
151
152     word nameMassTransfer1("massTransfer1." + Y1[i].name
153         ());
154
155     massTransfer1.set
156     (
157         i,
158         new volScalarField
159         (
160             IOobject
161             (
162                 nameMassTransfer1,
163                 runTime.timeName(),

```

```

164         ),
165         as*kc1i*difY1i
166     )
167 );
168 }

```

A.11 Coeficiente de transferência de massa das α -espécies na mistura de gás na superfície das partículas

```

1 Info<< "Solving massTransfer2\n" << endl;
2
3 PtrList<volScalarField> massTransfer2(Y2.size());
4
5 forAll(Y2, i)
6 {
7     volScalarField& kc2i = kc1[i];
8     volScalarField& difY2i = difY1[i];
9
10    word nameMassTransfer2("massTransfer2." + Y2[i].name
11        ());
12
13    massTransfer2.set
14    (
15        i,
16        new volScalarField
17        (
18            IOobject
19            (
20                nameMassTransfer2,
21                runTime.timeName(),
22                mesh
23            ),
24            6*kc2i*difY2i/dpa
25        );
26 }

```

A.12 Coeficiente de transferência de calor na mistura de gás intersticial

```

1 Info<< "Solving T1-Tc\n" << endl;
2

```

```

3  volScalarField difT1
4  (
5      IObject
6      (
7          "difT1",
8          runtime.timeName(),
9          mesh
10     ),
11     thermo1.T() - Tc
12 );
13
14 Info << "T1-Tc (max) = " << max(difT1).value() << " ; " << "T1
15     -Tc (min) = " << min(difT1).value() << endl;
16
17 Info<< "Solving heatTransfer1\n" << endl;
18
19 volScalarField heatTransfer1
20 (
21     IObject
22     (
23         "heatTransfer1",
24         runtime.timeName(),
25         mesh
26     ),
27     as*difT1*hh
28 );
29 Info << "heatTransfer1(max) = " << max(heatTransfer1).value()
30     << " ; " << "heatTransfer1(min) = " << min(heatTransfer1).
31     value() << endl;

```

A.13 Coeficiente de transferência de calor na mistura de gás na superfície das partículas

```

1  Info<< "Solving heatTransfer2\n" << endl;
2
3  Info<< "Solving T2-Tc\n" << endl;
4
5  volScalarField difT2
6  (

```

```

7     IObject
8     (
9         "difT2",
10        runtime.timeName(),
11        mesh
12    ),
13    thermo2.T() - Tc
14 );
15
16 Info << "T2-Tc (max) = " << max(difT2).value() << " ; " << "T2
17     -Tc (min) = " << min(difT2).value() << endl;
18
19 volScalarField heatTransfer2
20 (
21     IObject
22     (
23         "heatTransfer2",
24         runtime.timeName(),
25         mesh
26     ),
27     6*difT2*hh/dpa
28 );

```

A.14 Coeficiente de transferência de calor nas partículas catalíticas

```

1 Info<< "Solving heatTransfer3\n" << endl;
2
3 volScalarField heatTransfer3
4 (
5     IObject
6     (
7         "heatTransfer3",
8         runtime.timeName(),
9         mesh
10    ),
11    6*difT1*hh/dpa
12 );
13
14 volScalarField heatTransfer4
15 (

```

```

16     IObject
17     (
18         "heatTransfer4",
19         runtime.timeName(),
20         mesh
21     ),
22     6*difT2*hh/dpa
23 );

```

A.15 Implementação da equação de momento (Equação 3.24)

```

1 // Solve the Momentum equation
2
3 MRF.correctBoundaryVelocity(U1);
4
5 tmp<fvVectorMatrix> tU1Eqn
6 (
7     fvm::ddt(onebye1, rho1, U1)
8     + onebye13*fvm::div(phi1, U1)
9     + onebye1*MRF.DDt(rho1, U1)
10    + turbulence->divDevRhoReff(U1)
11    - fvm::laplacian
12      (
13          fvc::interpolate(onebye1)
14          *fvc::interpolate(thermo1.mu()),
15          U1
16      )
17    ==
18    - fvm::Sp(turbulence->muEff()*Da, U1)
19    - fvm::Sp(Fo*thermo1.rho()*mag(U1), U1)
20    + fvOptions(rho1, U1)
21 );
22
23 fvVectorMatrix& U1Eqn = tU1Eqn.ref();
24
25 U1Eqn.relax();
26
27 fvOptions.constrain(U1Eqn);
28
29 if (pimple.momentumPredictor())

```

```

30 {
31     solve(U1Eqn == -fvc::grad(p1));
32
33     fvOptions.correct(U1);
34     K = 0.5*magSqr(U1);
35 }
36 G = mag(U1)*thermo1.rho();

```

A.16 Implementação da equação de balanço da fração de massa das α -espécies no gás intersticial (Equação 3.22)

```

1 tmp<fv::convectionScheme<scalar>> mvConvection
2 (
3     fv::convectionScheme<scalar>::New
4     (
5         mesh,
6         fields,
7         phi1,
8         mesh.divScheme("div(phi1,Y1i_h)")
9     )
10 );
11
12 {
13     reaction1->correct();
14     Qdot1 = reaction1->Qdot();
15     volScalarField Y1t(0.0*Y1[0]);
16
17     forAll(Y1, i)
18     {
19         if (i != inertIndex1 && composition1.active(i))
20         {
21             volScalarField& Y1i = Y1[i];
22             volScalarField& Deff1i = Deff1[i];
23             volScalarField& massTransfer1i = massTransfer1[
24                 ];
25             volScalarField Deffi = Defft1[i];
26
27             fvScalarMatrix Y1iEqn
28             (

```

```

29         + mvConvection->fvmDiv(phi1, Y1i)
30         - fvm::laplacian
31           (
32             fvc::interpolate(tau1)
33             *fvc::interpolate(Deff1i)
34             *fvc::interpolate(rho1),
35             Y1i
36           )
37         ==
38         e1*reaction1->R(Y1i)
39         - massTransfer1i
40         + fvOptions(rho1, Y1i)
41     );
42
43     Y1iEqn.relax();
44
45     fvOptions.constrain(Y1iEqn);
46
47     Y1iEqn.solve(mesh.solver("Y1i"));
48
49     fvOptions.correct(Y1i);
50
51     Y1i.max(0.0);
52
53     Y1t += Y1i;
54 }
55 }
56
57 Y1[inertIndex1] = scalar(1) - Y1t;
58 Y1[inertIndex1].max(0.0);
59 }

```

A.17 Implementação da equação de balanço de fração de massa das α -espécies no gás na superfície das partículas (Equação 3.31)

```

1 {
2 Qdot2 = chemistry.Qdot();
3 volScalarField Y2t(0.0*Y2[0]);
4
5     forAll(Y2, i)

```

```

6   {
7       if (i != inertIndex2 && composition2.active(i))
8       {
9           volScalarField& Y2i = Y2[i];
10          volScalarField& massTransfer2i = massTransfer2[i
11              ];
12
13          fvScalarMatrix Y2iEqn
14          (
15              fvm::ddt(e2, rho2, Y2i)
16              ==
17              chemistry.RR(i)
18              + massTransfer2i
19              + fvOptions(rho2, Y2i)
20          );
21
22          Y2iEqn.relax();
23
24          fvOptions.constrain(Y2iEqn);
25
26          Y2iEqn.solve(mesh.solver("Y2i"));
27
28          fvOptions.correct(Y2i);
29
30          Y2i.max(0.0);
31
32          Y2t += Y2i;
33      }
34  }
35  Y2[inertIndex2] = scalar(1) - Y2t;
36  Y2[inertIndex2].max(0.0);
37  }

```

A.18 Implementação da equação de balanço de energia no gás intersticial (Equação 3.28)

```

1   {
2       volScalarField& he1 = thermo1.he();
3       volScalarField& hT1 = heatTransfer1;
4       volScalarField& Mhe1 = Mdifhe1;

```



```

5
6 fvScalarMatrix E1Eqn
7 (
8     fvm::ddt(e1, rho1, he1)
9     + mvConvection->fvmDiv(phi1, he1)
10    + fvc::ddt(e1, rho1, K)
11    + fvc::div(phi1, K)
12    + (
13        he1.name() == "e"
14        ? fvc::div
15          (
16              fvc::absolute(phi1/fvc::interpolate(rho1), U1
17              ),
18              p1,
19              "div(phiiv,p)"
20          )
21        : -dpdt
22    )
23    - fvm::laplacian
24      (
25          fvc::interpolate(e1)
26          *fvc::interpolate(turbulence->alphaEff()),
27          he1
28      )
29    ==
30    e1*Qdot1
31    - hT1
32    - Mhe1
33    + fvOptions(rho1, he1)
34    );
35
36 E1Eqn.relax();
37
38 fvOptions.constrain(E1Eqn);
39
40 E1Eqn.solve();
41
42 fvOptions.correct(he1);
43
44 thermo1.correct();

```

```

44
45     Info<< "min/max(T1) = "
46         << min(T1).value() << ", " << max(T1).value() << endl
47         ;
48     }

```

A.19 Implementação da equação de balanço de energia no gás na superfície das partículas (Equação 3.32)

```

1  {
2      volScalarField& he2 = thermo2.he();
3      volScalarField& hT2 = heatTransfer2;
4      volScalarField& Mhe2 = Mdifhe2;
5
6      fvScalarMatrix E2Eqn
7      (
8          fvm::ddt(e2, rho2, he2)
9      ==
10         e2*Qdot2
11         - hT2
12         + Mhe2
13         + fvOptions(rho2, he2)
14     );
15
16     E2Eqn.relax();
17
18     fvOptions.constrain(E2Eqn);
19
20     E2Eqn.solve();
21
22     fvOptions.correct(he2);
23
24     thermo2.correct();
25
26     Info<< "min/max(T2) = "
27         << min(T2).value() << ", " << max(T2).value() << endl;
28 }

```

A.20 Implementação da equação de balanço de energia nas partículas (Equação 3.33)

```

1 {
2     volScalarField& hT3 = heatTransfer3;
3     volScalarField& hT4 = heatTransfer4;
4
5     fvScalarMatrix TcEqn
6     (
7         fvm::ddt(onemenuset, Tc)
8         - fvm::laplacian
9         (
10            fvc::interpolate(onemenuset)
11            *fvc::interpolate(DTc),
12            Tc
13        )
14    ==
15        onemenuset*Qdot2/(rhoC*cpC)
16        + hT3/(rhoC*cpC)
17        + hT4/(rhoC*cpC)
18        + fvOptions(Tc)
19    );
20
21    TcEqn.relax();
22
23    fvOptions.constrain(TcEqn);
24
25    TcEqn.solve();
26
27    fvOptions.correct(Tc);
28
29    Info<< "min/max(Tc) = "
30        << min(Tc).value() << ", " << max(Tc).value() << endl
31        ;
32 }

```


APÊNDICE B - CONFIGURAÇÃO DA ENTRADA NO CASO

B.1 Configuração da entrada do caso para escolha dos modelos termo-dinâmicos

```
1 /*----- C++ -----*\
2 | ===== |
3 | \\ / Field |OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox|
4 | \\ / Operation | Version: 4.x |
5 | \\ / And | Web: www.OpenFOAM.org |
6 | \\ / Manipulation| |
7 /*----- */
8 FoamFile
9 {
10     version      2.0;
11     format       ascii;
12     class        dictionary;
13     location     "constant";
14     object       thermophysicalProperties.gi;
15 }
16 // *****
17 // *****
18 thermoType
19 {
20     type          hePsiThermo;
21     mixture       reactingMixture;
22     transport     sutherland;
23     thermo        janaf;
24     energy        sensibleEnthalpy;
25     equationOfState perfectGas;
26     specie        specie;
27 }
28
29 inertSpecie Air;
30
31 chemistryReader foamChemistryReader;
32
33 foamChemistryFile "$FOAM_CASE/constant/reactions.gi";
34
```

```

35 foamChemistryThermoFile "$FOAM_CASE/constant/thermo.
    compressibleGi";
36
37 // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * //

```

B.2 Configuração da entrada do caso para malha

```

1 /*-----*- C++ -*-----*\
2 | ===== |
3 | \\ / Field |OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox|
4 | \\ / Operation | Version: 4.x |
5 | \\ / And | Web: www.OpenFOAM.org |
6 | \\// Manipulation| |
7 /*-----*- */
8 FoamFile
9 {
10     version 2.0;
11     format ascii;
12     class dictionary;
13     object blockMeshDict;
14 }
15 // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * //
16
17 convertToMeters 0.01;
18 vertices
19 (
20     (0 0 0)
21     (9.144 0 0)
22     (9.144 3.048 -0.08568)
23     (0 3.048 -0.08568)
24     (9.144 3.048 0.08568)
25     (0 3.048 0.08568)
26
27 );
28
29 blocks
30 (
31
32 hex (0 1 2 3 0 1 4 5 ) (100 20 1) simpleGrading (1 1 1)
33 );

```

```

34
35 edges
36 (
37 );
38
39 boundary
40 (
41     outlet
42     {
43         type patch;
44         faces
45         (
46             (2 4 1 1)
47
48         );
49     }
50     inlet
51     {
52         type patch;
53         faces
54         (
55             (0 0 5 3)
56         );
57     }
58     wall
59     {
60         type wall;
61         faces
62         (
63             (3 5 4 2)
64         );
65     }
66     wedge1
67     {
68         type wedge;
69         faces
70         (
71             (0 1 4 5)
72         );
73     }

```



```

23 );
24
25 species
26 (
27     N2H4
28     H2
29     NH3
30     N2
31     Air
32 );
33
34 reactions
35 {
36     HomoHydrazineReaction
37     {
38         type      irreversibleArrheniusReaction;
39         reaction  "2N2H4 = 2NH3 + N2 + H2";
40         A         2.4e10;
41         beta      0;
42         Ta        18333.33;
43     }
44 }

```

B.7 Configuração da entrada do caso para reações Heterogêneas

```

1  // * * * * * * * *****HETEROGENEAS***** * * * * * * *
   //
2  /*-----*- C++ -*-----*\
3  | ===== |
4  | \\      / F i e l d | OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox |
5  | \\      / O p e r a t i o n   | Version: 4.x |
6  |  \\    /   A n d           | Web:      www.OpenFOAM.org |
7  |   \\//      M a n i p u l a t i o n |
8  \*-----*-*/
9  FoamFile
10 {
11     version      2.0;
12     format       ascii;
13     class        IOobject;
14     location     "constant";

```



```
40     }
41     wedge2
42     {
43         type          wedge;
44     }
45     eixo
46     {
47         type          empty;
48     }
49 }
```


ANEXO A - ANÁLISE DIMENSIONAL

	M	L	T	Θ
ρ	1	-3	0	0
u	0	1	-1	0
l	0	1	0	0
D_{cm}	0	2	-1	0
k_c	0	1	-1	0
c_p	0	2	-2	-1
α_t	0	2	-1	0
k_t	1	1	-3	-1
μ	1	-1	-1	0
ν	0	2	-1	0
h	1	0	-3	-1

Matriz dimensional.

Fonte: Hauke (2008).

ANEXO B - CLASSES PRINCIPAIS UTILIZADAS NO *reactingFoam*

As classes envolvidas no solver e seu significado:

fvCFD.H: É o arquivo fornece as ferramentas mais fundamentais para realizar qualquer tipo de cálculo de volume finito. Este inclui a declaração de *namespace Foam* e controla o tempo.

pimpleControl.H: É uma classe que se refere ao algoritmo PIMPLE, o qual é usado para acoplamento pressão-velocidade. Os controles dos algoritmos são especificados pelo diretório de usuário no arquivo *casedirectory/system/fvsolution*.

localEulerDdtScheme.H: É uma classe utilizada para aproximação de passo de tempo local (LTS - Local Time Step) para cálculos transitórios. É mencionado no *casedirectory/system/fvschemes* sob a opção *ddtschemes*.

fvSmooth.H: É uma classe usada para espalhar e varrer os valores de modo a melhorar a estabilidade.

postProcess.H: Executa a aplicação *functionObjects* para pós-processamento dos resultados existentes. Se o argumento "dict" é especificado a *functionObjectList* é construída a partir desse dicionário, de outra forma, a *functionObjectList* é construída a partir do sub-dicionário *functions* de *casdirectory/system/controlDict*.

setRootCase.H: Executa a função *checkrootcase* que é usada para verificar se um dado caso é configurado corretamente ou não. Se qualquer arquivo esta desaparecido este retornará a *Fatalerror* e parará a execução do programa.

createTime.H: Ajuda na leitura dos valores de controle de tempo do arquivo *controlDict* na pasta *casedirectory/system*.

createMesh.H: Ajuda na leitura da malha e adiciona uma marca de tempo nela.

createTimeControls.H: Inicia a as funções que são úteis para ajustar o passo de tempo durante o *runtime*.

createRDeltaT.H: Calcula o *timestep* o passo de tempo para cada célula de malha se o esquema LTS é habilitado (se *localEuler* é selecionado como esquema ddt).

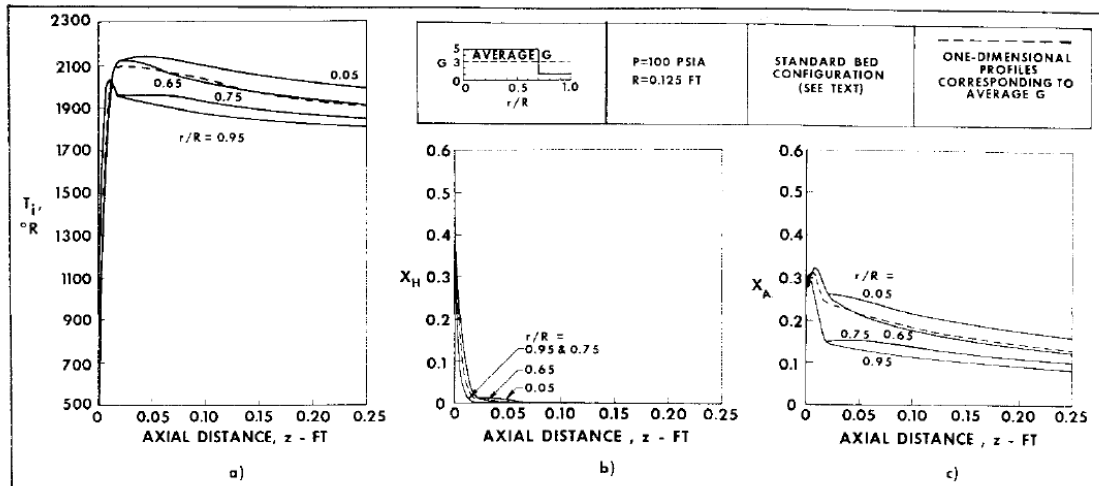
createFields.H e **#include "createFieldRefs.H"**: Cria a matriz para todas as variáveis (e.g. U, p, Y, etc) a partir das condições iniciais. Também inicializa outras

variáveis dependentes como *phi* (fluxo de massa) e outras importantes para cálculo. Também cria um objeto *gas* de duas classes de sistema de fase.

CourantNo.H: Calcula o campo de número de Courant do campo de fluxo. O número de Courant reflete a porção de uma célula que um soluto irá percorrer por advecção em um único passo: $C_o = \delta t | \vec{U} | / \delta x$, onde δx é o tamanho da célula na direção da velocidade, $| \vec{U} |$ é a velocidade média linear na localização e δt é o máximo tamanho de passo de tempo. Quando a advecção (variação de um escalar num dado ponto por efeito de um campo vetorial $\vec{v} \nabla$) domina a dispersão, projetar um modelo com um pequeno número de Courant (< 1) irá diminuir as oscilações, melhorar a precisão e diminuir a dispersão numérica.

ANEXO C - EXEMPLO DE PERFIS DE TEMPERATURA

Figura C.1 - Perfis de Temperatura, fração molar de hidrazina e amônia em função da distância axial apresentada no trabalho de Kesten (1970)



Fonte: Kesten (1970)

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Contam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.