

**DANIEL OLIVIERI GONÇALVES
FÁBIO ANGELO BRUCOLI**

**ESTUDO DE ESCOAMENTOS REATIVOS POR
FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL UTILIZANDO MODELOS
DE MICROMISTURA**

**São Paulo
2012**

**DANIEL OLIVIERI GONÇALVES
FÁBIO ANGELO BRUCOLI**

**ESTUDO DE ESCOAMENTOS REATIVOS POR
FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL UTILIZANDO MODELOS
DE MICROMISTURA**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte das
atividades para obtenção do título de
Engenheiro Químico, do curso de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Professor orientador:
Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna
Junior**

**Professor co-orientador:
Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler**

**São Paulo
2012**

DEDICATÓRIA

Dedicamos este trabalho a nossos familiares, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Ardson dos Santos Vianna Junior e Marcelo Martins Seckler pela orientação e constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Aos Professores Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, José Luis de Paiva e Roberto Guardani pela atenção despendida na avaliação desse trabalho.

À Professora Isabel Correia Guedes pela condução geral do Trabalho de Conclusão de Curso.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

**“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário.”
(Albert Einstein)**

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo de um reator industrial operante de produção de fertilizante, através de ferramentas computacionais que permitiram descrever o escoamento em seu interior; bem como a forma de interação entre os reagentes, a reação química, temperaturas obtidas e grau de conversões locais.

O trabalho foi dividido em etapas. Na primeira etapa um modelo tridimensional do reator foi desenvolvido e analisado, através de diversas hipóteses que permitiram a simplificação do problema e possibilitaram a obtenção de soluções numéricas. Foram realizadas simulações preliminares através de malhas simplificadas que permitiram a obtenção de perfis de temperatura, pressão, velocidade e composição no interior do reator de forma bastante apurada. Os resultados obtidos foram analisados, a fim de encontrar pontos que necessitam de maior atenção nas próximas etapas, erros introduzidos por hipóteses que foram feitas, novos modelos que devem ser introduzidos e convergência numérica dos resultados.

Na segunda etapa foram realizadas simulações mais complexas, com maior número de elementos de malha, com refinamento em regiões críticas nas paredes e zonas de reação química. Foram estudados modelos de turbulência e mistura específicos para casos de reação química, mostrando de que forma eles podem alterar os resultados.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Fórmula estrutural do MAP | 13 |
| Figura 2 - Foto do MAP já cristalizado | 13 |
| Figura 3 - Exemplo genérico de um reator tubular..... | 14 |
| Figura 4 - Conceito de blocos do modelo de micromistura | 19 |
| Figura 5 - Representação da função densidade de probabilidades (FDP)..... | 20 |
| Figura 6 - Função densidade de probabilidades (FDP) tendo como atributo a taxa de extinção da reação (esquerda) e ilustração esquemática sobre o conceito de multifluido (direita)..... | 21 |
| Figura 7 - Função distribuição de probabilidades bidimensional..... | 22 |
| Figura 8 - Função densidade de probabilidades para um reator agitado com taxa de micromistura igual a 30 s ⁻¹ | 27 |
| Figura 9 - Função densidade de probabilidades para um reator agitado com taxa de micromistura igual a 60 s ⁻¹ | 28 |
| Figura 10 - Desenho esquemático do reator estudado | 36 |
| Figura 11 - Modelo do reator..... | 37 |
| Figura 12 - Detalhe das entradas do reator | 38 |
| Figura 13 - Detalhe das saídas do reator | 38 |
| Figura 14 - Resultado de variação de velocidade ao longo do reator para a simulação com escoamento de água | 40 |
| Figura 15 - Detalhe da região de entrada | 40 |
| Figura 16 - Refinamento da malha | 41 |
| Figura 17 - Estudo da entrada do reator de maior refinamento..... | 41 |
| Figura 18 - Modelo do reator, com a entrada transparente, permitindo a visualização do tubo interno de entrada de amônia | 46 |
| Figura 19 - Variação da população para taxa de reação 10 | 52 |
| Figura 20 - Variação da população para taxa de reação 20 | 52 |
| Figura 21 - Perfil de temperatura utilizando densidade constante | 58 |
| Figura 22 - Perfil de temperatura utilizando as equações de densidade | 58 |
| Figura 23 - Variação da temperatura ao longo do reator | 62 |
| Figura 24 - Variação da temperatura próximo da parede do reator | 62 |
| Figura 25 - Cortes transversais mostrando a variação da temperatura..... | 63 |
| Figura 26 - Variação da pressão na parede do reator | 65 |
| Figura 27 - Cortes transversais mostrando a variação da pressão..... | 65 |
| Figura 28 - Cortes transversais mostrando a variação da velocidade na componente angular | 67 |
| Figura 29 - Detalhe de recirculação de fluido dentro do reator (1)..... | 67 |
| Figura 30 - Detalhe de recirculação de fluido dentro do reator (2)..... | 68 |
| Figura 31 - Cortes transversais mostrando a velocidade do fluido no reator | 68 |
| Figura 32 - Variação da fração mássica da amônia ao longo do reator | 69 |
| Figura 33 - Cortes transversais mostrando a variação da fração mássica de amônia .. | 70 |
| Figura 34 - Variação da fração mássica de ácido fosfórico ao longo do reator | 71 |
| Figura 35 - Cortes transversais mostrando a variação de ácido fosfórico..... | 71 |
| Figura 36 - Variação de MAP ao longo do reator..... | 72 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 37 - Cortes transversais mostrando a variação de MAP | 73 |
| Figura 38 - Malha em regiões críticas do volume de controle | 74 |
| Figura 39 - Valores das variáveis de processo ao longo da simulação | 75 |
| Figura 40 - Perfil de Pressão no reator | 76 |
| Figura 41 - Perfil de Temperatura no reator | 76 |
| Figura 42 - Perfil da composição, em relação ao produto da reação (MAP) | 77 |
| Figura 43 - Perfil de temperatura obtido na simulação com malha sem refinamento (267000 elementos de malha) | 77 |
| Figura 44 - Perfil de temperatura obtido na simulação com malha refinada (620000 elementos de malha) | 78 |
| Figura 45 - Fração de amônia obtido na simulação com malha sem refinamento (267000 elementos de malha) | 78 |
| Figura 46 - Fração de amônia obtido na simulação com malha refinada (620000 elementos de malha) | 79 |

Sumário

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUÇÃO | 12 |
| 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 1.1. Fosfato de Monoamônio (MAP) | 13 |
| 1.2. Reatores tubulares | 14 |
| 1.3. Simulação fluidodinâmica computacional..... | 15 |
| 1.4. Modelos de turbulência | 15 |
| 1.4.1. Modelo Eddy-Break-Up (EBU)..... | 17 |
| 1.4.2. Modelo “Flamelet” (FLM)..... | 18 |
| 1.4.3. Modelo multifluido (MFM)..... | 18 |
| 1.4.3.1. Conceitos básicos (MFM)..... | 19 |
| 1.4.3.2. Função densidade de probabilidades (FDP) | 21 |
| 1.4.3.3. Atributos discretizáveis e não-discretizáveis | 23 |
| 1.4.3.4. Equações diferenciais de transporte | 23 |
| 1.4.3.5. Termos fontes para variáveis não-discretizáveis | 24 |
| 1.4.3.6. Termos fontes para variáveis discretizáveis..... | 24 |
| 1.4.3.7. Relação entre conceitos de modelos de turbulência convencionais | 25 |
| 1.4.3.8. Acoplamento e separação..... | 26 |
| 1.4.3.9. Medida do movimento turbulento ou taxa de micromistura (mdot) | 27 |
| 1.4.3.10. Termo de difusão turbulenta (γ)..... | 28 |
| 1.4.3.11. Mecanismos de dissipação de energia | 28 |
| 1.4.3.12. Tempo de contato médio (Tcont)..... | 29 |
| 1.4.3.13. Diferenças entre um modelo de turbulência convencional e o modelo de multifluido 31 | |
| 1.4.3.14. Aplicação do modelo multifluido para reações químicas..... | 31 |
| 1.4.3.15. Decisões a serem tomadas..... | 32 |
| 2. METODOLOGIA..... | 33 |
| 2.1. Condições de operação do reator | 33 |
| 2.2. Cálculos preliminares | 33 |
| 2.2.1. Cálculo da Área de escoamento | 34 |
| 2.2.2. Cálculo das velocidades de escoamento | 34 |
| 2.2.3. Verificação da estequiometria | 35 |
| 2.3. Reator | 35 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------|----|
| 2.4. | Construção da geometria em CAD | 36 |
| 2.5. | Simulação de escoamento simples..... | 38 |
| 2.5.1. | Condições de contorno e parâmetros | 38 |
| 2.5.2. | Estudo de Malha | 39 |
| 2.6. | Modelagem de reação química e mistura | 42 |
| 2.6.1. | Modelo 3 gases..... | 42 |
| 2.6.2. | Modelo ESCRs..... | 43 |
| 2.6.3. | Cinética..... | 44 |
| 3. | MÉTODO..... | 45 |
| 3.1. | Modelo utilizado..... | 45 |
| 3.2. | Levantamento das propriedades físicas..... | 46 |
| 3.2.1. | Densidade..... | 47 |
| 3.2.2. | Viscosidade | 48 |
| 3.2.3. | Calor específico | 49 |
| 3.2.4. | Condutividade térmica..... | 49 |
| 3.3. | Aplicação do modelo de multifluido (MFM) | 50 |
| 3.3.1. | Inserção do código no Phoenics | 50 |
| 3.3.2. | Exemplos do programa | 53 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 54 |
| 4.1. | Resultados preliminares..... | 54 |
| 4.1.1. | Volume de controle..... | 54 |
| 4.1.2. | Modelo de turbulência | 54 |
| 4.1.3. | Malha | 55 |
| 4.1.4. | Modelo de reação química..... | 56 |
| 4.1.5. | Propriedades físicas | 57 |
| 4.2. | Resultados finais | 60 |
| 4.2.1. | Malha com menor refinamento | 60 |
| 4.2.1.1. | Temperatura | 61 |
| 4.2.1.2. | Pressão..... | 63 |
| 4.2.1.3. | Velocidade | 66 |
| 4.2.1.4. | Fração mássica de amônia | 69 |
| 4.2.1.5. | Fração mássica de ácido fosfórico | 70 |
| 4.2.1.6. | Fração mássica de MAP | 72 |
| 4.2.2. | Refinamento de malha em regiões críticas | 73 |

| | | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.2.1. | Caracterização da malha..... | 74 |
| 4.2.2.2. | Análise dos resultados..... | 74 |
| 4.2.2.2.1. | Convergência..... | 74 |
| 4.2.2.2.2. | Solução numérica..... | 75 |
| 5. | CONCLUSÃO | 80 |
| 6. | RECOMENDAÇÕES..... | 82 |
| | REFERÊNCIAS..... | 83 |
| | APÊNDICE A – ARQUIVO DE ENTRADA DO PHOENICS COM O MODELO DE MICROMISTURA | 85 |

INTRODUÇÃO

As reações químicas rápidas são de grande interesse para um grande número de aplicações como reações de precipitação, polimerização, química básica, etc. O projeto desses reatores é complexo, pois detalhes do escoamento podem alterar a conversão, a seletividade da reação, o tamanho da cadeia de um polímero, ou as características morfológicas de um particulado. Por exemplo, na síntese de nanopartículas de prata, o tamanho e a cristalinidade das partículas depende dos processos de mistura locais que ocorrem no interior do reator. Outra aplicação é na fabricação do fertilizante fosfato de monoamônio (MAP), que foi escolhida aqui como tema para se iniciar o estudo de reações rápidas. Espera-se que este estudo permita, no futuro, caracterizar as reações rápidas de precipitação de nanopartículas de prata. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo analisar o funcionamento do reator de produção de MAP, já operante, e verificar suas condições de operação. Como este reator foi pouco estudado, não se sabe exatamente como se comporta o fluido no seu interior, como ocorre a reação química e a posterior saída de produtos. Portanto, será analisado nas simulações computacionais:

- Campo de velocidades no interior do reator;
- Variação da pressão em seu interior;
- Variação da temperatura em seu interior;
- Como e onde ocorre a reação química;
- Composição de saída dos componentes.

Com essas informações será possível definir parâmetros de operação que atualmente são feitos de forma empírica, como o comprimento do reator utilizado ou o número de saídas do reator. Pode-se analisar a função do diluente na operação e estudar uma possível mudança na vazão ou composição das correntes de entrada a fim de aperfeiçoar o processo de reação.

Tais informações são fundamentais no estudo da granulação do produto, processo que ocorre a jusante do reator em etapa exclusivamente dedicada a tal processo.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Fosfato de Monoamônio (MAP)

O composto químico de nome “ammonium dihydrogen phosphate” (IUPAC), ou Fosfato de Monoamônio, conhecido como MAP, é um fertilizante agrícola usado como suplemento de nitrogênio e fósforo para o solo (vide referência bibliográfica 10). Apresenta a seguinte fórmula estrutural:

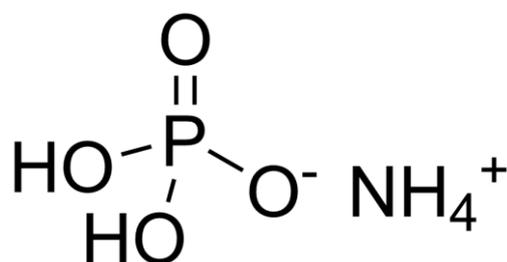


Figura 1 - Fórmula estrutural do MAP

Em sua forma pura, trata-se de um sólido branco, cristalizando em prismas tetragonais. Apresenta solubilidade em água relativamente baixa, da ordem de 40g de sal por 100 ml de água.



Figura 2 - Foto do MAP já cristalizado

Sua síntese é dada a partir da reação de amônia com ácido fosfórico, em uma reação de síntese 1:1, com a formação de MAP como único produto:



As indústrias que produzem tal fertilizante em grande escala utilizam reatores tubulares para a mistura das correntes diluídas dos reagentes e sua reação química. O produto diluído segue para etapas posteriores de granulação em outro equipamento. É vendido na forma sólida em alta concentração.

1.2. Reatores tubulares

O reator que é utilizado nas simulações é um reator tubular. Consiste de um tubo vazio por onde passa a mistura reacional. Os reagentes são continuamente consumidos à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento. Normalmente encontrado tanto na forma de um tubo longo, quanto na de vários reatores menores em um feixe de tubos. Principalmente usados nas seguintes aplicações:

- Em reações de larga escala;
- Reações rápidas;
- Reações homogêneas ou heterogêneas;
- Produção contínua e
- Reações de alta temperatura.

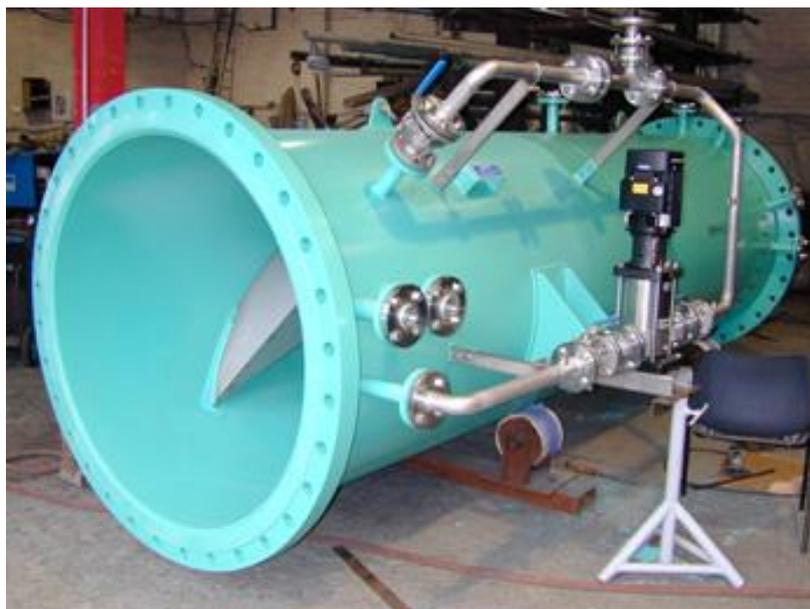


Figura 3 - Exemplo genérico de um reator tubular

1.3. Simulação fluidodinâmica computacional

CFD, ou “Computational Fluid Dynamics”, é a técnica que consiste em resolver problemas de fluidodinâmica com o auxílio computacional. Ou seja, trata-se de uma simulação de um escoamento, como variáveis a serem resolvidas o campo de velocidades, a temperatura, composição das correntes e a pressão, entre outras.

Os softwares CFD resolvem equações de balanço de massa, quantidade de movimento e energia de forma numérica iterativa, calculando soluções das variáveis para cada célula do volume de controle. O resíduo numérico é justamente a diferença entre o valor de uma variável antes e após uma iteração, portanto quanto menor o resíduo, menor a variação no resultado desta variável e assim maior sua convergência numérica.

1.4. Modelos de turbulência

A turbulência, passados muitos anos de pesquisas, ainda continua sendo um grande desafio para os pesquisadores, pois os escoamentos turbulentos são instáveis e contém flutuações que são dependentes do tempo e do espaço.

Dentre as características mais importantes dos escoamentos turbulentos, destaca-se a multiplicidade de escalas que os caracterizam, desde as maiores estruturas, controladas pela geometria que as geram, até as menores estruturas as quais são controladas pela viscosidade do fluido, além de serem altamente rotacionais.

Fenômenos de transporte que possuem regime turbulento se caracterizam pelo fato das velocidades em um ponto variarem incessantemente em magnitude e direção.

O intervalo de tempo destas flutuações é geralmente ordens de grandeza menores do que o interesse prático. Associado com as variações do tempo ocorrem as variações na posição do fluido no espaço. Gastaríamos um alto

tempo computacional, caso simulássemos detalhadamente regimes turbulentos em softwares de CFD.

Essas variações no espaço e no tempo são causadas por turbilhões, de vários tamanhos, orientações e velocidades de rotações, que estão aleatoriamente em constante movimento.

Tais turbilhões surgem como uma consequência do fato da velocidade do fluido ser muito maior do que a sua viscosidade cinemática dividida pela distância do objeto mais próximo.

Tais turbilhões não podem ser ignorados, já que a sua existência gera inúmeros efeitos:

- O aumento da macromistura, como por exemplo, o aumento da transferência de calor de um fluido turbulento para outro, em comparação caso ele estivesse em regime laminar;
- O aumento da micromistura, como por exemplo, o aumento da taxa de reação química quando a velocidade do fluido é aumentada para níveis críticos.

É o papel de um modelo de turbulência permitir que os efeitos dos turbilhões possam ser calculados sem que haja uma simulação detalhada já que essa leva em conta principalmente efeitos de macromistura.

Melhorias futuras para sistemas com reações rápidas requerem que se leve em conta a teoria de micromistura. Por isso, apresentamos a seguir a teoria pertinente.

No software utilizado nesse trabalho (Phoenics), a micromistura é tratada utilizando o modelo de multifluido (MFM),

A elaboração desse modelo foi decorrência do surgimento de outros modelos, que serão brevemente abordados nesse trabalho.

1.4.1. Modelo Eddy-Break-Up (EBU)

O advento da turbina a gás e o desenvolvimento de foguetes durante os anos 1940 e 1950, estimulou muito a pesquisa em combustão. O escoamento com reação de fluidos em regime laminar já era bem conhecido. No entanto, para fluxos turbulentos não se podia dizer o mesmo. Com isso foi elaborada, por Spalding (1971) a Hipótese Eddy-Break-Up (EBU). Tal modelo é válido para dois fluidos, e nele se postulou:

- Que a mistura gasosa era constituída por fragmentos de gases totalmente queimados e totalmente não queimados e
- Que a taxa de reação química, isto é, da transferência de massa a partir do não queimado para o estado queimado, dependia apenas de propriedades hidrodinâmicas da turbulência (épsilon / k; sendo que épsilon é a taxa volumétrica de dissipação de energia cinética turbulenta e k é a própria energia cinética).

Percebeu-se que nas interfaces entre os dois conjuntos de fragmentos (gases totalmente queimados e totalmente não queimados) havia camadas finas de gases em vários estágios diferentes de combustão incompleta.

A taxa de transformação que, por unidade de volume do espaço total, foi tratada como sendo a reguladora da transformação química, foi a chamada taxa de micromistura turbulenta, para a qual vale a relação:

$$\text{Taxa de micromistura turbulenta} = \text{épsilon} / k \quad (\text{eq. 2})$$

Onde épsilon representa a taxa volumétrica de dissipação da energia cinética de turbulência, e k a energia cinética propriamente dita.

Este foi o primeiro modelo elaborado acerca de micromistura. A partir dele, foram-se feitas diversas evoluções e aperfeiçoamentos (como a inclusão de maior número de fluidos), até se chegar ao modelo multifluido (MFM).

1.4.2. Modelo “Flamelet” (FLM)

O modelo Eddy Break-Up (EBU) dá pouca atenção para a interface entre os gases queimados e não queimados. No modelo “Flamelet” (FLM) uma das principais preocupações é calcular a magnitude da área desta interface por unidade de volume, que chamaremos pela variável sigma.

Conhecendo-se tal área (sigma), chamaremos de omega a taxa volumétrica de combustão. Utilizando essas duas variáveis, podemos chegar à relação:

$$\text{omega} = \text{sigma} * U_{lam} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde omega é a taxa volumétrica de combustão, sigma é a área de interface entre os dois tipos de gases e U_{lam} representa a velocidade da chama laminar, o que pode ser considerado como uma propriedade da composição da mistura de gás não queimado, da temperatura e da pressão.

1.4.3. Modelo multifluido (MFM)

Após o surgimento dos modelos de 4 (4FM) e 14 (14FM) fluidos, Spalding, em 1996, apresentou em uma conferência no Canadá o modelo multifluido.

O termo “multi” implica que uma mistura turbulenta pode ser considerada como uma “população” tendo um número arbitrário de componentes “étnicos”.

Pode-se entender componentes “étnicos” como sendo um único fluido turbulento, onde uma dada característica do fluido (como a temperatura, por exemplo) varia de forma contínua, porém trata-se cada intervalo dessa característica do fluido como sendo uma população “étnica” distinta (onde cada população se distingue pela faixa da característica atribuída a ela).

1.4.3.1. Conceitos básicos (MFM)

Tais conceitos são simples de serem entendidos:

- O conceito de "blocos" de gás em contato, como pode ser visto na Figura 4, é a ideia central da MFM. Os contatos são considerados como sendo de curta duração, ou seja, há tempo suficiente para interdifusão, mas não o suficiente para permitir equilíbrio;

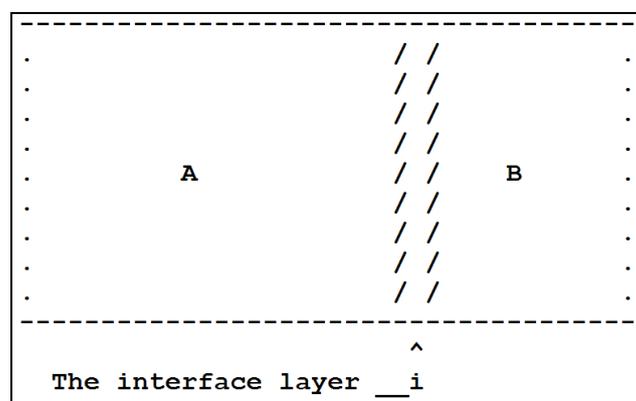


Figura 4 - Conceito de blocos do modelo de micromistura

- MFM leva em conta todos os encontros de fragmentos de gases, não apenas aqueles entre os materiais totalmente queimados e completamente não queimados;
- Caracteriza-se o estado de um fluido turbulento por uma Função Densidade de Probabilidade (FDP). Tal função representa as flutuações da característica estudada do fluido (temperatura, velocidade, concentrações, etc) em um dado ponto. A FDP pode ser representada como um histograma, mostrando as proporções de tempo em função do atributo estudado (nos diferentes intervalos na qual essa característica se encontra), como pode ser visto na Figura 5 (mais informações e cálculos envolvidos numa FDP podem ser vistos na seção “Função densidade de probabilidades (FDP)”).

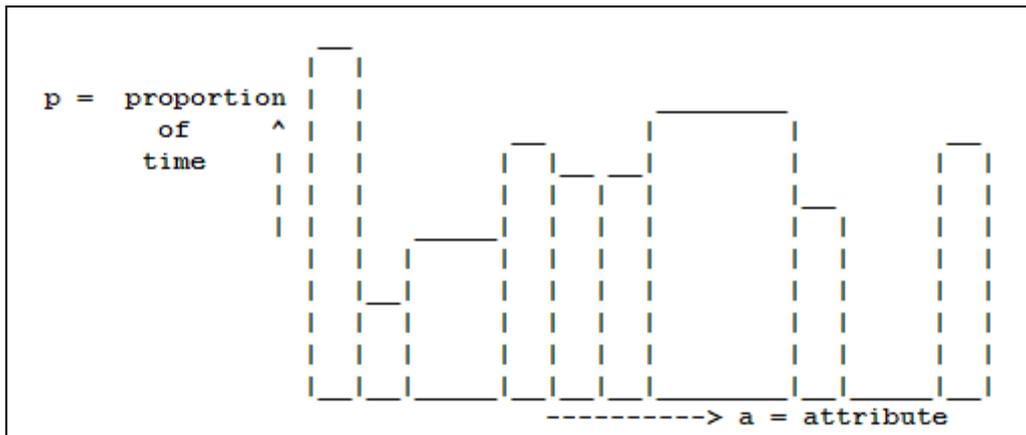


Figura 5 - Representação da função densidade de probabilidades (FDP)

- A mistura de fluidos é considerada como um conjunto de entrelaçamento de populações de fluidos individuais, cada uma distinguindo-se pelo intervalo que ocupa na abscissa da curva de função densidade de probabilidades (FDP);
- A equação diferencial de conservação padrão é resolvida para a fração mássica (ordenada da curva FDP) de cada membro da população. As soluções dessa equação fornecem o FDP para cada local e instante de tempo.
- Os termos de origem nessas equações expressam:
 - O postulado da hipótese de micromistura, a qual define:
 - ✓ A frequência com que os fluidos diferentes colidem uns com os outros e
 - ✓ Como ocorre a redistribuição de material entre os membros das populações que se seguem após a colisão
 - A velocidade do movimento do material em “espaço população”, tal como quando o calor leva um material de baixa à alta temperatura.
- O processo de micromistura turbulenta é uma consequência de "breves encontros", e resulta na produção de material de interface, a uma taxa por unidade de volume igual a:

$$\text{Taxa de produção de material de interface} = \text{CONMIX} * \text{épsilon} / k, \quad (\text{eq. 4})$$

Onde CONMIX é uma constante.

- A taxa de produção do material de interface dos encontros do fluido i com o fluido j é:

$$\text{taxa de prod. de material de interface entre fluidos} = M_i * M_j * \text{CONMIX} * \text{epsilon} / k \quad (\text{eq. 5})$$

Onde M_i e M_j são as frações mássicas dos dois fluidos.

1.4.3.2. Função densidade de probabilidades (FDP)

Uma função densidade de probabilidade de uma dimensão gerada no Phoenix tem o seguinte aspecto:

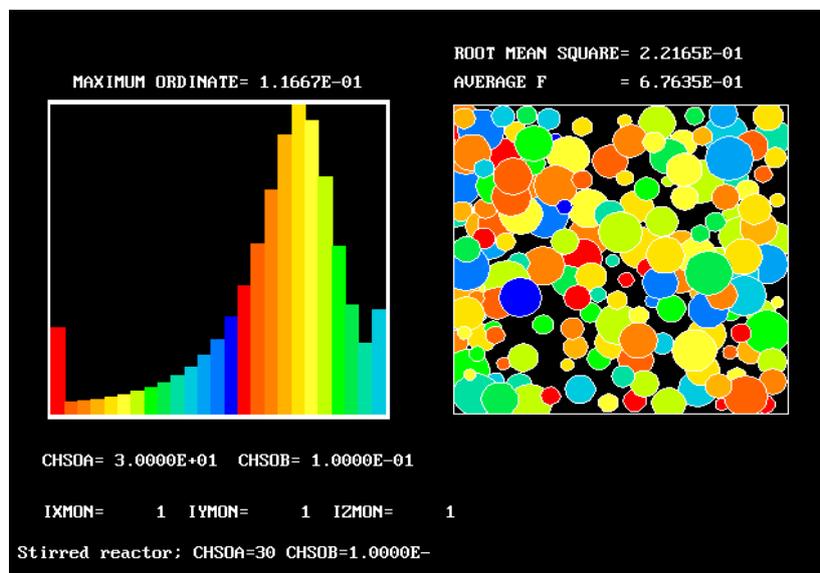


Figura 6 - Função densidade de probabilidades (FDP) tendo como atributo a taxa de extinção da reação (esquerda) e ilustração esquemática sobre o conceito de multifluido (direita)

Nesse exemplo da Figura 6, o atributo em questão é a taxa de extinção da reação, ou seja, a velocidade na qual os fluidos são totalmente reagidos.

A figura da direita é uma ilustração qualitativa do conceito de multifluido. Ela mostra fragmentos misturados de vários tamanhos e estados. Os fragmentos são desenhados como círculos apenas para simplificar: a circularidade não é parte da ideia de MFM.

As populações dos fluidos podem ser multidimensionais. Por exemplo, num escoamento com combustão, duas dimensões relevantes são a taxa de combustível/comburente e o quanto a reação de combustão se processou.

Na Figura 7, um exemplo de uma função densidade de probabilidades de duas dimensões.

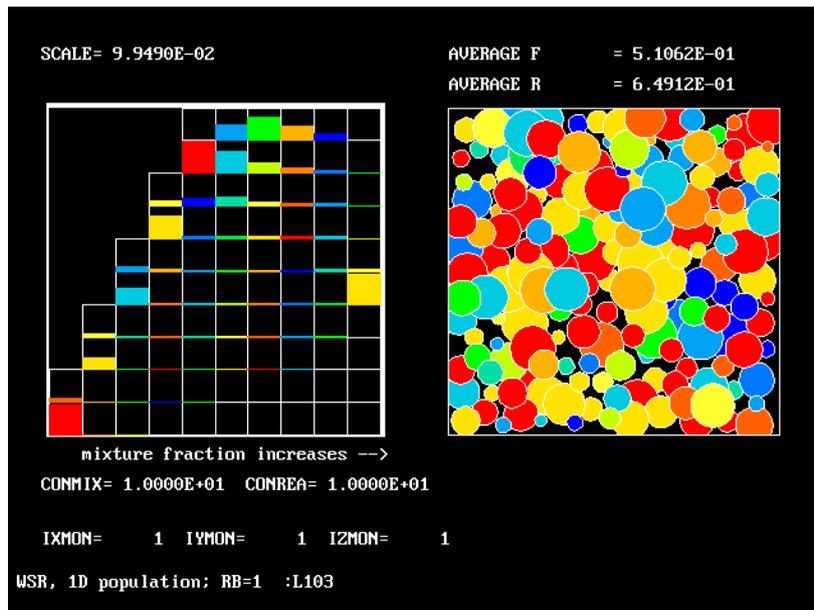


Figura 7 - Função distribuição de probabilidades bidimensional

Um exemplo de uma função densidade de probabilidade de três dimensões seria a discretização das 3 componentes da velocidade para simulação detalhada de um fluxo turbulento.

Uma população é caracterizada por um conjunto de valores, $fa(i)$, que representam a fração mássica do fluido i -ésimo, em qualquer ponto no domínio de estudo.

Os valores da $fa(i)$ são calculados através da resolução de equações diferenciais de transporte para cada um deles. Essas equações têm a forma usual:

$$D fa(i)/DT = \text{div} (\text{gamma} \cdot \text{grad} (fa(i))) + \text{termo fonte do fluido } i \text{ (eq. 6)}$$

Onde γ representa o termo da difusão turbulenta (será explicado na seção Termo de difusão turbulenta).

Um modelo multifluido é constituído destas equações, juntamente com as funções de $f_a(i)$. Utilizando métodos estatísticos é possível o cálculo de parâmetros, tal como a energia cinética média de turbulência para uma certa população.

1.4.3.3. Atributos discretizáveis e não-discretizáveis

Um elemento de fluido pode possuir inúmeros atributos, tais como: temperatura, velocidade, quantidade de umidade, e assim por diante. Cada um destes pode ser utilizado como um atributo-população distintivo (mais do que pode ser usado simultaneamente como já visto na seção “Função densidade de probabilidades”).

Se escolhermos, por exemplo, o teor de umidade como o atributo discreto, haverá apenas um número finito de fluidos com diferentes teores de umidade que são considerados como constituintes da população.

É importante saber que cada um desses fluidos ainda pode variar na temperatura, na velocidade, na quantidade de dióxido de carbono e, ou em qualquer outro atributo físico.

Estes outros atributos podem variar de forma contínua, em contraste com aquele (s) que utilizamos para definir a população.

1.4.3.4. Equações diferenciais de transporte

Seja $f_m(i)$ (também chamado de f_{mi}) a fração mássica de fluido do intervalo de umidade i -ésimo, então o transporte de umidade dentro da população está completamente descrito pelo conjunto de equações:

$$D f_{mi}/DT = \text{div} (\gamma \cdot \text{grad} (f_{mi})) + \text{termo fonte do fluido } i \quad (\text{eq. 7})$$

Onde γ representa o termo da difusão turbulenta.

Há tantas equações quanto o número de fluidos (faixas de umidades, no exemplo).

Analisando as equações que descrevem as entalpias dentro da população têm a nova forma:

$$\begin{aligned} D f_{mi}.h_i/DT &= \text{div} (\gamma_{mi}. \text{grad} (f_{mi}.h_i) + \\ &+ f_{mi} * \text{ termo fonte de energia por unidade de massa do fluido } i \\ &+ \text{ termo fonte da mistura dos fluidos (eq. 8)} \end{aligned}$$

Os diferentes tratamentos dessas duas equações surgem porque o teor de umidade é uma variável discretizável, enquanto que a entalpia não é discretizável.

1.4.3.5. Termos fontes para variáveis não-discretizáveis

O termo fonte da mistura dos fluidos é quando os fluidos com diferentes teores de umidade, por exemplo, fazem contatos aleatórios. Como consequência há o surgimento de materiais com teores de umidades intermediários em relação àqueles que tiveram o contato inicial.

Além disso, o contato entre esses dois fluidos com diferentes umidades vem acompanhado por trocas térmicas; tais trocas afetam as entalpias dos fluidos que sofreram o contato, além daqueles novos fluidos que surgiram.

Os efeitos decorrentes desse contato têm a forma dos termos fontes nas equações de transporte.

1.4.3.6. Termos fontes para variáveis discretizáveis

Supondo que o teor de umidade será criado dentro de uma mistura turbulenta, por exemplo, pela queima de um hidrocarboneto.

Esta fonte tem o efeito de aumentar as frações mássicas dos fluidos mais úmidos, e diminuir as frações mássicas dos menos úmidos.

Matematicamente, isso implica que há um termo fonte na equação de f_{mi} ($f_m(i)$), que é proporcional a:

$$[f_m(i-1) - f_m(i)] * \text{taxa de produção de umidade} \quad (\text{eq. 9})$$

Já que o fluido da banda menos úmida (isto é, $i-1$) entra, e forma os atuais fluidos (isto é, i) (para introduzir os de banda mais úmidos, isto é, $i+1$).

1.4.3.7. Relação entre conceitos de modelos de turbulência convencionais

Outras variáveis são importantes para o conceito de MFM:

- A viscosidade cinemática turbulenta, ν_{turb} ;
- O comprimento de mistura, L_{mix} e
- O número de Reynolds local de turbulência, Re .

Tais variáveis são definidas por:

$$\nu_{turb} = CMU * k^{** 2,0} / \epsilon \quad (\text{eq. 10}),$$

com $CMU = 0,09$

$$L_{mix} = CD * k^{** 1,5} / \epsilon \quad (\text{eq. 11}),$$

com $CD = 0,164$

$$Re = \nu_{turb} / \nu_{lam} \quad (\text{eq. 12}),$$

onde ν_{lam} é a viscosidade cinemática laminar.

Uma vez que σ tem as dimensões de $1/\text{comprimento}$, sendo essa uma medida da espessura média dos fragmentos do gás no processo de acoplamento e separação, pode-se esperar que ele seja proporcional ao recíproco da L_{mix} . Portanto, para evitar a introdução de outra constante, definiremos que:

$$\sigma * L_{mix} = 1,0 \quad (\text{eq. 13})$$

Uma observação importante a ser feita é a diferença do termo sigma, para os modelos FLM e o de multifluido. No modelo FLM, sigma representa apenas a interface entre gases que foram totalmente queimados e totalmente não queimados; já para o modelo de multifluido, sigma reconhece que o processo de acoplamento e separação é consequência da turbulência, desconsiderando a composição química dos materiais que estão sofrendo o contato.

Dessa forma, o valor sigma para o modelo FLM tem de ser zero quando não houver mais combustível que não esteja queimado; já para o modelo de multifluido, sigma pode ser tomado como sendo o inverso de L_{mix} , independentemente do quanto a reação química já tenha ocorrido.

1.4.3.8. Acoplamento e separação

Há um segundo termo fonte, o termo fonte da “mistura de fluidos”.

Devem-se fazer duas hipóteses físicas, realizadas por Prandtl, em 1925 (no que se refere ao transporte turbulento), e para Kolmogorov, em 1942 (no que se refere à dissipação de energia).

A suposição tem duas partes:

- que todos os fluidos podem colidir indiscriminadamente, em pares, a taxas que são proporcionais às suas frações mássicas individuais, e de uma medida, \dot{m} (medida do movimento turbulento – será explicado na seção “Medida do movimento turbulento ou taxa de micromistura (\dot{m})”), tendo a dimensão de 1/tempo, do movimento oscilante da turbulência;
- que, como resultado de cada colisão algum material deixa os elementos da população dos fluidos que colidem e entra nos elementos da população que são intermediários em relação ao atributo adotado.

1.4.3.9. Medida do movimento turbulento ou taxa de micromistura (mdot)

A medida \dot{m} (que tem dimensão $1/\text{tempo}$) pode ser deduzida a partir do tamanho da população (desde que o atributo que distingue a população seja a velocidade e se uma escala de comprimento for escolhida).

Caso outro atributo seja escolhido, \dot{m} pode ser deduzido indiretamente.

Trataremos \dot{m} como sendo a taxa de micromistura.

A taxa de micromistura tem forte influência na distribuição das populações de fluidos. Podemos perceber isso através das Figura 8 e Figura 9. Na Figura 8 temos o exemplo de um reator agitado com metade da taxa de micromistura em comparação com a Figura 9. Podemos ver que na FDP da Figura 9 há um pico maior de uma certa população do fluido, comparando-se com a da Figura 8. Isso acontece já que há uma taxa de micromistura maior. Dessa forma, pode-se dizer que houveram maiores interações entre as diferentes populações nesse reator, resultando menos variedade de populações, porém com maior quantidade dessas.

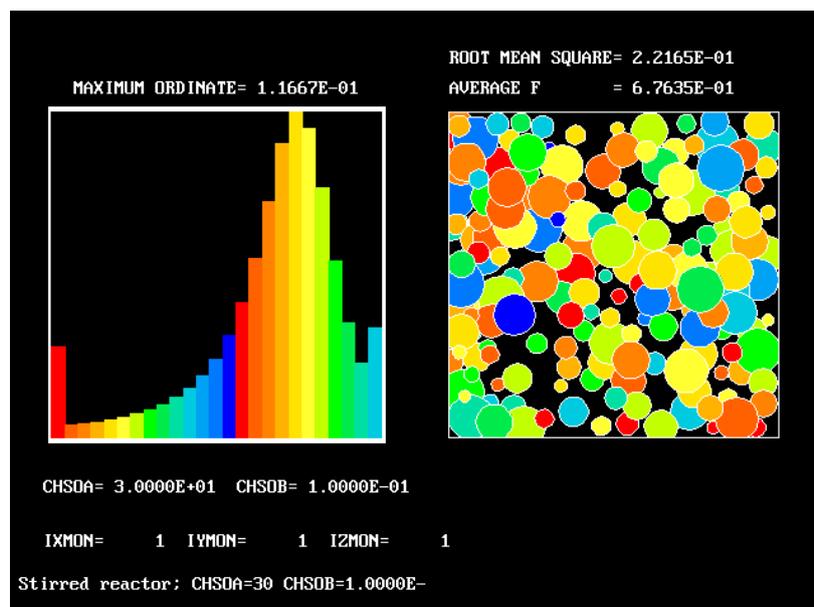


Figura 8 - Função densidade de probabilidades para um reator agitado com taxa de micromistura igual a 30 s⁻¹

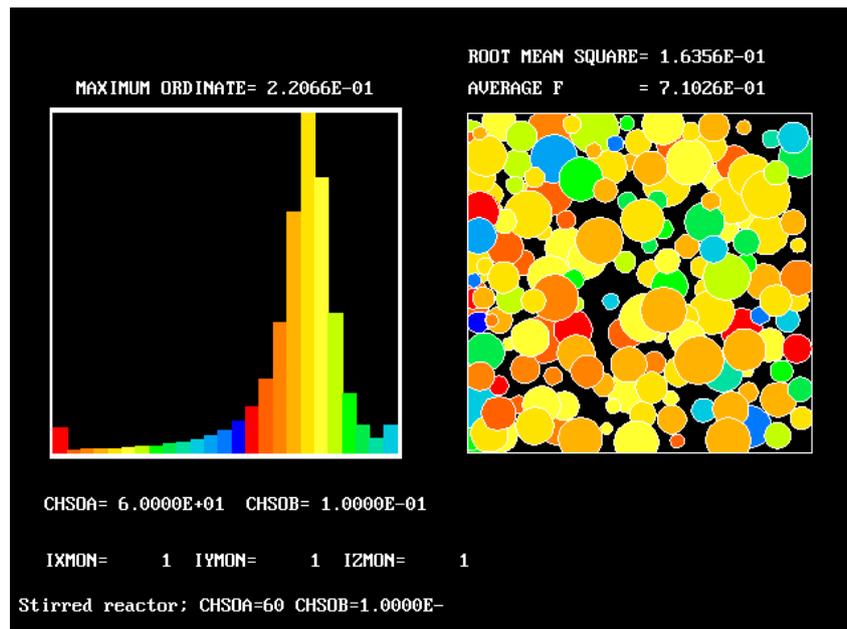


Figura 9 - Função densidade de probabilidades para um reator agitado com taxa de micromistura igual a 60 s-1

1.4.3.10. Termo de difusão turbulenta (gamma)

O coeficiente de troca gamma, que está na equação de transporte, pode ser explicitado como sendo proporcional ao quadrado do comprimento do fluido, multiplicado pelo termo mdot . Esses valores podem ser obtidos através do modelo de micromistura, ou de formas mais convencionais (de acordo com o atributo escolhido para caracterizar a população de fluidos).

1.4.3.11. Mecanismos de dissipação de energia

Como no modelo de micromistura supõe-se que o padrão de comportamento dominante da população multifluido é o de “acoplamento e divisão”, é possível utilizar esta descrição para explicar como a energia cinética turbulenta é dissipada:

- Os dois blocos de fluidos que se encontram, em geral, têm velocidades diferentes. A diferença média para todos esses encontros será chamada de v_{eld} .

- Tal diferença está relacionada com a energia cinética turbulenta por:

$$k = \text{constante} * v_{eld} ** 2 \quad (\text{eq. 14})$$

- O efeito da viscosidade na camada interfacial é reduzir as diferenças de velocidades, com a consequência de que haverá uma redução na energia cinética turbulenta da mistura que é proporcional à:
 - Quantidade de material criado na interface e
 - $v_{eld} ** 2$, isto é, k .
- A taxa de redução de energia cinética, por unidade de massa, é **épsilon**, e se a taxa de produção do material da interface, é definido pela variável **Roff**, pode-se dizer que:

$$\text{épsilon} / k = \text{constante} * \text{Roff} \quad (\text{eq. 15})$$

- A comparação com a equação: **Taxa de produção de material de interface (Roff) = CONMIX * épsilon / k** mostra que a constante nada mais é $1,0 / \text{CONMIX}$; e leva à conclusão de que CONMIX é maior do que 1, já que a constante é certamente é menor que 1, uma vez que o material interfacial retém alguma energia cinética.

É interessante observar que comparações do modelo de micromistura com experimentos têm favorecido um valor para a variável CONMIX entre 5,0 e 10,0.

1.4.3.12. Tempo de contato médio (Tcont)

Uma vez que a camada interfacial cresce como resultado da ação molecular, é certo que a sua espessura máxima **Llay** (isto é, a que existe no final do "breve encontro", quando o acoplamento dá lugar à separação) é da ordem de:

$$L_{lay} = (\nu_{lam} * T_{cont}) ** 0,5 \quad (\text{eq. 16}),$$

onde ν_{lam} é a viscosidade cinemática laminar.

Além disso, pela mesma análise mostra-se que a taxa de produção do material de interface por unidade de volume é igual a:

$$R_{off} = \sigma * L_{lay} / T_{cont} \quad (\text{eq. 17}), \text{ isto é, para}$$

$$R_{off} = \sigma * (n_{ulam} / T_{cont})^{** 0,5} \quad (\text{eq. 18})$$

Daqui resulta que:

$$CONMIX * \epsilon / k = \sigma * (n_{ulam} / T_{cont})^{** 0,5} \quad (\text{eq. 19})$$

e de modo que

$$T_{cont} = n_{ulam} * [k * \sigma / (CONMIX * \epsilon)]^{** 2} \quad (\text{eq. 20})$$

Comparando-se com o "tempo de micromistura", T_{mix} , definido por:

$$T_{mix} = 1,0 / R_{off} \quad (\text{eq. 17})$$

Se σ é tomado como o recíproco da L_{mix} , e é feito uso das definições acima de n_{uturb} , Re , etc., pode ser mostrado por manipulação algébrica que:

$$T_{cont} / T_{mix} = \text{constante} / Re \quad (\text{eq. 18}),$$

onde

$$\text{constante} = CMU / (CONMIX * CD^{** 2}) \quad (\text{eq. 21})$$

Daqui resulta que, uma vez que Re é geralmente muito maior do que 1 com uma chama turbulenta, o tempo de contato é muito menor do que o tempo de mistura.

Uma implicação é que a camada interfacial não tem tempo suficiente para crescer de modo a ter uma dimensão comparável com as dos "blocos" de fluido que estão no rápido contato. De fato, pode ser algebricamente deduzida a partir das equações acima que:

$$L_{lay} / L_{mix} = \text{constante} / Re \quad (\text{eq. 22})$$

1.4.3.13. Diferenças entre um modelo de turbulência convencional e o modelo de multifluido

Um modelo de multifluido resolve equações diferenciais para as frações mássicas de membros da população de fluido, dessa forma é possível a dedução de quantidades estatísticas.

Um modelo convencional resolve equações diferenciais para as quantidades estatísticas, mas estes, na prática, não permitem deduzir a distribuição das populações.

Isto faz com que o modelo de multifluido seja especialmente importante nos casos onde haja reações químicas envolvidas.

1.4.3.14. Aplicação do modelo multifluido para reações químicas

As ideias fundamentais do modelo de multifluido permanecem as mesmas já descritas. No entanto, é importante ressaltar que cada fluido da população pode ter um atributo que o distingue dos outros membros da população, como também podem ter sua própria temperatura e várias concentrações diferentes de espécies químicas.

A utilização de modelos bidimensionais é muitas vezes indicado. Em aplicações de combustão, os atributos que podem ser usados são:

- A proporção combustível/comburente
- e alguma medida que indique a finalização da reação química.

1.4.3.15. Decisões a serem tomadas

A pessoa que está realizando a simulação pode escolher livremente:

- Quais variáveis dependentes devem ser discretizadas,
- O que vai ser variado continuamente para cada fluido e
- O quão refinada será a discretização.

Tais escolhas podem ser feitas levando-se em conta:

- Percepção física de quais variáveis são mais importantes e
- Refinamento do número de populações (mesma ideia do quanto uma malha deve ser refinada). Leva-se em conta o atributo utilizado para distinguir tais populações. Analogamente a um estudo de CFD sem micromistura, corresponde à escolha do passo e do refinamento dos elementos de malha.

Tais escolhas podem variar no local e no tempo.

Outra coisa importante, que os modelos MFM podem ser combinados com outros modelos, (é comum se utilizar o modelo k-épsilon quando se envolve reações químicas).

2. METODOLOGIA

2.1. Condições de operação do reator

Para o estudo de caso realizado, foram fornecidas todas as informações de um processo típico do reator na produção de MAP. Os dados de entrada são:

- Corrente de amônia

Vazão: 5750 L/h

Pressão: 4 kgf/cm²

Temperatura = -2°C

Composição: Amônia pura (líquida)

- Corrente de ácido fosfórico

Vazão: 16,5 m³/h

Pressão: 4 kgf/cm²

Temperatura: 80 °C

Composição: 56,6% mássica

- Corrente de água

Vazão: 2 m³/h

Pressão: 4 kgf/cm²

Temperatura: Ambiente

Composição: água pura

2.2. Cálculos preliminares

A entrada de dados do programa é feita de várias formas. Usou-se o método da definição de velocidades de escoamento para entrada das correntes, definindo assim o perfil da entrada das correntes. Para tanto, é necessário

calcular a velocidade de escoamento para todas as correntes nas componentes x, y e z.

2.2.1. Cálculo da Área de escoamento

Todos os tubos de entrada de correntes são tubos 1 1/2" sch40. Assim, seu diâmetro vale 40894mm. A área de escoamento vale, portanto $1,3134 \cdot 10^{-3} \text{m}^2$.

2.2.2. Cálculo das velocidades de escoamento

Calcula-se a velocidade de escoamento dividindo a vazão volumétrica pela área de escoamento. Assim:

- **Amônia**

$$V = Vz = 1,22 \text{ m/s}$$

- **Ácido fosfórico**

$$\alpha = 66^\circ$$

$$V = 3,49 \text{ m/s}$$

$$Vz = 1,42 \text{ m/s}$$

$$Vy = 3,19 \text{ m/s}$$

- **Água**

$$\alpha = 57^\circ$$

$$V = 0,42 \text{ m/s}$$

$$Vz = 0,23 \text{ m/s}$$

$$Vy = 0,35 \text{ m/s}$$

2.2.3. Verificação da estequiometria

Com as vazões de todas as correntes, é possível verificar se os reagentes entram em proporção estequiométrica no reator. Para tal é necessário:

MM amônia: 17 g/gmol

MM ácido fosfórico: 98 g/gmol

Densidade da amônia (-2°C, 100%): 641 kg/m³

Densidade do ácido fosfórico (80°C, 56,6%): 1364 kg/m³

Calcula-se o fluxo molar por:

$$\dot{n}_a = Q_a * \frac{\rho_a * X_a}{MM_a} \quad (\text{eq. 23})$$

Assim, obtém-se:

$$\dot{n}_{\text{amonia}} = 60 \text{ [mol/s]}$$

$$\dot{n}_{\text{ac.fosfórico}} = 36 \text{ [mol/s]}$$

Conclui-se que há excesso de amônia na reação. Observação: as densidades são calculadas de acordo com a composição e temperatura da corrente, de acordo com fórmulas obtidas, que serão mostradas mais adiante no item “Levantamento de propriedades físicas”.

2.3. Reator

O reator utilizado na produção de MAP estudado aqui é um reator tubular composto por dois tubos de ligas de aço Hastelloy 276, concêntricos. O interno é um tubo DN 1½” sch40 que se estende por 41 cm do comprimento do reator, por onde ocorre a entrada de amônia líquida pressurizada. O externo são

junções de tubos DN 4" sch40 que totalizam o comprimento do reator de 4,08 metros. É onde ocorre a reação química bem como a mistura dos reagentes.

É um reator modular, ou seja, podem ser adicionados estágios de operação dependendo do processo que realiza. Pode-se optar por utilizar apenas uma saída de produtos ao invés de duas, como ilustrado na Figura 10, ou pode-se aumentar o comprimento adicionando módulos de 48 cm cada.

A entrada de ácido fosfórico diluído, bem como a entrada do diluente, ocorre por tubos auxiliares DN 1½" sch40 que se ligam no reator perpendicularmente e deslocados do centro radial do reator, fazendo com que tal reagente entre no reator com certa velocidade angular, facilitando a mistura. Os tubos de ácido fosfórico e água tem inclinação de 66° e 57° respectivamente em relação ao tubo do reator.

Na Figura 10, a entrada de amônia ocorre na corrente PAM, a de ácido fosfórico na corrente PSC e a de diluente na corrente PPC.

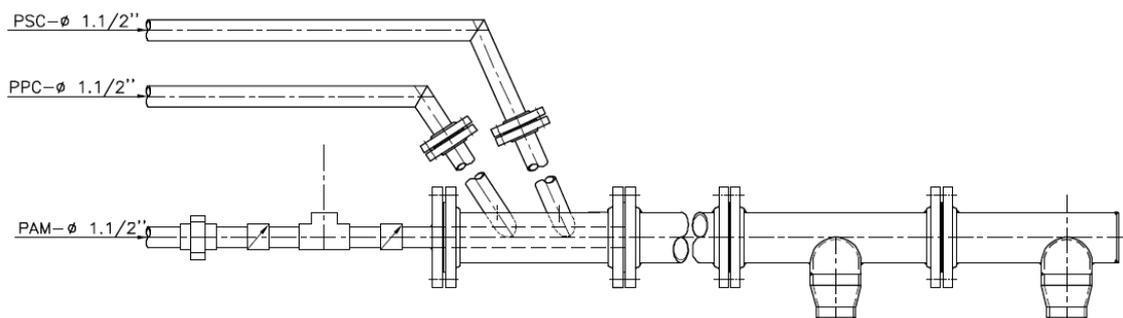


Figura 10 - Desenho esquemático do reator estudado

2.4. Construção da geometria em CAD

Com todas as condições de contorno (dados de entrada) definidas, inicia-se a etapa de modelagem. A criação do sólido foi feita no próprio programa,

utilizando-se coordenadas cilíndricas. As dimensões do reator são as reais, apresentadas acima.

O reator apresenta uma geometria simples, porém com alguns trechos que apresentam algumas singularidades. Para criação do sólido que representa o reator no programa, foram feitas algumas aproximações na geometria, que são:

- **Tubos de entrada de ácido fosfórico**

Tais tubos apresentam uma ligação com o reator perpendicular e inclinada, tendo um formato elipsoide na junção com o reator. Aproximou-se tal entrada por um segmento anular, substituindo o formato elipsoide por um formato quadrado. A inclinação do tubo é simulada pela decomposição da velocidade de entrada nas componentes y e z cartesianas.

- **Tubos de saída do reator**

O mesmo ocorre na saída do reator, com a junção no formato de elipse. Substituiu-se novamente por um segmento anular para facilitar a modelagem e a simulação.

Deste modo, obtém-se o sólido da Figura 11.

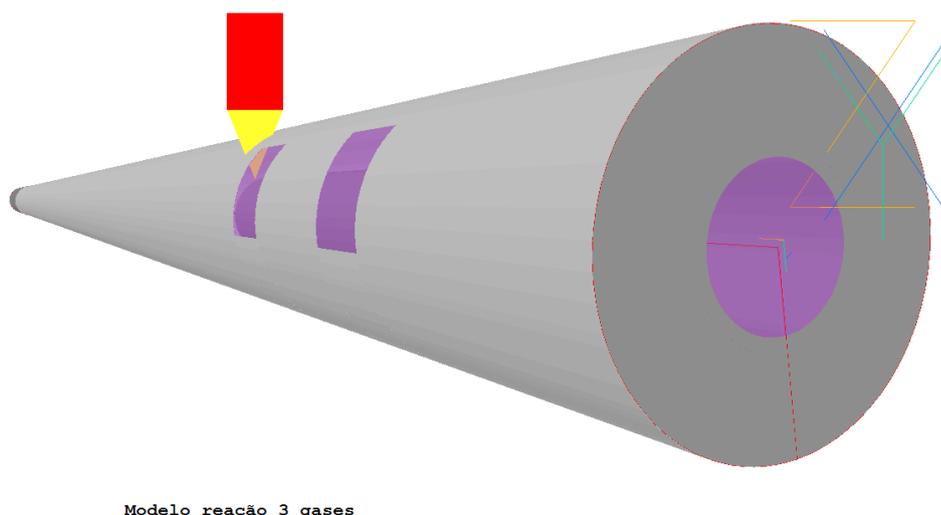


Figura 11 - Modelo do reator

Como podem ser observadas pela Figura 12, as duas entradas ao longo do reator foram aproximadas por segmentos de anéis. O mesmo ocorre com as saídas no fim do reator, como pode ser visto pela Figura 13.

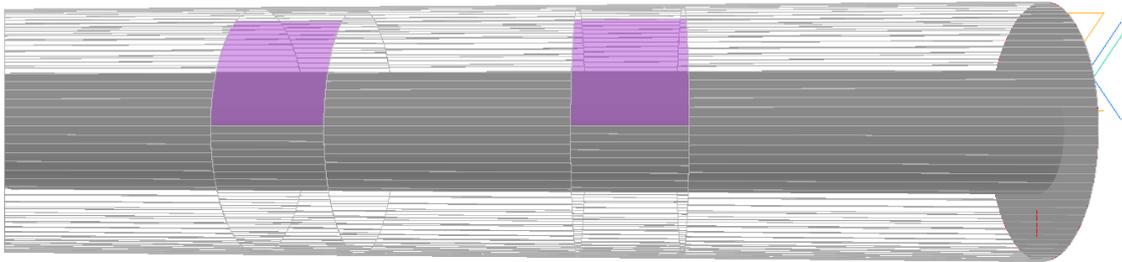


Figura 12 - Detalhe das entradas do reator

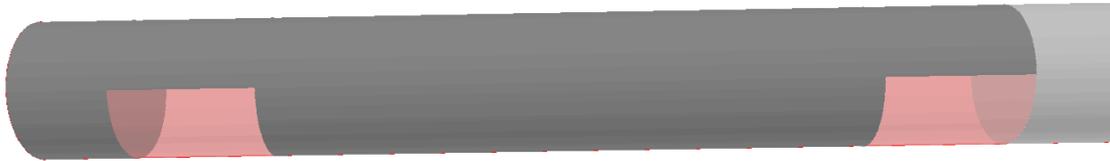


Figura 13 - Detalhe das saídas do reator

2.5. Simulação de escoamento simples

Com a geometria construída, é possível simular um escoamento simples com água, a fim de verificar como se comporta um fluido dentro do reator.

2.5.1. Condições de contorno e parâmetros

As velocidades de entrada para esta simulação foram as mesmas calculadas para o processo verdadeiro de produção de MAP. A temperatura de entrada foi

definida como 20°C e sem variação, ou seja, não são levadas em conta as equações de balanço energético nesta simulação.

As propriedades do fluido usadas são as propriedades da água pura a 20°C, todas constantes.

O modelo de turbulência usado é o modelo K Épsilon modificado por Chen-Kim. Este modelo usado no PHOENICS tem maior precisão e é recomendado em casos de escoamento com recirculação interna, como é o caso abordado.

O escoamento é monofásico e com o mesmo fluido em todo o domínio. Não há reação química.

2.5.2. Estudo de Malha

Para obter convergência na solução da simulação, deve ser usada uma malha adequada. Para encontrar qual a malha adequada para este caso, o único método possível é o de tentativa e erro, ou seja, deve ser realizado um estudo de convergência de malha, que consiste em realizar diversas simulações com as mesmas características e apenas aumentar a densidade da malha entre as simulações. Se a solução final apresentar convergência numérica, ou seja, não variar mais com o incremento de malha, conclui-se que a malha convergiu.

Foi realizada assim uma simulação com uma malha relativamente simples, com 6600 elementos de malha, simulando o escoamento simples sem reação química no reator inteiro. Deste modo obteve-se o resultado para o campo de velocidades, como pode ser visto na Figura 14.

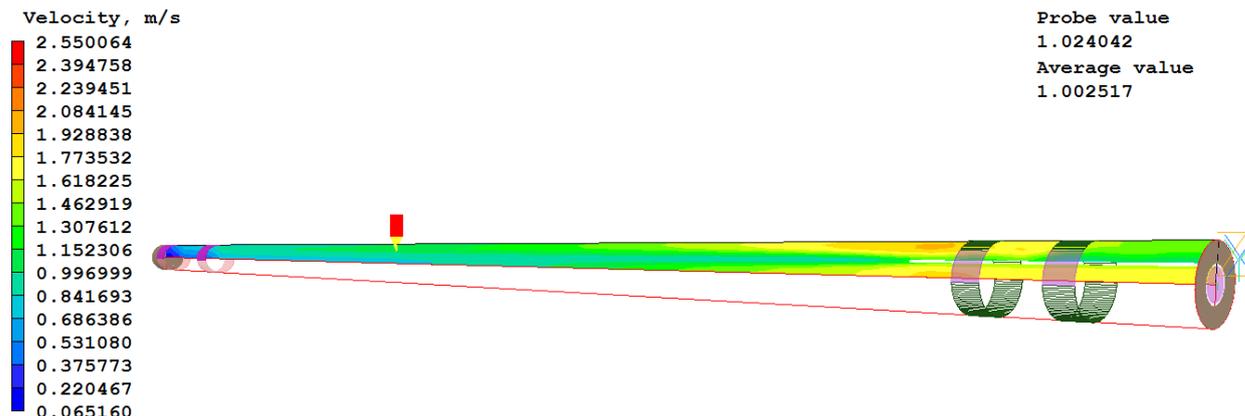


Figura 14 - Resultado de variação de velocidade ao longo do reator para a simulação com escoamento de água

Observaram-se problemas de convergência, principalmente na região de entrada, já que o resíduo numérico do cálculo das iterações é grande nesta região, com grande oscilação dos valores obtidos de uma iteração para outra. Analisando melhor a região da entrada desta simulação, obteve-se a Figura 15.

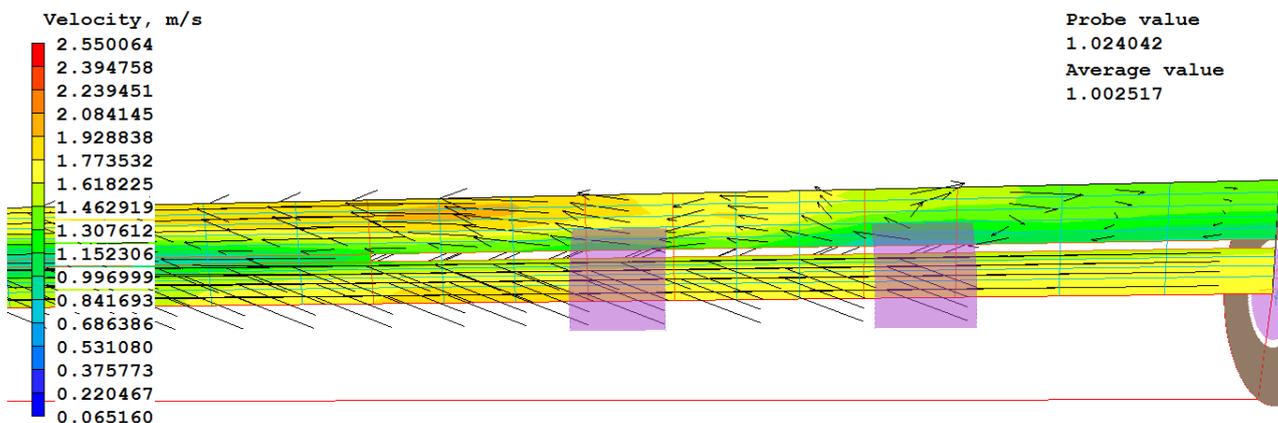


Figura 15 - Detalhe da região de entrada

Os vetores de velocidade no plano YZ mostram que ocorre uma região de recirculação no reator anterior às entradas perpendiculares. Como a malha está pouco refinada nesta região, não é possível ver claramente o fenômeno.

Assim, conclui-se que deve ser aumentado o número de elementos de malha principalmente na região inicial do reator. Aumentando o número de elementos

de malha para 23000 observa-se um aumento grande no tempo computacional. Os resultados obtidos por este modo estão mostrados na Figura 16.

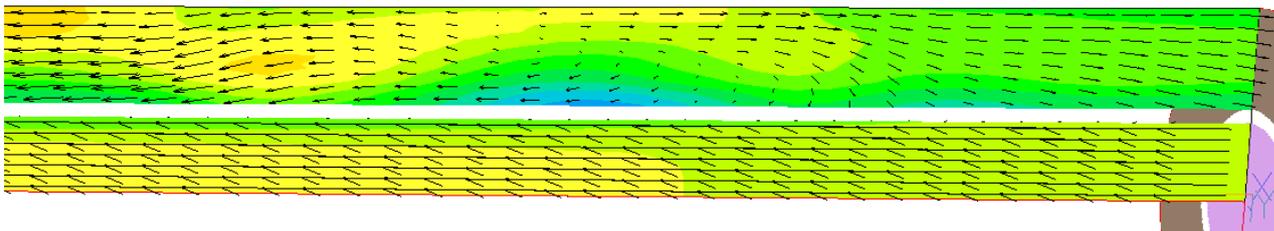


Figura 16 - Refinamento da malha

Observa-se claramente a recirculação na entrada, com uma maior convergência dos valores. Para verificar a convergência da solução encontrada, aumenta-se o número de elementos de malha e verifica-se se não ocorre alteração nos valores encontrados. Como o aumento do número de células implica em maior tempo computacional e o foco do estudo está na entrada do reator, foi usada uma nova geometria que representa apenas o início do reator, considerando apenas 1,1 m de seu comprimento.

Usando uma nova geometria, com um número de elementos de malha igual a 32000, obtém-se o resultado da Figura 17.

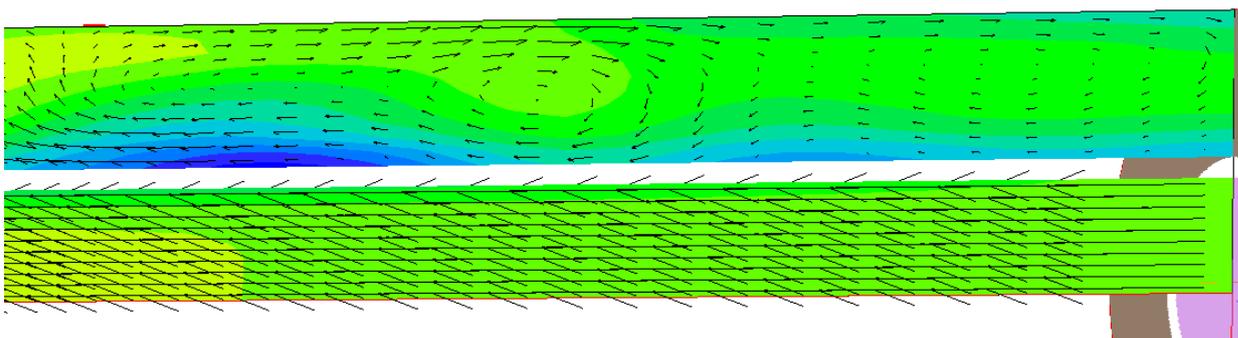


Figura 17 - Estudo da entrada do reator de maior refinamento

Observa-se por esta simulação a formação de duas zonas de recirculação, diferente dos resultados encontrados anteriormente. Como a partir desta simulação os resultados não apresentam variação significativa (malha de 32000 elementos), ocorreu a convergência de malha para esta geometria.

O fenômeno estudado, em contrapartida, apresenta reação química. Como tal fato foi desconsiderado na análise de convergência de malha, a malha encontrada pode não ser apropriada. Nova análise de convergência de malha deve ser feita para verificação da convergência da solução.

Modificando o modelo e adicionando equações de reação química, a malha utilizada apresentou um total de 267 000 elementos.

2.6. Modelagem de reação química e mistura

A simulação de reações químicas envolve a modificação do método de solução adotado pelo programa CFD de forma a incluir equações de estequiometria, conversão de reagentes e termos fontes nas equações de energia representando a liberação de energia reacional.

O PHOENICS apresenta métodos de resolução destas equações de fácil implementação, de forma que já estão integrados no contexto do programa e não é necessária a modificação explícita das equações de balanços de massa, quantidade de movimento e energia. Dois métodos foram considerados, sendo eles:

- Modelo de reação de 3 gases e
- “Extended Simple Chemical Reacting systems” (ESCRs).

Ambos os modelos têm a mesma função: a inserção de termos nas equações básicas e cálculo de variáveis que permitam solucionar escoamentos com reação química.

2.6.1. Modelo 3 gases

Tal modelo permite de forma simplificada a simulação de reação química no PHOENICS. Como o próprio nome diz, foi desenvolvido de forma a simular a reação de síntese entre dois gases, considerando a estequiometria e a energia liberada na reação.

A vantagem deste método reside no fato de sua fácil inserção no programa, pois está integrado no contexto do editor, e não requer a inserção de termos e variáveis por programação em linguagem computacional.

Além disso, permite a inserção de múltiplas entradas de reagentes, e a composição e temperatura de cada entrada é independente das outras. Tal fato é fundamental na modelagem do caso em estudo, já que devem ser consideradas 3 entradas distintas: corrente de amônia, de ácido fosfórico diluído e de água pura.

A desvantagem do método está no fato de não apresentar um diluente, ou seja, não leva em conta um quarto componente no sistema. Tal fato pode ser contornado, como será visto em seções posteriores desse relatório.

Uma característica deste método é que foi desenvolvido para o cálculo da reação em fase gasosa. Como no caso em estudo a reação se dá em fase líquida, o modelo deve ser adaptado. As únicas modificações que devem ser feitas residem no cálculo das propriedades físicas, que utilizam equações para gases no cálculo da densidade. De qualquer modo, as propriedades devem ser inseridas manualmente de acordo com as equações obtidas, descrito anteriormente.

2.6.2. Modelo ESCRs

Este modelo é uma base que permite a inserção de diversos tipos de reação química, com a formação de subprodutos e reações complexas de 2 etapas sendo, portanto, um modelo mais completo.

A vantagem do método é que permite a inserção de diversos componentes, inclusive o diluente, evitando assim considerações e aproximações neste sentido. No caso de estudo, esta é a única grande vantagem deste modelo sobre o outro.

Como desvantagem, este modelo não está integrado no editor do programa, ou seja, sua inserção se dá de forma indireta, através da programação por linhas

de código, tornando o trabalho mais difícil por parte do programador. Além disso, não permite que entradas de reagentes diferentes apresentem composição diferente, ou seja, permite apenas a definição de duas entradas com composição distintas, inviabilizando seu uso, já que no caso de estudo existe uma corrente de entrada de apenas água (diluyente).

Portanto, o modelo escolhido a ser usado foi o modelo 3 gases.

2.6.3. Cinética

O modelo cinético usado é o de reação controlada por mistura, ou seja, a reação é instantânea (constante cinética muito grande) e ocorre assim que os reagentes se encontram. Portanto não pode haver a coexistência de reagentes e produtos na mesma célula da malha.

Esta hipótese despreza o fato de que a reação só ocorre após ocorrer a micromistura. Modelos de micromistura serão abordados na próxima fase deste trabalho.

3. MÉTODO

3.1. Modelo utilizado

A modelagem do problema descrito foi realizada no software Phoenics, versão 2010, produzido pela Cham. A solução final foi realizada em um computador com processador Intel quad-core pro de frequência 2.8 GHz, utilizando apenas um núcleo de processamento. O tempo total de processamento foi de 7h49min.

O modelo utilizado na simulação final apresentou as seguintes características:

- Volume de controle em coordenadas cilíndricas, com dimensões 6,283185 x 0,05 x 1,1 (x y z);
- 267 000 elementos de malha;
- Refinamento de malha nas regiões críticas, sendo os locais de mistura de fluidos e reação química, bem como paredes do reator;
- Modelo K épsilon, variação KECHEN, como modelo de turbulência utilizado;
- Modelo de reação química de combustão (Mistura de 3 gases, com adaptação ao problema);
- Entalpia de reação calculada com base nas entalpias de formação do produto e dos reagentes, sendo encontrado o valor de 5 133 529 J/kg;
- Densidade do fluido definida como constante e igual a 1000 kg/m³;
- Viscosidade do fluido definida como constante e igual a 1,544E-5 Pa.s;
- Temperatura calculada com base no modelo termodinâmico de reação química;
- Calores específicos definidos como constantes e iguais a: 4184 J/(kg °C) para amônia, 1591,864 J/(kg °C) para o ácido fosfórico e 2887 J/(kg °C) para o MAP;
- Condutividade térmica constante e igual a 0.02 W/m²K;
- Paredes dos tubos definidas como aço de rugosidade 4.5E-5 m;
- Número de iterações total definido como 7000.

Conforme descrito anteriormente, o modelo de reação química usado foi o modelo de reação gasosa para cinética rápida, com adaptações que permitiram o cálculo para o reator em fase líquida. Como se trata de um modelo de combustão, o combustível (FUEL) foi definido como amônia, o comburente (OXID) definido como ácido fosfórico e o produto (PROD) como o MAP. As propriedades físicas foram definidas como constantes, logo a definição destas variáveis influencia apenas no calor específico, que é a única propriedade física que leva em consideração o grau de mistura, nesta simulação.

Novamente, vale destacar a consideração feita de que a entrada de água foi definida como uma corrente de composição 100% produto (PROD), ou seja, como se fosse uma entrada de produto de reação. Esta consideração foi feita uma vez que o modelo de reação usado não permite o uso de um diluente, logo para aproximar a entrada de um componente inerte no reator foi usada a entrada de produto da reação.

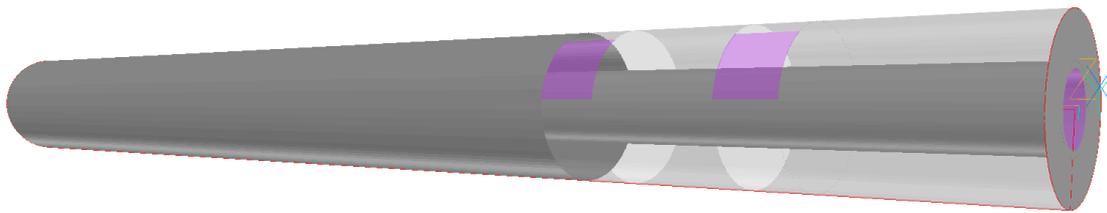


Figura 18 - Modelo do reator, com a entrada transparente, permitindo a visualização do tubo interno de entrada de amônia

3.2. Levantamento das propriedades físicas

Para a simulação do escoamento de todos os componentes do sistema, é necessária a obtenção das propriedades físicas destas substâncias, além de funções matemáticas que representem sua variação devido à composição, temperatura e pressão. Assim, a inserção destas equações no programa é fácil e auxilia na representação do fenômeno estudado.

Anteriormente foi considerado o escoamento de água apenas, contudo o sistema é composto de amônia líquida pura e ácido fosfórico concentrado, substâncias que não apresentam comportamento ou propriedades próximas à da água. Assim, torna-se fundamental tal inserção de equações para a representação das propriedades físicas.

As propriedades necessárias para o cálculo do escoamento com reação química e variação da temperatura são:

- Densidade;
- Viscosidade cinemática;
- Calor específico;
- Condutividade térmica;
- Expansão térmica (dV/dT).

Como todos os componentes do sistema estão na fase líquida e não apresentam grande variação de suas propriedades com a pressão, será desprezada tal variação no cálculo de todas as propriedades, como aproximação com erro baixo.

Abaixo está descrito como as propriedades variam em sistemas diluídos apenas com água, ou seja, misturas binárias. Na realidade, o caso apresentará misturas de 3 componentes (ácido fosfórico ou amônia, água e o produto da reação, MAP) partindo do princípio que ácido fosfórico e amônia não podem coexistir na mesma fase (reação instantânea). Esta aproximação é razoável para o fenômeno que se deseja estudar, que é a reação química entre os reagentes.

3.2.1. Densidade

- **Amônia**

Para o cálculo foram obtidos dados experimentais da variação da densidade da amônia líquida em função da concentração de amônia em um sistema amônia – água, e em função da temperatura do sistema. Assim, para tal sistema,

concluiu-se que a variação de densidade em função da composição tem comportamento aproximadamente linear. Assim sendo, obtêm-se as equações que representam a variação da densidade com a temperatura para amônia pura e água pura. Com isso, a equação global apresenta-se como:

$$\rho_{sist}(x, T) = \rho_{amonia}(T) * x + \rho_{água}(T) * (1 - x) \quad (\text{eq. 24})$$

Para T como a temperatura do sistema, e x a fração mássica de amônia no sistema.

- **Ácido fosfórico**

Pelos dados experimentais obtidos aproxima-se a variação da densidade do sistema ácido-água por um polinômio de 2º grau. Como é conhecida a função que descreve a variação da densidade da água pura em função da temperatura, pode-se usar a seguinte função como boa aproximação:

$$\rho_{sist}(x, T) = 381.87 * x^2 + 480.88 * x + \rho_{água}(T) \quad (\text{eq. 25})$$

Para T como a temperatura do sistema e x a fração mássica de ácido fosfórico.

3.2.2. Viscosidade

- **Amônia**

A partir de equações que descrevem a variação da viscosidade cinemática em função da temperatura para substâncias puras (amônia e água), pode-se usar uma correlação logarítmica como aproximação da viscosidade da mistura, como boa aproximação sem gerar grandes erros. Assim:

$$\ln[\mu_{sist}(x, T)] = \ln[\mu_{amonia}(T)] * x + \ln[\mu_{água}(T)] * (1 - x) \quad (\text{eq. 26})$$

- **Ácido fosfórico**

São conhecidos para esta substância dados experimentais que indicam a variação da viscosidade em função da composição para diversas temperaturas de estudo. Sabe-se que uma boa aproximação para estas variações são equações logarítmicas. Sendo assim, utiliza-se a equação de forma:

$$\ln[\mu_{sist}(x, T)] = A + \frac{B}{T+C} \quad (\text{eq. 27})$$

A determinação dos parâmetros A, B e C será feita em função dos pontos conhecidos. Calculando a viscosidade em função da composição para as temperaturas de 20°C, 60°C e 100°C, obtém-se 3 pontos necessários no cálculo dos parâmetros.

3.2.3. Calor específico

- **Amônia**

Pelos dados experimentais conclui-se que a variação do calor específico em função da temperatura e composição para este sistema é muito baixa, e pode ser desprezada. Sendo assim, considera-se que o calor específico para o sistema amônia-água é constante e igual a 4184 J/kg °C.

- **Ácido fosfórico**

Correlações obtidas indicam que a melhor aproximação matemática que representa o comportamento do calor específico é a regressão logarítmica. A partir dos dados e equações conhecidas para dois pontos distintos ($x=0$ e $x=0,9665$), obtém-se a equação desejada por:

$$\ln[cp_{sist}(x, T)] = \ln[cp_{amonía}(T)] * \frac{x}{0.9665} + \ln[cp_{água}(T)] * (1 - \frac{x}{0.9665}) \quad (\text{eq. 28})$$

3.2.4. Condutividade térmica

- **Amônia**

Correlações associadas a dados experimentais possibilitam a obtenção da seguinte equação:

$$k_{mix}(T, x) = k_{\acute{a}gua}(T) * [1 - x] + k_{am\acute{o}nia}(T) * x + [k_{\acute{a}gua}(T) - k_{am\acute{o}nia}(T)] * \left(1 - (1 - x)^{1/5}\right) * (1 - x) \quad (\text{eq. 29})$$

Tal equacionamento permite a obtenção de k com erro menor que 5% para uma grande faixa de temperatura estudada.

- **Ácido fosfórico**

Dados experimentais juntamente com uma correlação linear permitiram a obtenção da equação desejada:

$$k_{mix}(T, x) = k_{\acute{a}cido}(T) * x + k_{\acute{a}gua}(T) * (1 - x) \quad (\text{eq. 30})$$

A comparação da equação obtida com dados experimentais de fabricantes mostrou que a regressão linear da função é a melhor aproximação neste caso, com erros menores que 4%.

3.3. Aplicação do modelo de multifluido (MFM)

A aplicação da modelagem apresentada foi implantada no simulador CFD, e deve ser ativada de forma a atender o critério desejado a ser simulado, como por exemplo aplicar a modelagem para um caso de reação química e discretizar a variável composição química em um número de populações desejado. Como realizar tal escolha será mostrado na sequência.

3.3.1. Inserção do código no Phoenics

A inserção da modelagem de micromistura requer algumas escolhas do programador.

Primeiramente, deve-se escolher qual a variável a ser discretizada. Como em nosso caso esta variável trata-se da composição química, representada no Phoenics pela variável MIXF, esta deve ser escolhida como variável discretizada.

Além disso, pode-se escolher uma população bidimensional caso seja de interesse a simulação da proporção de combustível (amônia, neste caso) reagido. Este estudo é aplicável em casos de grandes desvios do equilíbrio. Como no caso estudado não ocorre tal fato, usar-se-á uma população unidimensional.

Devem-se definir os parâmetros do modelo a serem utilizados. São eles: número de fluidos para cada população, taxas de micromistura e de reação química.

No Phoenics, cada uma dessas variáveis é definida pelo comando SPEDAT, que deve ser inserido no código principal via edição do arquivo Q1. As linhas a serem inseridas são mostradas como no exemplo abaixo.

- SPEDAT(SET,MFM,MFMMOD,C,SCRS)
Define a variável discretizada como a composição para reação química (SCRS é a abreviatura para Simple Chemical Reacting System, modelo de reação química utilizado)
- SPEDAT(SET,MFM,NFLUIDS,I,11)
Define o número total de fluidos ($NFLR * NFLF = NFLUIDS$)
- SPEDAT(SET,MFM,NFLR,I,1)
Define o número total de fluidos usados para proporção de combustível reagido (neste caso, definido como 1 para população unidimensional)
- SPEDAT(SET,MFM,NFLF,I,11)
Define o número total de fluidos para a proporção de mistura de reagentes (MIXF)
- SPEDAT(SET,MFM,CONREA,R,0.)
Define a taxa de reação
- SPEDAT(SET,MFM,CONMIX,R,5.)
Define a taxa de micromistura

A escolha do número de fluidos deve ser tomada da mesma forma que a escolha do número de elementos de malha. Quanto maior o número de elementos, mais precisa será a simulação, logo se deve realizar um estudo de convergência similar ao realizado para a malha.

A escolha dos parâmetros taxa de micromistura e reação química deve ser feita cuidadosamente, pois tem grande influência nos resultados finais. As imagens abaixo exemplificam a variação das populações de fluidos em resultado da modificação destas taxas.

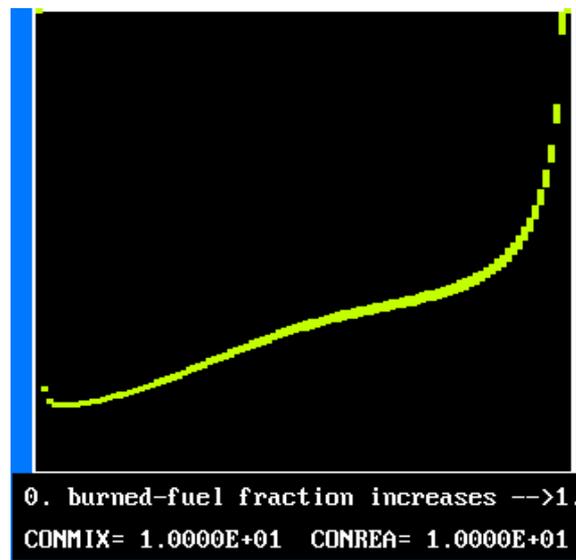


Figura 19 - Variação da população para taxa de reação 10

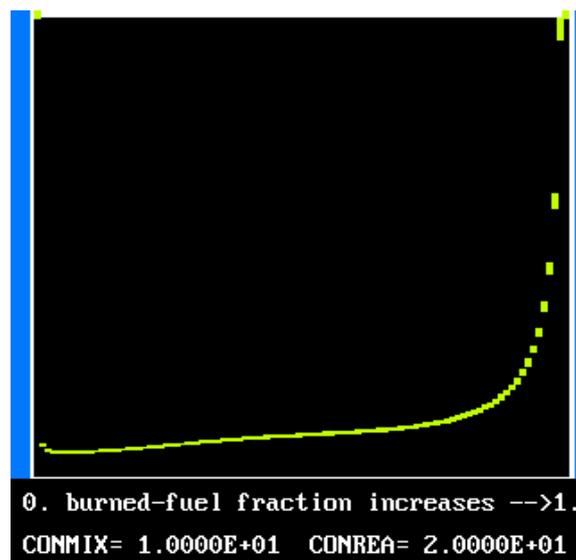


Figura 20 - Variação da população para taxa de reação 20

A escolha arbitrária destes parâmetros torna-se, portanto, incorreta e pode gerar resultados não condizentes com a realidade. Os parâmetros devem ser escolhidos com base em estudo prévio de taxas de reação e/ou resultados experimentais.

O modelo de micromistura propriamente dito é ativado pelo seguinte comando:

```
PATCH(MICROMIX,PHASEM,1,NX,1,NY,1,NZ,1,LSTEP)
```

NX, NY, NZ e LSTEP devem ser substituídos respectivamente pelo número de células na região X, Y e Z, e tamanho de passo .

Por fim, devem-se declarar as variáveis F1, F2, ..., F:nºfluidos, todas como SOLVED. A variável RATE deve ser declarada como STORED

3.3.2. Exemplos do programa

O próprio software Phoenics disponibiliza em sua biblioteca interna diversos exemplos de casos onde foi usada a micromistura, que são usados principalmente para a compreensão da ativação do modelo no programa.

Pode-se analisar um destes casos a fim de obter uma estimativa de valores iniciais, além de verificar o comportamento do sistema em função dos parâmetros da micromistura (variáveis CONMIX e NFLF).

Assim, o exemplo usado para análise será o caso L530 da biblioteca interna do programa. Trata-se de uma câmara de combustão com entrada de combustível axial e duas entradas de comburente radiais (observe a similaridade com o modelo de estudo principal deste trabalho).

O estudo deste caso permitiu a compreensão do significado físico do modelo e suas diferenças em relação a um modelo convencional, como já foram explicadas anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados preliminares

Para um diagnóstico do modelo utilizado, e verificação se foi atingida realmente a convergência e solução numérica, o resultado deve ser analisado.

4.1.1. Volume de controle

A modelagem foi feita em sistema de coordenadas cilíndrico, permitindo maior precisão e ajuste ao reator tubular. Determinou-se em simulações precedentes que a reação ocorreria apenas no início do reator, que apresenta comprimento total de 4,08 metros. Sendo assim, a modelagem computacional foi realizada apenas para os 1,1m iniciais de reator, possibilitando dessa forma uma malha mais densa neste intervalo com tempos computacionais reduzidos.

Como se trata de um processo de produção de fertilizante sólido, um produto pouco solúvel é formado na reação química e ocorre a sua cristalização no interior do reator. O grande comprimento do reator garante a homogeneidade da mistura produto + solvente (água), bem como a granulação controlada, evitando a formação de aglomerados de produto em seu interior. Esta etapa de granulação foge do escopo do trabalho, sendo mais um motivo para a simulação conter apenas os primeiros 1,1m do reator, onde está o foco deste trabalho.

4.1.2. Modelo de turbulência

O modelo de turbulência usado é o K épsilon KERCHEN. Este modelo é apropriado em uma grande quantidade de escoamentos turbulentos. Contudo, de acordo com o manual do programa, POLIS (http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_tu.htm), verifica-se que o modelo recomendado para escoamentos com reação química é o

modelo MFM “MultiFluid Method”, que calcula a turbulência com base na subdivisão das células em volumes. Este modelo tem como base o modelo de micromistura, que leva em consideração estas subdivisões do domínio, bem como a mistura dos reagentes.

Este trabalho limita-se ao estudo sem levar em conta métodos de micromistura, assunto que será tratado em etapa posterior, no Trabalho de Conclusão de Curso 2. Sendo assim, o modelo de turbulência utilizado é adequado e apresenta resultados satisfatórios para esta etapa do trabalho.

4.1.3. Malha

Apesar de a malha usada apresentar uma grande quantidade de células, não foi realizada a análise de convergência de malha para a simulação com reação química, portanto não se sabe se ocorreu a convergência de malha e se os resultados estão corretos, apesar de ter ocorrido convergência numérica da solução (sem resíduos significativos entre iterações finais da resolução). Nova análise de convergência de malha deve ser feita para verificação da convergência da solução, etapa que será realizada na próxima parte do trabalho.

Outro ponto fundamental que deve ser observado são as regiões críticas. As regiões de mistura de fluido e reação química, bem como as regiões de parede merecem atenção especial, pois é onde ocorrem maiores gradientes de velocidades e temperaturas. Assim sendo, estas regiões devem apresentar refinamento considerável da malha. Novamente, esta etapa será realizada na próxima parte do trabalho.

4.1.4. Modelo de reação química

O modelo de reação química usado é o modelo de combustão SCRS (“Simple Chemically-Reacting System”). Este modelo está disponível no software e apresenta fácil adaptação ao problema, com algumas características.

Quanto à cinética, o modelo apresenta a opção de inserir parâmetros de cinética de reação ou considerar cinética rápida, ou seja, a mistura de comburente e combustível é automaticamente substituída por produtos, com o limitante reacional sendo apenas a mistura dos reagentes.

Foi usado neste problema este segundo caso, de cinética rápida, já que se sabe que a reação em questão apresenta cinética extremamente rápida. Esta simplificação evita o levantamento de parâmetros cinéticos para esta reação, que atualmente não estão disponíveis na literatura. Os erros gerados por esta aproximação são mínimos, mas a micromistura deveria ser considerada.

Na próxima etapa do trabalho, com a inserção de modelos de micromistura, a taxa de mistura será alterada, possibilitando a verificação desta hipótese de cinética controlada pela mistura.

Outra característica deste modelo é a inserção de apenas três componentes, sendo eles o oxidante (OXID, ácido fosfórico neste caso), o combustível (FUEL, amônia neste caso) e o produto (PROD, MAP neste caso). Como o modelo não permite a inserção de outros componentes, a diluição da corrente de entrada de ácido fosfórico em água não pode ser simulada de forma direta, bem como a corrente de entrada de água pura.

Conforme descrito acima, para efeito de cálculo considerou-se o diluente sendo igual ao produto, ou seja, a corrente de entrada de ácido fosfórico no programa foi definida com composição:

OXID = 0,566 (56,6% de ácido fosfórico)

PROD = 0,434 (43,4% de água)

Do mesmo modo, a corrente de entrada de água foi definida como:

PROD = 1 (100% de água)

Esta simplificação afeta somente o cálculo das propriedades físicas das correntes, como é visto a seguir. Portanto não apresenta influência direta nos resultados, em um primeiro momento.

4.1.5. Propriedades físicas

As propriedades físicas foram definidas como constantes e iguais às propriedades da água pura. Esta simplificação evita a inserção de fórmulas complexas de mistura de componentes puros no programa, simplificando os cálculos.

Como se trata de uma simplificação, os resultados obtidos não representam o fenômeno em si, sendo esta uma grande fonte de erros neste modelo. Pode ser citado como exemplo a densidade do fluido, que varia na realidade de 1360 kg/m³ para a corrente de ácido fosfórico a 640 kg/m³ para a densidade da corrente de amônia líquida, e a densidade considerada no cálculo foi 1000 kg/m³. Tal divergência na densidade influencia no fluxo mássico calculado, portanto na reação de amônia com ácido fosfórico. Usando a densidade correta provocará um aumento na formação de produto, e variação da temperatura calculada devido à energia de reação liberada.

Como se trata de uma etapa com considerável influência nos resultados, aplica-se as fórmulas das variações das propriedades físicas nas próximas etapas do trabalho. Estas fórmulas já estão disponíveis, e foram desenvolvidas em etapas anteriores a este trabalho.

Um resultado preliminar que exemplifica o descrito acima é a aplicação apenas das fórmulas da densidade, simplificadas por correlação linear entre as densidades das substâncias puras.

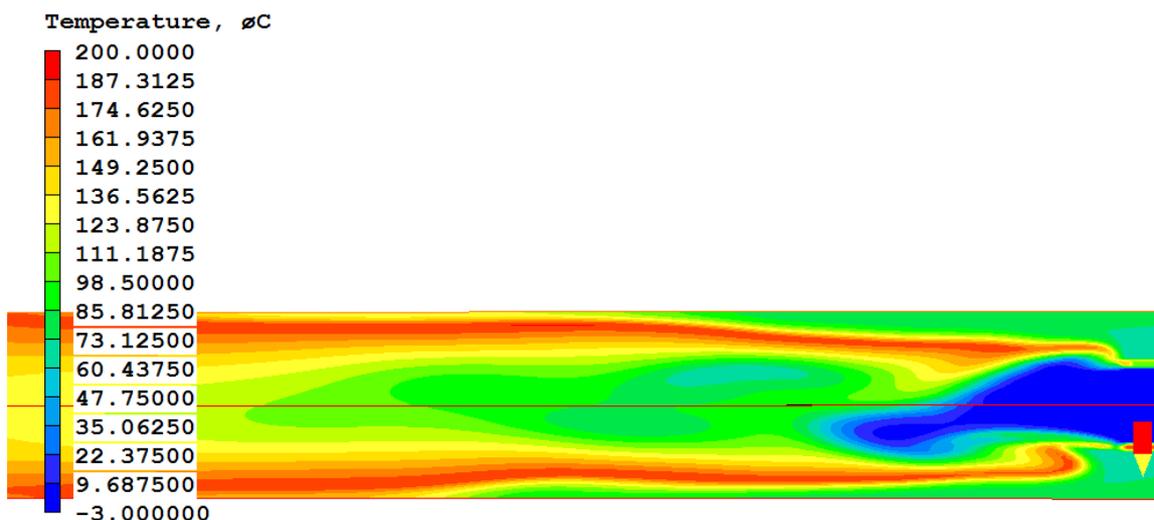


Figura 21 - Perfil de temperatura utilizando densidade constante

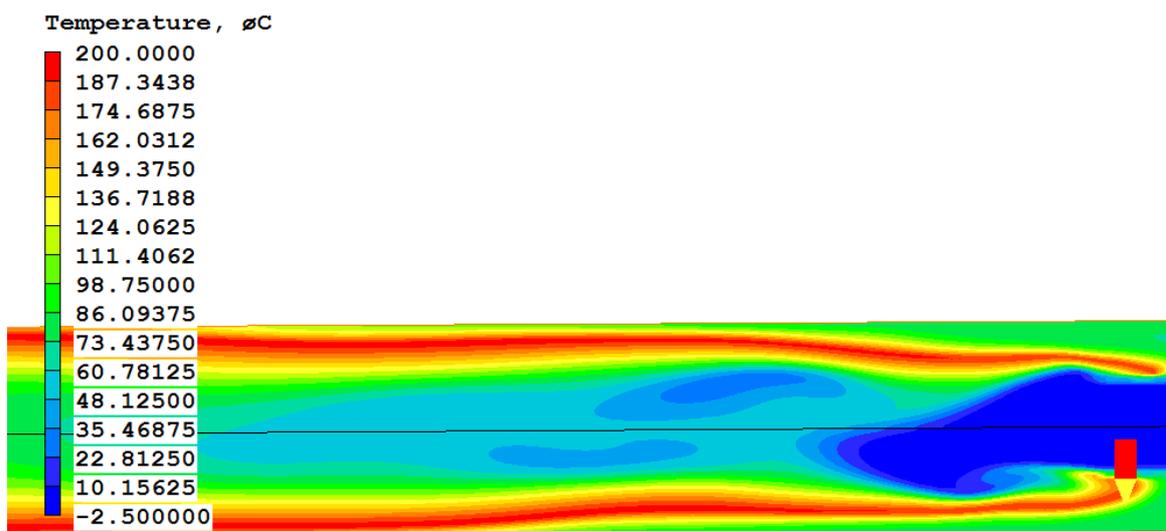


Figura 22 - Perfil de temperatura utilizando as equações de densidade

Observa-se por estes resultados que a temperatura está mais homogênea na região de reação química no primeiro caso, mostrando que o fluxo mássico maior de ácido fosfórico do segundo caso resultou em maiores velocidades de escoamento e menor grau de mistura nesta região, fazendo com que a reação química estenda-se por um comprimento de reator maior.

Outro ponto a ser analisado é a aproximação feita no item anterior, quanto à consideração do diluente ser igual ao produto. Nestas simulações como as

propriedades físicas são constantes, esta consideração não apresenta influência alguma sobre os resultados.

Agora, analisando o caso em que fórmulas sejam aplicadas às propriedades físicas, devem ser obtidas fórmulas que descrevam a variação destas propriedades em função da concentração dos componentes da mistura e da temperatura. Como os componentes OXID e FUEL nunca podem coexistir na mesma célula do volume de controle, pela hipótese de reação rápida, temos:

Prop (mistura) = f(OXID, PROD, T, [água]) para a corrente de ácido fosfórico.

Prop (mistura) = f(FUEL, PROD, T, [água]) para a corrente de amônia.

Observa-se que ocorre interação de três componentes para o cálculo da densidade, bem como da temperatura. Misturas binárias apresentam equações relativamente fáceis. Contudo a mistura de três componentes apresenta relações complexas que dependem dos componentes em questão.

Além disto, as propriedades físicas do MAP não estão todas disponíveis, sendo necessário um levantamento de dados bibliográficos específicos ou levantamento experimental destas propriedades.

Outro ponto é que o MAP é sabido pouco solúvel, e ocorre sua granulação no interior do reator. Novamente a falta de dados impossibilita prever a forma que esta granulação ocorre, sendo este o escopo de outros trabalhos a respeito de granulação.

Conclui-se que considerar três componentes para o cálculo das propriedades é inviável. Portanto a solução apresentada que consiste em considerar as propriedades do MAP iguais à da água é uma solução viável e com boa aproximação. Como o foco deste trabalho reside na reação química e etapas anteriores, a simulação da formação do produto MAP e seu escoamento no reator são irrelevantes, já que não se sabe sobre suas propriedades físicas e nem sobre sua granulação.

Na simulação da reação química, a solução encontrada é uma boa aproximação e não apresenta grandes erros, desde que desconsiderados os resultados a respeito do escoamento do produto de reação. Temos assim:

Prop (mistura) = f(OXID, T, [água]) para a corrente de ácido fosfórico.

Prop (mistura) = f(FUEL, T, [água]) para a corrente de amônia.

[água] é representada pela variável PROD, e regras de mistura binária são usadas no cálculo da função que representa a mistura.

Importante destacar que a única propriedade física que causará divergências é o calor específico. O calor específico é usado no balanço de energia para o cálculo da temperatura em cada célula. Utilizar o calor específico do MAP para o produto da reação é fundamental para que o cálculo da temperatura na reação química esteja correto.

Por outro lado, usando como o calor específico de PROD, o calor específico do MAP, resulta que a corrente de entrada de água terá também calor específico do MAP, que é consideravelmente maior que o da água. Desta forma, esta consideração apresenta erros nesta etapa do cálculo, resultando em valores incorretos de temperatura. A solução deste problema é apenas a separação de variáveis e o uso de uma variável que represente o diluente.

4.2. Resultados finais

Após a análise dos resultados preliminares, realizaram-se dois estudos (o primeiro para uma malha com menor refinamento e o segundo para uma malha com maior refinamento em regiões críticas).

4.2.1. Malha com menor refinamento

Os parâmetros analisados são os seguintes:

- Temperatura;
- Pressão;
- Velocidade;
- Composição de amônia;
- Composição de ácido fosfórico;
- Composição de MAP.

Lembrando que essa simulação foi feita levando em conta os primeiros 1,1m do reator (ao invés dos 4,08m totais que ele possui), já que as simulações anteriores indicam que a reação química ocorre no início do reator.

Obs.: o sistema de coordenadas cilíndricas é representado por:

- X representa o ângulo (θ);
- Y representa o raio (r) e
- Z representa a posição no comprimento do reator (z).

4.2.1.1. Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que devem ser simulados. Como a reação entre amônia e ácido fosfórico é altamente exotérmica, logo há grande liberação de calor na formação de MAP. Isto pode ser visto na Figura 23 e na Figura 24, onde a temperatura tende a aumentar para a saída do reator.

De acordo com o balanço de energia global aplicado a uma seção diferencial da região tubular do reator, tem-se que:

$$\frac{\Delta v_b^2}{2} + g \Delta z + \Delta H = Q - W_s \quad (\text{Eq. 31})$$

Onde:

Δv_b é a variação da velocidade média do fluido;

g é a aceleração da gravidade;

Δz é a variação de cota;

ΔH é a variação de entalpia;

Q é a quantidade de calor fornecida ao sistema e

W_s é a energia fornecida pela bomba.

Como a variação da velocidade média é nula (já que a vazão do fluido e a área da seção transversal do reator são constantes), o termo Δv_b é nulo; não há

variação de cota, portanto $g\Delta z$ também é nulo; não há energia sendo fornecida por alguma fonte externa, então Q é nulo e não há bombas no sistema, W_s é nulo. Dessa forma a equação do balanço de energia global fica reduzida a:

$$\Delta H = 0 \quad (\text{Eq. 32})$$

Sendo assim, conclui-se que toda a variação de temperatura que ocorre dentro do reator é proveniente da variação de entalpia devido à reação química.

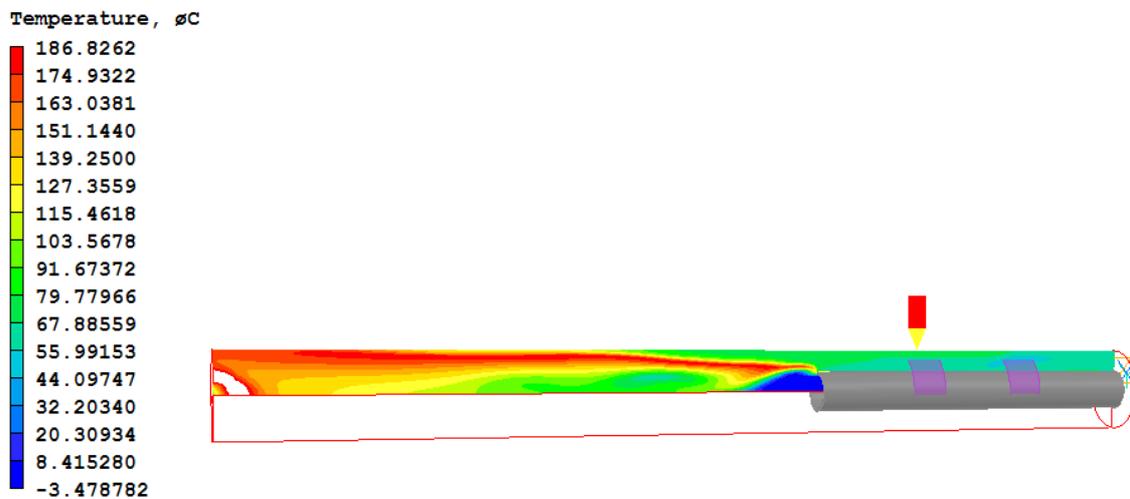


Figura 23 - Variação da temperatura ao longo do reator

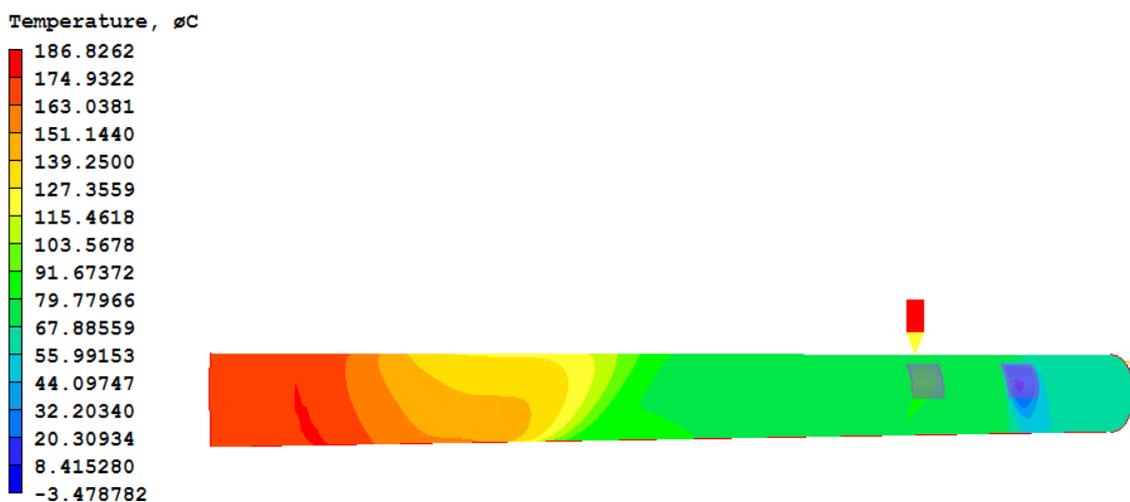


Figura 24 - Variação da temperatura próximo da parede do reator

Além disso, levando-se em conta cortes transversais do reator, tem-se que a temperatura tende a crescer em direção ao centro do reator, como pode ser visto na Figura 25. Isto é explicado pelo fato do ácido fosfórico realizar movimento espiralado (ver seções posteriores), tendendo a se encontrar na parte externa do reator; já a amônia encontra-se mais ao centro do reator. Dessa forma, considerando que a reação é instantânea logo que há a mistura desses dois reagentes, a formação de MAP vai ocorrendo da parte mais externa para o centro do reator. À medida que a amônia vai se esgotando, o MAP tende a ocupar cada vez mais o centro do reator. Dessa forma, a temperatura tende a aumentar da parte mais externa do reator, ao centro dele.

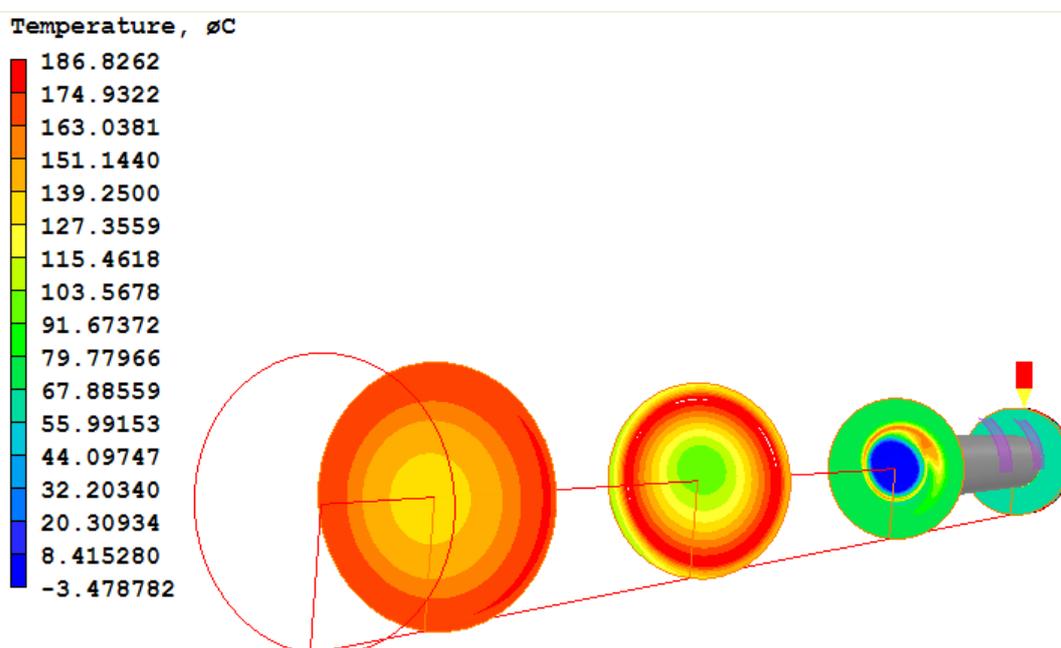


Figura 25 - Cortes transversais mostrando a variação da temperatura

4.2.1.2. Pressão

Para que haja movimentação do fluido ao longo do reator, é necessário que haja uma diferença de pressão entre a entrada e a saída desse. Isso pode ser comprovado de acordo com a equação de Bernoulli (sem o termo relativo à bomba):

$$\frac{\Delta v_b^2}{2} + g \Delta z + \int \frac{dP}{\rho} + I_{wf} = 0 \text{ (Eq. 33)}$$

Onde

Δv_b é a variação da velocidade média do fluido;

g é a aceleração da gravidade;

Δz é a variação de cota;

$\int dP$ é a integral da pressão ao longo do reator;

ρ é a densidade e

I_{wf} é a perda de carga.

Tomando como volume de controle o tubo principal do reator, e considerando como entrada o local onde há a entrada de amônia e como saída o fim do reator (no caso, o ponto 1,1m do início dele).

Como a variação da velocidade média é nula, já que essa pode ser calculada dividindo-se a vazão pela área da secção transversal, ambas constantes nos pontos citados anteriormente. Além disso, não há variação de cota. Sendo assim, a equação de Bernoulli simplificada fica:

$$\int \frac{dP}{\rho} = - I_{wf} \text{ (Eq. 34)}$$

Considerando a densidade do fluido constante, a variação da pressão é igual a perda de carga do fluido no trecho considerado. Sendo assim, para que haja movimentação do fluido ou, em outras palavras, para que possa se vencer a perda de carga do sistema, é necessário que haja uma variação na pressão.

De acordo com a Figura 26, é possível ver como varia a pressão próxima a parede do reator ao longo do seu comprimento. Observa-se que há um decréscimo da pressão à medida que o fluido vai se deslocando ao longo dele, comprovando assim que o fluido se movimenta do local de maior pressão para o local de menor pressão.

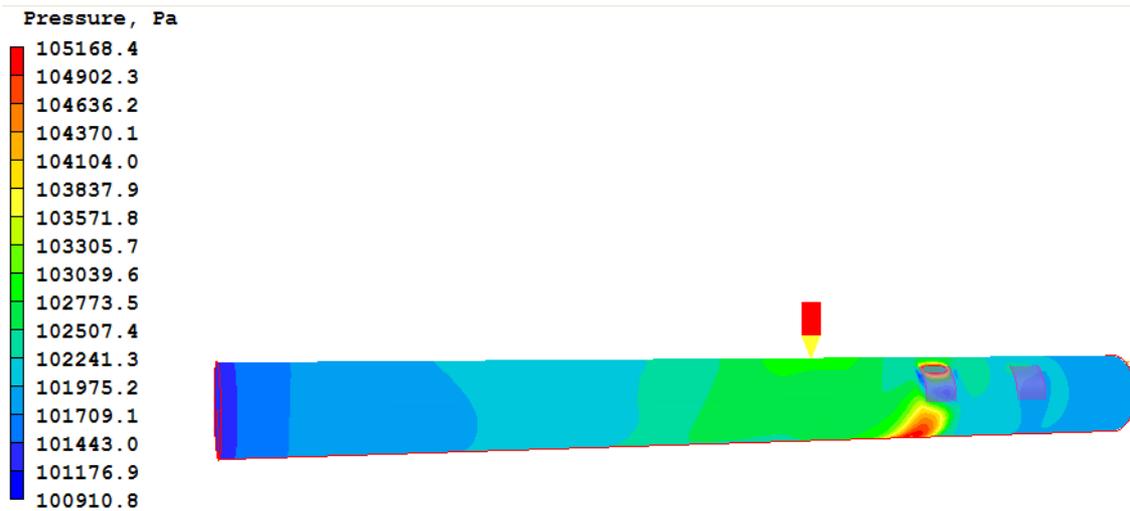


Figura 26 - Variação da pressão na parede do reator

Na Figura 27, temos alguns cortes transversais mostrando como se dá a variação da pressão em vários pontos diferentes do reator. É possível notar que a parte mais externa do reator possui maior pressão em relação ao seu centro. Isso mostra que há uma movimentação do fluido em direção ao centro do reator.

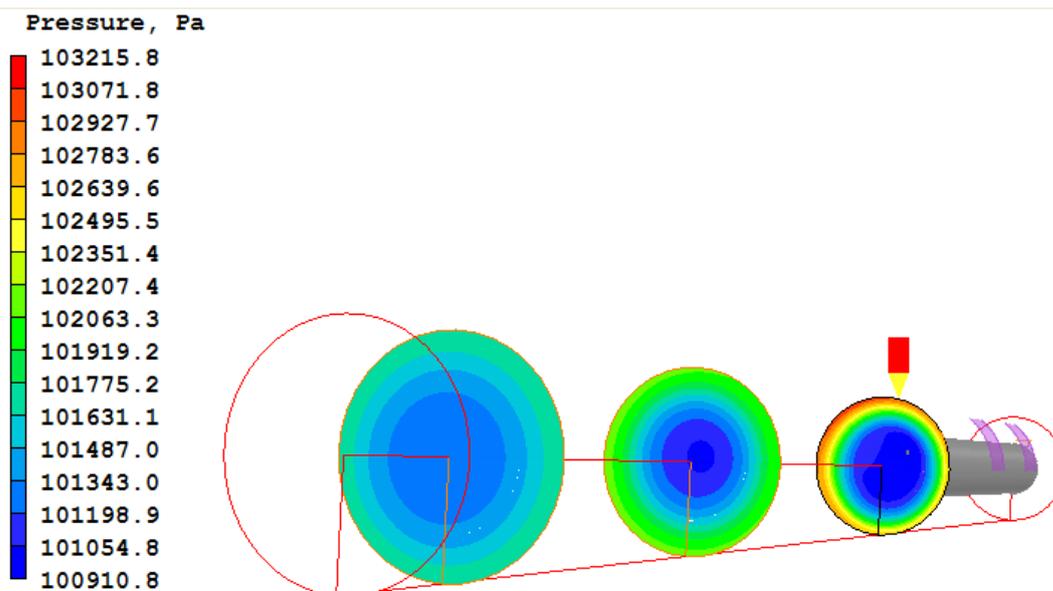


Figura 27 - Cortes transversais mostrando a variação da pressão

Juntando essas explicações, os resultados indicam que há ao mesmo tempo uma movimentação do fluido no sentido da saída do reator e uma movimentação do fluido para o centro do reator em cada corte transversal, caracterizando assim uma movimentação em espiral do fluido.

4.2.1.3. Velocidade

A velocidade é outro parâmetro importante a ser analisado, já que ela influencia diretamente na mistura dos reagentes, e conseqüentemente na velocidade que a reação se processa. A velocidade no sentido longitudinal do reator será analisada, já que através de sua análise, é possível avaliar como ocorre o deslocamento do fluido ao longo do reator.

A velocidade pode ser calculada dividindo-se a vazão pela área da secção transversal na qual o fluido escoar. Como a vazão dos reagentes é constante e a área da secção transversal do reator não se altera, a velocidade do fluido deve ser constante. No entanto, a velocidade de entrada dos reagentes no reator se dá a velocidades diferentes uma da outra, sendo assim, a afirmação feita anteriormente só será válida quando houver a completa mistura dessas substâncias. Na Figura 28 é possível notar que não houve ainda a completa mistura das substâncias, já que a velocidade externa é maior que a velocidade no centro do reator. Isso ocorre, pois o ácido fosfórico, que entra no reator fazendo um movimento em espiral, possui uma velocidade bem maior que a amônia, que entra no reator através do tubo central.

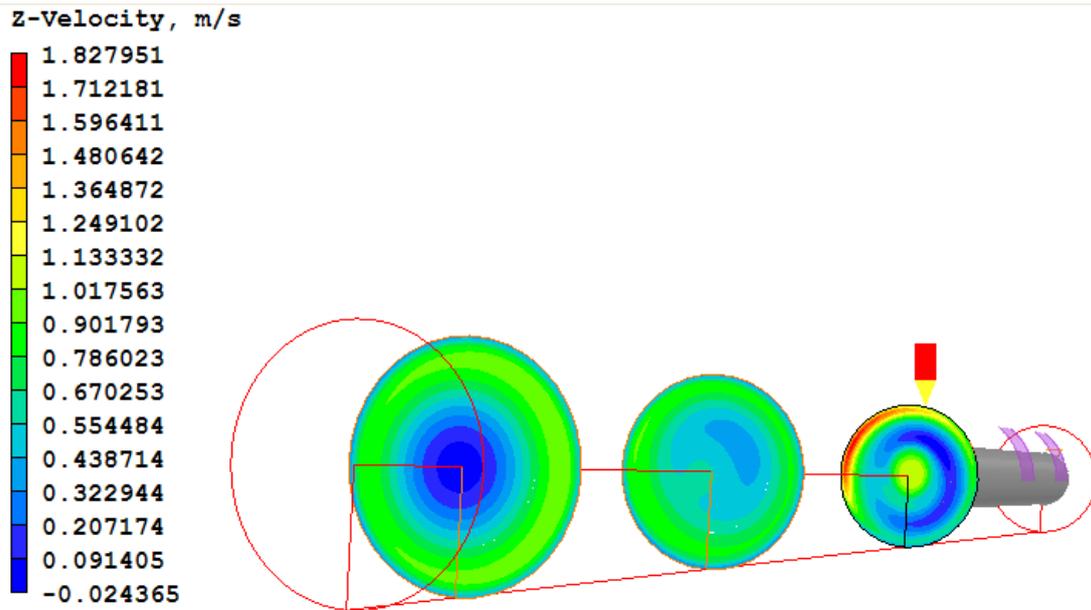


Figura 28 - Cortes transversais mostrando a variação da velocidade na componente angular

De acordo com a Figura 29 e a Figura 30, pode-se notar que há duas zonas de recirculação interna de fluido dentro do reator (próximo a entrada de MAP (seria o diluente no caso real e próximo a entrada de amônia). Isso ocorre, pois há uma diferença de velocidades dos fluidos que estão se misturando, sendo assim, devido às diferenças de velocidades entre esses fluidos, geram-se forças de atrito, com sentidos opostos nos fluidos, fazendo com que haja recirculação interna desses.

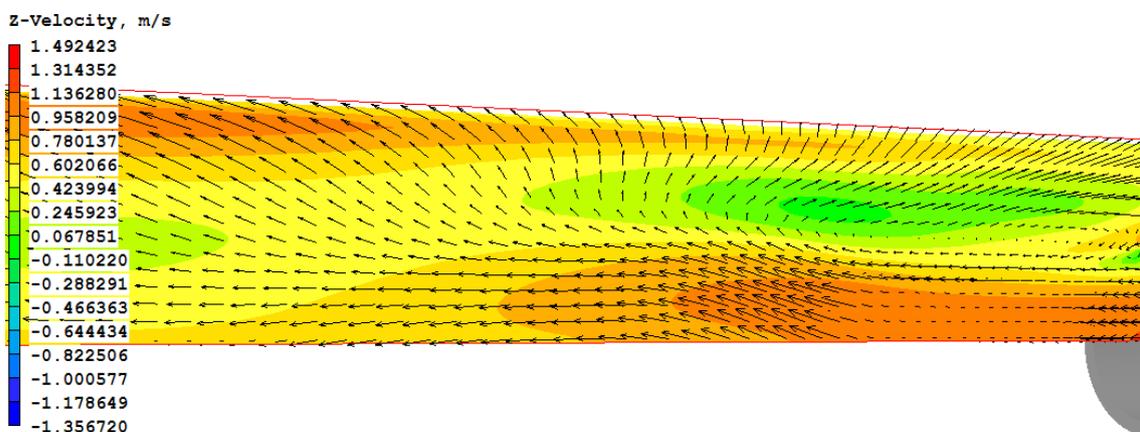


Figura 29 - Detalhe de recirculação de fluido dentro do reator (1)

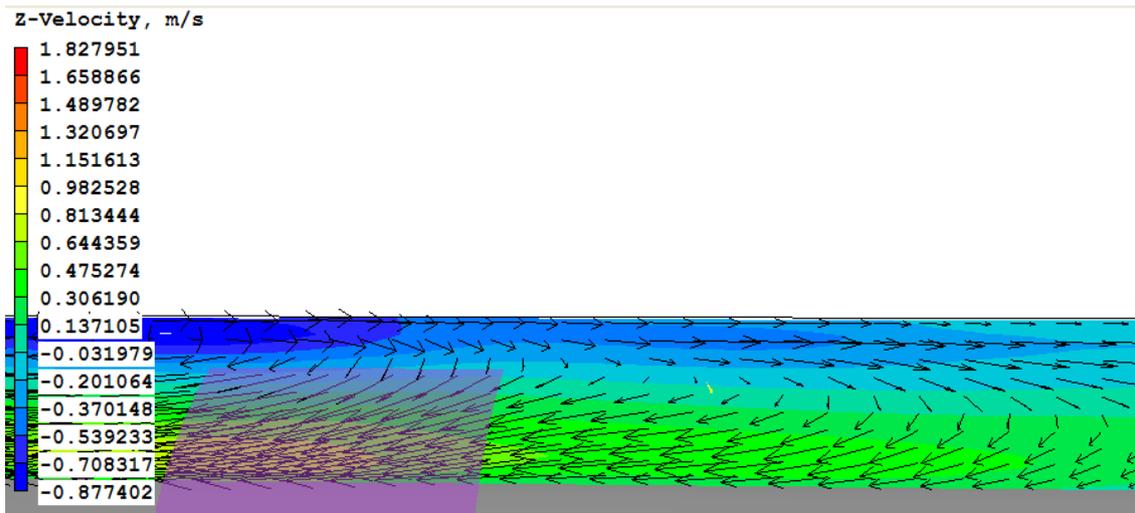


Figura 30 - Detalhe de recirculação de fluido dentro do reator (2)

Por fim, analisando como a velocidade varia em diferentes cortes transversais, pode-se notar de acordo com a Figura 31, que o fluido escoar no sentido horário. Isso se dá devido à forma na qual o ácido fosfórico e o MAP (no caso real seria a água) entram no reator – tais substâncias entram com velocidades transversais diferentes de zero. Sendo assim, percebe-se que o fluido escoar no reator em forma de espiral, já que num corte transversal escoar em círculos, porém num sentido longitudinal escoar no sentido da saída do reator.

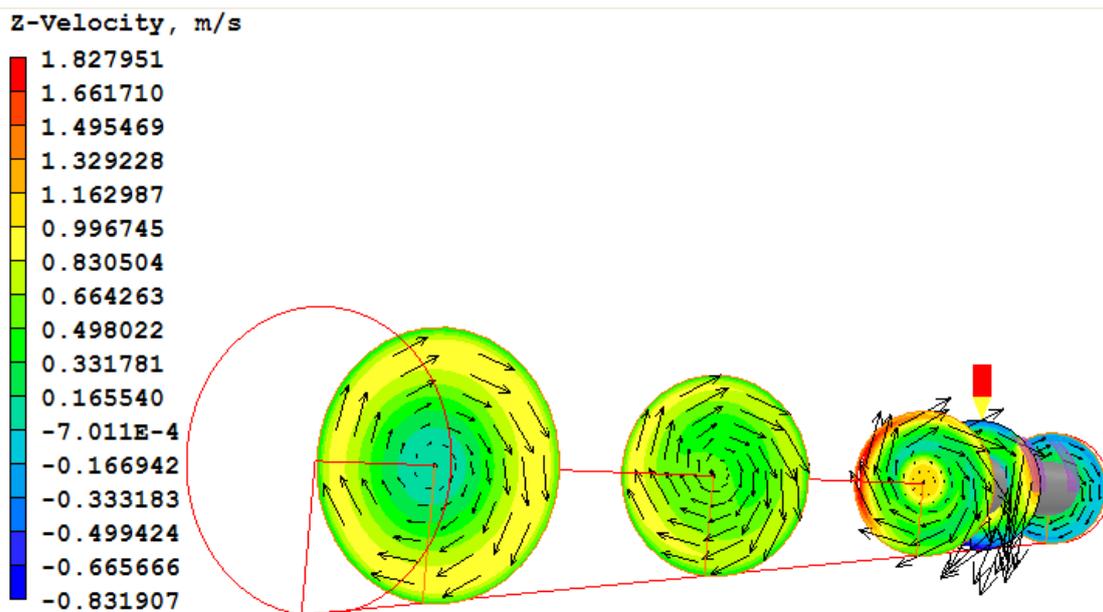


Figura 31 - Cortes transversais mostrando a velocidade do fluido no reator

4.2.1.4. Fração mássica de amônia

A amônia tem sua entrada no reator através do tubo interno e concêntrico ao tubo principal do reator. Isso pode ser visto na Figura 32.

A Figura 32, mostra que a fração mássica da amônia é máxima próximo à sua entrada no reator, porém ela cai rapidamente, a uma distância muito pequena da saída da amônia, devido à reação instantânea ao se misturar ao ácido fosfórico.

Como a amônia é o reagente em excesso na reação, ele é encontrado na saída do reator, como mostra a Figura 32.

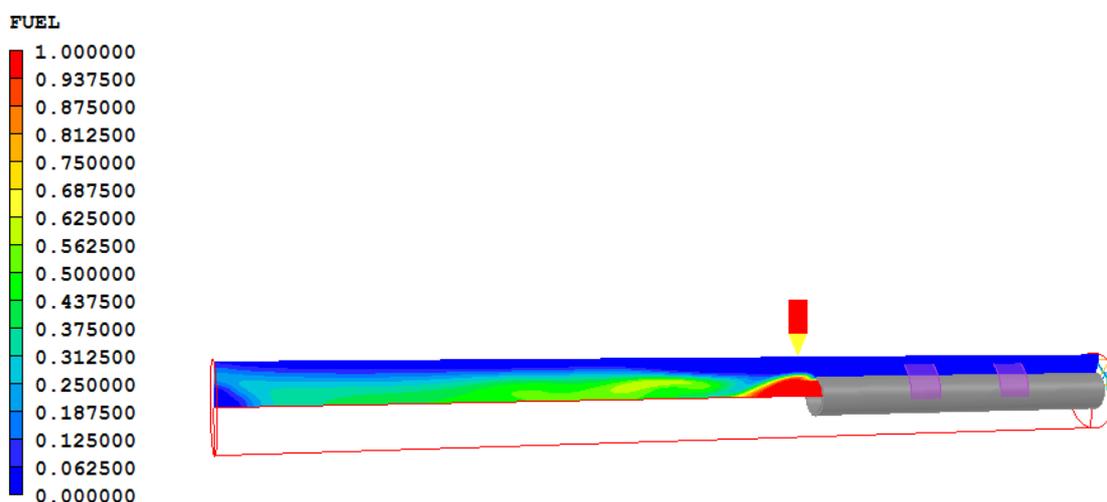


Figura 32 - Variação da fração mássica da amônia ao longo do reator

Como última análise é possível ver, através dos cortes transversais da Figura 33, que a amônia não chega a ocupar a parte mais externa ao centro do reator. Isso ocorre, pois a entrada da amônia ocorre apenas com velocidade no sentido longitudinal do reator; já o ácido fosfórico entra no reator com componentes de velocidades em todos os sentidos, provocando movimento espiralado. Dessa forma, quando o ácido fosfórico (que tende estar na parte mais externa do reator) encontra a amônia (que tende a estar no centro do reator) ocorre a reação (já que ela é praticamente instantânea).

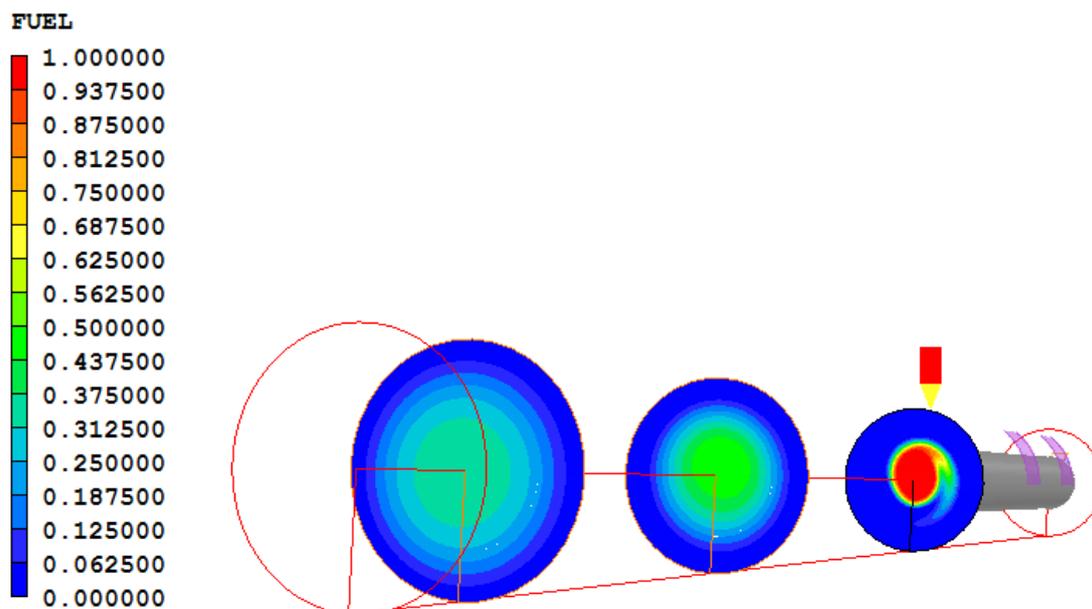


Figura 33 - Cortes transversais mostrando a variação da fração mássica de amônia

4.2.1.5. Fração mássica de ácido fosfórico

Já o ácido fosfórico tem sua entrada no reator através do segundo tubo auxiliar (tubo que está mais próximo da saída do reator). Além disso, como esse reagente entra com certa velocidade angular, há certa turbulência na entrada, provocando certo refluxo, como pode ser visto na Figura 34.

De acordo com a hipótese adotada, de que a reação se processa instantaneamente, pode ser observado de acordo com a Figura 34, que há um decréscimo de ácido fosfórico numa distância muito pequena de onde ocorreu a sua entrada.

Além disso, o ácido fosfórico é o reagente limitante na reação, sendo assim não se encontra esse reagente no fim do reator, como pode ser visto na Figura 34.

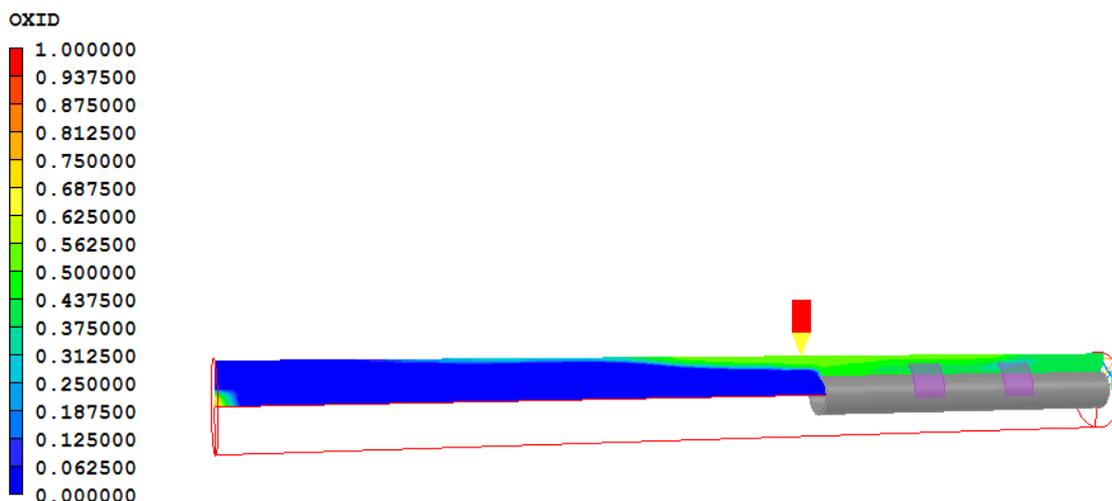


Figura 34 - Variação da fração mássica de ácido fosfórico ao longo do reator

Por fim, sabe-se que o ácido fosfórico entra com velocidade angular no reator, realizando um movimento espiralado. Sendo assim, a diminuição desse reagente deve ocorrer das partes mais externas ao centro do reator, levando em conta cortes transversais, até que ele seja totalmente esgotado numa dada posição do reator, como pode ser visto na Figura 35.

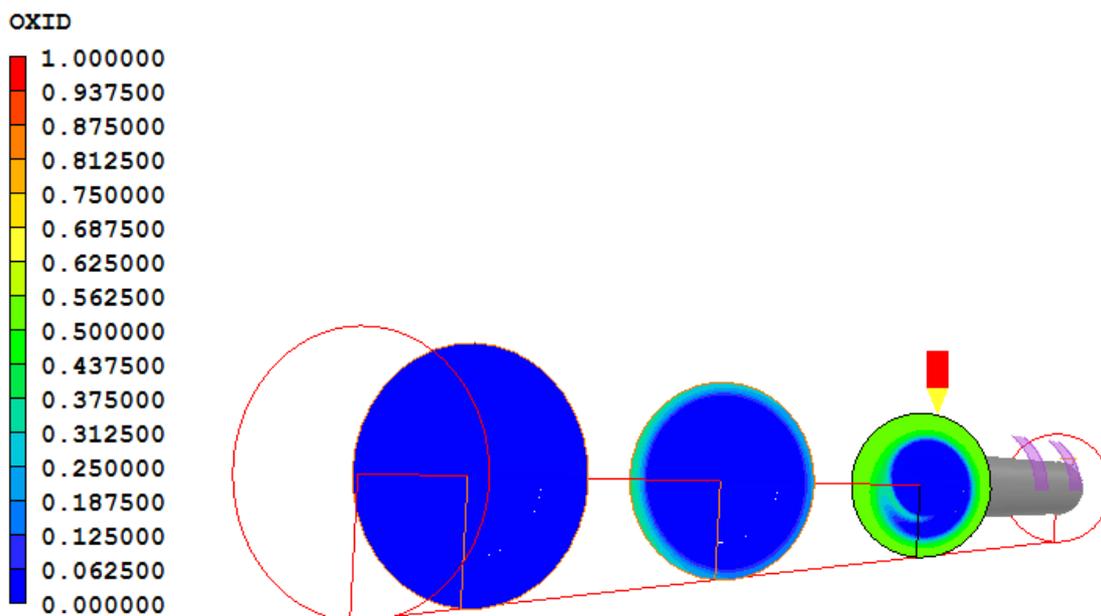


Figura 35 - Cortes transversais mostrando a variação de ácido fosfórico

4.2.1.6. Fração mássica de MAP

O MAP é o produto da reação entre o ácido fosfórico e a amônia. Além disso, por efeitos de ajuste do modelo utilizado, considerando que há entrada de MAP através do primeiro tubo auxiliar (tubo que se encontra mais longe da saída do reator), ao invés do que acontece realmente, que é a entrada do diluente (água).

Devido a isso, é possível encontrar quantidade dessa substância antes que haja a reação química entre o ácido fosfórico e a amônia, como pode ser visto na Figura 36.

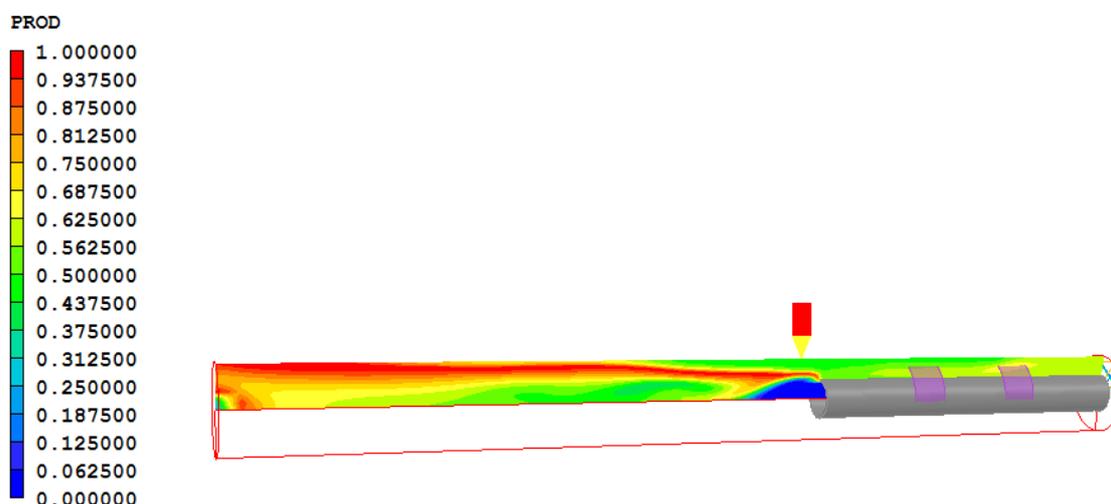


Figura 36 - Variação de MAP ao longo do reator

Além disso, na Figura 37 pode-se notar que a concentração de MAP cresce em direção ao centro do reator, já que é nessa porção que ocorre a reação do ácido fosfórico com a amônia. Por fim pode-se notar na Figura 37 que jamais haverá um corte transversal que seja inteiramente ocupado pelo MAP, já que sempre haverá amônia coexistindo com essa substância, uma vez que ela é o reagente em excesso.

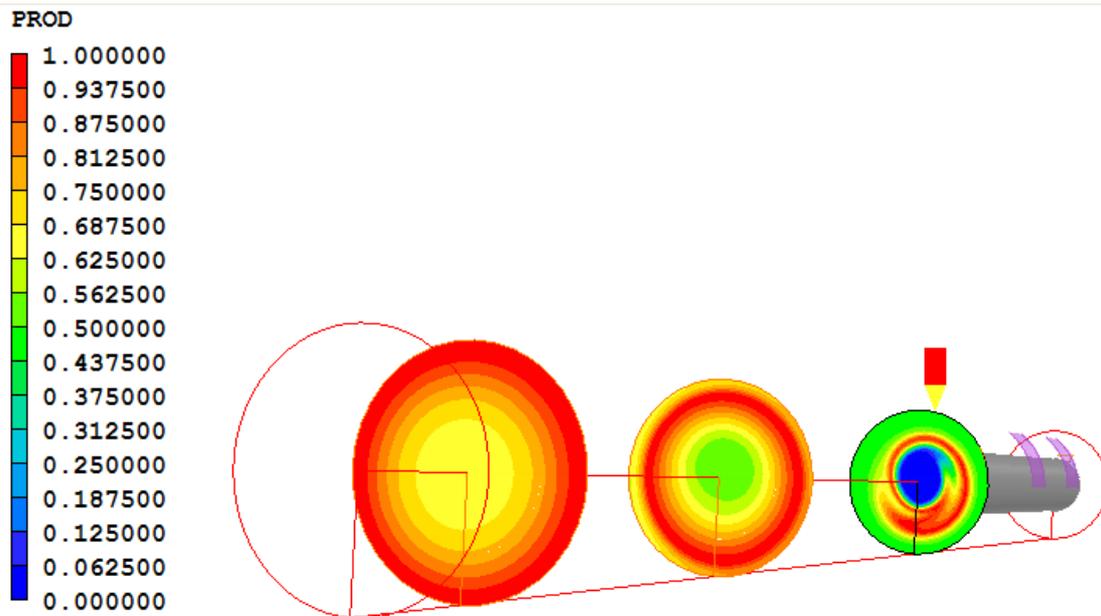


Figura 37 - Cortes transversais mostrando a variação de MAP

4.2.2. Refinamento de malha em regiões críticas

As regiões críticas do reator puderam ser identificadas na simulação anterior, com menor número de elementos de malha. Tratam-se assim como regiões críticas:

- Regiões onde ocorre reação química
- Paredes do reator

É realizado assim um refinamento da malha nestas regiões, aumentando o número de elementos de malha usados. Desta forma espera-se encontrar maior precisão nos resultados obtidos e possivelmente alguma diferença numérica em relação aos resultados da simulação anterior.

4.2.2.1. Caracterização da malha

O refinamento de malha resultou em uma apresentando 620.000 elementos de malha, com modificações nas regiões críticas como pode ser observado pela figura abaixo.

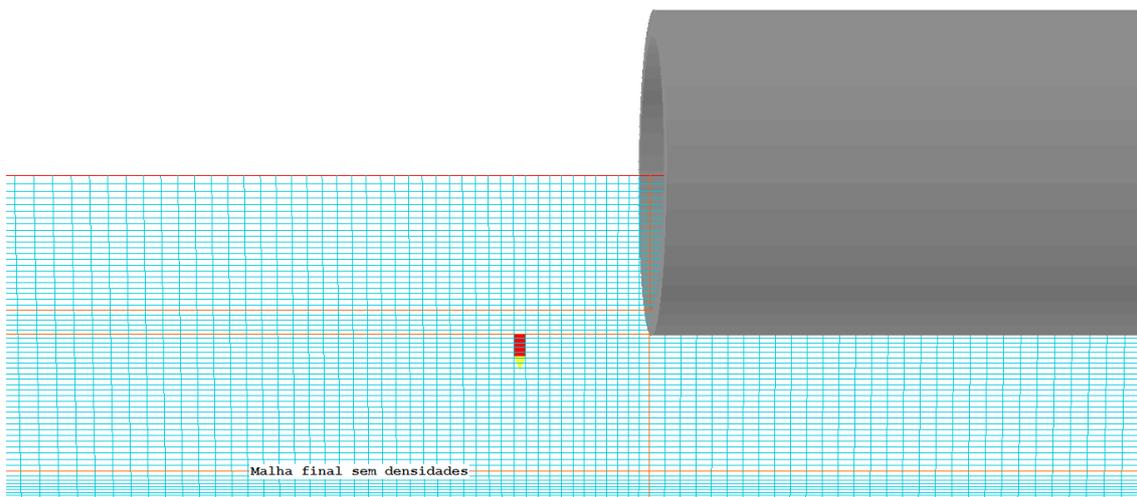


Figura 38 - Malha em regiões críticas do volume de controle

4.2.2.2. Análise dos resultados

A solução desta simulação foi obtida após um tempo computacional de 20h. Deve-se observar anteriormente aos resultados propriamente ditos, a qualidade da simulação e valores apresentados. Isto é feito analisando-se primeiramente se houve convergência numérica do problema para a malha definida.

4.2.2.2.1. Convergência

Existem algumas formas de observar a convergência numérica em uma simulação CFD. Segundo o Professor Eugênio S. Rosa esta pode ser observada primeiramente através da análise das variáveis simuladas e sua

modificação ao longo das iterações. Um forte indício de convergência numérica é a estabilização dos valores e pequena variação após um grande número de iterações.

Os valores das variáveis de processo em um ponto específico do reator ao decorrer das iterações podem ser observados abaixo (esquerda), bem como o erro residual global do reator (direita). Cada linha representa uma variável do processo, sendo elas: pressão, entalpia, velocidade x, velocidade y, velocidade z, grau de mistura (MIXF) e K e Épsilon do modelo de turbulência.

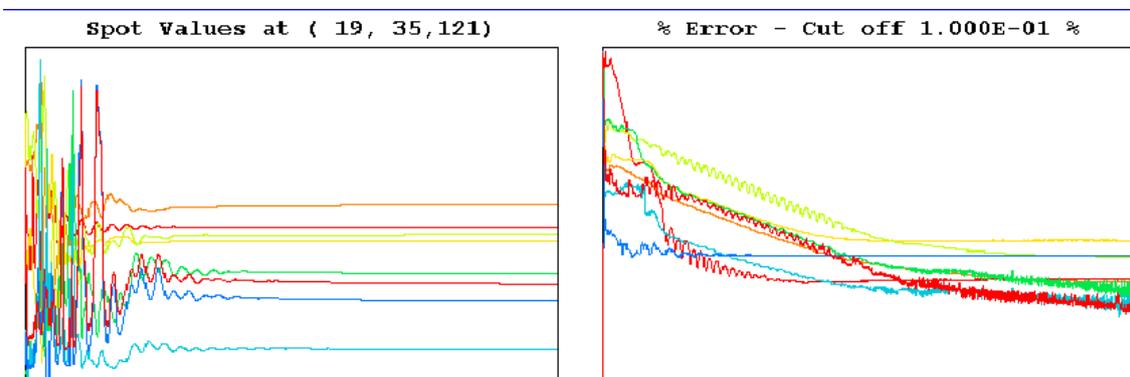


Figura 39 - Valores das variáveis de processo ao longo da simulação

Esta figura indica que houve convergência numérica do resultado, já que as variáveis apresentam um valor praticamente constante ao fim das iterações, com erro residual baixo, mas constante.

4.2.2.2.2. Solução numérica

A solução do problema é mais facilmente visualizada na forma gráfica, por imagens que representam o valor numérico das variáveis ao longo do volume de controle, como já mostrado anteriormente.

Assim, analisando as variáveis separadamente, obtiveram-se os resultados mostrados abaixo, em um corte lateral do reator.

A Figura 33 mostra que as pressões no reator são praticamente uniformes.

Na Figura 34 nota-se que a temperatura aumenta dos valores de -2°C na entrada do reator para cerca de 160°C na saída, devido ao calor de reação. A figura mostra ainda uma região anular no reator, que corresponde á interface entre o jato central e a entrada anular de reagentes, onde a temperatura é máxima. Esta região anular não se dissipa a jusante do escoamento, resultando em uma saída com temperaturas heterogênea. Ela revela uma mistura radial pobre no reator.

A distribuição de frações mássicas de produto mostradas na Figura 35 são consistentes com a distribuição de temperaturas: regiões com alta concentração de produto têm também altas temperaturas. Na saída do reator a fração mássica de produto não é uniforme, variando de 0,3 a 1,0.

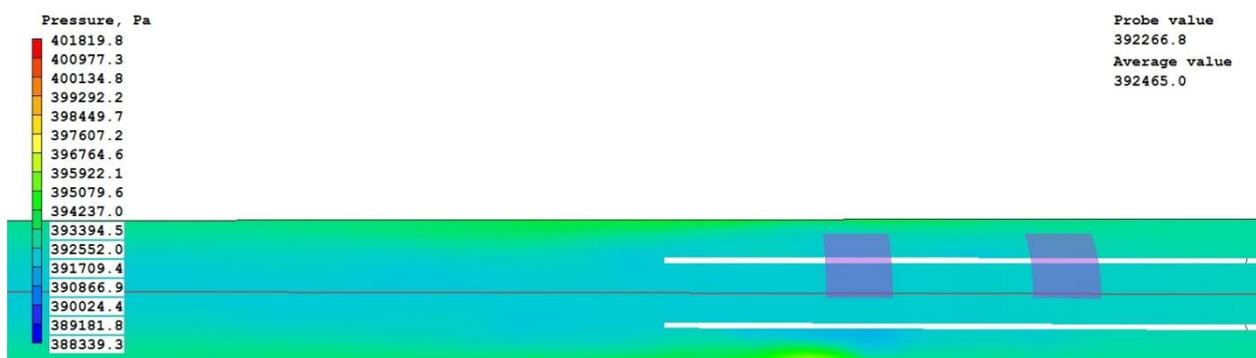


Figura 40 - Perfil de Pressão no reator

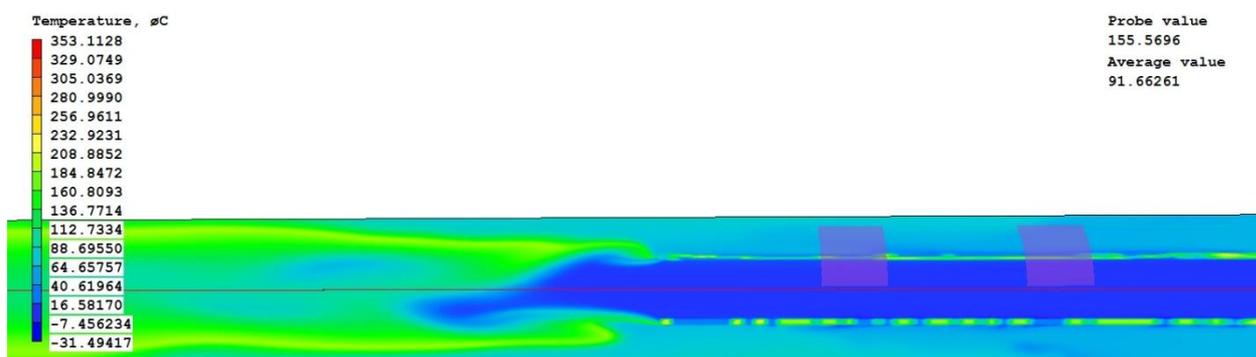


Figura 41 - Perfil de Temperatura no reator

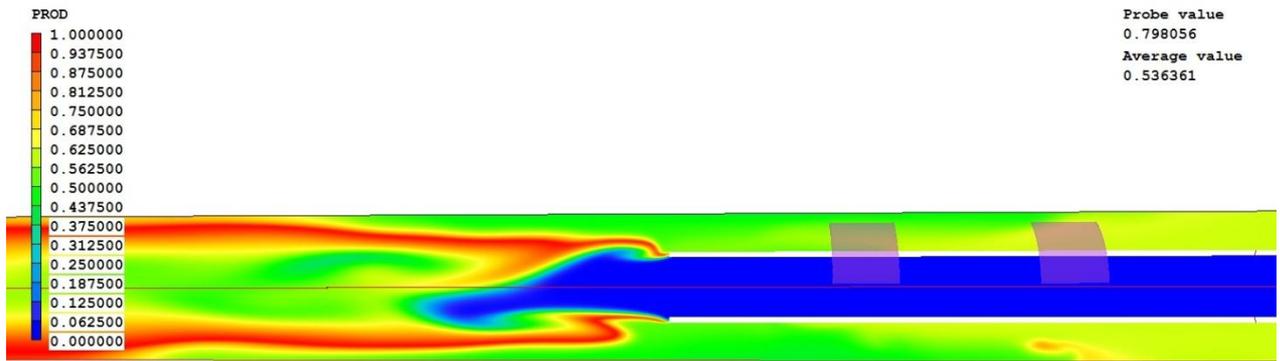
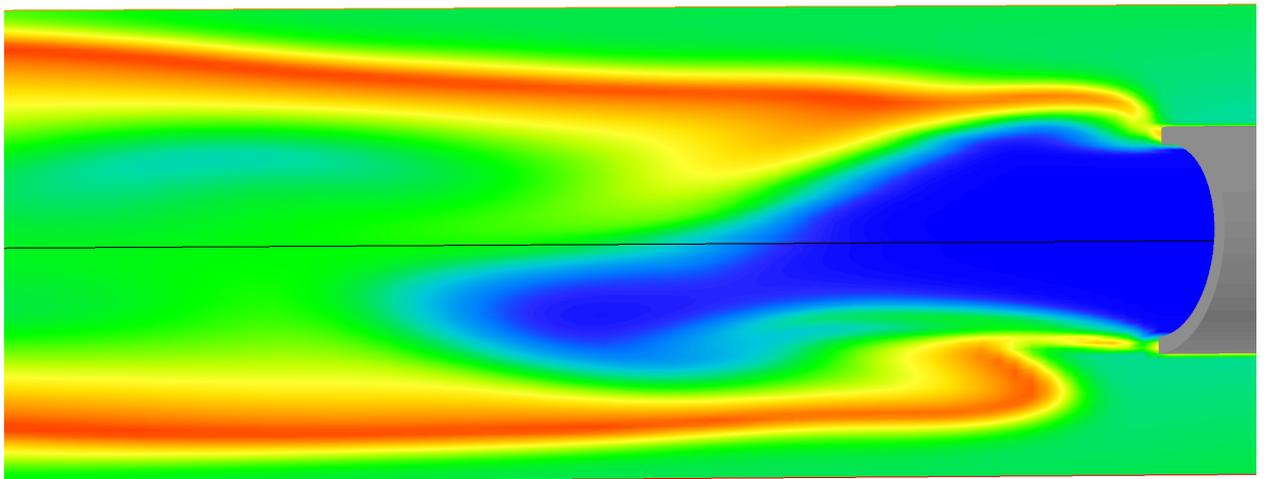


Figura 42 - Perfil da composição, em relação ao produto da reação (MAP)

Uma comparação dos resultados obtidos anteriormente (em malha simplificada) com os resultados desta última simulação pode ser visualizada abaixo.



**Figura 43 - Perfil de temperatura obtido na simulação com malha sem refinamento
(267000 elementos de malha)**

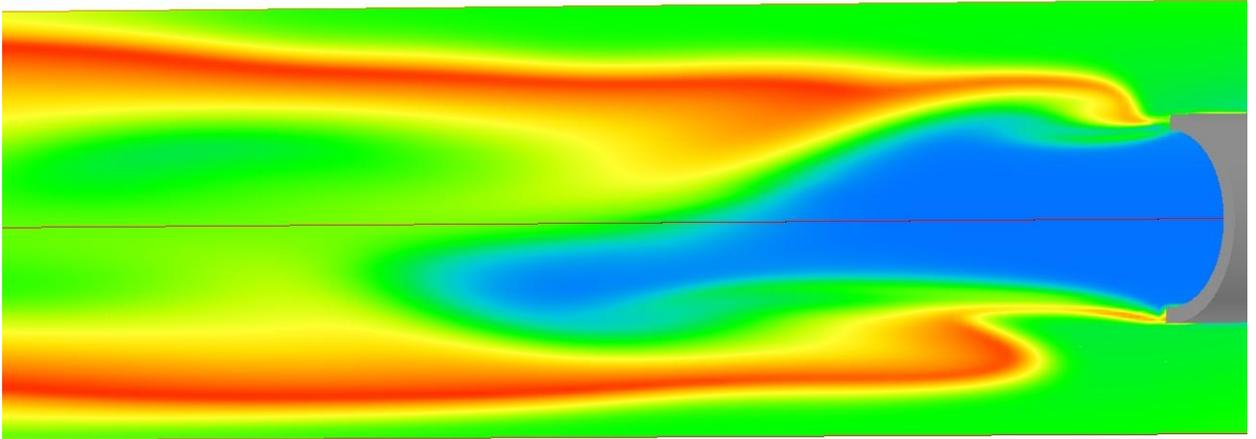


Figura 44 - Perfil de temperatura obtido na simulação com malha refinada (620000 elementos de malha)

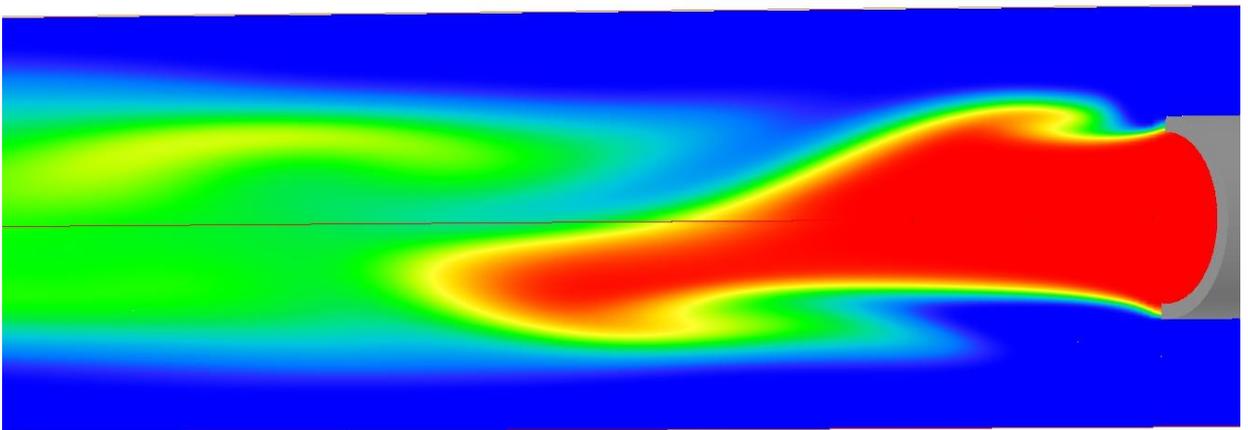


Figura 45 - Fração de amônia obtido na simulação com malha sem refinamento (267000 elementos de malha)

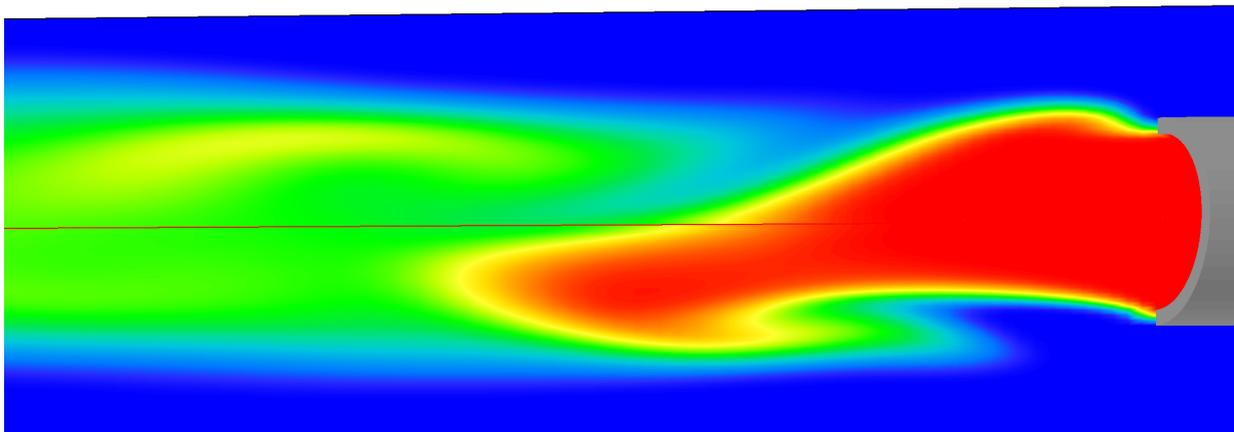


Figura 46 - Fração de amônia obtido na simulação com malha refinada (620000 elementos de malha)

Podem ser observadas pequenas diferenças entre os resultados encontrados, como era esperado. Contudo, a diferença não é significativa a ponto de mudar o perfil obtido, ou mudar significativamente o valor das temperaturas encontradas após a área de reação. Torna-se apenas possível a visualização mais clara da região de mistura.

Possivelmente em uma análise mais detalhada dos valores encontrados para as variáveis ou em estudos onde haja grande sensibilidade de funções em relação ao valor numérico obtido, uma malha mais refinada em regiões críticas como as definidas torna-se fundamental para a obtenção de resultados corretos. Como não se trata do escopo deste trabalho, não será realizado novo refinamento de malha, dada como suficiente a malha atual.

5. CONCLUSÃO

A simulação considerando a reação química indica que a mistura dos reagentes ocorre no primeiro metro do comprimento do reator, portanto sua geometria é eficiente. A reação química ocorre com a mistura, e, portanto na mesma região, causando um aumento significativo da temperatura neste local. Quanto ao campo de velocidades, a entrada dos fluidos no reator causa uma série de regiões singulares próximas às entradas do reator, com zonas de recirculação de fluidos.

Quanto mais distante da região de entrada, maior é o grau de mistura entre as correntes de entrada, levando a uma homogeneidade crescente quanto a temperatura e ao campo de velocidades. Já a composição das correntes de saída apresenta comportamento semelhante, com saída homogênea, mas com um dos reagentes em excesso devido a excesso de reagente em uma das correntes de entrada.

Pelo estudo da convergência de malha conclui-se que esta parte do trabalho é fundamental na obtenção da convergência numérica da solução. Aumentando gradualmente o número de elementos de malha, observou-se uma melhora na convergência da solução até atingir um valor fixo para a solução do problema. Ao aplicar novos modelos e equações para o problema, nova análise de malha deverá ser realizada, a fim de garantir a convergência do resultado.

Observou-se que as propriedades físicas da mistura em análise podem influenciar na solução do problema, para casos de mistura complexa como é o estudado. A inserção de propriedades dependentes de variáveis de processo como temperatura e composição, deve ser feitas de forma gradual e analisadas uma a uma, pois a convergência numérica da solução é dificultada neste processo.

O refinamento de malha em regiões críticas do volume de controle apresentou diferenças nos valores numéricos obtidos, e nos perfis de pressão, temperatura, composição, etc. encontrados. Contudo, tais diferenças não foram significativas a ponto de modificar completamente os resultados, e sim

diferenças sutis nos valores, apenas observadas com uma análise mais minuciosa dos resultados. Deste modo, torna-se necessário tal estudo apenas em casos onde há grande sensibilidade no cálculo de alguma variável, como no acoplamento pressão e temperatura, por exemplo.

A micromistura mostrou-se como sendo um modelo promissor para a modelagem de reações químicas de uma forma precisa e melhorada em relação a modelos convencionais como o EBU. Contudo, como trata-se de um modelo de cinética de reação, são necessários alguns parâmetros no modelo que não podem ser obtidos por tentativa e erro, mas sim através de dados experimentais e prévia modelagem matemática. Em estudos onde a cinética da reação é limitante, o modelo apresenta ótimos resultados e deve ser adotado no cálculo.

6. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se como continuação deste trabalho a aplicação e investigação dos modelos de micromistura no caso apresentado. Devem ser levantados dados experimentais e assim modelada a cinética da reação, possibilitando a inserção de um modelo de reação por micromistura preciso. Apenas dessa forma pode-se compreender com exatidão o funcionamento interno do reator.

A partir da modelagem correta do reator, possibilita-se uma vasta gama de estudos relacionados a seu funcionamento, como o estudo para definição dos parâmetros de operação do reator, tais como comprimento dele, número de saídas necessárias e a composição na qual as correntes de entrada devem ter, para assim otimizar o processo e obter maior produção industrial ao menor custo.

REFERÊNCIAS

- [1] Perry, Robert; Perry's Chemical Engineers Handbook, 8° ed; McGraw-Hill; sec. 2
- [2] Innophos, phosphates manufacturer; <http://www.innophos.com/>
- [3] Wiley, John; Phosphoric acid and phosphates; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
- [4] Prausnitz, John M; The properties of gases and liquids; 5th edition; chap. 9, 10.
- [5] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [6] John R Van Wazer; Phosphorus and its Compounds Volume 1: Chemistry; Interscience Publishers, Inc.; p. 503.
- [7] POLIS information system:
<http://www.cham.co.uk/ChmSupport/polis.php>
- [8] Appl, Max; Ammonia – principles and industrial practice; Wiley VCH; chap. 3.1
- [9] IUPAC; NIST solubility data series 66: Ammonium Phosphates
- [10] <http://pt.wikipedia.org/> - Informações sobre amônia e ácido fosfórico
- [11] http://www.metal.ntua.gr/~pkousi/e-learning/bioreactors/page_07.htm -
Imagens
- [12] <http://www.pumpengineers.com.au/products/statiflo/> - Imagens
- [13] Software ASPEN – Obtenção de temperaturas para misturas binárias
- [14] Software PHOENICS
- [15] http://www.fem.unicamp.br/~phoenics/SITE_PHOENICS/ - Teoria
[software Phoenix](#)

- [16] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_tu53.htm-
Teoria software Phoenics
- [17] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_lecs/turb2001/mfm_comb.htm-
Teoria software Phoenics
- [18] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_lecs/mfm/flamelet.htm- Teoria
software Phoenics
- [19] Verde, Rafael Assunção; “*Sobre a Aplicação de Modelos Lagrangianos de Micromistura em Fluidodinâmica Computacional*”; Trabalho de conclusão de curso, 2011 – Desenvolvimento teórico modelos micromistura
- [20] <http://br.monografias.com/trabalhos/fluidodinamica/fluidodinamica.shtml> -
Teoria Software Phoenics
- [21] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_t532.htm -
Teoria Software Phoenics
- [22] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_t531.htm -
Teoria Software Phoenics
- [23] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_tu65.htm -
Teoria Software Phoenics
- [24] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_lecs/mfm/mfmlec95.htm -
Teoria Software Phoenics
- [25] http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/turmod/enc_tu.htm#why -
Teoria Software Phoenics

APÊNDICE A – ARQUIVO DE ENTRADA DO PHOENICS COM O MODELO DE MICROMISTURA

Para estudos futuros, abaixo pode ser visualizado nosso arquivo de entrada de dados do programa, com uma malha simplificada para reduzir o tempo de processamento. Já contem todas as equações de micromistura, aplicadas conforme a teoria descrita.

```
<html><head><title>Q1</title>
<link rel="stylesheet" type="text/css"
href="/phoenics/d_polis/polstyle.css">
</head><body><pre><strong>
TALK=T;RUN( 1, 1)

*****

Q1 created by VDI menu, Version 2009, Date 24/09/09
CPVNAM=VDI;SPPNAM=Core
*****

IRUNN = 1 ;LIBREF = 0
*****

Group 1. Run Title
TEXT(Teste simulação micromistura      )
*****

Group 2. Transience
STEADY = T
*****

Groups 3, 4, 5 Grid Information
* Overall number of cells, RSET(M,NX,NY,NZ,tolerance)
RSET(M,40,20,1)
*****

Group 6. Body-Fitted coordinates
* X-cyclic boundaries switched
XCYIZ( 1, T )
*****
```

Group 7. Variables: STOREd,SOLVEd,NAMEd

* Non-default variable names

NAME(114)=RHO1 ;NAME(115)=EPOR
 NAME(116)=VPOR ;NAME(117)=PRPS
 NAME(118)=PRDM ;NAME(119)=OXDM
 NAME(120)=FRFM ;NAME(121)=TMPM
 NAME(122)=SMOS ;NAME(123)=SMOM
 NAME(124)=F1 ;NAME(125)=F2
 NAME(126)=F3 ;NAME(127)=F4
 NAME(128)=F5 ;NAME(129)=F6
 NAME(130)=F7 ;NAME(131)=F8
 NAME(132)=F9 ;NAME(133)=F10
 NAME(134)=F11 ;NAME(135)=MIXL
 NAME(136)=RATE ;NAME(137)=DEGF
 NAME(138)=RRAT ;NAME(140)=HPOR
 NAME(141)=NPOR ;NAME(142)=FUEL
 NAME(143)=TMP1 ;NAME(144)=PROD
 NAME(145)=OXID ;NAME(146)=MIXF
 NAME(147)=EPKE ;NAME(148)=DEN1
 NAME(149)=EL1 ;NAME(150)=ENUT

* Solved variables list

SOLVE(P1,U1,V1,H1,SMOS,SMOM,F1,F2)
 SOLVE(F3,F4,F5,F6,F7,F8,F9,F10)
 SOLVE(F11,MIXF)

* Stored variables list

STORE(ENUT,EL1,DEN1,EPKE,OXID,PROD,TMP1,FUEL)
 STORE(NPOR,HPOR,RRAT,DEGF,RATE,MIXL,TMPM,FRFM)
 STORE(OXDM,PRDM,PRPS,VPOR,EPOR,RHO1)

* Additional solver options

SOLUTN(P1,Y,Y,Y,N,N,Y)
 SOLUTN(H1,Y,Y,Y,N,N,Y)
 TURMOD(KECHEN)

Group 8. Terms & Devices

TERMS (H1 ,N,Y,Y,Y,Y,Y)

NEWRH1 = T

Group 9. Properties

PRESS0 =1.01325E+05 ;TEMP0 =273.

RHO1 = GRND6

RHO1A =16. ;RHO1B =29.

RHO1C =28.

ENUL =1.544E-05

CP1 = GRND10

CP1A =1500. ;CP1B =1500.

CP1C =1500. ;CP1D =0.

TMP1 = GRND7

TMP2A =0.054825 ;TMP2B =4.9E+07

TMP2C =0.

DVO1DT =3.41E-03

PRNDTL(H1)=-0.0258

PRT(KE)=0.75 ;PRT(EP)=1.15

Group 10. Inter-Phase Transfer Processes

Group 11. Initialise Var/Porosity Fields

FIINIT(P1)=0. ;FIINIT(U1)=2.

FIINIT(V1)=2. ;FIINIT(EPOR)=1.

FIINIT(VPOR)=1. ;FIINIT(PRPS)=-1.

FIINIT(HPOR)=1. ;FIINIT(NPOR)=1.

No PATCHes used for this Group

INIADD = F

Group 12. Convection and diffusion adjustments

No PATCHes used for this Group

Group 13. Boundary & Special Sources

PATCH(CHSO, VOLUME, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1)

PATCH(MICROMIX, PHASEM, 1, 40, 1, 20, 1, 1, 1, 1)

XCYCLE = T

WALLA =4.5E-05 ;WALLB =0.

EGWF = T

Group 14. Downstream Pressure For PARAB

Group 15. Terminate Sweeps

LSWEEP = 5000

RESFAC =1.0E-03

Group 16. Terminate Iterations

LITER(P1)=200

Group 17. Relaxation

RELAX(P1 ,LINRLX,1.)

RELAX(KE ,LINRLX,0.5)

RELAX(EP ,LINRLX,0.5)

RELAX(F1 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F2 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F3 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F4 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F5 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F6 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F7 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F8 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F9 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F10 ,LINRLX,0.5)

RELAX(F11 ,LINRLX,0.5)

RELAX(MIXF,FALSDT,0.7)

KELIN = 3

Group 18. Limits

VARMAX(P1)=1.0E+08 ;VARMIN(P1)=0.

VARMAX(U1)=30. ;VARMIN(U1)=-30.

VARMAX(V1)=30. ;VARMIN(V1)=-30.

VARMAX(H1)=1.0E+10 ;VARMIN(H1)=0.

VARMAX(F1)=1. ;VARMIN(F1)=0.

VARMAX(F2)=1. ;VARMIN(F2)=0.

VARMAX(F3)=1. ;VARMIN(F3)=0.

VARMAX(F4)=1. ;VARMIN(F4)=0.

VARMAX(F5)=1. ;VARMIN(F5)=0.

VARMAX(F6)=1. ;VARMIN(F6)=0.

VARMAX(F7)=1. ;VARMIN(F7)=0.

VARMAX(F8)=1. ;VARMIN(F8)=0.

VARMAX(F9)=1. ;VARMIN(F9)=0.

VARMAX(F10)=1. ;VARMIN(F10)=0.

VARMAX(F11)=1. ;VARMIN(F11)=0.

VARMAX(FUEL)=1. ;VARMIN(FUEL)=0.

VARMAX(TMP1)=373. ;VARMIN(TMP1)=-73.

VARMAX(PROD)=1. ;VARMIN(PROD)=0.

VARMAX(OXID)=1. ;VARMIN(OXID)=0.

VARMAX(MIXF)=1. ;VARMIN(MIXF)=0.

Group 19. EARTH Calls To GROUND Station

GENK = T

CONWIZ = T

IENUTA = 2

SPE DAT (SET,MFM,MFMMOD,C,SCRS)

SPE DAT (SET,MFM,NFLUIDS,I,11)

SPE DAT (SET,MFM,NFLR,I,11)

SPE DAT (SET,MFM,NFLF,I,1)

SPEDAT(SET,MFM,CONREA,R,10.)
 SPEDAT(SET,MFM,CONMIX,R,10.)
 SPEDAT(SET,MFM,RATEXP,R,5.)
 SPEDAT(SET,MFM,HIGHF,R,1.)
 SPEDAT(SET,MFM,LOWF,R,0.)
 SPEDAT(SET,KECONST,C1E,R,1.44)
 SPEDAT(SET,KECONST,C2E,R,1.92)
 SPEDAT(SET,MAXINC,P1,R,1.0E+04)
 SPEDAT(SET,MAXINC,U1,R,1.)
 SPEDAT(SET,MAXINC,V1,R,1.)
 SPEDAT(SET,MAXINC,H1,R,1.0E+05)
 SPEDAT(SET,MAXINC,MIXF,R,0.1)

Group 20. Preliminary Printout

Group 21. Print-out of Variables

Group 22. Monitor Print-Out

IXMON = 12 ;IYMON = 10 ;IZMON = 1
 NPRMON = 100000
 NPRMNT = 1
 TSTSWP = -1

Group 23. Field Print-Out & Plot Control

NPRINT = 100000
 ISWPRF = 1 ;ISWPRL = 100000

No PATCHes used for this Group

Group 24. Dumps For Restarts

GVIEW(P,0.229659,-0.050478,0.971961)
 GVIEW(UP,-0.028565,0.997874,0.058573)

> DOM, SIZE, 1.000000E+00, 2.000000E-01, 1.000000E-04

```
> DOM, MONIT, 1.978743E-01, 9.500001E-02, 5.000000E-05
> DOM, SCALE, 1.000000E+00, 1.000000E+00, 1.000000E+00
> DOM, INCREMENT, 1.000000E-02, 1.000000E-02, 1.000000E-02
> GRID, AUTO, F T T
> GRID, RSET_X_1, 40, 1.300000E+00
  > GRID, RSET_Y_1, 10, 1.000000E+00
  > GRID, RSET_Y_2, 10, 1.000000E+00
  > GRID, RSET_Z_1, 1, 1.000000E+00
> DOM, INI_AMB, YES
> DOM, INI_BUOY, YES

> OBJ, NAME, I1
> OBJ, POSITION, 0.000000E+00, 0.000000E+00, 0.000000E+00
> OBJ, SIZE, 0.000000E+00, 1.000000E-01, TO_END
> OBJ, DOMCLIP, NO
> OBJ, GEOMETRY, cube3t
> OBJ, TYPE, INLET
> OBJ, PRESSURE, P_AMBIENT
> OBJ, VELOCITY, 0.1 ,0.1 ,0.
> OBJ, TEMPERATURE, T_AMBIENT
> OBJ, INLET_F11, 1.
> OBJ, INLET_MIXF, 1.
> OBJ, TURB-INTENS, 5.

> OBJ, NAME, I2
> OBJ, POSITION, 0.000000E+00, 1.000000E-01, 0.000000E+00
> OBJ, SIZE, 0.000000E+00, 1.000000E-01, TO_END
> OBJ, DOMCLIP, NO
> OBJ, GEOMETRY, cube3t
> OBJ, TYPE, INLET
> OBJ, PRESSURE, P_AMBIENT
> OBJ, VELOCITY, 0.2 ,-0.3 ,0.
> OBJ, TEMPERATURE, T_AMBIENT
> OBJ, INLET_F1, 1.
```

> OBJ, TURB-INTENS, 5.

> OBJ, NAME, O1

> OBJ, POSITION, AT_END, 0.000000E+00, 0.000000E+00

> OBJ, SIZE, 0.000000E+00, TO_END, TO_END

> OBJ, DOMCLIP, NO

> OBJ, GEOMETRY, cube12t

> OBJ, TYPE, OUTLET

> OBJ, PRESSURE, P_AMBIENT

> OBJ, TEMPERATURE, T_AMBIENT

> OBJ, COEFFICIENT, 1000.

> OBJ, TURBULENCE, SAME , SAME

STOP

</pre></body></html>