

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÍONS COBRE UTILIZANDO ELETRODOS POROSOS DE CONFIGURAÇÃO PERPENDICULAR

Nice Mika Sakamoto Kaminari

Universidade Federal do Paraná – Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: nice.kaminari@gmail.com

Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Universidade Federal do Paraná – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: mponte@demec.ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

Universidade Federal do Paraná – Departamento de Engenharia Química, Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: hponte@ufpr.br

Cláudia Eliana Bruno Marino

Universidade Federal do Paraná – Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico, Cx. P. 19011, CEP 81531-990, Curitiba - PR

Email: marino@quimica.ufpr.br

Resumo. Um dos grandes problemas das indústrias de processamento de minérios, galvanoplastia e metalurgia extrativa é a alta toxicidade de alguns de seus efluentes, que contêm metais pesados (cobre, chumbo, zinco, níquel e cromo). Neste trabalho realizou-se um estudo a respeito da recuperação do íon Cu (II) em soluções aquosas com concentração de cerca de 1000 ppm. Foi utilizado um reator eletroquímico de leito particulado com configuração perpendicular (método que tem sido considerado promissor, devido à grande área superficial específica e à alta taxa de transferência de massa). A performance do reator eletroquímico foi pesquisada utilizando várias porosidades, e para caracterizar as propriedades de transporte de massa do reator chegou-se a seguinte correlação entre os grupos adimensionais $Sh = 0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3}$.

Palavras chave: reator eletroquímico, recuperação de metais pesados, tratamento de efluentes.

1. Introdução

O Cobre é um metal de grande importância industrial, muito utilizada nas indústrias eletrônicas (Fornari e Abbruzzese, 1999), de galvanoplastia e mineração.

Os efluentes contendo íons metálicos, mesmo em baixas concentrações (0,009 mg/L para o cobre, Resolução 357/2005), constituem efluentes muito tóxicos. O seu descarte sem tratamento prévio pode ocasionar vários tipos de poluição, tais como: extermínio da vida aquática e problemas relacionados com a saúde humana.

Os métodos mais comumente usados para a remoção de íons metálicos incluem: precipitação com hidróxidos, sulfitos ou oxalatos; troca iônica por via química ou eletroquímica; osmose reversa; adsorção química ou física; estabilização ou solidificação; redução química; remediação bioquímica e mais recentemente, deposição eletroquímica (Rajeshwar e Ibañez, 1997). Mesmo efluentes com baixas concentrações de metal formam efluentes tóxicos. Uma solução ideal para este problema seria um processo que recuperasse e reciclasse tanto o metal quanto a água. Os métodos clássicos estão se tornando cada vez mais inviáveis devido à grande quantidade de subprodutos a serem recuperados, por apresentarem um alto custo para as indústrias pelo uso de muitos reagentes químicos e a necessidade de estocagem da grande quantidade de lama (passivos ambientais) formada (Bertazzoli *et al.*, 1998).

Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação desses metais de soluções diluídas utilizando o processo de eletrodeposição em leitos tridimensionais com fluxo de eletrólito [Sioda e Piotrowska, (1980), Simonsson (1984), Langlois e Coeuret (1989), Widner *et al.* (1998), Ruotolo e Gubulin (2002) e Kaminari *et al.* (2005)]. Os eletrodos de leito particulados ou tridimensionais têm sido considerados promissores devido à sua grande área superficial específica e à alta taxa de transferência de massa obtida, o que torna o sistema atrativo para diversos processos eletroquímicos (Wilkinson, 1971 e Sarfarazi e Ghoroghchian, 1994). Entretanto, o processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos incluindo: 1) A diminuição da concentração em função do tempo que leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente; 2) A necessidade de um eletrólito suporte que deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa; 3) A interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem

que ser prevenida ou minimizada; 4) A taxa de deposição e a composição da solução que, em alguns casos, podem favorecer a produção de dentritas ou depósitos esponjosos e 5) A necessidade de altas vazões que favorecem o aumento da corrente limite, mas também reduzem o tempo de residência, proporcionando pequenas taxas de remoção (Rajeshwar e Ibañez, 1997 e Ponte, 1998).

Com relação ao aspecto construtivo, existem, em particular, duas configurações em relação às direções de fluxo de eletrólito e fluxo de corrente, como pode ser observado na Figura 1. Os arranjos de fluxos de corrente e eletrólito paralelos [flow-through electrode – Figura 1(a)] é frequentemente conveniente em estudos de laboratório; a espessura do leito é limitada pela queda de potencial, o que resulta em uma baixa fração de conversão por passo e uma distribuição de concentração dos íons relativamente uniforme dentro do reator. Por outro lado à ampliação de escala é severamente limitada.

Na configuração com o fluxo de eletrólito perpendicular às linhas de corrente [flow-by electrode – Figura 1(b)], obtém-se uma maior conversão da redução dos íons metálicos presentes no eletrólito e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito.

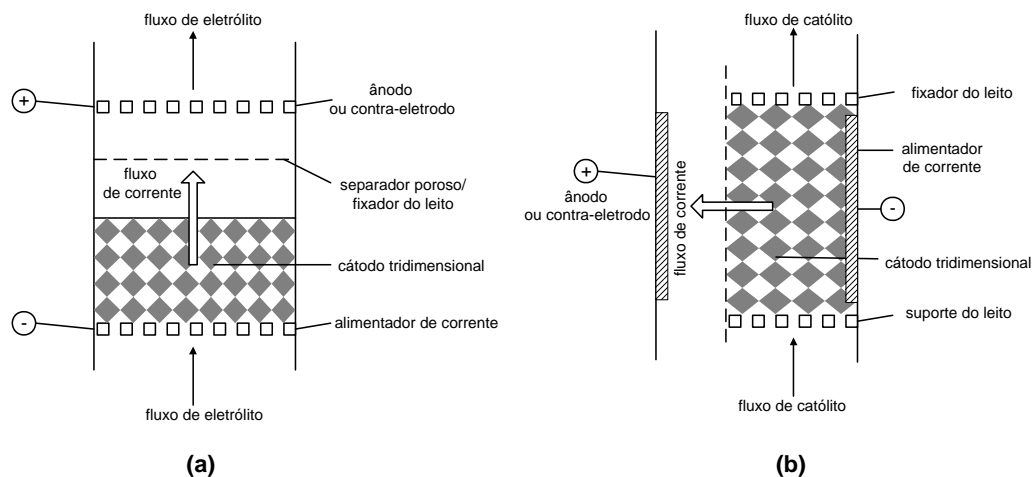


Figura 1 - Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares (Pletcher, 1990).

Este trabalho teve como objetivo estudar a deposição do íon cobre sobre as partículas do reator particulado, para distintas porosidades (\mathcal{E}). Este parâmetro é um dos mais importantes deste sistema por estar diretamente relacionado com a transferência de carga, e é a quantidade de carga disponível no reator a responsável pela reação de redução do íon cobre. Caracterizar as propriedades de transporte de massa do reator através de uma correlação adimensional.

2. Materiais e Métodos

2.1. Equipamentos

O reator eletroquímico de leito particulado (RELP) foi projetado em acrílico transparente possibilitando uma melhor visualização do processo, com geometria retangular de 8 cm de comprimento, 10 cm de altura e 2,4 cm de espessura. A corrente elétrica foi aplicada ao reator por meio de uma placa de cobre (alimentadora de corrente ou cátodo). Fechando contato elétrico no reator tem-se uma placa de liga de Pb/Sb (ânodo). O reator particulado foi composto por partículas de cobre com 1 mm de diâmetro, que atuavam como leito eletricamente condutor estando em contato direto com a placa alimentadora de corrente (cátodo). É na superfície destas partículas que ocorrem as reações eletroquímicas de redução do íon cobre presente na solução, através da diferença de potencial aplicada na célula.

Para o estudo da recuperação do íon cobre uma unidade experimental foi projetada e montada conforme representação esquemática apresentada na Figura 2.

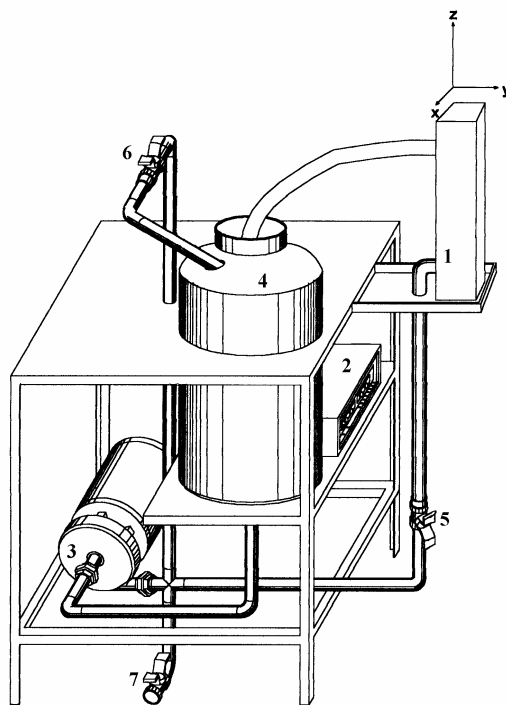


Figura 2 - Unidade Experimental (1) reator eletroquímico; (2) fonte de corrente; (3) bomba centrífuga; (4) reservatório de eletrólito; (5) válvula da linha principal; (6) válvula do by-pass; (7) válvula da linha de esgotamento.

A solução eletrolítica utilizada nos experimentos foi preparada através da mistura de água deionizada, 0,4 Mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , grau de pureza P.A.) e 0,016 Mol/L (equivalente a 1000 ppm de íons Cu) de sulfato de cobre ($CuSO_4$, grau de pureza P.A.).

O fluxo do eletrólito foi obtido por meio de uma bomba centrífuga, permitindo assim a obtenção de um fluxo contínuo, e o controle da vazão foi feito através de válvulas reguladoras.

Dentre as medidas a serem realizadas está a retirada de alíquotas da solução no início e final de cada corrida experimental em intervalos pré-estabelecidos para a realização das leituras de concentrações através do espectrofotômetro da marca FEMTO modelo 600 PLUS.

2.2. Metodologia

A fim de que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento de uma série de etapas, a saber:

Planejamento Experimental: uma vez especificadas as variáveis a serem estudadas, definiu-se os valores que tais variáveis iriam assumir nas corridas experimentais;

Foram utilizadas como variáveis as seguintes porosidades (ϵ) 0,40, 0,43 e 0,47 e as seguintes correntes (I): 4,9A, 6,5A e 8,0A. Em todos os experimentos a temperatura foi mantida em torno de 25 °C.

Preparação e realização dos experimentos:

O procedimento experimental utilizado consiste na seguinte seqüência de etapas: preparação e armazenamento do eletrólito; preenchimento do leito com as partículas até uma altura de leito pré-determinada de acordo com a porosidade escolhida; ajuste da fonte de corrente elétrica de modo que a corrente determinada fosse conhecida; admissão do eletrólito no reator com uma vazão pré-estabelecida; ajuste da fonte de corrente elétrica; acoplamento dos contatos elétricos. As corridas experimentais foram planejadas de forma que o reator ficasse em operação durante aproximadamente 3 horas, período durante o qual eram recolhidas alíquotas, a intervalos de tempo regulares, com o objetivo de monitorar a variação da concentração de cobre no eletrólito. Ao mesmo tempo em que as alíquotas eram retiradas, verificava-se a diferença de potencial instantânea (fornecida pela fonte).

Tratamento dos dados obtidos:

De acordo com Pletcher (1990), o sistema pode ser modelado satisfatoriamente como um reator de batelada simples. Com base nos dados de variação das concentrações com o tempo e da obtenção das figuras de mérito é possível determinar as condições de corrente limite para cada caso, e assim desenvolver uma correlação entre grupos adimensionais do tipo:

$$Sh = a.Re^b.Sc^{1/3} \quad (1)$$

Onde a e b são constantes, Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) são definidos como:

$$Sh = \frac{k_m.L}{D} \quad (2)$$

$$Re = \frac{\rho.v.L}{\mu} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho.D} \quad (4)$$

onde:

k_m = coeficiente de transporte de massa ($m.s^{-1}$)

L = comprimento característico (m)

D = coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$)

ρ = massa específica do eletrólito ($kg.m^{-3}$)

μ = viscosidade absoluta ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

v = velocidade do eletrólito ($m.s^{-1}$)

3. Resultado e Discussão

Seguindo os procedimentos experimentais anteriormente mencionados, as condições limite foram obtidas mediante análise das figuras de mérito principalmente dos gráficos de concentração versus tempo. A curva representa uma reação de ordem variável, isto é, os dados se ajustam a uma determinada ordem de reação a altas concentrações e por uma outra ordem a baixas concentrações. Com base neste estudo pode-se obter a condição limite que é o ponto quando a reação de ordem zero passa para uma reação de primeira ordem, Levenspiel (2000). A reação de ordem zero representa o sistema controlado pela corrente e a reação de primeira ordem representa o sistema controlado pelo transporte de massa.

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para a condição limite do sistema.

Tabela 1 – Concentrações equivalente a corrente limite

Porosidade (ϵ)	I (A)	I_{limite} (A)	C_{limite} (ppm)
0,40	6,5	6,0	400
0,43	8,0	4,0	78
0,47	8,0	5,6	44

O balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando-se a taxa de decréscimo da concentração com a corrente da célula, de acordo com a Lei de Faraday.

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{z.F.V_R} \quad (5)$$

onde:

I (t) = corrente instantânea no tempo t;

V_R = volume do reator.

z = número de elétrons.

F = constante de Faraday ($96487 C.mol^{-1}$)

C(t) = concentração no tempo t

Considerando a reação completamente controlada pelo transporte de massa, teremos:

$$I(t) = I_{limite} = z.F.k_m.A_e.V_e.C(t) \quad (6)$$

Onde:

I_{limite} = corrente limite (A);

A_e = área específica por unidade de volume do eletrodo (m^{-1});

V_e = volume do catodo (m^3).

Substituindo-se a equação (6) em (5) e integrando tem-se a equação (7) que mostra a variação da concentração em função do tempo:

$$C(t) = C(0) \cdot \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{V_R} \cdot t\right) \quad (7)$$

Tomando-se o logaritmo natural tem-se:

$$\ln[C(t)] = \ln[C(0)] - \left(\frac{k_m \cdot A}{V_R} \cdot t\right) \quad (8)$$

Com base nestes dados o coeficiente de transporte de massa pode ser calculado através da Figura 3, neste trabalho será apresentado somente a representação gráfica para a porosidade de 0,40, sendo o procedimento idêntico para as demais porosidades.

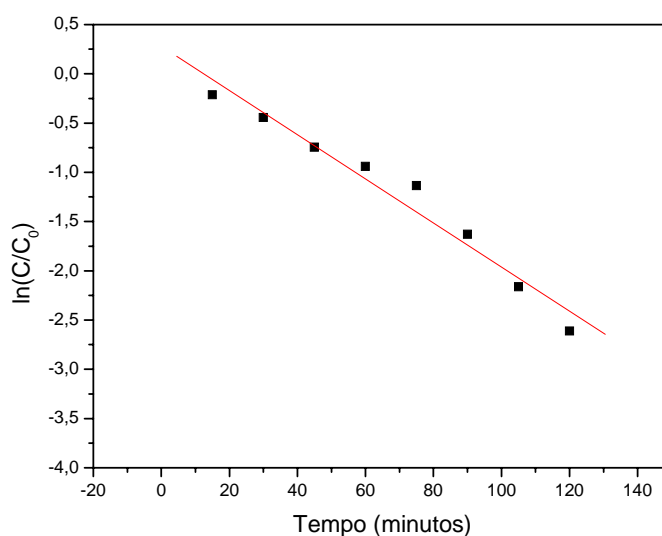


Figura 3 – Gráfico de $\ln[C(t)]$ em função do tempo – porosidade 0,40.

O coeficiente de transporte de massa foi determinado através da regressão linear da Figura 3. A tabela 2 apresenta os valores de k_m que foi calculado através da equação (8).

Tabela 2 – Valores do coeficiente de transporte de massa (k_m)

Porosidade (ϵ)	0,40	0,43	0,47
k_m (m/s)	2,43e-5	3,03e-5	3,52e-5

Com os valores obtidos acima, pode-se calcular a correlação conforme a equação (1). As constantes a e b foram obtidas a partir da curva $\ln(Sh/Sc^{1/3})$ vs $\ln(Re)$ via regressão linear.

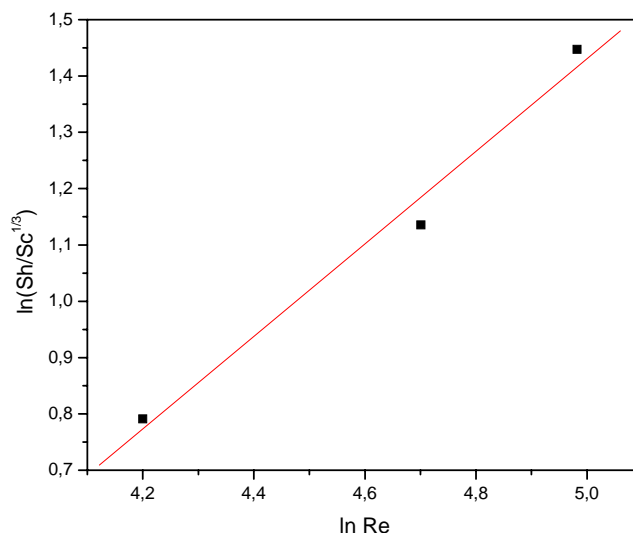


Figura 4 – Correlação entre os adimensionais

Desta forma pode-se escrever a equação (1) como:

$$Sh = 0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3} \quad (9)$$

4. Resultado e Discussão

- Em todas as situações o sistema se mostrou capaz de reduzir a concentração de íons cobre até níveis muito baixos, confirmando que o reator eletroquímico de leito particulado pode ser utilizado como um sistema único de tratamento para soluções aquosas diluídas de metais pesados.
- A reação de redução dos íons cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlado por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas.
- A correlação obtida foi satisfatória, comparada com os obtidos pela literatura [Simonsson (1984), Hunsom *et al.*(2002)], pois conseguiu representar as propriedades de transporte de massa.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA).

6. Referências

- Bertazzoli, R., Rodrigues, C. A., Dallan, E. J., Fukunaga, M. T., Lanza, M.R.V., Leme, R.R. and Widner, R.C., 1998, "Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb (II) removal", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol.15, No. 4, pp.396-405.
- Fornari, P. and Abbruzzese, C., 1999, "Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions", *Hidrometallurgy*, Vol. 52, pp. 209-222.
- Hunsom M., Vergnes, H., Duverneuil, P., Pruksathorn., K., Damronglerd, S., 2002, "Recovering of copper from synthetic solution in 3PE reactor", *Science Asia*, Vol 28, pp.153-159.
- Kaminari, N.M.S.; Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. and Neto, A.C., 2005, "Study of the parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater – central composite design methodology", *Chemical Engineering Journal* 105, pp. 111-115.
- Langlois, S. and Coeuret, F., 1989, "Flow-through and Flow-by Electrodes of Nickel Foam II. Diffusion convective mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochemistry* 19, pp. 51-60.
- Levenspiel, O., 2000, "Engenharia das reações químicas", Editora Edgard Blucher, 563 p.
- Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1990, "Industrial Electrochemistry", Second edition, Chapman and Hall, Londres, 653 p.
- Ponte M J J S., 1998, "Estudo da Remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado", Tese de Doutorado, Instituto de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 216p.
- Rajeshwar, K and Ibanez, J. G., 1997, "Environmental Electrochemistry", 1ª ed., Academic Press, Londres.
- Resolução N° 357 – 2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

- Ruotolo, L.A.M. and Gubulin, J.C. 2002, "Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes kinetic and hydrodynamic study". Braz. J. Chem. Eng., vol.19, no.1, pp.105-118.
- Safarazi, F. and Ghoroghchian J., 1994, "Electrochemical copper removal from dilute solutions by packed bed electrodes", Microchemical Journal, Vol.50, pp. 33-43.
- Simonsson, D., 1984, "A Flow-by Packed-bed Electrode for Removal of Metal Ions from Waste Waters", J. Appl. Electrochemistry 14, pp.595-604.
- Sioda, R. E. and Piotrowska, H., 1980, "Flow-through Electrode for the Retention of Copper", Electrochimica Acta 25, pp. 331-334.
- Widner, R. C., Sousa, M. F. B. and Bertazzoli, R., 1998, "Electrolytic Removal of Lead Using a Flow-through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode", J. Appl. Electrochemistry 28, pp. 201-207 .
- Wilkinson, J.A., 1971, "Electrolytic recovery of metal values using the fluidized electrodes", Trans. Inst. Mining Metallurgy, Vol.49, p.16.

ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF COPPER USING A FLOW-BY CELL

Nice Mika Sakamoto Kaminari

University Federal at Paraná, Laboratory of Environmental Technology (LTA), PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: nice.kaminari@gmail.com

Maria José Jerônimo de Santana Ponte

University Federal at Paraná, Department of Mechanical Engineering, PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: mponte@demec.ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

University Federal at Paraná, Department of Chemical Engineering, PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: hponte@ufpr.br

Cláudia Eliana Bruno Marino

University Federal at Paraná, Laboratory of Environmental Technology (LTA), PO BOX 19011, ZIP-CODE 81531-990, Curitiba – Paraná.

Email: claudiamarino@yahoo.com

Abstract

One of the biggest problems with ore processing in extractive metallurgical industries is the high toxicity of the heavy metals waste content (as copper, lead, nickel and chrome). This work aims a study related to the copper (II) ions removal from aqueous solutions in concentrations up to 1000ppm. So, it was used a particulate bed electrolytic reactor with flow-by configuration considered as a hopeful method due to the large specific surface area and the high mass transfer rate. The performance of the electrochemical reactor was investigated by using different porosities. Dimensionless Sherwood and Reynolds numbers were correlated to characterize the mass transport properties of the reactor, and they were fitted to the equation $Sh=0,07.Re^{0,82}.Sc^{1/3}$.

Keywords: electrochemical reactor, heavy metal recovery, treatment of effluent

MOISTURE TRANSPORT IN WOOD.

Material data, calculation model and comparison with measurements.

Jesper Arfvidsson

Dept. of Building Physics, Lund University, Box 118, 221 00 Lund, Sweden.

Jesper.arfvidsson@byggttek.lth.se

To predict the risk of mould growth, rot, deformations and cracks in wood, it is necessary to know the moisture levels in constructions and building components. This paper presents a theory and a two-dimensional PC-model based on the use of Kirchhoff potentials to calculate moisture flow in wood. Anisotropy is allowed for using different flow coefficients in the different directions, in both sapwood and heartwood. The theory also deals with the internal boundary between sapwood and heartwood, and the external boundary to the outer air. The discrete form of the partial differential equation and the numerical technique to solve the problem are presented. The values of the flow coefficients used in the model are based on direct laboratory measurements. Calculation results from the model are compared with independently measured two-dimensional moisture distributions. The agreement is good.

The choice of moisture flow potential has been a matter of controversy. Different potentials have been advocated as the best choice. It is shown that Kirchhoff's potential has advantages both in the mathematical and the numerical formulations, and in the experimental determination of moisture flow data.

Keywords. moisture transport, wood, calculation model, Kirchhoff potential

1. Introduction

Moisture transport in porous material is a complicated non-linear process that changes with moisture conditions. Different models to calculate the moisture flow have been developed during the past. One class of models does not consider the variable moisture distribution through the material. The average moisture content curve versus time is found from suitable combinations of analytical and empirical relations for the boundary flow under different conditions.

Another class of models is the ones based on partial differential equations, for example Luikow (1966). His equation system has been solved analytically with constant parameters (Liu, 1990) and numerically with variable parameters (Stanish et al 1984; Plumb et al 1984; Avramides et al 1992). The values for the different parameters and relations, for example the temperature dependence of moisture flow coefficients, are often obtained from a mixture between assumptions and measurements. Very often the results from the models are focused on the average moisture content.

To calculate stresses that cause deformations and cracks in a piece of wood during drying, it is necessary to know the *moisture distribution* during a process. A model for moisture distributions is much more sensitive to the internal flow processes than a model for the average, or total, drying with time. It is imperative to have good data for the internal moisture flow coefficients and in particular for their variation with the moisture state.

The moisture flow calculation in wood during drying is complicated considerably by the polar anisotropy. There are different moisture flow coefficients in radial, tangential and fibre directions for both heartwood and sapwood. These coefficients depend strongly on the moisture content, which causes interpolation difficulties in the numerical calculations. This interpolation problem may however be removed completely by the use of a Kirchhoff transformation. In the presented two-dimensional calculation model four different Kirchhoff potentials for the moisture flow are used to take care of the anisotropy of wood.

A main purpose of the present model is to predict the distributions of moisture content at different times during drying. We have endeavored to use as few assumptions as possible and to base the moisture flow calculations on data from direct measurements on sapwood and heartwood in all three directions. The approach is a phenomenological one, where ad hoc assumptions about flow on the fiber level are avoided.

A general Fickian approach is used. Fickian moisture flow is based on the use of a well-defined moisture state variable. The flow is proportional to the gradient of the moisture state variable, and the moisture flow coefficient depends on the moisture state. In a Fickian process, the moisture flow is determined by differences of the moisture state variable between adjacent layers. In the isothermal case with known relations between the moisture state variables, it does not really matter which potential we use. An exception is, in our opinion, the so-called Kirchhoff's flow potential, which has distinct advantages considering simplicity in both theory and numerical applications, (Arfvidsson and Claesson 1989).

Moisture flow due to temperature or total gas pressure gradients in the wood is not considered in the theory and model presented here. The temperature level may change with time.

2. Moisture State Variables

Any one of the following state variables may determine or characterize the local moisture state in any small part of humid wood: relative humidity φ , absolute humidity v or water vapour pressure p , pore water pressure $P_{p.w.}$, chemical potential μ_w for water, or moisture content u (kg/kg). Let ϕ denote any of these moisture state variables:

$$\phi = \varphi, v, p, P_{p.w.}, \mu_w \text{ or } u \quad (1)$$

We consider the case of essentially constant total air pressure and spatially constant temperature. There are a number of relations between the moisture state variables. We have the gas law for vapour pressure, Kelvin's law for pore water pressure, $\ln(\varphi)$ -dependence for the chemical potential, and the measured sorption isotherm. See for example Claesson (1997). The moisture state is then determined, when one of the above variables is known. The process is determined by a single moisture state variable ϕ . The temperature is constant throughout the drying wood specimen. The temperature level may change with time as long as the temperature distribution is kept uniform, without a significant temperature gradient in the material.

3. Fickian Moisture Flow

The moisture flow g (kg/m²s) is in most models described by a Fickian flow law. In three dimensions we have:

$$\vec{g} = -D_\phi(\phi)\nabla\phi \quad \nabla\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}, \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) \quad (2)$$

The moisture flow coefficient D_ϕ depends on the moisture state ϕ (and on the temperature). The relation between the moisture flow coefficients D_ϕ and $D_{\phi'}$ for any two moisture state variables ϕ and ϕ' from Eq.(1) is:

$$D_\phi = D_{\phi'} \frac{d\phi'}{d\phi} \quad (3)$$

Here, the derivative of $\phi'(\phi)$ (for constant temperature) is involved. It is clear that the choice of flow potential does not matter when the functional relation $\phi' = \phi'(\phi)$ is known from the relations between the moisture state variables Eq.(1).

In numerical simulations, moisture flows between adjacent cells are calculated from Fick's law at each timestep. A particular problem is the variation of the flow coefficient D_ϕ with the moisture state ϕ . In a one-dimensional steady state case we have:

$$-g = D_\phi(\phi) \frac{d\phi}{dx} \quad (4)$$

This is an ordinary, non-linear differential equation. The flow g is independent of x . Integration over an interval from x_1 to x_2 , or between two nodes in a numerical mesh, gives the exact solution:

$$(-g) \cdot (x_2 - x_1) = \int_{x_1}^{x_2} D_\phi(\phi(x')) \frac{d\phi}{dx'} dx' = \int_{\phi(x_1)}^{\phi(x_2)} D_\phi(\phi) d\phi \quad (5)$$

In many models a suitable average value for D_ϕ is used. The exact average is given by the above integral of D_ϕ . In numerical modeling of moisture transport, we have found that is much better to use this integrated form.

4. Kirchhoff's Flow Potential

In the three-dimensional isotropic case, the moisture flow is given by Eq.(2). The flow coefficient D_ϕ depends on ϕ . Kirchhoff originally introduced Kirchhoff's flow potential for heat conduction with temperature-dependent thermal conductivity (Carslaw & Jaeger, 1959). For state-dependent moisture flow, the corresponding potential is defined by:

$$\psi(\phi) = \psi_{ref} + \int_{\phi_{ref}}^{\phi} D_\phi(\phi) d\phi \quad (6)$$

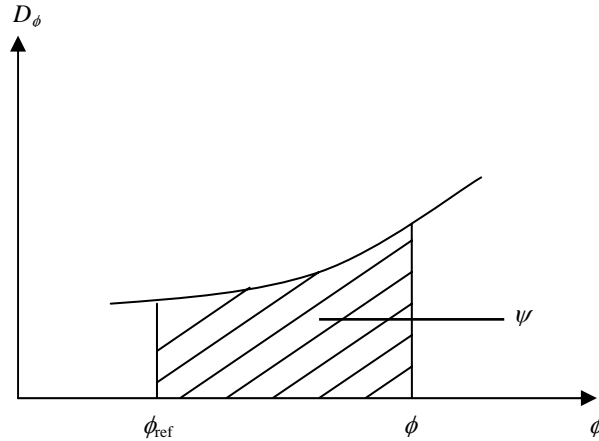


Figure 1. Kirchhoff's flow potential $\psi(\phi)$ which is the area under the curve $D_\phi(\phi)$, (6).

The potential ψ is the area under the curve $D_\phi(\phi)$ between ϕ_{ref} and ϕ , see Figure 1. It is a function of ϕ for each material: $\psi = \psi(\phi)$. It follows from Eq. (3) that the flow potential ψ is independent of which ϕ and D_ϕ one chooses to use. The reference values ϕ_{ref} and ψ_{ref} can be chosen arbitrarily for each material. We normally, by convenience, put the value of ψ to zero for the reference level ϕ_{ref} for the material: $\psi_{ref} = 0$. The derivative of $\psi(\phi)$ gives the flow coefficient D_ψ . Using Eq. (3), the flow coefficient D_ψ becomes equal to 1:

$$\frac{d\psi}{d\phi} = D_\phi(\phi) \quad D_\psi = D_\phi \cdot \frac{d\phi}{d\psi} = 1 \quad (7)$$

The variable flow coefficient vanishes. The moisture flow has the following simple form without a state-dependent flow coefficient:

$$\vec{g} = -\nabla \psi \quad (8)$$

5. Moisture Balance Equation

The general moisture balance equation is:

$$\rho_d \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{g} \quad (9)$$

Here ρ_d is the dry density of the material.

Using the Kirchhoff's flow potential, the moisture balance equation has the following simple form, Eq.(8-9):

$$\rho_d \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \nabla^2 \psi \quad (10)$$

This equation for the moisture flow process in an isotropic, homogeneous material involves only the moisture content u and Kirchhoff's moisture flow potential ψ . The functional relation between u and ψ is needed:

$$u = u(\psi) \quad (11)$$

In a conventional Fickian description, the moisture content is given by the measured sorption isotherm, $u = u(\phi)$, and the moisture flow by a flow coefficient $D_\phi(\phi)$. The description involves two functions of the moisture state. From $D_\phi(\phi)$, we get $\psi(\phi)$, Eq.(6). The combination of $u(\phi)$ and $\psi(\phi)$ gives the relation $u(\psi)$. In our description, based on Kirchhoff's potential, we use the relation $u(\psi)$ internally. The sorption isotherm is needed at internal and external boundaries. See Fig. 2.

6. Determining ψ from Steady-state Measurements

Internally in the material we only need the relation $u=u(\psi)$. It is interesting to notice that this basic relation may be determined directly from a steady-state measurement.

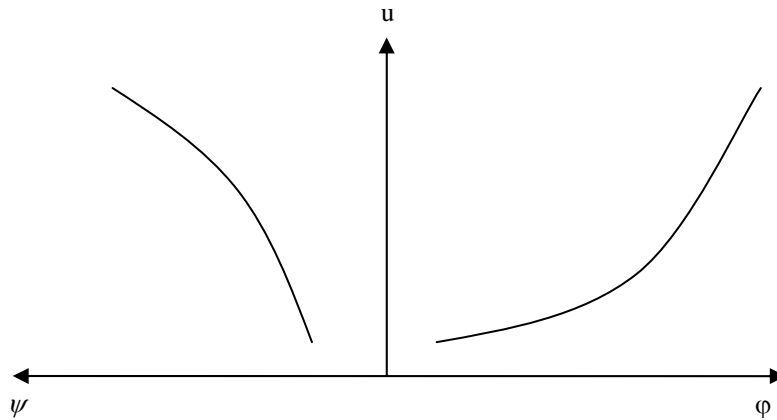


Figure 2. Representation of flow and sorption properties in two curves. The relation between u and ψ is used internally in the material, and the relation between u and ϕ at boundaries.

We consider a one-dimensional steady-state situation in a slab $0 \leq x \leq L$. The reference state $u = u_{ref}$ is kept on one side, $x=0$, and $u = u_L$ is kept on the other side, $x=L$, Fig. 3. We have:

$$\begin{aligned}
 -g &= \frac{d\psi}{dx} \\
 -g \cdot (x-0) &= \psi(x) - \psi(0) \\
 x &= \frac{\psi}{-g}
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Kirchhoff's flow potential varies linearly with x through the slab. The potential ψ is obtained by multiplying x by the factor $(-g)$. Let $u(x)$ be the measured moisture content through the slab, Fig. 3. The relation between u and x gives the relation between u and ψ obtained by multiplying x by the factor $(-g)$.

By measuring $u(x)$ and the constant flow g , we obtain $u(\psi)$ directly. In a conventional evaluation, the flow coefficient $D_u(u)$ is obtained by $-g$ divided by the derivative du/dx . In an exact numerical calculation to determine the flow between nodes, we need to integrate $D_u(u)$ according to Eq.(5). This 'circular' procedure is avoided if ψ is used directly.

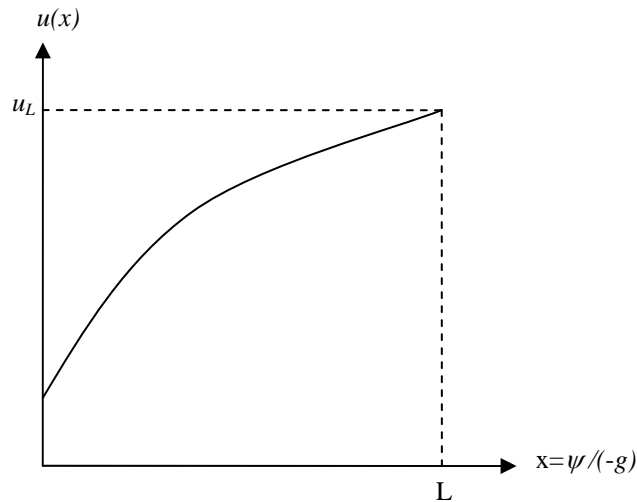


Fig 3. Steady-state distribution of moisture $u(x)$ through a slab. The curve and the measured flow g give $u(\psi)$ for the material, Eq.(12).

7. External Boundary

Let v_{air} be the absolute humidity of the air, and v_{surf} the absolute humidity at the surface (Figure 4). We use the following boundary condition:

$$g_n = -\frac{\partial \psi}{\partial n} \Big|_{surf} = \beta_v (v_{surf} - v_{air}) \quad (13)$$

Here, n denotes the normal coordinate (directed outwards), and β_v (m/s) is the surface moisture transfer coefficient related to a difference in v . It depends on the airflow conditions. There may be a moisture flow resistance between v_{surf} and the open-air surface. In this case the moisture flow over the boundary is lower and β_v is lower than values from the literature.

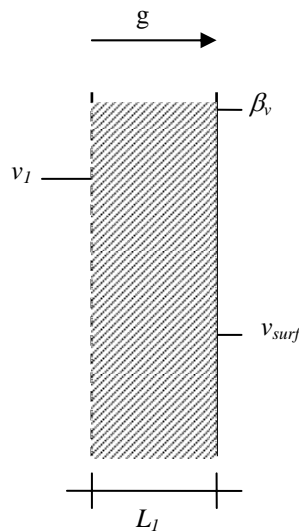


Fig. 4. Steady-state flow through a surface layer and a part L_l of the wood.

The surface flow may be expressed in moisture content u instead. Then we have for the right-hand side of Eq.(13):

$$\beta_u (u_{surf} - u_{air}) = \beta_v (v_{surf} - v_{air}) \quad (14)$$

Here, $u_{air}=u(\varphi_{air})$ is the equilibrium moisture content for the relative humidity φ_{air} of the air. We expect the factor β_v to be fairly constant. Then β_u may vary considerably due to the relations $u_{surf}=u(\varphi_{surf})$, $\varphi_{surf}=v_{surf}/v_{sat}(T_{surf})$ and $u_{air}=u(\varphi_{air})$, $\varphi_{air}=v_{air}/v_{sat}(T_{air})$. There is a variation caused by the different temperatures in the vapour content at saturation, $v_{sat}(T)$, and by the sorption isotherm. Therefore, we avoid the formulation involving β_u and u .

Let us now consider the boundary condition between the outside air and a point at the depth L_1 inside the material, see Figure 4. The vapour content at this depth is v_1 , which might be the value in the first internal node in a numerical model. We seek the flow g_n and the vapour content v_{surf} at the surface. We use a constant value of β_v . Here, we use Kirchoff's potential $\psi(v)$ with vapour content as dependent variable. We have in a local steady-state situation:

$$g_n = \frac{\psi(v_1) - \psi(v_{surf})}{L_1} = \beta_v (v_{surf} - v_{air}) \quad (15)$$

The equation to determine v_{surf} is then:

$$g_n = \psi(v_1) - \psi(v_{surf}) = L_1 \beta_v (v_{surf} - v_{air}) \quad (16)$$

8. Anisotropy

Let r, θ, z be the cylindrical coordinates fitted to the sapwood-heartwood boundary. There are different moisture flow coefficients $D_r(\phi)$, $D_\theta(\phi)$, $D_z(\phi)$, in radial, tangential and axial or fibre direction:

$$-g = \hat{r} \cdot D_r(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial r} + \hat{\theta} \cdot D_\theta(\phi) \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} + \hat{z} \cdot D_z(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (17)$$

Here \hat{r} , $\hat{\theta}$, and \hat{z} are unit vectors in the three cylindrical directions.

The flow coefficients may be different in heartwood and in sapwood. We get in the general three-dimensional case *six flow coefficients*, which all are functions of the moisture state ϕ (and the temperature). For each flow coefficient we define a corresponding Kirchoff potential:

$$\psi_\alpha^A = \psi_{ref} + \int_{\phi_{ref}}^{\phi} D_\alpha^A(\phi') d\phi' \quad (18)$$

A = sapwood or heartwood

$\alpha = r, \theta, z$

All six potentials are evaluated with the Kirchoffian moment method (Rosenkilde and Arfvidsson, 1997). The moisture flow vector Eq.(17) in heartwood and in sapwood becomes:

$$-\vec{g}^A = \hat{r} \cdot \frac{\partial \psi_r^A}{\partial r} + \hat{\theta} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_\theta^A}{\partial \theta} + \hat{z} \cdot \frac{\partial \psi_z^A}{\partial z} \quad (19)$$

This expression for the flow is inserted in the general moisture balance equation, Eq.(9). In cylindrical coordinates the moisture balance equation for wood becomes:

$$\rho_d \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi_r^A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi_\theta^A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi_z^A}{\partial z^2} \quad (20)$$

9. Internal Boundary

There is an internal boundary between heartwood and sapwood. Intensive variables ($\varphi, v, p, P_{p,w}$ and μ_w) are continuous at an internal boundary, while u is discontinuous. The flow coefficients, and in particular ψ , are of course different in different materials. We consider the boundary between sapwood and heartwood. The radial moisture flow-

coefficients are $D_{\phi_r}^{sap}(\phi)$ and $D_{\phi_r}^{heart}(\phi)$, and the corresponding Kirchhoff potential $\psi_r^{sap}(\phi)$ and $\psi_r^{heart}(\phi)$. The normal flow has to be continuous. We have the following boundary condition:

$$\frac{\partial \psi_r^{heart}}{\partial r} = \frac{\partial \psi_r^{sap}}{\partial r} \quad (21)$$

Figure 5 shows the one-dimensional steady-state case with an internal boundary between any two materials A and B. In our case we have $\psi_A = \psi_r^{heart}$ and $\psi_B = \psi_r^{sap}$. The values ϕ_1 and ϕ_2 are known, and the boundary value ϕ_{12} is to be determined. Here ϕ denotes any one of the variables in Eq.(1) except u . Using Kirchhoff potentials, we have:

$$g = \frac{\psi_A(\phi_1) - \psi_A(\phi_{12})}{L_A} = \frac{\psi_B(\phi_{12}) - \psi_B(\phi_2)}{L_B} \quad (22)$$

or

$$\psi_B(\phi_2) - \psi_B(\phi_{12}) = \frac{L_B}{L_A} \cdot \psi_A(\phi_{12}) - \frac{L_B}{L_A} \cdot \psi_A(\phi_1) \quad (23)$$

This equation determines ϕ_{12} .

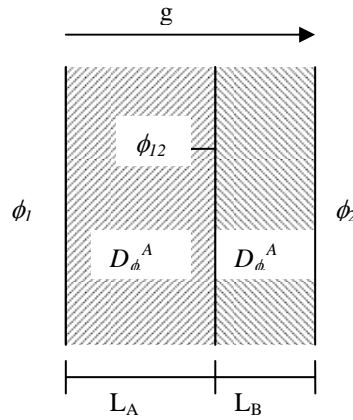


Figure 5. Steady-state flow through a slab consisting of two materials A and B.

10. Comparison with Experiments

10.1 Material data

Experimental results for Scots pine (*pinus silvestris*) are reported in Rosenkilde and Arfvidsson (1997). Moisture content distributions were measured in a number of specimens during a one-dimensional drying process. The specimens were dried from green condition in climate chamber at 60°C and 60% relative humidity. The specimens were made of heartwood and sapwood and sealed on four sides to establish a one-dimensional moisture flow either in radial, tangential or axial direction. Two different methods were used to measure the transient moisture distribution in the specimens. In the first method the specimen was cut into thin slices and the medium moisture content in each slice were evaluated using the dry weight method. This method worked well in tangential and radial directions. In the axial direction computer tomography (CT) scanning technology was used. This is a non-destructive method allowing measurements to be performed in the specimen during the whole drying period. The CT-scanner uses an X-ray tube and a detector array that rotates around the specimen. The method using CT-scanning to measure moisture distributions in wood is well described by Lindgren (1988, 1992).

The measured transient moisture distributions were then evaluated, using the evaluation method presented by Rosenkilde and Arfvidsson (1997). The obtained relations between u and ψ for radial, tangential and axial flow in heartwood and in sapwood at 60°C are shown in Table 1. In Rosenkilde and Arfvidsson, 1997, these results are presented as six curves. The corresponding curves using conventional moisture flow coefficients are also given.

Table 1. The Kirchhoff flow potential ψ at 60 °C for Scots pine sapwood and heartwood in all three directions to grain: radial, tangential and longitudinal

	Sapwood			Heartwood		
	long.	tan.	rad.	long.	tan.	rad
w	$\psi \cdot 10^7$	$\psi \cdot 10^7$	$\psi \cdot 10^7$	$\psi \cdot 10^7$	$\psi \cdot 10^7$	$\psi \cdot 10^7$
kg/m ³	kg/ms	kg/ms	kg/ms	kg/ms	kg/ms	kg/ms
40	0.40					
50	0.70		0.13		0.13	0.15
60	1.1	0.10	0.18	0.15	0.19	0.20
70	1.4	0.18	0.25	0.40	0.25	0.26
80	1.8	0.26	0.35	0.70	0.33	0.33
90	2.1	0.36	0.45	1.0	0.41	0.40
100	2.5	0.46	0.60	1.3	0.50	0.48
110	2.9	0.60	0.78	1.6	0.60	0.58
120	3.2	0.73	1.1	2.0	0.69	0.67
130	3.6	0.85	1.4	2.3	0.78	0.79
140	4.0	1.0		2.7	0.90	0.93
145		1.0				
150	4.6			3.0	1.1	1.1
155					1.2	
160	5.6			3.3		
165	6.2					
170				3.6		

10.2 Test experiment

Samuelsson & Arfvidsson (1994) presented two-dimensional transient measurements on wood during drying. The specimens were made of Scots pine and contained both heartwood and sapwood. The specimens have the following dimensions: length 1200 mm, width 144 mm and thickness 50 mm. The average density (ρ_d) was 417kg/m³. For the chosen specimen (No. 3) the heartwood percentage was 76% (Fig. 6). The specimens were dried in a experimental kiln, the first 72 hours at 52°C and 67% relative humidity, and then for 72 hours at 53,3°C and 52% relative humidity. Samples from the specimen were cut at different times during the drying. Each sample had a thickness of 31mm. The distance between the samples was 130mm. After each cut the crosscut was insulated with silicon to prevent axial moisture transport. The two-dimensional moisture distribution was measured using a cutting technique. Each sample was cut in 65 small rectangular pieces and the moisture content immediately measured using the dry weight method.

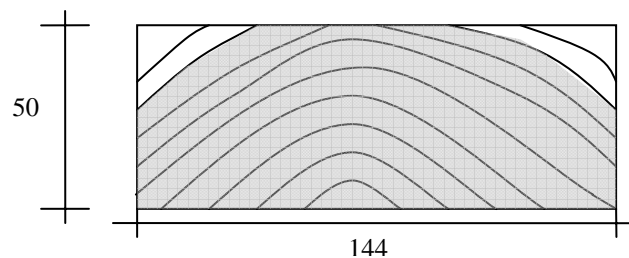


Figure 6. The test specimen used in the comparison between measurements and calculations. It is made of Scots pine with a length of 1200mm, a width of 144mm and a thickness of 50mm. The darker parts in the figure are heartwood.

10.3 Calculations

Calculations were made using a PC-program based on the described calculation model. The material data used in the calculations are given in Table 1. The experimental boundary conditions were used. A constant surface transfer coefficient is used in the calculations ($\beta_v = 0.01$ m/s).

11. Result

The present study begins with a basic theory for anisotropic moisture flow in wood using Kirchhoff potentials. Based on the theory a calculation model and a computer program are developed. To test the model, material data from measurements are used in calculations of two-dimensional drying of a piece of wood. The calculated result is compared with measured ones in Fig. 7.. The calculated values are the ones in bold face. The result is given in moisture content mass by mass (kg/kg), in percent, at four different times during the drying process. The measured values are mean values for the weighed cubes and the calculated values are mean values for the corresponding calculation cell in the numerical mesh.

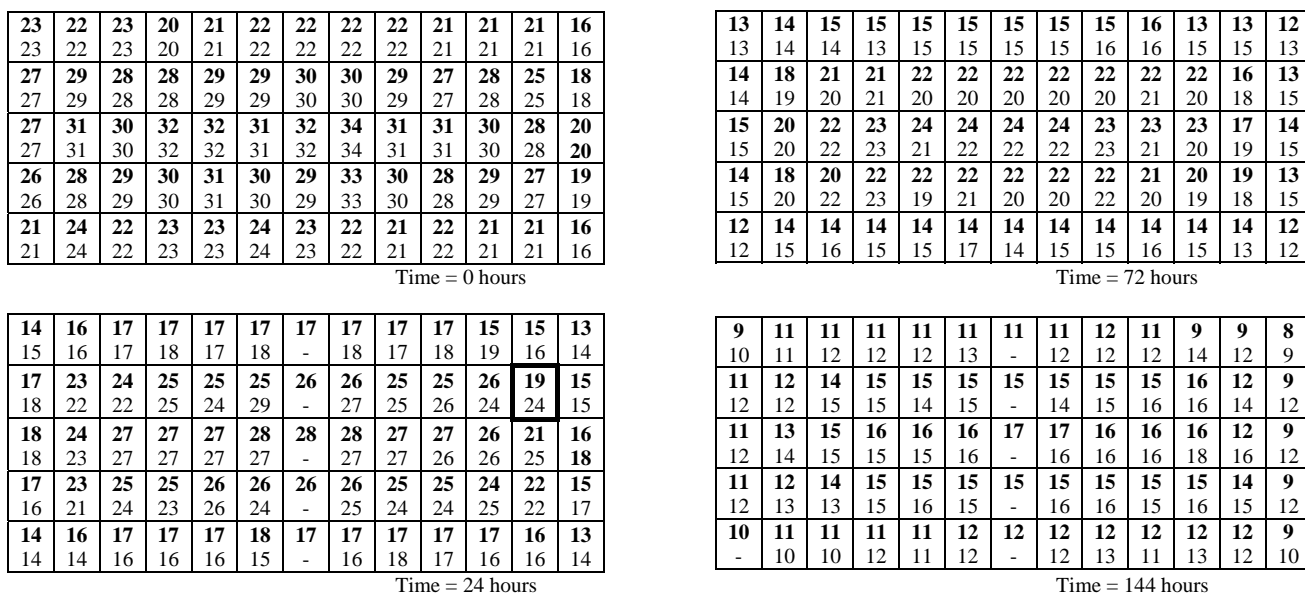


Figure 7. Comparison between calculated (top line, bold face) and measured (second line) moisture content at different time during drying

12. Discussion

The presented model gives the mathematical base for moisture flow calculations in wood. If the total air pressure and the temperature are constant the moisture state is determined by a single moisture state variable. The choice of potential does not really matter. Treated in a correct way, the result must be the same independently of the choice of potential. However, the use of different potentials may differ in simplicity to use mathematically and in numerical models. The use of Kirchhoff potential has distinct advantages in both those matters. In the moisture flow equation the functional-dependent flow coefficients vanishes. Only the difference in Kirchhoff potential determines the moisture flow. This will considerably simplify the implementation of the described theory into a numerical model.

Moisture flow coefficients must be determined from measurements. The use of Kirchhoff potentials has distinct advantages here too. An example is the above evaluation from steady-state measurements over a slab of the material. In a traditional evaluation, the derivative of $u(x)$ is used to determine $D_u(u)$. Then the integral of $D_u(u)$, (5), is used to determine the flow in the numerical model. This 'going in a circle' is not necessary when Kirchhoff potentials are used throughout the whole process, from measurements through mathematical and numerical modelling to moisture flow calculations.

The situation is more complicated at internal and external boundaries. Here, it is not sufficient to know $u(\psi)$. We have to go back to continuous variables such as relative humidity, vapour pressure etc. to solve the boundary flow balance. But it should be noted that the simplest way to deal with the flow in the material layers adjacent to the boundary surface is to use Kirchhoff potentials.

The calculated results show good agreement with the measured ones throughout the whole simulation time with one exception. The largest difference occurs in a cell after 24 hours. The measured value is 24% and the calculated is 19%. The cell with the largest discrepancy lies close to the boundary between sapwood and heartwood. In the beginning of the calculation, parts of the wood have moisture content above the fibre saturation point. This indicates uncertainties considering the moisture flow above fibre saturation.

The calculated values close to the outer boundary agrees well with the measured ones. The used value of β_v (0.01 m/s) to simulate the boundary transfer seems to be quite right.

The agreement is quite satisfactory considering the natural variation in wood from one piece to another. The model simulates well the asymmetric drying caused by the polar anisotropy and the non-linear moisture flow in both sapwood and heartwood.

It is also to be noticed that the computer calculation time is very short, although complications such as anisotropy and moisture-dependent moisture flow are taken into account in the model. A reason for this is the use of Kirchhoff potentials. By using them it is not necessary to evaluate integrals in each calculation step to obtain the moisture flow. The Kirchhoff potentials simplify the whole process from measurement, through mathematical and numerical modelling to numerical calculations.

References

- Arfvidsson, J. and J. Claesson. 1989. A PC based Method to Calculate Moisture Transport. International Symposium, ICHMT, International centre for Heat and Mass Transfer. Dubrovnik, Yugoslavia.
- Avramidis, S., Englezos, P., and Papanthanasίου, T. 1992. Dynamic nonisothermal transport in hygroscopic porous media: moisture diffusion in wood. *AIChE J.* 38(8): 1279-1287.
- Carslaw, H. and J.C. Jaeger, 1959. *Conduction of Heat in Solids*, pp. 8-13, 2:nd ed., Oxford University Press, Oxford.
- Claesson, J. 1993. A Few Remarks on Moisture Flow Potentials. International Energy Agency, Heat, Air and Moisture Transfer in Insulated Envelope Parts, Report Annex 24, Task 1, modelling.
- Claesson, J. 1997. Mathematical Modelling of Moisture Transport. International Conference of COST Action E8 Wood Mechanics, Wood-water relations. Copenhagen, Denmark.
- Lindgren, O. 1988. Non-destructive Measurements of Density and Moisture Content in Wood using Computed Tomography. Licentiate thesis. Royal Institute of Technology, Sweden.
- Lindgren, O. 1992. medical CT-scanners for Non-destructive Wood Density and Moisture Content Measurements. Doctoral Thesis. Luleå University of Technology, Sweden.
- Liu, J.Y. 1990. Lumber Drying in Medium with Variable Potentials. *In: General papers: Phase change and convective heat transfer. Proceedings of AIAA/ASME thermophysics and heat transfer conference, Seattle, WA.* Eds. K. Vafai, M Ebadian and T.Biller. The American Society of Mechanical Engineers, New York. pp. 149-156.
- Luikov, A.V., 1966. *Heat and Mass Transfer in Capillary-porous bodies.* Pergamon Press, Oxford.
- Plumb, O.A., C.A. Brown, and B.A. Olstead. 1984. Experimental Measurements of Heat and Mass Transfer During Convective Drying of Southern Pine. *Wood Sci. Technol.* 18: 187-204.
- Rosenkilde, A. and J. Arfvidsson, 1997. Measurement and Evaluation of Moisture Transport Coefficients During Drying of Wood. *Holzforschung* 51: 372-380.
- Samuelsson, A and J. Arfvidsson, 1994. Measurement and Calculation of Moisture Content Distribution During drying. Fourth International IUFRO Wood Drying Conference, Rotorua, New Zealand, August 9-13: 107-113.
- Samuelsson, A. and O. Söderström. 1994. Measurement of Surface Emission Factors in Wood Drying. Fourth International IUFRO Wood Drying Conference, Rotorua, New Zealand, August 9-13: 107-113.
- Stanish, M.A., G.S. Schajer, and F. Kayihan. 1986. A mathematical model of drying for hygroscopic porous media. *AIChE J.* 32(8): 1301-1311.

MULTI-SCALE MODELING OF THE HEAT AND MASS TRANSFER IN A MONOLITHIC METHANE STEAM-REFORMER FOR HYDROGEN PRODUCTION

Luis Evelio Garcia Acevedo

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis/SC
evelio@labcet.ufsc.br

Amir Antonio Martins Oliveira

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis/SC
amirol@emc.ufsc.br

Abstract. Here we present a heat and mass transfer analysis for the catalytic methane steam-reforming in a porous monolithic reactor. Thermodynamic analysis provides the bounds for temperature, pressure and steam-methane molar ration for optimum operation. However, the reactor operation is also constrained by chemical kinetics and heat and mass transfer limitations. Porous washcoated monoliths have been used for a long time in the automotive industry as catalytic converters for destruction of gas and particulate pollutants. Here we analyze the modeling issues related to a multi-scale porous structure and develop a model able to assess the advantages and drawbacks of using a monolith as support for a catalyst layer for steam-reforming.

Keywords: multi-scale modeling, porous media, steam-reforming, hydrogen, monolithic reactor.

1. INTRODUCTION

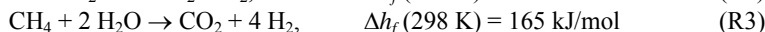
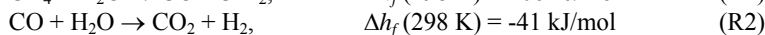
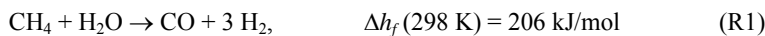
Fuel cells have become available as a near future alternative for decentralized energy production. The fuel choice for proton exchange fuel cells (PEM) is hydrogen which has to be provided with sufficient purity. Hydrogen presents several advantages from the environmental point of view, compared to fossil fuels, when used as an energy source for mechanical and electrical decentralized or mobile power production. When used in fuel cells it provides an electrochemical clean, efficient and quiet energy conversion system with zero or ultra-low emissions. As pointed by Biyikoglu (2005), more research is necessary to achieve the desired performance and integration of fuel cell stacks and associated sub-systems, including fuel storage, reforming and processing, air delivery system, heat exchangers, thermal integration, humidification and water management, and DC power processing sensors and controls. A hydrogen production unit by hydrocarbon reforming may be integrated to a small to medium fuel cell systems (under 10 kW) if it is thermally efficient, compact and selective towards hydrogen. Usually, a CO removal operation is always necessary.

Mathiak et al. (2004) (followed by Dokupil et al., 2006) developed an integrated compact reformer-PEMFC system for production of 2.5 kW of electrical power. The steam-reforming reactor was operated at 800°C and subsequent water-gas shift (WGS) reactors, a high temperature reactor operating at 400°C and a low temperature reactor operating at 200°C, were used for CO removal. The authors relied heavily on information extracted from industrial scale steam-reformers in which the reacting mixture flows along 7.5 to 12 m long tubes with inner diameter between 7 to 13 cm (Twigg, 1989; Larmine e Dicks, 2000, Kordesh and Simader, 1996). However, in compact steam reformers, a host of different technologies can be used to increase thermal and chemical integration within the reformer, specially an enhanced heat and mass transfer. From these, the use of washcoated monoliths is a promising technology, since they provide high surface area available for catalysis combined to low pressure drop.

Here, we present an analysis of the hydrogen production from the steam-reforming of natural gas in a washcoated monolithic reactor. The monolith provides a continuous solid structure, favoring temperature equalization by conduction heat transfer. The washcoat layer provides a high specific internal surface area increasing the catalytic activity. The analysis is focused to operation conditions able to provide 5 kW of electrical power in a PEM fuel cell. The adequate range for temperature, pressure and steam-methane ratio and the equilibrium concentration of products were determined previously (Garcia and Oliveira, 2006). A heat and mass transfer model, with chemical reaction and heat transfer from the exterior, is then developed to calculate the rates of conversion to products and the thermal and mass transfer limitations of the basic design. The model uses the volume-averaged equations for conservation of thermal energy and mass of chemical species and properly accounts for the multi-scale nature of the porous monolith through a combined microscopic-macroscopic treatment for the diffusion-reaction. A treatment for internal diffusion in catalyst particles has been used previously in the modeling of adsorption enhanced steam reforming. Xiu et al. (2002) uses a simplified diffusion model, which is extended in Xiu et al. (2003). The authors point out the excessive

computational CPU time to solve the detailed treatment. Here, an equivalent to an intra-particle model is developed for a monolith reactor, which is then simplified taking into account the multi-scale nature of the monolith.

A reduced mechanism for the steam reforming including five chemical species (CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2) and three global reaction rates is assumed. These are the steam reforming (R1), the water gas shift reaction (R2) and the methanation reaction (R3):



The methanation reaction is the global steam-reforming reaction to saturated products. Chemical kinetics and adsorption constants are obtained from the literature for nickel-alumina based catalysts. A comparison of the different sets of parameters available in the literature (Garcia, 2006) showed the expected variation in behavior exhibited by different catalytic particles and reactor conditions. Here, a given set of parameters, also used by other authors, were used as a basis to analyze the reactor performance and to compare different geometric and operation conditions.

A thermodynamic analysis presented elsewhere (Garcia and Oliveira, 2006) verified the equilibrium conditions associated to the production of hydrogen to power a 5 kW PEM fuel cell operating at 80°C with 50% efficiency. The reforming unit analyzed consisted of water and methane heaters, a water evaporator for steam production, a steam and methane super-heater, a methane steam reformer and an external combustion reactor to produce the amount of heat needed for the heating, phase change and reforming operations. That analysis assumed that the reformer remains isothermal at the reforming temperature set. Table 1 summarizes the operation conditions assumed for the reforming reactor and the equilibrium performance parameters that are obtained.

Table 1: Operation parameters and equilibrium performance parameters for the steam-reforming reactor (Garcia and Oliveira, 2006).

Reforming reactor operation parameters:			
Reforming pressure	P ,	atm	1.2
Reforming temperature	T ,	°C	700
Inlet steam-to-methane molar ratio	R		4
Equilibrium conditions at reactor outlet:			
Outlet hydrogen number of moles	n_{H_2} ,	moles	3.469
Dry-basis outlet hydrogen mole fraction	X_{H_2}		0.7764
Equilibrium results for a PEMFC producing 5 kW at $T_{\text{cel}} = 80^\circ\text{C}$, $\eta_{\text{cel}} = 0.5$:			
Reformer outlet hydrogen mass flow rate	m_{H_2} ,	kg/s	8.7×10^{-05}
Total inlet mass flow rate of methane	$m_{\text{CH}_4 \text{ T}}$,	kg/s	3.3×10^{-04}
Inlet mass flow rate of water	$m_{\text{H}_2\text{O}}$,	kg/s	9.2×10^{-04}
Reformer efficiency:			
Reforming reactor efficiency	η_{ref}		0.6

In Table 1, m_{H_2} is the required equilibrium reformer outlet hydrogen mass flow rate to power a 5 kW PEMFC operating at 80°C with 50% cell efficiency. The total mass flow rate of methane $m_{\text{CH}_4 \text{ T}}$ includes the mass flow rate of methane needed for the reforming reactions as well as the auxiliary mass flow rate of methane needed for water and methane heating from 298 K, for water phase change and also to provide the necessary thermal energy to keep the reforming reaction isothermal.

The values listed in Table 1 are used here as reference values. This analysis provides the framework for the reactor sizing and for establishing the adequate operation conditions. The solid carbon production is not taken into account in the chemical kinetic mechanism. Therefore, deactivation by coke formation is not explored.

3. HEAT AND MASS TRANSFER ANALYSIS

The thermodynamic analysis provides the equilibrium values of concentration and heat transfer rates. However, it does not provide the rates at which chemical reaction, mass transfer and heat transfer occurs. The proper reactor design requires a transport model. Figure 1 presents a rendering of the monolith reactor under analysis. The monolith is formed by a large number of square cross section channels which span the entire reactor length. A washcoat layer, formed by alumina particles impregnated with nickel crystals, coats each channel's walls. The flow of the reacting mixture occurs along the channels (x direction). Mass transfer by diffusion allows the reacting species to reach the catalytic sites within the washcoat (along the z direction). There, the conversion to products occurs and they diffuse back to the channel where they are advected out. In the model developed all reaction occurs catalytically within the washcoat.

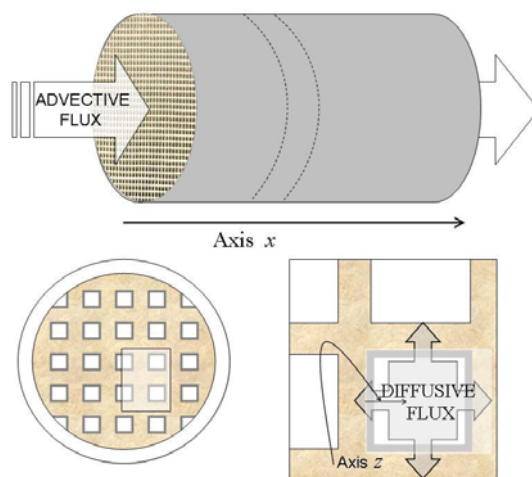


Figure 1: Rendering of the monolith reactor under analysis showing the channels and the x and z axis.

The model developed combines a macroscopic and a microscopic treatment. The macroscopic treatment considers the effects of heat and mass transfer in the channels and the monolith. Figure 2 presents a rendering of an enlarged view of the monolith, showing the channel, the washcoat (active) layer and the inert walls. The macroscopic treatment considers the gas inside the channels as the β phase, and the solid monolith as the $\sigma+\tau$ phase. In the β phase heat transfer by conduction and advection occurs. Mass transfer occurs by diffusion and advection. In the $\sigma+\tau$ phase there is heat transfer by conduction and thermal energy generation by chemical reaction. The kinetics of the chemical reactions is accounted for in the microscopic treatment.

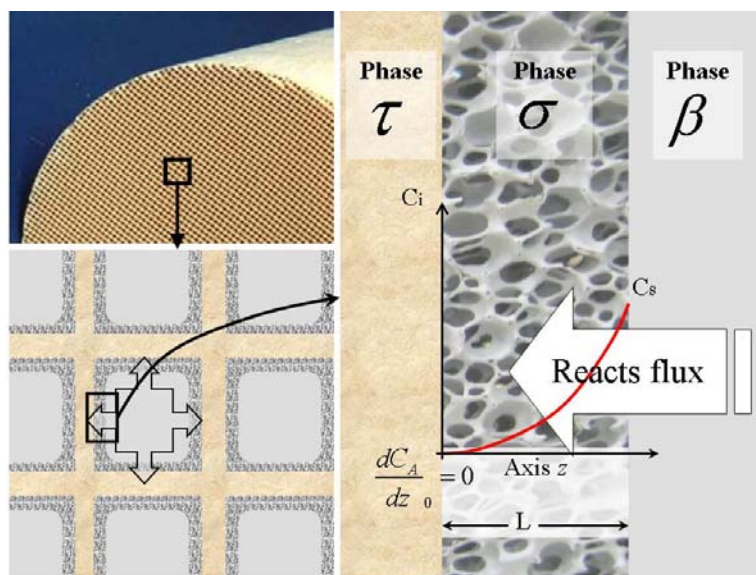


Figure 2. Enlarged view of the monolith, showing phases β (gas within the channels), σ (washcoat (active) layer) and τ (the inert monolith wall).

The microscopic treatment is diffusion-reaction problem in the washcoat. Figure 3 presents a rendering of the channel (with dimensions h and b), the washcoat (with thickness L_σ) and the inert walls. The insert shows that the washcoat layer (σ phase) is formed by a gas phase, phase γ , and by a solid catalytic layer, phase ω . Note that, volumetrically, $\gamma+\omega = \sigma$. For the microscopic model, there is mass transfer by diffusion across an effective medium (phase σ) and surface chemical reaction at the $\gamma\omega$ interface. The temperature of the washcoat layer is assumed uniform and equal to the $\sigma+\tau$ phases (solid monolith phase) temperature calculated from the macroscopic model in a local z coordinate. The surface mass flux at the β - σ interface is passed to the macroscopic model as a source term in the species mass conservation equation. The thermal energy produced (or absorbed) at the $\gamma\omega$ interface is applied to the macroscopic model solid energy equation ($\sigma+\tau$ phase) also as a source term. This model considers that there is separation of length scales. In Figure 3, b and h are the channel cross section width and height, L_σ is the washcoat layer

thickness, L_β is the channel length (equal to the monolith length) and D is the monolith diameter. The separation of length scales requires that

$$L_\sigma \ll (b, h) \ll (L_\beta, D)$$

This separation of length scales allows for writing two sets of equations whose solutions are coupled through the β - σ interface.

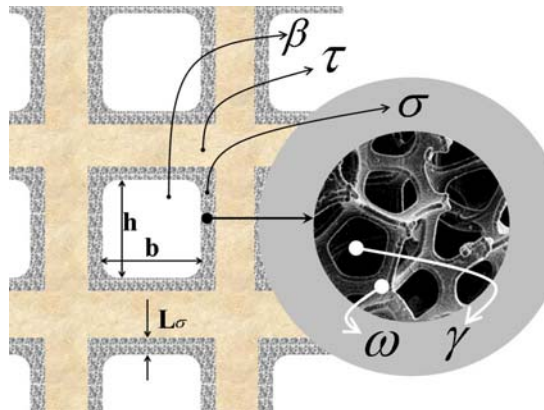


Figure 3. Rendering of the channels cross section. The magnification of the washcoat layer shows phases γ (gas within the washcoat) and ω (solid particles).

3.1 MACROSCOPIC MODEL

The macroscopic model is based on volume-averaged transport equations. The variables listed below are volume-averaged over a suitable representative elementary volume (Kaviany, 1995). Since the permeability of the monolith is high, pressure drop along the channels is negligibly small and therefore a volume-averaged momentum equation is not solved.

Gas phase mass conservation:

For a one-dimensional flow in a uniform porosity porous medium, the volume-averaged mass conservation equation becomes:

$$\frac{\partial(\varepsilon_\beta \rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_\beta \rho_g u_g)}{\partial x} = 0 \quad 1$$

where ε_β is the porosity of the monolith (volume of monolith channels divided by the total volume of the monolith) and ρ_g and u_g are the gas mixture density and velocity respectively. The gas phase velocity in the monolith channels is equivalent to the intrinsic phase-averaged velocity in the β phase (Kaviany, 1995).

Gas phase species i mass conservation:

The volume-averaged one-dimensional advection-diffusion equation with chemical reaction for the conservation of mass of a chemical species i is:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\beta \rho_g Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_\beta \rho_g u_g Y_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_\beta \rho_g (D_{im} + D_{x,m}) \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \varepsilon_\beta \dot{w}_{r,i,\beta} \quad 2$$

where Y_i is the species i intrinsic volume-averaged mass fraction, D_{im} is the species i molecular mass diffusion coefficient in the mixture, $D_{x,m}$ is the gas mass axial dispersion coefficient and $\dot{w}_{r,i,\beta}$ is the species i volume averaged reaction rate.

Gas phase thermal energy conservation:

The one-dimensional volume-averaged energy equation for the gas phase assumes thermal non-equilibrium between the gas and solid phases. This thermal non-equilibrium is modeled by an interfacial surface-convection heat transfer coefficient. The equation includes a transient term, the advection of thermal energy along the channels, the heat transfer by conduction along the channels, including the effect of thermal axial energy dispersion, and interfacial surface-convection heat transfer with the solid phase. It is written as:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\beta}\rho_g c_{pg} T_g) + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_{\beta}\rho_g u_g c_{pg} T_g) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon_{\beta}(\lambda_g + \rho_g c_{pg} D_{x,T})\frac{\partial T_g}{\partial x}\right) + \left[h_{sg}\left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_{\beta}}\right)(T_s - T_g)\right]\varepsilon_{\beta} \quad 3$$

where λ_g is the molecular gas thermal conductivity of the mixture, $D_{x,T}$ is the energy axial dispersion coefficient, h_{sg} is the interfacial heat transfer coefficient between gas and solid phase, and $S_{\beta\sigma}$ is the specific interfacial area between the gas and solid phases.

Solid phase thermal energy conservation:

The one-dimensional volume-averaged energy equation for the solid phase includes a transient term, the axial heat transfer by conduction along the solid part of the monolith, interfacial surface-convection heat transfer with the gas phase in the channels, thermal energy generation (absorption) due to the reforming reactions in the washcoat and an external heat transfer to the environment. It is written as:

$$\frac{\partial}{\partial t}((1 - \varepsilon_{\beta})\rho_s c_{ps} T_s) = \frac{\partial}{\partial x}\left((1 - \varepsilon_{\beta})\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x}\right) - \left[h_{sg}\left(\frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_{\beta}}\right)(T_s - T_g)\right]\varepsilon_{\beta} + (\Delta h_{r,i}\dot{W}_{r,i,\beta})\varepsilon_{\beta} - \left[\frac{h_e P_m}{A_m}(T_s - T_{\infty})\right] \quad 4$$

where ρ_s is the solid density, λ_s is the molecular thermal conductivity; $\Delta h_{r,i}$ is the heat of reaction associated to species i , h_e is the monolith external heat transfer coefficient, T_{∞} is the monolith external ambient temperature, P_m is the monolith external perimeter and A_m is the monolith external surface area. The external heat transfer coefficient accounts for, in an approximate way, the overall heat transfer to the external heat source (methane-air combustion).

The boundary conditions for the macroscopic model include prescribed temperature and concentrations at the inlet and parabolic conditions at the outlet. Zero heat transfer is assumed from the solid at the outlet. They are written as:

$$\begin{aligned} &\text{At } x = 0, \\ &(1) \quad m_g = \rho_g A_m u_g = m_{g,0} \\ &(2) \quad Y_i = Y_{i,0} \\ &(3) \quad T_g = T_{g,0} \\ &(4) \quad \partial T_g / \partial x = 0 \\ &\text{At } x = L_m, \\ &(5) \quad \partial Y_i / \partial x = \partial T_g / \partial x = \partial T_s / \partial x = 0 \end{aligned} \quad 5$$

Initial conditions are not specified since the analysis focus on steady-state. The mass flow rate of gas is kept constant. Ideal gas behavior is assumed for the gas mixture.

The molecular diffusion coefficients are calculated from the Chapman-Enskog model for diluted mixtures (Bird et al., 1960) assuming binary diffusion of each species in a nitrogen gas. These values are then correlated in the form

$$D_{i,m} = \frac{a(T/300)^b}{p/101325}$$

where T is the gas temperature in K and p is the gas pressure in Pa. Table 2 shows the values for the constants a and b for the species considered. Table 2 also shows the heat of reaction associated to each species i .

The axial mass and thermal dispersions are estimated assuming laminar flow in a circular channel, i.e.,

$$\frac{D_{x,m}}{D_{i,m}} = \frac{Pe_m}{48}$$

$$\frac{D_{x,T}}{\alpha_g} = \frac{Pe_g}{48}$$

where the mass and thermal Peclet numbers are

$$Pe_m = \frac{u_g D_h}{D_{i,m}}$$

$$Pe_g = \frac{u_g D_h}{\alpha_g}$$

As an approximation, the channel diameter is modeled using a hydraulic diameter as

$$D_h = \frac{2bh}{(h+b)}$$

The interfacial surface-convection heat transfer coefficient is obtained from the solution of a laminar non-reactive flow in a square channel (Bird et al., 1960). From the Nusselt number, the interfacial heat transfer coefficient is obtained from

$$Nu = \frac{h_{sg} D_h}{\lambda_g}$$

The external surface-convection heat transfer coefficient is representative of a cylinder in a turbulent cross flow and is kept constant. Gas and solid thermal conductivities and heat capacities are estimated at an averaged temperature and kept constant. Table 3 shows the values used.

Table 2. Values for the molecular diffusion coefficients and enthalpy of reaction.

Specie	$D_{i,m}$	m^2/s	$\Delta h_{i,r}$
	a, m^2/s	b	J/kg
CH ₄	0.216×10^{-4}	1.750	-4.67×10^6
H ₂ O	0.303×10^{-4}	1.632	-13.43×10^6
H ₂	0.787×10^{-4}	1.750	00
CO	0.216×10^{-4}	1.730	-3.95×10^6
CO ₂	0.177×10^{-4}	1.755	-8.94×10^6

Table 3. Values and parameters for the transport, heat transfer and mass transfer coefficients.

Parameter			Value
Gas specific heat	$c_{p,g}$	J/kg-K	1546
Gas thermal conductivity	λ_g	W/m-K	0.03
Solid density	ρ_s	kg/m ³	0.3160
Solid specific heat	$c_{p,s}$	J/kg-K	0.675
Solid thermal conductivity	λ_s	W/m-K	5.0
Channel Nusselt number	Nu		2.976
Channel Sherwood number	Sh		2.976
External heat transfer coefficient	h_e	W/m ² -K	100

3.2 MICROSCOPIC MODEL

The microscopic model considers the diffusion and chemical reaction in the washcoat and, considering the difference in length scales; it is treated as a one-dimensional problem. The volume-averaged species i conservation equation, assuming a purely diffusive process (in a diluted mixture approximation), written in molar units is

$$0 = \frac{d}{dz} \left(\varepsilon_\gamma c_g D_{i,e} \frac{dX_i}{dz} \right) + \varepsilon_\gamma \frac{\dot{w}_{r,i,\sigma}}{M_i} \quad 6$$

where ε_γ is the porosity of the washcoat (phase σ), $D_{i,e}$ is the isotropic washcoat effective mass diffusivity of species i , and M_i is the molecular weight of species i . Considering that the gas species are diluted with nitrogen, a more rigorous Stefan-Maxwell formulation is not necessary and a simple binary diffusion modeled by Fick's law is accurate enough.

The volumetric σ -phase mass chemical reaction rate is related to the intrinsic molar surface reaction rate by

$$\dot{w}_{r,i,\sigma} = \dot{r}_{r,i,\sigma} \rho_{cat} M_i \quad 7$$

where ρ_{cat} is the volumetric concentration of catalyst particles (per volume of σ -phase).

For a constant pressure and temperature mixture, Eq. (7) can be rewritten in terms of the molar fraction, becoming,

$$0 = \frac{d^2 X_i}{dz^2} + \frac{\rho_{cat}}{c_g D_{i,e}} \dot{r}_{r,i,\sigma} \quad 8$$

The boundary conditions for the microscopic model are:

$$\text{At } z = 0, \quad \frac{dX_i}{dz} = 0. \quad 9$$

$$\text{At } z = L_w, \quad X_i = X_{\beta\sigma,i}$$

The interfacial mole fraction of the chemical species i $X_{\beta\sigma,i}$ is not known a priori, but is a result of the coupling between the microscopic and the macroscopic models as shown in the following.

The washcoat effective diffusivity is calculated from a model developed by Merzedur and Kaviany (2001),

$$\frac{D_{i,e}}{D_{i,m}} = \left(1 - (1 - \varepsilon_\gamma) \right)^{0.46}$$

3.3 COUPLING THE MICRO AND MACRO MODELS

The micro and macro models are coupled through the mass fluxes at the β - σ interface. The microscopic model is solved using an interface molar fraction $X_{\beta\sigma,i}$ as boundary condition. This condition is initially guessed. From the solution of the microscopic model, the species mass fluxes at the β - σ interface can be expressed as:

$$\dot{m}_{\beta\sigma,i} = \left[-c_g D_{i,e} \frac{dX_i}{dz} \Big|_{z=L\sigma} \right] M_i \quad 10$$

The volumetric reaction rate in the macroscopic model is obtained from the mass flux coming from the microscopic model in the $\beta\sigma$ interface by

$$\dot{w}_{r,i,\beta} = \dot{m}_{\beta\sigma,i} \frac{S_{\beta\sigma}}{\varepsilon_\beta} \quad 11$$

where ε_β is the porosity, and $S_{\beta\sigma}$ is the specific interfacial area of the β phase. Then, the macroscopic model is solved and returns the volume-averaged value for the species concentration at the β (channel bulk) phase $c_{\beta,i} = Y_{i,\beta} / M_i$. A surface mass convection model then requires that

$$\dot{m}_{\beta\sigma,i} = \frac{Sh_{\beta\sigma,i} D_{i,m}}{D_{\beta}} (c_{\beta\sigma,i} - c_{\beta,i}) \quad 12$$

and this provides a new estimate for the washcoat species surface concentration $X_{\beta\sigma,i} = c_{\beta\sigma,i} / c_{\beta\sigma}$. Then, by an iterative process between the macroscopic and microscopic formulations, a final converged solution is obtained.

The microscopic model is solved as a sub-grid model for each numeric cell in the macroscopic model. From this solution, the value of the volume-averaged reaction rate becomes available and allows for the solution of the macroscopic model. After obtaining the β phase (bulk) species concentration, the interface mass concentration is calculated. This new value of surface concentration allows for new iteration in the microscopic model. In order to reduce the computational time, each solution of the microscopic model starts from the solution for the preceding node. This was responsible for a considerable reduction in computational time. The final solution is obtained when the variation in the parameters calculated drop below a convergence criteria. The solution of the equations requires a chemical kinetic model for the surface reactions, and this is reviewed next.

3.4 SURFACE CHEMICAL REACTION RATE MODEL

The solution of the microscopic model requires a chemical kinetic mechanism and expressions for the elementary reaction rates. Most results available in the literature for alumina supported nickel catalysts point to a Langmuir-Hinshelwood kinetic mechanism. Xu and Froment (1989) developed a 13-step mechanism from which 3 reactions are selected assuming that the surface reaction is the rate determining step. These three reactions divide the same active sites and for this reason the reaction rates share the same denominator which acts as an inhibitor. The elementary reaction rates can be written as

$$r_1 = \frac{\frac{k_{e1}}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{e1}} \right)}{(DEN)^2} \quad 13$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_{e2}}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{e2}} \right)}{(DEN)^2} \quad 14$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_{e3}}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{e3}} \right)}{(DEN)^2} \quad 15$$

The inhibition term is:

$$DEN = 1 + K_{aCO} P_{CO} + K_{aH_2} P_{H_2} + K_{aCH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{aH_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad 16$$

In these equations, p_i is the species- i partial pressure (Pa), k_{ci} is the kinetic constant, K_{ei} is the chemical equilibrium constant and K_{ai} is the adsorption equilibrium constant. Using the set of parameters shown below, the reaction rates r_i return in kmol/kg_{cat}-s. The values of the activation energy satisfy Arrhenius equations and the enthalpies satisfy Van't Hoff equations. Then, for the kinetic constant we have:

$$k_{ci} = A(k_{ci}) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad 17$$

where

$$A(k_{ci}) = k_{ci,T_r} \exp\left(\frac{E_i}{RT_r}\right) \quad 18$$

Here, $A(k_{ci})$ is the pre exponential coefficient for the kinetic constant, E_i is the activation energy, R is the universal gas constant (8314.172 J/kmol-K) and T_r the temperature of reference.

For the adsorption constant we have;

$$K_{a_j} = A(K_{a_j}) \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad 19$$

where

$$A(K_{a_j}) = K_{a_j,T_r} \exp\left[\frac{\Delta H_j}{RT_r}\right] \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad 20$$

Here, $A(K_{a_j})$ is the pre exponential coefficient for the adsorption constant, and ΔH_j is the adsorption enthalpy change.

From the chemical kinetic mechanism, the formation and destruction rates of the chemical species are calculated from

$$\begin{aligned} r_{CH_4} &= -(r_1 + r_3) \\ r_{H_2O} &= -r_1 - r_2 - 2r_3 \\ r_{H_2} &= 3r_1 + r_2 + 4r_3 \\ r_{CO} &= r_1 - r_2 \\ r_{CO_2} &= r_2 + r_3 \end{aligned} \quad 21$$

In order to select appropriate kinetic parameters, 10 sets of kinetic parameters available in the literature were converted for the same basis kmol/kg_{cat}-s and compared under the same set of temperature and pressures (Garcia and Oliveira, 2006). Large discrepancies were found among the reaction rates predicted from these parameters. A few differences were found to be related to typographic errors when the parameters were listed on the references. Other differences, however, seem to be related to differences in behavior between the different catalyst particles and supports tested by the different authors. In order to be able to generate data that could be compared to most of the literature available, the well known parameters provided by Xu and Froment (1989) were selected, since these have been the most widely used for steam-reforming design. The parameters of the equations for the kinetic and adsorption constants are summarized in Table 4. The kinetic and adsorption parameters have units such that the intrinsic reaction rates result in kmol/kg_{cat}-s.

Table 4 Parameters for the kinetic and adsorption constants used in the simulation.

Parameters for the chemical kinetic constants			Parameters for the adsorption constants			
Reaction 1	Reaction 2	Reaction 3	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO
E ₍₁₎ [kJ/mol]	E ₍₂₎ [kJ/mol]	E ₍₃₎ [kJ/mol]	DH _(CH₄) [kJ/mol]	DH _(H₂O) [kJ/mol]	DH _(H₂) [kJ/mol]	DH _(CO) [kJ/mol]
240.1	67.13	243.9	-38.28	88.68	-82.9	-70.65
k _{cT(1)}	k _{cT(2)}	k _{cT(3)}	K _{aT(CH₄)}	K _{aT(H₂O)}	K _{aT(H₂)}	K _{aT(CO)}
1.842×10 ⁻⁴	7.558	2.193×10 ⁻⁵	0.1791	0.4152	0.0296	40.91

Next, the results of the model are presented.

4. RESULTS AND ANALYSIS

From the thermal and equilibrium analysis, five basic conditions of temperature and steam to methane ratio were selected for the calculations, as presented in Table 5.

Table 5 Temperature and molar ratio conditions selected for the simulation

T° C	Methane to steam molar ration		
	3:1	4:1	5:1
650	x		x
700		x	
750	x		x

The pressure was kept at 1.2 bar. The external ambient temperature was set to the inlet gas temperature. Other properties and conditions are listed in Table 6.

Table 6 Conditions selected for the simulations.

Parameter			Value
Total pressure	p	bar	1.2
Gas mass flow rate	m_g	kg/s	15×10^{-3}
Monolith length	L_β	m	0.15
Monolith diameter	D_m	m	0.03
Channel cross section	$h = b$	m	0.0015
Washcoat thickness	L_σ	m	50×10^{-6}
Number of channels per inch squared	ppis		400
Porosity of the monolith	ϵ_β	$\frac{m^3_{\text{pore}}}{m^3_{\text{MONOLITH}}}$	0.595
Porosity of the washcoat	ϵ_γ	$\frac{m^3_{\text{pore}}}{m^3_{\text{WASHCOAT}}}$	0.72
Catalyst mass per volume of porous medium	ρ_{cat}	$\frac{kg_{\text{cat}}}{m^3_{\text{WASHCOAT}}}$	44.0
Washcoat effective diffusivity	$D_{i,e}$	m^2/s	5.0

Here, the interest lies in compact, small size reactors. Then, the simulations are restricted to a small diameter reactor. Analysis of the radial heat transfer conduction resistance shows that a radially lumped model is a good approximation for monolith diameters smaller than 3 cm (Garcia, 2006).

In all figures presented, the ordinate axis represents the monolith axial coordinate divided by the monolith length. The legends indicate the absolute inlet gas temperature and the steam-to-methane molar ratio (T(K) - R). Figure 4(a) presents the variation of the gas temperature along the reactor length for the five temperature/steam-methane ratios simulated. It can be observed that the gas flow enters the reactor at the inlet temperature specified and its temperature decreases along the reactor due to the endothermic behavior of the global reaction. Figure 4(b) presents the axial variation of the solid temperature. At the reactor inlet, the strong reaction rates cause a sharp decrease of the solid temperature. As the reaction rate drops along the reactor, the solid temperature reaches a plateau with temperature close to the external ambient temperature even, as a result of the heat transfer to the external environment.

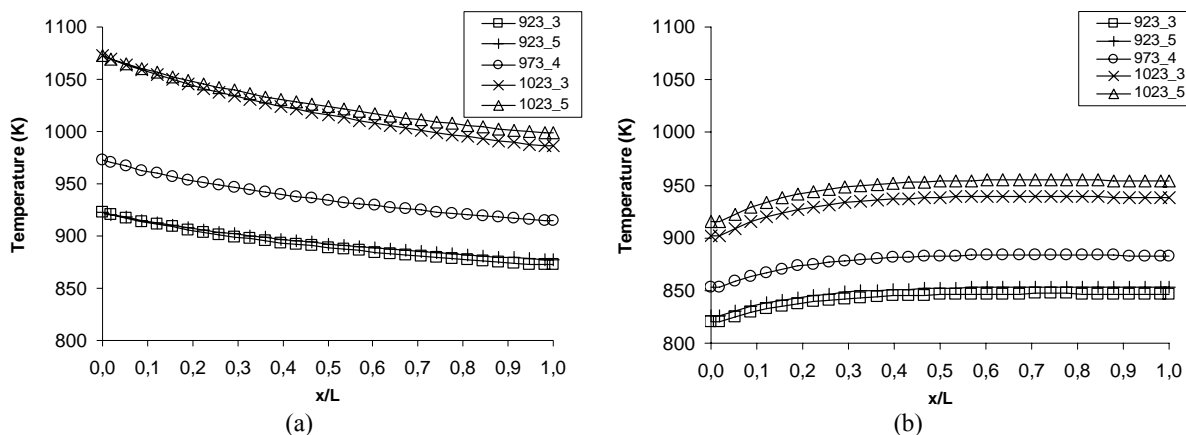


Figure 4. (a) Axial gas temperature variation and (b) axial solid temperature variation along the reactor for the five conditions simulated. The legends indicate the absolute inlet gas temperature and the steam-to-methane molar ratio (T(K) - R).

Figure 5 presents the β - σ interface mass reaction rate for methane. The reaction rate reaches its peak value in the first 5% of the reactor length and after approximately 30% of the reactor length, the reaction rate drops to much smaller values. The same trend is observed for all the inlet conditions examined. This reveals that the reactor activity drops sharply once the methane concentration is reduced.

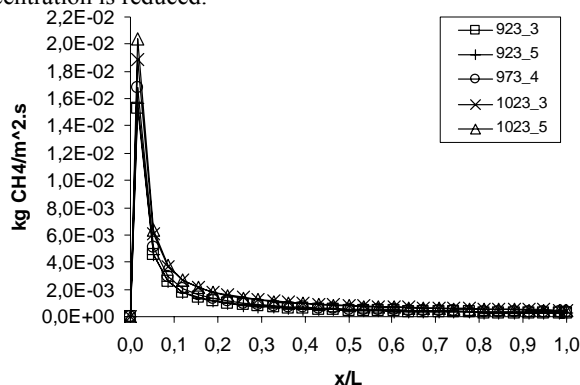


Figure 5. Surface mass reaction rate for methane at the β - σ interface.

Figure 6 presents the axial mole fraction of (a) H_2 and (b) CO along the reactor. Both H_2 and CO mole fractions increase as reaction proceeds along the reactor. From the inlet conditions examined, the higher hydrogen production is achieved for 750°C (1023 K) / $R = 3:1$ and the minimum is achieved at 650°C (923 K) / $R = 5:1$ showing the more important role of reaction temperature when compared to the steam-to-methane molar ratio. Increasing the steam-methane ratio for the same temperature reduces the mole fraction of H_2 , due to the excess water present as product. The approach to equilibrium can be observed when we compare the values reported in Table 1 to the values obtained in this calculation. Table 1 reports an equilibrium mole concentration of H_2 at 700°C (973 K) and $R = 4$ of 0.7764 dry base, equivalent to 0.4985 wet base. The value obtained from Figure 6 at the end of the reactor for the same conditions is 0.045091, representing a difference of 90.95% of the equilibrium data. Therefore, the gas stream is still far from equilibrium. Even at the higher temperature (1023 K) and $R = 5$, the difference between the equilibrium value and the value at the end of the reactor is 86.77 % of the equilibrium data.

The CO production, shown in Figure 6(b), is high, achieving values above 3000 ppm at the exit.

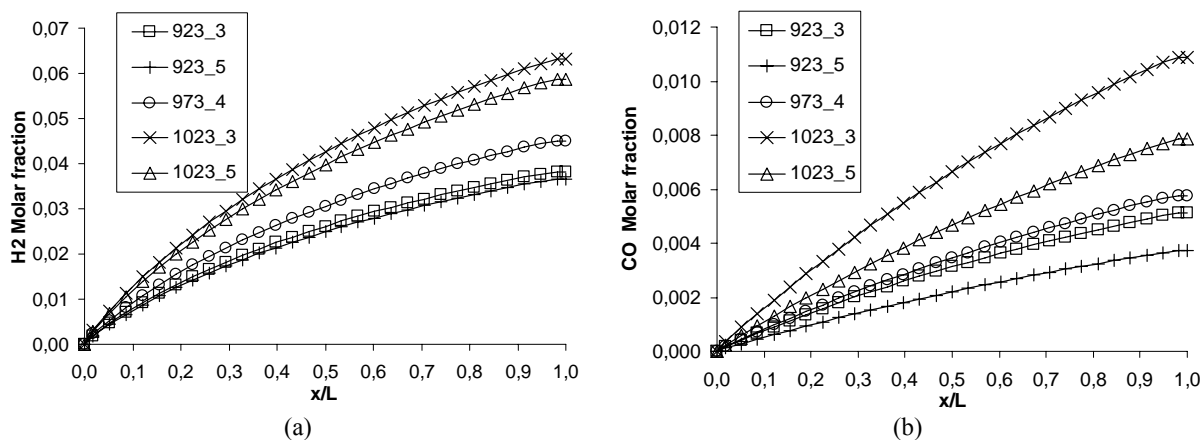


Figure 6. Axial variation of (a) H_2 and (b) CO mole fraction along the reactor.

The existence of diffusion limitations can be assessed calculating the local washcoat internal effectiveness factor and the local Thiele modulus (the Damköhler number) along the reactor. The washcoat effectiveness is defined as the ratio between the local actual reaction rate and the reaction rate that would exist under no diffusion resistance across the washcoat. It is calculated from

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\beta\sigma,i}}{(\dot{m}_{\beta\sigma,i})_{\max}}$$

where $\dot{m}_{k,\beta\sigma}$, is the mass flux of the k component in the $\beta\sigma$ interface. The smaller the value of the internal washcoat effectiveness, the higher is the role of diffusion as a controlling mechanism.

The Thiele modulus (an “observed” Thiele modulus) is defined as:

$$\phi_i^2 = \frac{\dot{m}_{\beta\sigma,i} L_\sigma}{M_i c_{g,\beta\sigma} X_{\beta\sigma,i} D_{i,e}} \quad 23$$

where L_σ is the washcoat thickness, M_k is the molecular mass of the k component, $c_{g,\beta\sigma}$ is the molar concentration in the $\beta\sigma$ interface, $X_{k,\beta\sigma}$ is the mole fraction of the k component in the $\beta\sigma$ interface and $D_{i,e}$ is the effective diffusivity of species i in the washcoat. All variables are evaluated locally, i.e., at a given location along the reactor length.

The Thiele modulus indicate the ratio between the diffusion characteristic time scale and the chemical kinetic characteristic time scale. A high value for the Thiele modulus implies that chemical kinetics is faster than diffusion.

Figure 7 presents the local internal effectiveness factor (a) along the reactor and (b) as a function of the Thiele modulus calculated for methane. In Figure 7(a) it is observed that the effectiveness factor is small at the channel entrance because of the high reaction rates. As a result, there is a poor use of the catalyst sites buried deep in the washcoat, since most of the reaction occurs at a region close to the $\beta\sigma$ interface. As the reaction rate decreases along the reactor, the effectiveness factor increases reaching 0.99 at the reactor outlet. There, diffusion is no longer limiting the reaction rates observed. Since diffusion is limiting along most of the reactor, the temperature and the steam-methane ratio has a small effect on the local internal effectiveness factor. Figure 7(b) shows the local internal effectiveness factor plotted against the local Thiele modulus. The Thiele modulus is higher at the reactor inlet, where methane concentration and temperature are higher resulting in larger reaction rate. We note that for all the conditions tested the methane conversion is mostly diffusion limited. For a given effectiveness, higher temperatures result in higher local Thiele modulus, indicating a faster kinetic when compared to diffusion. The curves do not collapse to a single one due to the complexity of the chemical reaction mechanism (Fogler, 2005).

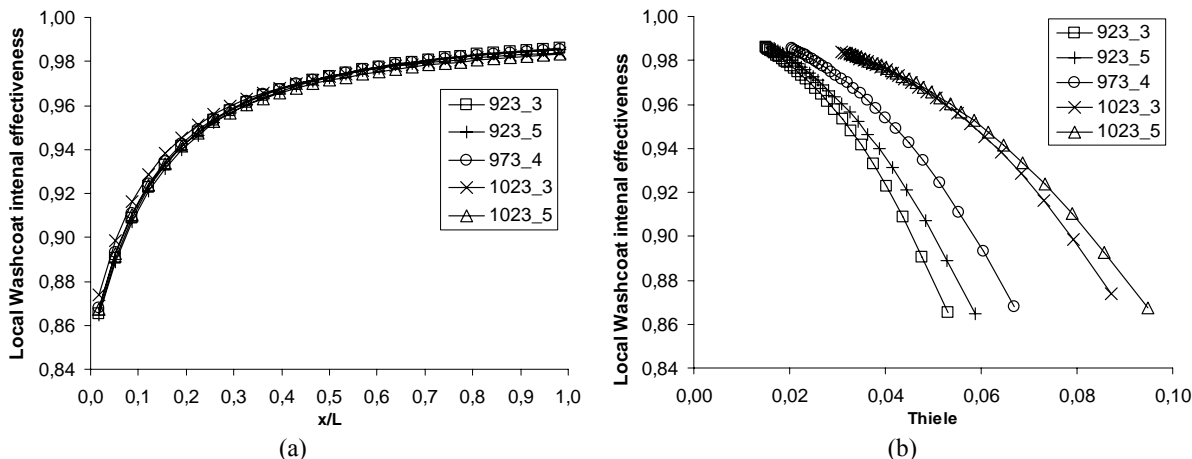


Figure 7 Local washcoat internal effectiveness as a function of (a) reactor length and (b) local Thiele modulus (Damköhler number).

Figure 8 presents the total conversion (at the reactor outlet) for the CH_4 and H_2O , the total yield of H_2 , CO and CO_2 , and the selectivity of the H_2 in respect to CO . These are calculated according to the classical definitions as follows:

$$\eta_{L,\text{CH}_4} = \frac{c_{g,0} X_{\text{CH}_4,0} - c_{g,L} X_{\text{CH}_4,L}}{c_{g,0} X_{\text{CH}_4,0}} \quad 24$$

$$y_{L,k}^1 = \frac{c_{g,L} X_{i,L} - c_{g,0} X_{i,0}}{c_{g,0} X_{\text{CH}_4,0}} \quad 25$$

$$S_{L,\text{H}_2} = \frac{c_{g,L} X_{\text{H}_2,L} - c_{g,0} X_{\text{H}_2,0}}{c_{g,L} X_{\text{CO},L} - c_{g,0} X_{\text{CO},0}} \quad 26$$

It is observed that the temperature has a stronger effect than steam-methane ratio. The CH₄ conversion is higher at the higher temperatures, remaining approximately constant when R is increased from 3 to 5. H₂O conversion drops when R is changed from 3 to 5 because of the excess water remaining. The H₂ yield also increases with temperature and is less sensitive to R. The CO production at 650°C is smaller at the steam-methane ratio R = 5 than at R = 3. This effect is a result of the displacement of the equilibrium of the water-gas shift reaction to the production of CO₂. The CO₂ yield increases with R for the same reason. The selectivity of H₂ to CO increases with the steam-methane molar ratio and decreases with an increase in temperature. Both behaviors result primarily from the equilibrium of the water-gas shift reaction. The selectivity of H₂ to CO reaches a maximum, for the conditions tested, at 650°C / R = 5, reaching 10 moles of H₂ for 1 mole of CO. However, this is not of a great advantage, since the outlet molar fraction of CO, under these conditions is still high, requiring further CO removal operations.

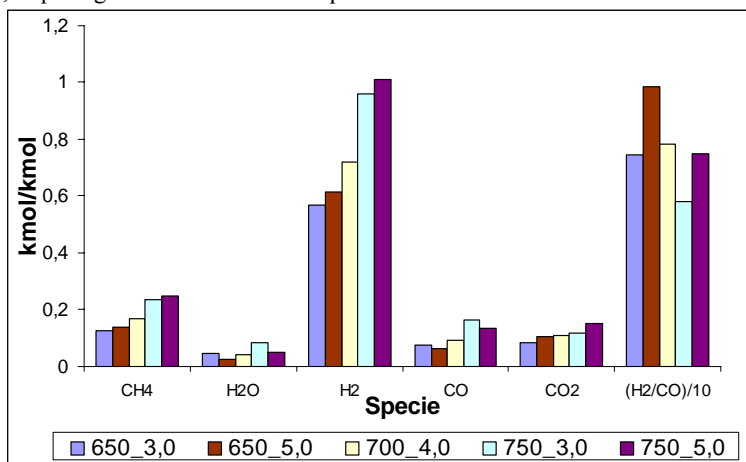


Figure 8 Total conversion (CH₄ and H₂O), total production (H₂, CO and CO₂) and selectivity (H₂/CO)/10 for the conditions tested [T(°C) – R].

5. CONCLUSION

A thermodynamic equilibrium analysis allows the calculation of the limiting equilibrium conditions for the products mole fractions and also the equilibrium heat transfer rates required, but does give indications of the proper size for a reforming reactor. With this objective, a two-level heat and mass transfer model was developed to allow for the study of the diffusion limitations imposed by the monolith reactor and to check the possibility of reaching equilibrium conditions in a short, compact reactor. The mass flow rate of methane was selected such as to produce 5 kW of electrical power in a PEM fuel cell operating at 80°C with 0.5 electrical efficiency. The reforming temperature and steam-to-methane molar ratio were varied around a base value in order to estimate the sensitivity of the reactor performance with respect to reforming conditions. The catalyst load was assumed uniform across the washcoat and along the reactor.

The results show that:

1. The entrance of the reactor is chemically more active. A high reaction rate peak is observed in the first 5% of the reactor length. In this position, the heat transfer rate from the external ambient to the gas phase (across the solid phase) is not high enough to guarantee that the reactor remain isothermal at the inlet condition. In a 15 cm reactor the gas phase temperature drops as much as 60°C from the inlet temperature. In this region, the internal washcoat effectiveness is around 0.87 showing that the reaction conditions are diffusion controlled.
2. Comparing the reactor outlet H₂ mole fraction to the equilibrium mole fraction it is shown that the reactor is far from achieving equilibrium conditions. For reactor temperature of 700°C and steam-to-methane molar ratio of 4 the difference between the outlet mole fraction and the equilibrium mole fraction is 90.95% of the equilibrium data.
3. For a constant pressure of 1.2 bar, high hydrogen production is obtained at 750°C and steam-to-methane molar ratio between 3 and 4, but the higher selectivity in respect to CO is obtained at steam to methane molar ratio of 5 in temperatures between 650°C and 750°C. However, even at the higher selectivity, an amount of CO between 7000 and 11000 ppm exists at the reactor outlet.

As a general conclusion, we can observe that the use of a monolith reactor for steam reforming is possible, but still better heat and mass transfer needs to be achieved at the reactor inlet in order to obtain a more compact reactor. One possibility to increase conversion would be to distribute the reactants mass flow rate in a larger number of monoliths in order to increase the mixture residence time within the reactor without reducing each monolith's heat transfer resistance to the external environment. Finally, the advantage of the use of flow reversal in obtaining higher conversion should be

tested. A transient implementation of the model, with a proper account for the adsorption transient kinetics, should allow the computations for oscillating flow.

Aknowledgements:

The financial support of CNPq, through a scholarship for the first author (L. E. Garcia), is greatly appreciated.

6. REFERENCES

- BIRD, R. B., STERWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, John Wiley, New York.
- BIYIKOGLU, A., 2005, Review of proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1181–1212.
- DOKUPIL, M., SPITTA, C., MATHIAK, J., BECKHAUS, P. AND HEINZEL, A., 2006, Compact propane fuel processor for auxiliary power unit application, *Journal of Power Sources*, Vol. 157, pp. 906-913.
- FOGLER, H. Scott. *Elements of chemical reaction engineering*. 3. ed. New York: Prentice Hall, 1999. 967 p.
- GARCIA, L. E. A., 2006, Development of a monolithic steam reforming reactor for hydrogen production for fuel cells, Master Thesis (in Portuguese), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC.
- GARCIA, L. E. A. and OLIVEIRA, A. A. M., 2006, Thermodynamic and chemical kinetic analysis of a 5 kw, compact steam reformer – PEMFC system, *Proceedings of ENCIT 2006, ABCM, Curitiba, Brazil, Dec. 5-8*.
- KAVIANY, M., 1995, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, 2nd. Edition, Springer, New York.
- MATHIAK, J., HEINZEL, A., ROES, J., KALK, Th., KRAUS, H. and BRANDT, H., 2004, Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 112-119.
- TWIGG, V. M., 1989, *Catalyst Handbook*, 2nd edition, Wolfe Publishing Ltd, Cleveland.
- XIU, G., SOARES, J. L. and RODRIGUES, A. E., 2002, Simulation of five-step one-bed sorption-enhanced reaction process, *AIChE Journal*. v. 48, n.12, p. 2817-2832.
- XIU, G., LI, P. and RODRIGUES, A. E., 2003, Adsorption-enhanced steam-methane reforming with intraparticle-diffusion limitations, *Chemical Engineering Journal*, v. 95, pp. 83-93.
- XU, J. and FROMENT, G. F., 1989, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal*, v. 35, n.1, pp. 88-96.

TRANSPORTE DE CALOR E MASSA E VARIAÇÕES DIMENSIONAIS EM ESFERÓIDES PROLATOS USANDO A TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

Vital Araújo Barbosa de Oliveira

Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, CCT/UFCG, Campina Grande-PB, Brasil.
e-mail: vaboliveira@ibest.com.br

Antonio Gilson Barbosa de Lima

Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, CCT/UFCG, Av: Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, Brasil.
e-mail: gilson@dem.ufcg.edu.br

Resumo. Este trabalho tem como objetivo apresentar uma modelagem matemática bidimensional que descreve o transporte de calor e massa (líquido e vapor) no interior de sólidos esferoideais prolatos, baseada na termodinâmica dos processos irreversíveis. O modelo considera condição de contorno convectiva na superfície do material, encolhimento e propriedades de transporte variáveis. Toda a formulação matemática foi resolvida usando o método numérico dos volumes finitos e uma formulação totalmente implícita. Como aplicação, a metodologia foi usada para prever a secagem de um grão de trigo nas seguintes condições: $T=87,8^{\circ}\text{C}$, $H=5,6\%$ e $v=1,71\text{m/s}$. Resultados numéricos do teor de umidade e temperatura no interior do produto e variações dimensionais são apresentados e analisados. A comparação do teor de umidade à dados experimentais reportados na literatura mostrou um razoável ajuste. Valores das condutividades de líquido e vapor foram obtidos usando a técnica do erro quadrático mínimo. Verificou-se que a temperatura do produto atinge rapidamente o equilíbrio e que o produto seca mais rapidamente em certas regiões, devido à geometria elipsoidal. O encolhimento afetou a taxa de secagem do sólido.

Palavras chave: Calor, massa, volumes finitos, elipsóide, encolhimento, trigo.

1. Introdução

Operações de desidratação ou secagem, assim como, a dinâmica do movimento de umidade em um material biológico são importantes passos nas indústrias químicas e de processamento de alimentos, como também no armazenamento e processamento de grãos e de outros produtos biológicos. A preservação de alguns alimentos, pela evaporação da umidade, permite minimizar o crescimento microbiano e prevenir o desenvolvimento da maioria das reações bioquímicas que ocorrem na presença de umidade. Portanto, essas operações têm tido um grande avanço nas indústrias de alimento e química, como também na estocagem de determinados produtos. Durante o processo de secagem, os sólidos sofrem variações nas suas características químicas, físicas e biológicas, que dependendo da intensidade do efeito, pode ocasionar sua perda ou inutilizá-los para certas funções. Por exemplo, no caso de grãos, as características alimentícias podem ser afetadas e, no caso das sementes, a sua característica germinativa.

O fenômeno de migração de umidade no interior de um produto biológico ainda não é bem definido pelos estudiosos. Os seguintes mecanismos de transporte da umidade no interior dos sólidos são apresentados na literatura (Fortes e Okos, 1980; Strumillo e Kudra, 1986): transporte por difusão líquida devido a gradientes de concentração de umidade; transporte por difusão de vapor devido a gradientes de concentração de umidade e de pressão parcial do vapor (devido a gradientes de temperatura); transporte por efusão, que ocorre quando o caminho livre médio das moléculas de vapor é da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros; transporte de vapor por termodifusão devido a gradientes de temperatura; transporte de líquido por forças capilares; transporte de líquido por pressão osmótica; transporte de líquido devido à gravidade; transporte de líquido e de vapor, devido à diferença de pressão total, causada por pressão externa, contração, alta temperatura e capilaridade, e transporte por difusão superficial.

A secagem convectiva diferencia-se de outras técnicas de separação, tal como a secagem osmótica, entre outras, pela maneira de como a água é retirada do sólido. Na secagem convectiva, a retirada de moléculas de água se dá pela movimentação do líquido ou vapor de H_2O , graças a uma diferença de pressão parcial do vapor d' água entre a superfície do produto e o ar que o envolve. Em relação aos alimentos, a remoção de água do material deve ser feita até que não afete de forma violenta suas características físicas, químicas e biológicas, como também suas funções alimentícias. No entanto, vale salientar que o ar pode provocar mudanças nas funções organolépticas do produto, e no caso específico das sementes, durante o processo de secagem, o aparecimento de fissuras e a perda parcial da função germinativa, que acontece devido à existência de tensões termo-mecânicas sobre o material. Essas tensões podem ser minimizadas se forem feita uma análise da distribuição do teor de umidade e da temperatura no interior do sólido. Portanto, para preservar ao máximo a qualidade final do produto, é necessário um estudo minucioso sobre as propriedades termodinâmicas do ar e o mecanismo de transferência de água do interior do material para a superfície.

Observa-se na literatura que a aplicação dos modelos de secagem se dá na sua maioria em produtos com formas bem conhecidas tais como: esferas, cilindros, paralelepípedos, geralmente assumindo propriedades de transporte constantes, sendo que poucos trabalhos tratam do transporte simultâneo de líquido e vapor. Portanto, existe a necessidade de modelos que envolvam fluxos simultâneos de líquido e vapor em outras geometrias, tais como esferóides prolato e oblato, geometrias bem conhecidas na natureza. Os modelos que se baseiam na termodinâmica dos processos irreversíveis levam em consideração o transporte de água na forma líquida e de vapor, e propõem que a água move-se em meios capilares porosos, em condições isotérmicas, sob a ação de um gradiente de potencial de transferência de massa. Esse potencial de transferência de massa foi proposto por Luikov e Mikhailov (1965), Luikov (1966) e Luikov (1975) por analogia com a força motriz de transferência de calor, o gradiente de temperatura. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo apresentar uma modelagem matemática bidimensional transiente para descrever o transporte de líquido e vapor simultâneo no interior de sólidos esferoidais prolatos usando a termodinâmica dos processos irreversíveis, baseando-se no modelo reportado por Fortes (1978), Fortes (1980), Fortes e Okos (1981), Fortes et al. (1981) e Fortes (1982).

2. Modelagem Matemática

Denotando por ℓ e v as fases líquida e de vapor, respectivamente, as equações para os fluxos de líquido, vapor e calor são dadas pelas seguintes expressões (Fortes, 1978):

$$\vec{J}_\ell = -\rho_\ell k_\ell R_v \ln H \nabla T - \rho_\ell k_\ell \frac{R_v T}{H} \frac{\partial H}{\partial M} \nabla M + \rho_\ell k_\ell \vec{g} \quad (1)$$

$$\vec{J}_v = -k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \nabla T - k_v \rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial M} \nabla M + \left(\frac{H k_v \rho_{v0}}{T R_v} \right) \vec{g} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \vec{J}_q = & -k_T \nabla T - \left(\rho_\ell k_\ell R_v \ln H + k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \right) \frac{R_v T^2}{H} \frac{\partial H}{\partial M} \nabla M + \\ & + T \left(\rho_\ell k_\ell R_v \ln H + k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \right) \vec{g} \end{aligned} \quad (3)$$

onde \vec{J}_ℓ é o fluxo de líquido, $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; ρ_ℓ é a densidade do líquido, kg.m^{-3} ; k_ℓ é a condutividade do líquido, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$; \vec{g} é o vetor aceleração da gravidade; \vec{J}_q fluxo de calor, $\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; T é a temperatura, K; H é a umidade relativa, decimal; M é o teor de umidade (b.s), kg.kg^{-1} ; R_v é a constante do gás para o vapor, $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}$; \vec{J}_v é o fluxo de vapor, $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; k_v é a condutividade de vapor, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, e ρ_{v0} é a densidade do vapor no estado de saturação.

A partir das equações (1-3), pode-se escrever as seguintes equações de conservação:

$$\frac{\partial(\rho_s M)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\vec{J}_\ell + \vec{J}_v) \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho_s c_b T)}{\partial t} - \frac{\partial(\rho_s h_w M)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - \nabla \cdot (h_{fg} \vec{J}_v) - \vec{J}_\ell c_\ell \nabla T - \vec{J}_v c_v \nabla T \quad (5)$$

onde $c_b = c_s + c_\ell M_\ell + c_v M_v$ é calor específico do meio úmido; h_w é o calor diferencial específico de sorção; h_{fg} é o calor latente específico de vaporização; c_p é o calor específico do produto seco; c_ℓ é o calor específico do líquido, e c_v é o calor específico do vapor.

Na Figura 1, apresenta-se um sólido esferoidal prolato onde $L = \sqrt{L_2^2 - L_1^2}$, é o comprimento focal, sendo L_1 e L_2 os semi-eixos menor e maior da elipse, respectivamente. Para sólidos esferoidais prolatos e considerando o problema para o caso bidimensional sem efeito de gravidade, pode-se escrever as equações (4) e (5) como segue:

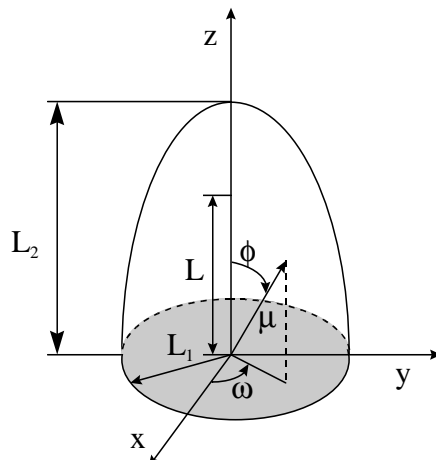


Figura 1. Características de um esferóide prolato sólido. Fonte: Lima (1999).

- Massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s M) = \nabla \cdot (\Gamma_1^\Phi \nabla M) + \nabla \cdot (\Gamma_2^\Phi \nabla T) \quad (6)$$

- Energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s c_b T) - \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s h_w M) = \nabla \cdot (\Gamma_3^\Phi \nabla T) + \nabla \cdot (\Gamma_4^\Phi \nabla M) + \nabla \cdot (\Gamma_5^\Phi \nabla T) + \\ + \nabla \cdot (\Gamma_6^\Phi \nabla M) + \Gamma_7^\Phi \nabla T \cdot \nabla T + \Gamma_8^\Phi \nabla M \cdot \nabla T \end{aligned} \quad (7)$$

onde o operador nabla está escrito em coordenadas esferoidais prolatas (Oliveira, 2006). Os coeficientes são dados por:

$$\begin{aligned} \Gamma_1^\Phi &= \left(\rho_1 k_1 \frac{R_v T}{H} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right) + k_v \rho_{v0} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right) \right); & \Gamma_2^\Phi &= \left(\rho_1 k_1 R_v \ln(H) + k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \right) \\ \Gamma_3^\Phi &= k_T; & \Gamma_4^\Phi &= \rho_1 k_1 R_v \ln(H) + k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \left[\frac{R_v T^2}{H} \frac{\partial H}{\partial M} \right] \\ \Gamma_5^\Phi &= h_{fg} k_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{d\rho_{v0}}{dT} \right); & \Gamma_6^\Phi &= h_{fg} k_v \rho_{v0} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right) \\ \Gamma_7^\Phi &= \left[c_1 \rho_1 k_1 R_v \ln(H) + k_v c_v \left(\rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial T} + H \left(\frac{d\rho_{v0}}{dT} \right) \right) \right]; & \Gamma_8^\Phi &= \left[c_\ell \rho_\ell k_\ell \frac{R_v}{H} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right) + k_v c_v \rho_{v0} \frac{\partial H}{\partial M} \right] \end{aligned} \quad (8a-h)$$

As seguintes condições inicial, de contorno e simetria foram usadas:

Massa:

$$\begin{aligned} M(\xi; \eta; t = 0) = M_0 = \text{cte}; & \quad (\vec{J}_\ell + \vec{J}_v)_{\xi=L_2/L} = h_m(M - M_e) \\ \frac{\partial M(\xi; 1; t)}{\partial \eta} = 0 & \quad \frac{\partial M(\xi; 0; t)}{\partial \eta} = 0 & \quad \frac{\partial M(1; \eta; t)}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{região de simetria}). \end{aligned}$$

Calor:

$$T(\xi; \eta; t = 0) = T_0 = \text{cte} \quad \bar{J}_q|_{\xi=L_2/L} = h_c(T_s - T_a) + h_{fg}\bar{J}_\ell + (\bar{J}_\ell + \bar{J}_v)c_v(T_s - T_a)$$

$$\frac{\partial T(\xi = 1; \eta; t)}{\partial \xi} = 0 \quad \frac{\partial T(\xi; \eta = 0; t)}{\partial \eta} = 0 \quad \frac{\partial T(\xi; \eta = 1; t)}{\partial \eta} = 0 \quad (\text{região de simetria}).$$

onde as variáveis $\xi = \cosh\mu$, $\eta = \cos\phi$ e $\zeta = \cos\omega$ são as coordenadas do sistema esferoidal prolato (Magnus et al., 1966). O teor de umidade médio é dado por:

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \int_V M dV \quad (9)$$

A temperatura média é dada por:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{V} \int_V \theta dV \quad (10)$$

Segundo Fortes e Okos (1981), a diferença fundamental entre sua teoria e as anteriores, é que a força motriz para a transferência isotérmica, tanto do líquido quanto do vapor, é um gradiente do teor de umidade de equilíbrio e não do teor de umidade, sendo isto devido à hipótese de equilíbrio local. A força motriz para a transferência de líquido e vapor é o gradiente do potencial químico, que por sua vez é função da temperatura, da umidade relativa e do teor de umidade de equilíbrio. Neste modelo, é postulado que a água em meios capilares porosos pode até mover-se no sentido contrário ao gradiente do teor de umidade, mas sempre na direção do gradiente do teor de umidade de equilíbrio. Assim, o teor de umidade de equilíbrio é apresentado como uma escolha mais natural para o potencial de transporte de massa que simplesmente o teor de umidade.

- Variação de volume

A determinação do volume do corpo em qualquer instante baseia-se no trabalho de Sokhansanj e Lang (1996). Os autores assumiram que o material se contrai linearmente com o teor de umidade. Os autores propõem a seguinte equação para a determinação do volume do corpo em um instante qualquer:

$$\frac{V_t}{V_o} = \left[\frac{1 - \bar{M}_o}{1 + (\gamma - 1)\bar{M}_o} \right] \left[\frac{1 + (\gamma - 1)\bar{M}}{1 - \bar{M}} \right] \quad (11)$$

onde $\gamma = \frac{\rho_d}{\rho_1}$, é a densidade específica do grão, sendo ρ_d a densidade do produto e ρ_1 a densidade da água.

O significado físico do encolhimento, esta associado com a variação máxima do volume sofrida por um sólido durante o processo de secagem. Assim, por exemplo, se seu valor for de 40 %, significa que o volume do corpo ao final do processo, quando este atinge seu teor de umidade de equilíbrio, será exatamente 60% do seu valor inicial. De acordo com as considerações adotadas para este modelo, pode ser verificado que a variação do volume sofrida pelo corpo, é igual ao volume da água evaporada num certo intervalo de tempo.

Para determinação do volume em certo intervalo de tempo, considere a Figura 2. Durante o processo de secagem assumiu-se que o encolhimento é isotrópico e que a taxa de variação de L_1 relaciona-se à taxa de variação de L_2 , de tal forma que a relação L_2/L_1 permanece constante durante todo o processo. Assim o coeficiente angular da reta apresentada na Figura 2 é constante em cada instante de tempo. Isto é:

$$Tg\hat{\theta} = (L_2 / L_1)_t = \text{cte}. \quad (12)$$

Por outro lado, conhecendo o volume de um elipsóide dado por:

$$(V)_t = \frac{4}{3} \pi (L_2)_t (L_1)_t^2 \quad (13)$$

pode-se determinar os novos valores de L_1 e L_2 .

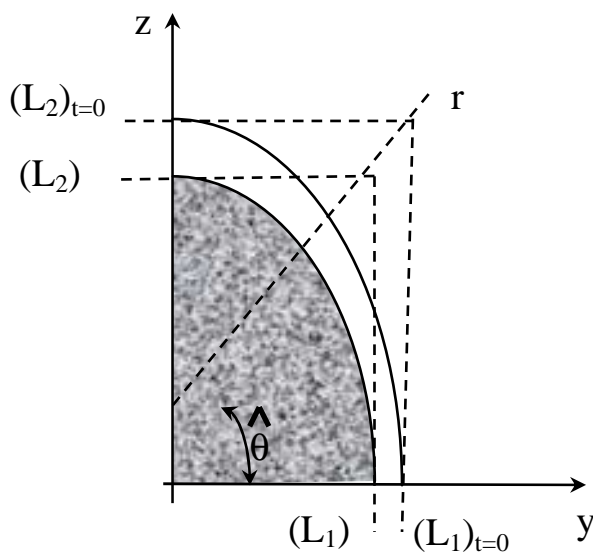


Figura 2-Encolhimento do sólido esférico prolato durante o processo de difusão Fonte: Lima,(1999).

A área superficial de esférico prolato ($L_2 > L_1$) é dada por (Polya e Szego, 1945):

$$(S)_t = 2\pi(L_2)_t(L_1)_t^2 \left\{ \frac{(L_1)_t}{(L_2)_t} + \frac{\arcsen \left[\sqrt{-\left[\left(\frac{(L_1)_t}{(L_2)_t} \right)^2 - 1} \right]}{\sqrt{-\left[\left(\frac{(L_1)_t}{(L_2)_t} \right)^2 - 1} \right]}} \right\} \quad (14)$$

3. Solução Numérica

A equação de difusão em coordenadas elípticas é resolvida numericamente utilizando o método de volumes de controle finitos, usando a prática B. Neste esquema, os pontos nodais estão centrados no volume de controle e a malha adotada possui volumes inteiros em todo o domínio (Patankar, 1980; Maliska, 2004). O procedimento foi preferido por duas razões: porque facilita a generalização da determinação dos coeficientes e por que simplifica a aplicação das condições de contorno. Assumindo-se uma formulação completamente implícita, isto é, todos os termos difusivos da equação são avaliados no instante $t+\Delta t$, as equações (6) e (7), integradas sobre o volume de controle, que corresponde aos pontos internos do domínio, e no tempo, podem ser escritas na forma:

$$A_P \Phi_P = A_E \Phi_E + A_W \Phi_W + A_N \Phi_N + A_S \Phi_S + A_P^0 \Phi_P^0 + b \quad (15)$$

onde Φ representa M ou T. Detalhes desta formulação pode ser encontrada em Oliveira (2006).

Como aplicação a metodologia foi usada para descrever a secagem de grãos de trigo. As formulações numéricas das equações de difusão de calor e massa requerem o conhecimento prévio de algumas propriedades físicas do trigo e do ar de secagem. A Tabela 1 apresenta as condições do ar de secagem bem como os teores de umidade inicial (M_o), de equilíbrio (M_e) e final (M_f) do grão de trigo.

Tabela 1 – Condições do ar de secagem e do grão de trigo.

Ar			Trigo							t (min)
T (°C)	H (%)	v (m/s)	M_o (b.s)	L_1 (mm)	L_2 (mm)	M_f (b.s)	M_e (b.s)	T_o (°C)	T_e (°C)	
87,8	5,6	1,71	0,2110	1,575	3,276	0,127	0,0165	26,0	87,8	1020

Os dados sobre a secagem do trigo apresentados na Tabela 1 foram retirados da literatura (Fortes *et al.*, 1981). Os métodos experimentais utilizados na obtenção destes dados são descrito no referido trabalho. As seguintes equações para o calor específico, isoterma de sorção, calor latente de vaporização, densidade do sólido seco, constante do gás, calor de sorção, densidade do vapor saturado e condutividade térmica do grão de trigo foram usadas (Fortes *et al.*, 1981; Brooker *et al.*, 1992):

$$c_b = \{ 1,394 + 0,0409[(100 \times M / (1 + M))] \} \times 10^3 \text{ (J/kgK)};$$

$$H = 1 - \text{Exp} \left[- 5869 \times \left(T^{-0,7750} \times M \left\{ 5203 \times T^{(-1,363)} \right\} \right) \right] \text{ (decimal)};$$

$$h_{fg} = \left(3,11 \times 10^6 - 2,38 \times 10^3 \times T \right) + \left(\frac{R_v \times T^2 \times \frac{\partial H}{\partial T}}{H} \right) \text{ (J/kg)};$$

$$\rho_s = 1265 \text{ kg/m}^3; \quad R_v = 462,69 \text{ J/kg/K}; \quad h_w = R_v \frac{T^2}{H} \frac{\partial H}{\partial T} \text{ (J/kg)};$$

$$\rho_{v0} = 2,54 \times 10^8 / T \exp(-5200/T) \text{ (kg/m}^3\text{)}; \quad k_t = 0,1170 + 0,0011319 \times (100 \times M) / (1 + M) \text{ (W/mK)}$$

Os valores das propriedades do ar e da água consideradas para este trabalho são:

$$c_a = 1041,992 \text{ J/kg}; \quad c_v = 1919,849 \text{ kJ/(kgK)}; \quad k_a = 0,029380 \text{ W/(m.K)}$$

$$c_\ell = 4218,709 \text{ J/(kgK)}; \quad \mu_a = 20,6473 \times 10^{-6} \text{ Pas}; \quad \rho_\ell = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_a = 0,964790 \text{ kg/m}^3; \quad D_{va} = 34,05357 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$$

O teor de umidade médio do grão de trigo, ajustado a dados experimentais de Fortes *et al.* (1981), usando o Software Estatística[®] foi obtido pela seguinte equação:

$$\bar{M} = 0,0921326 \times \text{Exp}(0,0001058t) + 0,122217 \times \text{Exp}(-0,0016447t) \quad (16)$$

Com respeito ao coeficiente de transferência de calor convectivo, o mesmo é obtido considerando o grão de trigo como esfera de igual volume de um elipsóide de dimensões $L_1=1,574 \text{ mm}$ e $L_2=3,276 \text{ mm}$, como segue:

$$h_c = \frac{k_a}{d_p} \left(2 + 0,6 R_e^{1/2} P_r^{1/3} \right) \quad (17)$$

onde $R_e = \frac{\rho_a v_a d_p}{\mu_a}$ e $P_r = \frac{c_a \mu_a}{k_a}$.

As equações referentes às condutividades de líquido e vapor são dadas por:

$$k_\ell = a_1 \times 4,366 \times 10^{-18} H^3 \times \exp(-1331/T)$$

$$k_v = a_2 \times 6,982 \times 10^{-9} \times (T - 273,16)^{0,41} \left(H^{0,1715} - H^{1,1715} \right) \quad (18a-b)$$

O ponto de partida foi à expressão matemática de k_ℓ e k_v reportada por Fortes *et al.* (1981), aplicadas a trigo assumindo que o grão tem uma form igual a uma esfera. Estas equações foram corrigidas para um esferóide prolato multiplicando estas equações por um parâmetro constante a ser obtido. Os valores dos parâmetros a_1 , a_2 e h_m

(coeficiente de transferência de massa), foram obtidos por ajuste entre os dados numéricos e experimentais do teor de umidade, usando a técnica do erro quadrático mínimo. Os desvios entre os valores experimentais e simulados, bem como a variância, foram calculados como segue:

$$ERMQ = \sum_{i=1}^n (\bar{M}_{i,Num} - \bar{M}_{i,Exp})^2 \quad \bar{S}^2 = \frac{ERMQ}{(n - \hat{n})} \quad (19a-b)$$

onde n é o número de pontos experimentais e \hat{n} é o número de parâmetros encontrados (Figliola e Beasley, 1995). Os resultados numéricos foram obtidos, usando uma malha de 20x20 pontos e um $\Delta t = 1s$, obtidos após um refinamento de malha e intervalo de tempo. Em todos os casos analisados foi utilizado o método de Gauss-Siedel para a solução do sistema de equações geradas, com um critério de convergência de 10^{-8} kg/kg, para o teor de umidade e $10^{-8}^{\circ}C$ para a temperatura.

4. Resultados e Discussões

Os coeficientes de transportes k_l e k_v , foram estimados a partir da minimização do erro entre os valores do teor de umidade simulados e experimentais. A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros a_1 e a_2 bem como o erro relativo. A pequena discrepância indica que o modelo apresenta um bom ajuste com os dados experimentais. É importante comentar que o coeficiente de transferência de massa reportado por Fortes *et al.* (1981), difere daquele obtido neste trabalho. Estes coeficientes têm características diferentes. Enquanto o h_m obtido por Fortes *et al.* (1981), se dá a partir de uma equação dependente da pressão de vapor na superfície do grão de trigo, neste trabalho o h_m é obtido a partir de um equacionamento que é função do teor de umidade na superfície do grão de trigo.

Tabela 2 – Comparação da condutividade de líquido e vapor e erro residual

Este trabalho				Fortes <i>et al.</i> (1981)		ERMQ (x10 ⁺⁴)	\bar{S}^2 (x10 ⁺³)
a ₁	a ₂	$h_m \times 10^{-6}$ (m/s)	h_c (W/m ² K)	a ₁	a ₂		
33,95	3,31	2,1	85,4467	1	1	1,27244	0,0049

Na Figura 3, vê-se a comparação dos resultados do teor de umidade preditos por este trabalho com os dados experimentais reportado na literatura (Fortes *et al.* 1981). Analisando a cinética de secagem é visível a boa concordância, devido ao valor do h_m finito, como também da consideração da variação do volume do grão durante o processo. A Figura 4 mostra o aquecimento de um grão de trigo ao longo do tempo de secagem. Como era de esperar, a temperatura média do grão de trigo alcança a temperatura de equilíbrio em um intervalo de tempo relativamente pequeno ($\approx 100s$), devido a condição de contorno utilizada, aos ajustes feitos nos coeficientes, e principalmente a alta condutividade térmica do grão de trigo.

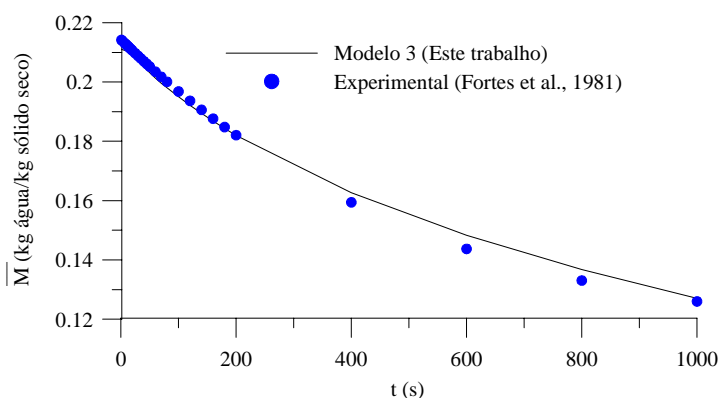


Figura 3 - Comparação entre os teores de umidade médio em função do tempo de secagem e os reportados por Fortes *et al.* (1981).

As Figuras 5-8 mostram o comportamento dos fluxos de líquido e de vapor durante o processo de secagem na superfície do grão de trigo. Verifica-se que o fluxo de vapor é dominante na superfície do sólido, no entanto, vale salientar que nas regiões mais úmidas (interior do sólido), o fluxo de umidade se dá predominantemente na fase líquida, dependendo do teor de umidade local. É observável nas figuras, uma perturbação no início do processo. Isto é devido à instabilidade do produto como também a um ajustamento de todo equacionamento desse modelo, que por ser complexo

e altamente não-linear, dificulta a sua convergência. Isto foi minimizado pelo o uso de um baixo do $\Delta t = 1s$, nas simulações. Na Figura 6 evidencia-se que no início do processo houve um rápido decréscimo da relação J_v/J_l , já que neste modelo o coeficiente de transporte de massa é finito e a condição de contorno usada é a convectiva. É observável nas Figuras 7 e 8 que nos instantes iniciais a secagem é mais acentuada, se ajustando logo após, isto é devido mais uma vez a condição de contorno utilizada e o coeficiente de transporte de massa que influência bastante no processo.

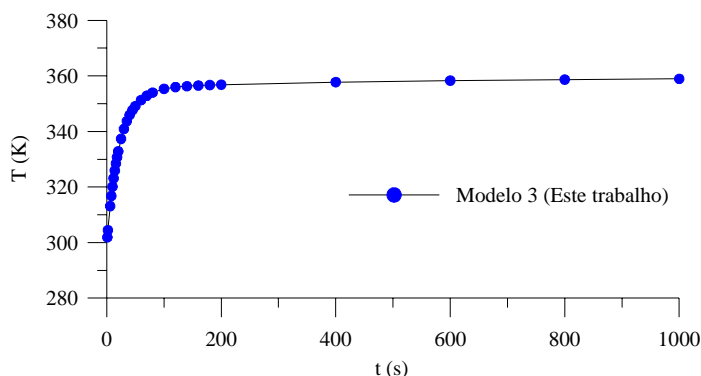


Figura 4 - Temperatura média de um grão de trigo ao longo do tempo.

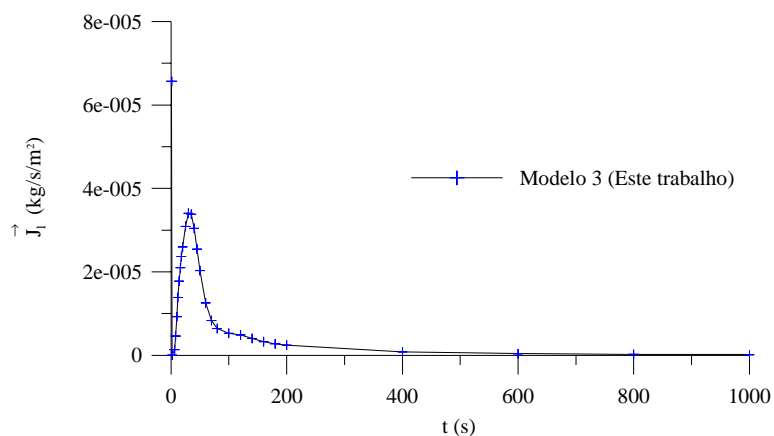


Figura 5 - Fluxo de líquido na superfície do grão de trigo a uma temperatura de 87,8°C

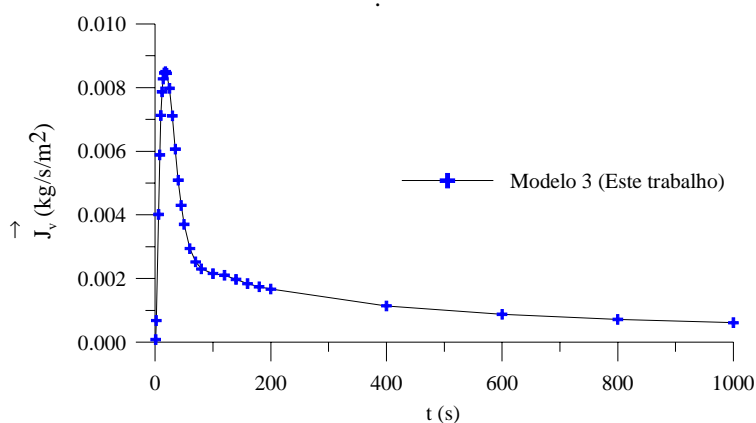


Figura 6 - Fluxo de vapor na superfície do grão de trigo a uma temperatura de 87,8°C.

As Figuras 9a- c mostram a distribuição do teor de umidade dentro de um grão de trigo em três tempos de processos ($t=100s$; $600s$; $1000s$), respectivamente. Nestas figuras, estão mostrados pontos no interior do sólido que têm o mesmo teor de umidade; são linhas de iso-umidade. A região nas proximidades do ponto focal seca mais rápido devido ao formato do sólido. Além do mais, quanto maior o tempo de secagem, sempre há um decréscimo no teor de umidade médio. Segundo o modelo de encolhimento apresentado neste trabalho a perda de umidade é proporcionalmente linear à variação do teor de umidade médio do sólido.

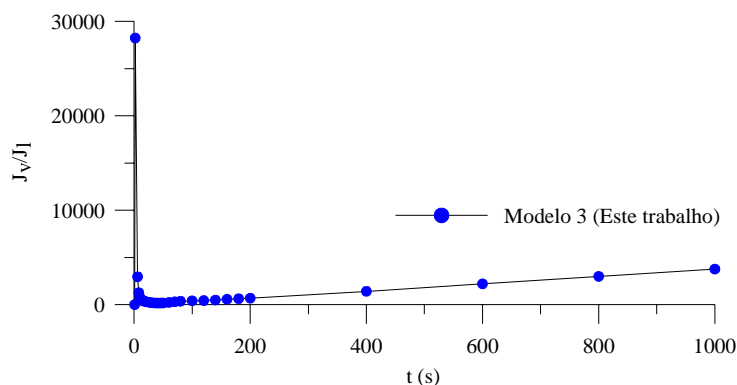


Figura 7 – Relação J_v/J_1 na superfície do grão de trigo a uma temperatura de $87,8^\circ\text{C}$.

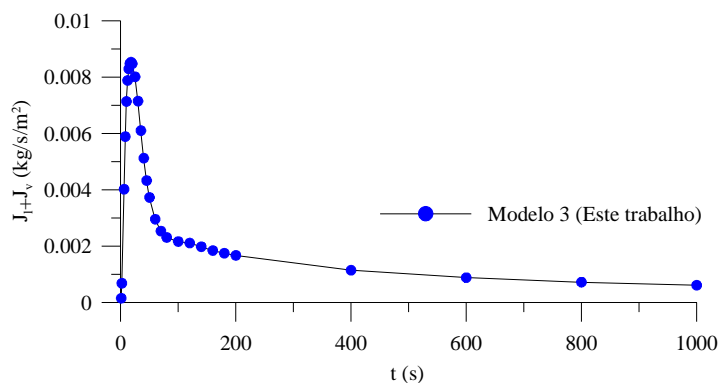


Figura 8 – Fluxo total de massa na superfície do grão de trigo uma temperatura de $87,8^\circ\text{C}$.

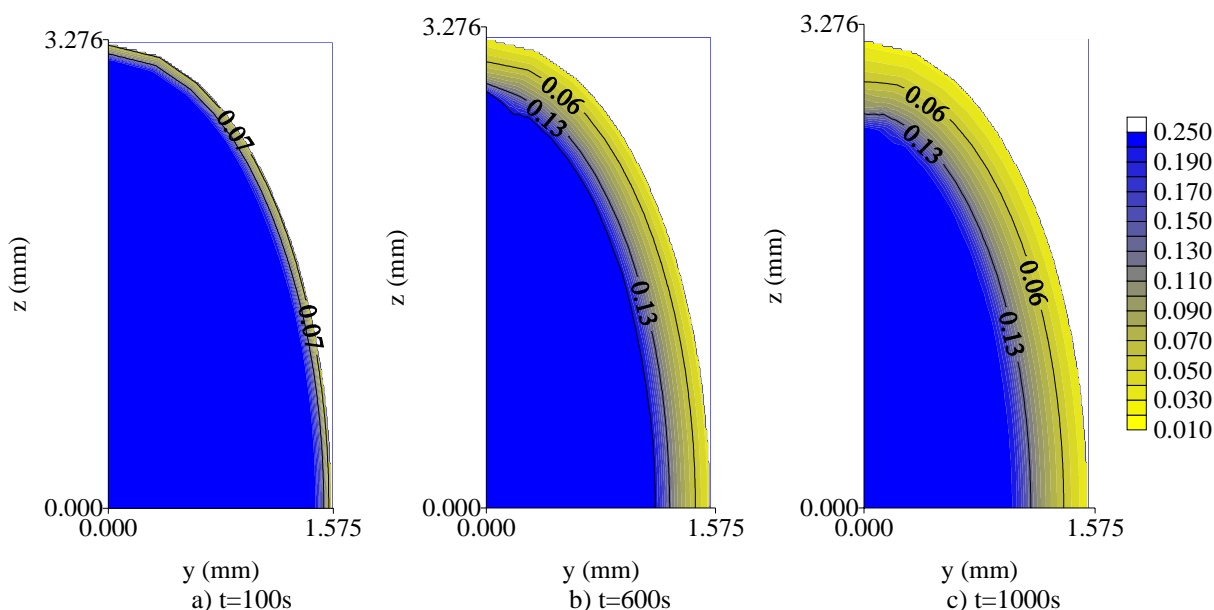


Figura 9- Distribuição do teor de umidade (base seca) dentro de um grão de trigo e a $87,8^\circ\text{C}$.

Para o tempo 1000s, pode-se notar que o efeito do encolhimento sobre a secagem é mais acentuado, e a redução nas dimensões do sólido normalmente acelera o processo de secagem. Outro aspecto é que o tempo total de secagem é sempre menor, quando o encolhimento do produto é considerado na modelagem matemática. O estudo do fenômeno de deformações e variações dimensionais é de grande importância para melhor compreender o processo de secagem, fornecer subsídios para realizar uma secagem ótima e prevenir trincas no interior do sólido, durante o processo. Pode ser observado que o teor de umidade decresce do centro para a superfície do grão e com o aumento do tempo de secagem. Verifica-se ainda, que a secagem é mais rápida na área próxima ao ponto focal e que os maiores gradientes de umidade ocorrem nas proximidades da superfície do grão, diminuindo com o aumento do tempo de secagem. Sendo assim, estas regiões são mais suscetíveis a trincas, fissuras e deformações que podem comprometer a qualidade do produto biológico. Também pode ser visto que uma frente de evaporação móvel acontece da superfície para o centro do grão.

As Figuras 10a–b apresentam a distribuição de temperatura no interior do grão de trigo para os tempos 10s e 20 s. Como era de se esperar o comportamento da temperatura no interior do corpo é semelhante ao comportamento do teor de umidade, ou seja, nas regiões próximas ao centro do trigo a temperatura de equilíbrio demora mais a ser atingida. Para o tempo de 20s uma situação semelhante é apresentada. Neste tempo a temperatura de equilíbrio do trigo já está próxima de ser atingida.

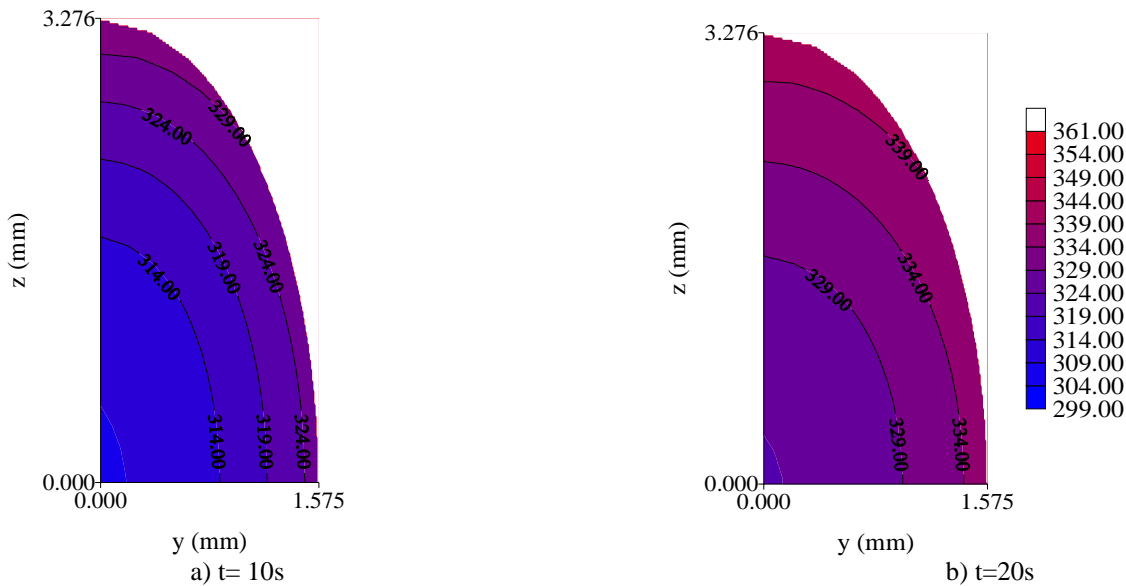


Figura 10 – Distribuição de temperatura (K) no interior do grão de trigo a 87,8°C.

A Figura 11 ilustra a malha numérica utilizada na formulação para dois intervalos de tempo (t=100s e t=1000s). Percebe-se que este tipo de malha é conveniente por se adequar à forma do corpo. É evidente a significativa influência do encolhimento na taxa de remoção de umidade. Observa-se que para um tempo maior de processo, o encolhimento é mais visível.

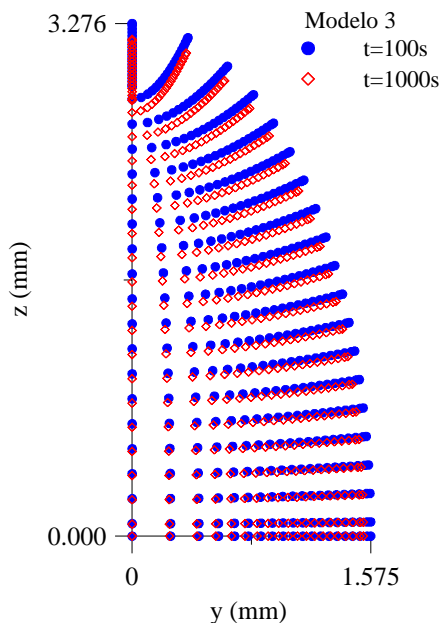


Figura 11. Evolução da malha numérica durante o encolhimento do grão de trigo (razão de aspecto $L_2/L_1=2,08$), secando a 87,8°C.

3. Conclusões

Dos resultados obtidos pode-se concluir que o modelo matemático proposto é adequado e versátil, podendo ser usado para prever outros fenômenos difusivos, tais como: resfriamento e umidificação como também para prevê regiões com altos gradientes de temperatura e umidade no interior de sólidos esferoidais, que são importantes no

controle da qualidade final do produto. Como o grão de trigo tem o teor de umidade baixo, o mecanismo de migração dominante é o fluxo de vapor, na superfície do produto, apresentando uma relação $J_v/J_\ell > 10^4$, em média. A consideração do encolhimento do sólido no equacionamento, altera sua taxa de secagem;

3. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, ANP, FINEP e PETROBRÁS pelo suporte financeiro a esta pesquisa, e aos pesquisadores que com seus estudos ajudaram no melhoramento deste trabalho.

4. Referências

- Brooker, D. B., Bakker-Arkema, F.W. and Hall, C. W., 1992, "Drying and Storage of Grains and Oilseeds", AVIBook, New York, USA.
- Figliola, R. S. and Beasley, D. E., 1995, "Theory and Design for Mechanical Measurement", John Wiley & Sons,
- Fortes, M. and Okos, M. R., 1980, "Advances in Drying", Chapter: Drying Theories: Their Bases and Limitations as Applied to Foods and Grains". Hemisphere Publishing Corporation, Washington, USA, pp.119-154.
- Fortes, M. and Okos, M. R., 1981, "Non-equilibrium Thermodynamics Approach to Heat and Mass Transfer in Corn Kernels", Transactions of the ASAE, Vol. 24, pp. 761-769.
- Fortes, M., 1982, "Um Estudo Fundamental das Equações de Transporte de Massa e Energia em Meios Capilares Porosos". Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil, 100 p. Tese (Livre Docência).
- Fortes, M. 1978, "A Non-equilibrium Thermodynamics Approach to Transport Phenomena in Capillary Porous Media with Special Reference to Drying of Grains and Foods". Purdue University, 226p, USA. (Ph.D Thesis).
- Fortes, M., Okos, M.R. and Barret Jr., J. R., 1981, "Heat and Mass Transfer Analysis of Intra-kernel Wheat Drying and Rewetting", J. Agricultural Engineering Research, Vol.26, pp.109-125.
- Lang, W.; Sokhansanj, S., 1996, "Dynamic Shrinkage and Variable Parameters in Bakker- Arkema's Mathematical Simulation of Wheat and Canola Drying". Drying Technology, v. 12, n. 7, p. 1687-1708.
- Lima, A. G. B., 1999, "Diffusion Phenomenon in Prolate Spheroidal Solids. Case Studies: Drying of Banana", Doctor Thesis, State University of Campinas, Campinas, Brazil.
- Luikov, A. V. and Mikhailov, Yu. A., 1965, "Theory of Energy and Mass Transfer", Pergamon Press Ltd, Oxford.
- Luikov, A. V., 1966, "Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies", Pergamon Press, New York, USA.
- Luikov, A. V., 1975, "Systems of Differential Equations of Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies: Review", Int. Journal of Heat and Mass transfer, Vol. 18, pp.1-14.
- Magnus, W.; Oberhettinger, F., and Soni, R. P., 1966, "Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics", Springer-Verlag, Berlin.
- Maliska, C.R., 2004, "Computational Heat Transfer and Fluid Mechanics", 2. ed. Rio de Janeiro: LTC (In Portuguese).
- Oliveira, V. A. B., 2006, "Transferência de Calor e Massa no Interior de Sólidos com Forma Esferoidal Prolata via Termodinâmica dos Processos Irreversíveis". Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Patankar, S.V., 1980, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Hemisphere Publishing Corporation, New York, USA.
- Pólia, G., Szego, G., 1945, "Inequalities for Capacity of Condenser". American Journal of Mathematics, vol.LXVII, p.1-32.
- Strumillo, C. and Kudra, T., 1986, "Drying: Principles, Science and Design". Gordon and Beach Publishing, New York, USA, 448 p.

HEAT AND MASS TRANSPORT AND DIMENSIONS VARIATIONS IN PROLATE SPHEROID USING THE THERMODYNAMIC OF THE IRREVERSIBLE PROCESSES

Vital Araújo Barbosa de Oliveira

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Caixa Postal: 10069, CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil. vaboliveira@ibest.com.br

Antonio Gilson Barbosa de Lima

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Caixa Postal: 10069, CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil. gilson@dem.ufcg.edu.br

Abstract. *The aim of this work is to present a two-dimensional mathematical modeling that describes heat and mass (liquid and vapor) transport inside the prolate spheroidal solids using the thermodynamics of the irreversible processes. The model considers convective boundary condition at the surface of the material, shrinkage and variable transport properties. The mathematical modelling was solved using the finite-volume method and fully implicit formulation. As an application, the methodology was used to predict heat and mass transfer (liquid and vapor), inside the wheat grain in the following air drying conditions: $T = 87.8^\circ\text{C}$, $H = 5.6\%$ e $v = 1.71\text{m/s}$. Numerical results of the average moisture content and temperature inside the product were compared to the*

experimental data reported in the literature and a good agreement was obtained. Results of the liquid and vapor conductivity were obtained using the least square error technique. It was verified that the temperature of the product reaches the equilibrium condition quickly and that the product in certain regions dry faster, due to the ellipsoidal shape. The shrinkage affected the drying rate of the solid.

Keywords: *heat, mass, finite-volume, ellipsoid, shrinkage, wheat*

SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE PERCOLAÇÃO DE PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS MEDIANTE FENÔMENOS ESTOCÁSTICOS DE ADSORÇÃO, DIFUSÃO E CONVECÇÃO ATRAVÉS DO MEIO POROSO DA COLUNA

Leôncio Diógenes Tavares Câmara

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
dcamara@iprj.uerj.br

Cesar Costapinto Santana

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas, SP, Brasil.
santana@feq.unicamp.br

Antônio José da Silva Neto

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
ajsneto@iprj.uerj.br

Resumo. A limitação dos modelos macroscópicos em representar parâmetros estruturais, como topologia e morfologia, e efeitos populacionais na modelagem de sistemas cromatográficos tem implicações sobre a compreensão dos fenômenos que contribuem para os mecanismos de separação em meios porosos. A representação da estrutura porosa de uma coluna cromatográfica através de uma rede tri-dimensional cúbica de sítios interligados permitiu uma melhor avaliação entre os fatores estruturais da rede de poros da coluna e os fenômenos de adsorção, difusão e convecção mediante efeitos populacionais. Este último, implicitamente, levou em consideração efeitos estéricos entre as moléculas devido ao movimento limitado destas através dos poros. A aplicação de um modelo de rede cúbico interconectado mediante fenômenos estocásticos de adsorção, difusão e convecção conseguiu representar os aspectos dinâmicos relacionados com processos de separação em colunas cromatográficas. Com isso, foi possível estudar a dinâmica de retenção de soluto pela distribuição de moléculas no processo de separação ao longo da coluna. No caso do mecanismo convectivo, este levou a estados finais, em termos da razão C/C_0 , equivalentes aos observados em processos cromatográficos experimentais em fase líquida. A adsorção apresentou influência na dinâmica de separação e nos estados finais de retenção de soluto.

Palavras chave: Modelos de rede, Monte Carlo, Cromatografia, Adsorção, Difusão, Convecção

1. Introdução

A simulação dos processos de separação cromatográficos na literatura, geralmente, está relacionada com abordagens macroscópicas na modelagem fenomenológica dos mecanismos envolvidos. Nestes, os parâmetros microscópicos envolvidos com o mecanismo de separação encontram-se implícitos nos modelos, o que de certa forma os tornam limitados, principalmente nos casos envolvendo fenômenos de transferência de massa em meios porosos, como os processos cromatográficos de separação.

A modelagem através de redes regulares interligadas, que considera o resultado através de um conjunto de elementos microscópicos interdependentes, é uma das principais características da modelagem microscópica. Neste contexto, diversas aplicações em diferentes áreas têm surgido, mostrando o potencial da técnica no estudo de diversas fenomenologias (Câmara *et al.*, 2004; Cabral *et al.*, 2003; Küntz *et al.*, 2001; Knackstedt *et al.*, 2001; Monteagudo *et al.*, 2003; Meyers *et al.*, 2001a). A combinação de métodos estocásticos, como o Monte Carlo, com modelos de rede tem se mostrado eficaz no estudo de muitos sistemas, como por exemplo os processos envolvendo adsorção (Câmara *et al.*, 2004; Cabral *et al.*, 2003 e Grabowski *et al.*, 2002).

Aplicações de modelos de rede no estudo de processos de separação cromatográficos têm sido realizados, o que pode ser constatado através da literatura (Meyers e Liapis, (1998 e 1999); Meyers *et al.*, (2001a e 2001b); Kier *et al.*, 2000; Loh e Geng, 2003; Geng e Loh, 2004; Bryntesson, 2002; Loh e Wang, 1995 e Grimes *et al.*, 2000). No trabalho de Kier *et al.*, (2000), um modelo de rede bidimensional quadrado foi aplicado na representação de uma coluna cromatográfica utilizando a abordagem da modelagem *cellular automata*. Neste, tanto o movimento das partículas

quanto as diferentes interações estavam condicionadas a probabilidades definidas arbitrariamente. Loh e Geng (2003), aplicaram um modelo de rede cúbico de poros cilíndricos interconectados no estudo de sistemas cromatográficos de perfusão. Aspectos topológicos e morfológicos, como conectividade e distribuição de tamanho de poros, foram analisados, verificando, em ambos os casos, uma forte dependência destes sobre os fenômenos estudados. Em Geng e Loh (2004) a estrutura porosa da coluna foi modelada através de três diferentes distribuições de tamanho de poros do tipo gaussianas, representando os macro-poros, os micro-poros e os poros intersticiais. Um modelo de rede cúbico também foi utilizado por Bryntesson (2002) na determinação de difusividades nos estados transiente e permanente através de balanços de massa nos poros. Estes parâmetros tornavam-se divergentes em estruturas porosas com baixa conectividade. No trabalho de Loh e Wang (1995), um modelo de rede cúbico, similar ao utilizado por Loh e Geng (2003), foi aplicado na determinação das distribuições de tamanho de poros, através de correlações entre as simulações e dados experimentais de intrusão de mercúrio no meio poroso. Constatou-se que a fase estacionária porosa, utilizada em processos cromatográficos de perfusão, é formada por uma distribuição bimodal de poros, consistindo de macroporos (diâmetros de poros na ordem de 1000 Å) e microporos (diâmetros de poros na ordem de 100 Å). A utilização de modelos de rede cúbicos pode ser constatada através de outros trabalhos (Meyers e Liapis, (1998 e 1999); Meyers *et al.*, (2001a e 2001b) e Grimes *et al.*, 2000). Nos trabalhos de Meyers e Liapis (1998 e 1999), foram analisados aspectos convectivos e difusivos em colunas cromatográficas através do estudo dos efeitos da velocidade intersticial e da difusividade do soluto. Os resultados mostraram que a velocidade intersticial é muitas vezes maior que a velocidade de difusão de soluto. Estas quantidades aumentavam com o aumento da conectividade da estrutura, apresentando esta última um papel muito importante sobre os fenômenos de transporte no meio poroso da coluna. Em Meyers *et al.*(2001b), correlações com dados experimentais de adsorção de nitrogênio no meio poroso da coluna foram realizados a fim de se determinar parâmetros estruturais como conectividade e distribuição de tamanho dos poros e distribuição espacial destes. Foi constatado que o diâmetro médio de poro e a conectividade são reduzidos em condições de deposição no material adsorvente, aumentando a resistência à transferência de massa. Perfis dinâmicos da difusão de β -galactosidase, obtidos mediante a aplicação de um modelo de rede tridimensional em um modelo de adsorção dinâmico, foram obtidos em Meyers *et al.*(2001a). Os autores verificaram que o coeficiente de difusão é influenciado pela velocidade superficial do fluido na coluna, pelo diâmetro da partícula adsorvente e pela conectividade da estrutura de poros desta última. Foi observado que a capacidade de adsorção da coluna aumentava com o aumento da conectividade e diminuição do tamanho de partícula e da velocidade superficial do fluido.

No trabalho aqui realizado, é aplicado um modelo de rede tridimensional cúbico de sítios interconectados na representação de uma coluna cromatográfica, sendo estudada a dinâmica de percolação de soluto na coluna através de abordagens estocásticas de adsorção, difusão e convecção. Efeitos populacionais são considerados através do movimento conjunto de moléculas de soluto percolando a coluna.

2. Modelagem Estrutural e Fenomenológica

A simulação do processo dinâmico de separação cromatográfica apresentada neste trabalho resultou da combinação entre a modelagem do meio poroso da coluna e a modelagem do escoamento do conjunto de moléculas percolando o sistema.

O meio poroso da coluna cromatográfica foi representado por uma rede tridimensional cúbica interconectada de dimensões 15x15x30 (direções i, j e k , respectivamente), que corresponde a 6.750 interseções ou sítios (Vide Fig. 1). Nesta estrutura, a conectividade, que corresponde ao número de vizinhos ligados a cada sítio, tem valor igual a 6 (seis). Cada interseção ou sítio da rede corresponde a um ponto de adsorção no qual uma molécula de soluto pode ou não se adsorver, sendo permitida somente uma molécula por interseção. As moléculas podem se movimentar livremente pela estrutura, de um sítio para o vizinho, desde que a posição de destino não esteja ocupada por uma outra molécula. As paredes da estrutura tridimensional também limitam o movimento de moléculas para fora do sistema. Assim, as moléculas que entram na estrutura devem percolar todo o sistema de maneira a saírem através da parte inferior.

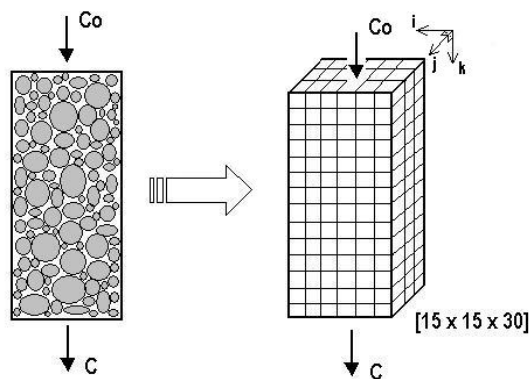
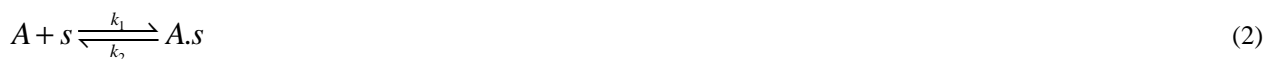


Figura 1 –Representação estrutural da coluna cromatográfica através de uma rede tridimensional cúbica

Na modelagem do escoamento, é empregada uma abordagem estocástica para representar a adsorção, a difusão e a convecção. Na adsorção, a molécula que se desloca para um novo sítio pode ser adsorvida de acordo com uma probabilidade de adsorção (p_{ads}). Neste caso, é gerado um número randômico R (proveniente de uma frequência de distribuição uniforme com valores entre 0 e 1), sendo este comparado com uma probabilidade de adsorção (p_{ads}) pré-definida. A molécula se adsorve no sítio se R for menor que p_{ads} ($R < p_{ads}$). O mesmo procedimento é realizado para a dessorção das moléculas adsorvidas anteriormente. A probabilidade de dessorção (p_{des}) é determinada pela relação.

$$p_{ads} + p_{des} = 1, \quad (1 \geq p_{ads} \geq 0) \quad (1)$$

A etapa de adsorção é representada a seguir, em que uma molécula de soluto A é adsorvida em um sítio s da rede



em que k_1 e k_2 representam a constante cinética de adsorção e dessorção, respectivamente. Vale ressaltar que a taxa de adsorção, através do mecanismo anterior (Eq. 2), é dependente da concentração de soluto e dos sítios de adsorção. Os sítios de adsorção correspondem às interseções ou sítios da rede cúbica.

As considerações estruturais e de escoamento acima descritas, que certa forma restringem o movimento de soluto através da coluna, tornam a modelagem do sistema de separação relacionada com processos de transferência de massa em meios porosos microporosos.

Dois diferentes mecanismos são considerados representativos do movimento das moléculas através da estrutura: difusivo e convectivo. No mecanismo difusivo (Eq. 3), as moléculas podem se movimentar nas 6 (seis) direções da rede cúbica, o que representa a ausência de força motriz forçando o escoamento em uma determinada direção.

$$\sum_{i=1}^6 p_{di} = 1 \quad (3)$$

De acordo com a Eq. 3, as chances das moléculas se movimentarem nas 6 (seis) direções da rede são iguais. A probabilidade da molécula seguir na direção i é representada por p_i . Como na adsorção e dessorção, as direções são escolhidas aleatoriamente, através de uma rotina geradora de números randômicos com frequência uniforme de probabilidades.

No mecanismo convectivo (Eq. 4), as moléculas não se deslocam contra o fluxo, no sentido axial da coluna ($p_6=0$).

$$\sum_{i=1}^5 p_i = 1 \quad (4)$$

Com isso, o deslocamento de soluto torna-se favorecido no sentido axial ou descendente da coluna (Vide Fig. 1). De acordo com a Eq. 4, a molécula de soluto pode se movimentar com igual probabilidade nas 5 (cinco) direções da rede cúbica.

A convecção forçada é representada através da Eq. 5, em que a força motriz de deslocamento no sentido axial corresponde à probabilidade p_5 . Neste caso, o aumento da força motriz de deslocamento axial (p_5) diminui as chances de deslocamento nas outras direções.

$$\sum_{i=1}^4 p_i = 1 - p_5 \quad (5)$$

A simulação do escoamento das moléculas procede da seguinte maneira: mantém-se uma concentração de moléculas na entrada da coluna (C_0) e monitora-se a concentração com o tempo na saída da coluna (C). A concentração de moléculas é determinada pela razão entre o número de moléculas de soluto ocupando as interseções e o número total de interseções da rede. A concentração fora da coluna é mantida constante (C_{e0} ; $k=0$), de maneira que a concentração na entrada da coluna (C_0 ; $k=1$) nunca é inferior a C_{e0} , ou seja, as moléculas entram na coluna mas não retornam para a fase líquida ou "bulk". Na saída da coluna é monitorada a concentração na saída (C ; $k=30$). A partir da saída ($k>30$), admite-se fase líquida diluída, na qual a concentração de moléculas de soluto é considerada nula.

3. Resultados e discussões

3.1. Efeito do mecanismo difusivo na presença e ausência de adsorção

Os resultados apresentados nas Figs. 2 a 5 correspondem à condição de mecanismo difusivo (Eq. 3), em que é possível o movimento das moléculas de soluto em todas as direções da rede cúbica. As Figuras 2A e 2B apresentam os resultados do perfil de concentração com o tempo em um processo cromatográfico com alimentação contínua de soluto e com alimentação em degrau, respectivamente. Nesta última, a coluna foi alimentada a uma determinada concentração ($C_0 = 0.978$) num intervalo discreto de tempo (t^*) de 0 e 6000. Como pode-se observar, os perfis de concentração com o tempo são representativos de processos contínuos de separação cromatográfica. O primeiro caso (Fig. 2A) corresponde a uma típica curva de ruptura (curva “breakthrough”), sendo o segundo (Fig. 2B), correspondente ao perfil de distribuição na saída de acordo com a retenção das moléculas na coluna. Deve-se observar que este último não corresponde exatamente a um perfil de distribuição do tipo gaussiano. Perfis equivalentes aos da Fig. 2B são verificados experimentalmente em processos de separação cromatográficos, como pode-se constatar através do trabalho de Santos *et al.* (2004), em que foi obtida uma resposta cromatográfica similar na injeção de “Ketamina” (isômero S) em coluna de HPLC.

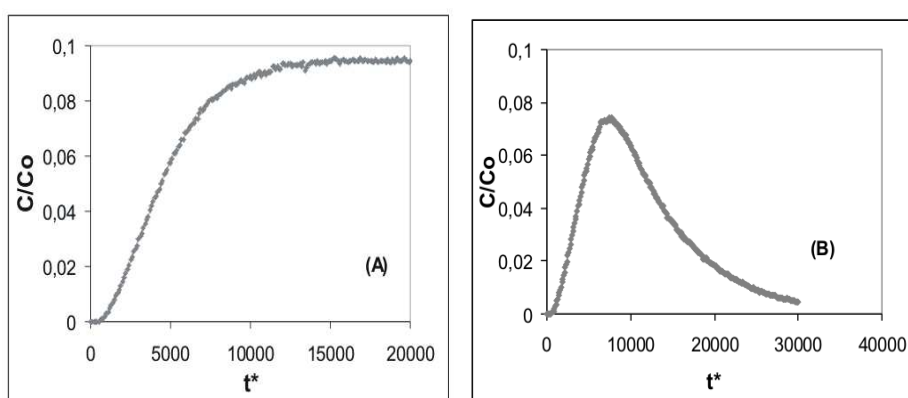


Figura 2. Perfis dinâmicos de concentração em alimentação contínua de soluto (Fig. 2A) e alimentação mediante um degrau (Fig. 2B); $p_{ads}=0$; $C_0=0.978$; t^* corresponde ao tempo discreto; $N=1000$ simulações.

Influência pouco significativa foi observada com relação à concentração na entrada da coluna (Fig. 3), tanto em termos da concentração na saída quanto em termos da dinâmica de percolação. Constata-se um aumento da velocidade de percolação e uma diminuição da concentração na saída da coluna à medida que diminui-se a concentração na entrada da coluna (C_0).

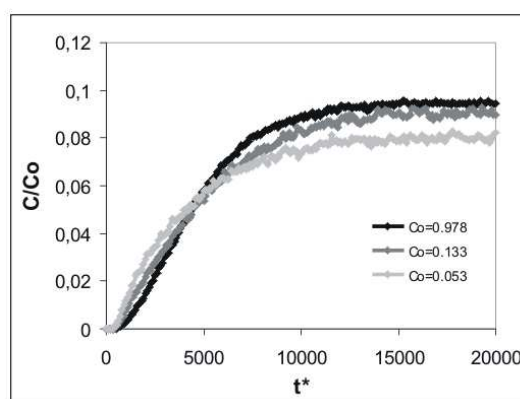


Figura 3. Perfis dinâmicos de concentração em diferentes concentrações iniciais (C_0); t^* corresponde ao tempo discreto; $p_{ads}=0$; $N=1000, 2000$ e 5000 simulações, respectivamente, à medida que C_0 diminui.

A Fig. 4 apresenta os perfis de concentração com o tempo em duas diferentes condições de adsorção, em que foi variada a probabilidade de adsorção (p_{ads}) de soluto nos sítios ou interseções da rede cúbica. Constata-se, neste caso, que o aumento da probabilidade de adsorção de soluto no sítio (p_{ads}) levou a uma alteração tanto no estado final de

saturação quanto na dinâmica de deslocamento de soluto no sistema, sendo este último efeito mais significativo. Com isso, observa-se um aumento no tempo de resposta com a diminuição na inclinação da inflexão da curva de ruptura.

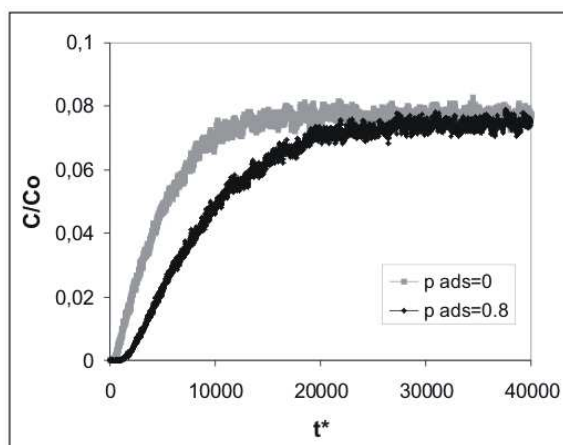


Figura 4. Perfis dinâmicos de concentração em diferentes condições de adsorção (probabilidades de adsorção - p_{ads}); t^* corresponde ao tempo discreto; $N=1000$ simulações.

Perfis de concentração ao longo da coluna em função do tempo foram determinados considerando baixa (Fig. 5A) e alta (Fig. 5B) concentração de soluto na entrada da coluna. Constata-se, em ambos os casos, distribuições de soluto não uniformes ao longo da coluna. Em posições intermediárias da coluna a concentração aumenta significativamente com o tempo, apresentando pequenas variações na saída (em $L^*=30$). Os perfis mostraram-se exponenciais nos períodos iniciais de tempos. O regime permanente era alcançado em etapas de tempo (t^*) próximas a 20.000, período em que a variação da concentração ao longo do tempo torna-se nula. Na Fig. 5A, houve um aumento da concentração na entrada da coluna, o que provavelmente está relacionado à maior difusividade das moléculas devido a menor densidade destas, propiciando a difusão na direção da entrada da coluna.

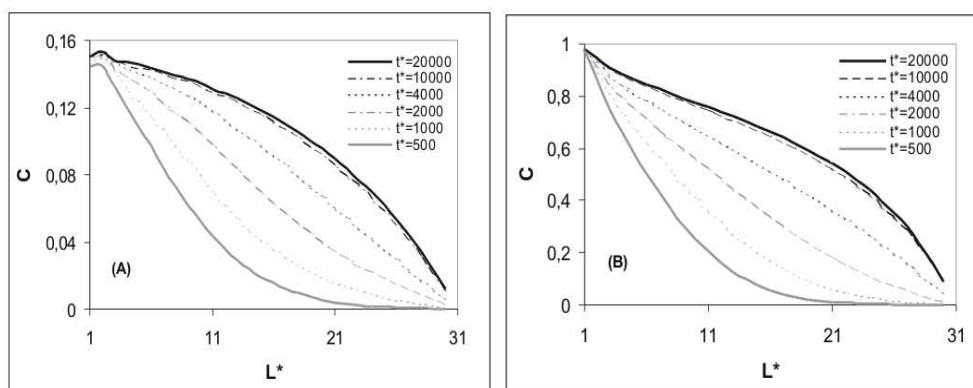


Figura 5. Perfis de concentração com o tempo ao longo da coluna (Fig. 5A, $C_0=0.133$ e Fig. 5B, $C_0=0.978$); $p_{ads}=0$; L^* corresponde ao comprimento em unidades da rede; $N=1000$ simulações.

3.2. Efeito do mecanismo convectivo na presença e ausência de adsorção

As condições de movimento representativas do mecanismo convectivo (Eq. 4 e 5) levaram a resultados equivalentes, em termos qualitativos, aos da Fig. 2 (mecanismo difusivo), apresentando velocidades maiores de percolação da coluna e valores maiores de concentração na saída da mesma. Os resultados para a condição de convecção são apresentados através das Figs. 6 a 9.

A Fig. 6 apresenta o perfil de concentração em termos da razão C/C_0 de acordo com a concentração na entrada da coluna (C_0), sem adsorção ($p_{ads}=0$). A diminuição da concentração na entrada da coluna (C_0) levou a um aumento na razão C/C_0 , tendendo esta última ao valor unitário. Este resultado aponta para uma dependência da resistência do meio cromatográfico com a concentração de soluto, o que levaria a diferentes valores de difusividade molecular. Assim, menores concentrações de soluto propiciariam maiores difusividades moleculares devido à maior liberdade de movimento do soluto, o que corresponderia a um meio de menor resistência. Com isso, em menores concentrações de

soluto a concentração na saída da coluna alcança valores próximos aos da concentração na entrada (razões C/C_0 próximas a 1). No caso do processo estritamente difusivo (Eq. 3), a concentração de soluto na entrada da coluna pouco influencia a resistência do meio, que é alta, apresentando uma concentração de saída baixa.

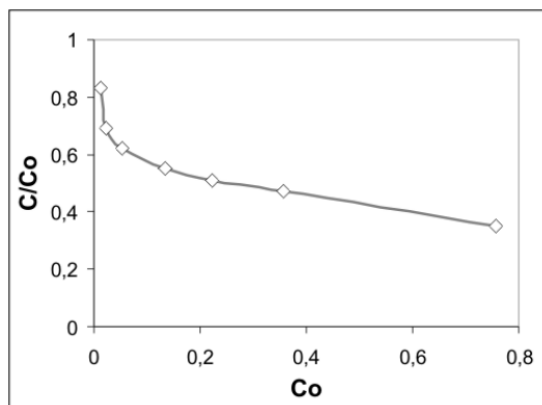


Figura 6. Perfis de concentração na saída (C/C_0) de acordo com a concentração na entrada da coluna (C_0); $p_{ads}=0$ e $p_5=0$; $p_{ads}=0$; $N=1000$ simulações.

Perfis de concentração ao longo da coluna em função do tempo, na condição de convecção, em baixa (Fig. 7A) e alta (Fig. 7B) concentração na entrada da coluna, são apresentados a seguir. Esta condição levou a uma distribuição quase uniforme de soluto ao longo da coluna em longos tempos, o que é diferente da distribuição obtida para a condição de difusão (Fig. 5). Pode-se observar diferentes distribuições de concentração com o tempo nas duas situações de concentração na entrada da coluna. Em alta concentração na entrada (Fig. 7B), em tempos iniciais, o perfil de concentração mostrou-se exponencial, mudando para uma condição bem uniforme, em tempos maiores, apresentando um mínimo no perfil de concentração próximo à entrada. Este mínimo na concentração estaria relacionado à significativa resistência ao movimento das moléculas de soluto devido à sua alta concentração na entrada. Assim, a concentração alta na entrada propiciaria uma resistência ao transporte das moléculas levando a um declínio acentuado na concentração nestas posições. Em baixa concentração (Fig. 7A), o perfil de distribuição apresentou um ligeiro aumento de concentração na entrada da coluna, apresentando perfis equivalentes ao caso de alta concentração (Fig. 7B) nas posições intermediárias e na saída da coluna. O regime permanente neste caso era alcançado em etapas de tempo (t^*) próximas a 8.000, o que é bem menor se comparado ao caso de difusão ($t^*=20.000$).

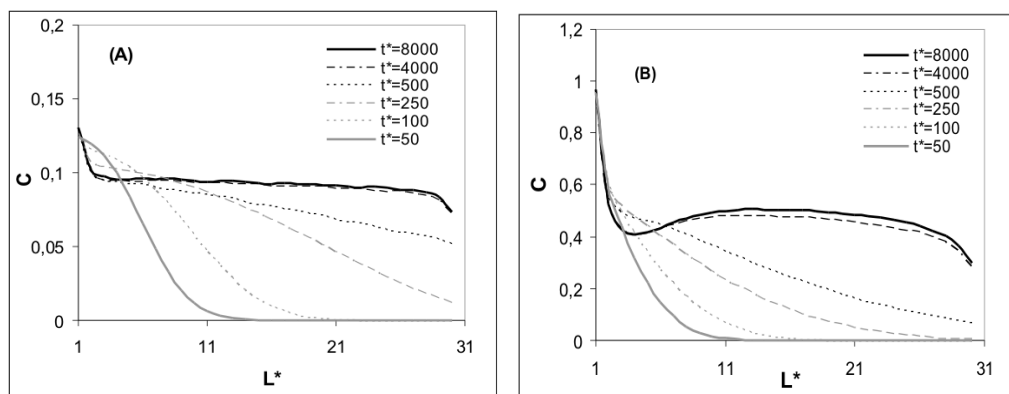


Figura 7. Perfis de concentração com o tempo ao longo da coluna (Fig. 7A, $C_0=0.133$ e Fig. 7B, $C_0=0.978$); L^* corresponde ao comprimento em unidades da rede; $p_{ads}=0$; $N=1000$ simulações.

O resultado do efeito da força motriz sobre a dinâmica de percolação da coluna é apresentado através da Fig. 8, sendo variada a probabilidade de deslocamento axial (p_5) das moléculas de soluto. Estes resultados foram obtidos sem considerar o fenômeno de adsorção nos sítios ($p_{ads}=0$). A força motriz de deslocamento axial (p_5) foi variada, mantendo um degrau de alimentação de soluto num período de tempo (t^*) de 0 a 50 em todos os casos. Pode-se observar que a largura do pico na saída da coluna diminuía à medida que a força motriz era aumentada, apresentando um tempo de resposta menor. Esta é uma condição interessante em sistemas cromatográficos, uma vez que leva a respostas mais bem definidas, com menores espalhamentos e menores tempos. No entanto, outros resultados mostraram que a aplicação de forças motrizes ou velocidades maiores levavam a razões C/C_0 menores, o que estaria relacionado à diminuição da

retenção de soluto na coluna. Resultados similares foram obtidos por Meyers *et al.* (2001a). Com isso, condições ótimas entre o fluxo de solvente e a retenção de soluto na coluna devem ser buscados de maneira a maximizar a resposta (resolução, tempo etc) e a capacidade de adsorção da superfície porosa adsorvente.

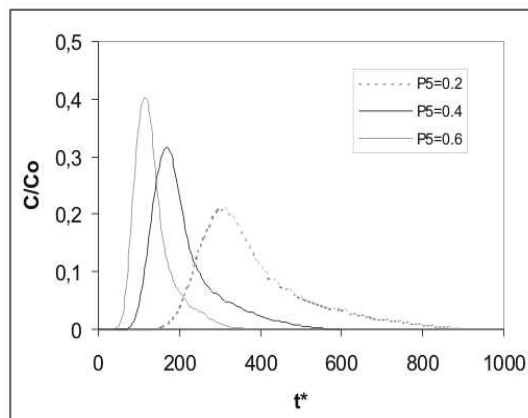


Figura 8. Perfis de concentração ao longo do tempo (t^*) em diferentes condições de convecção (p_5) aplicando um grau de concentração de $t^*=0$ a 50; $C_0=0.133$; $N=1000$ simulações.

Na Fig. 9 são apresentados os resultados da influência da adsorção num mecanismo convectivo considerando uma força motriz axial (Eq. 5). Esta última, em termos de probabilidade, foi fixada em $p_5 = 0,6$. Constata-se, através dos resultados da Fig. 9, uma maior sensibilidade do processo cromatográfico à adsorção (probabilidade de adsorção, p_{ads}) se comparado à condição anterior de difusão (Fig. 4). A variação pouco significativa da probabilidade de adsorção (p_{ads}) levou a alterações significativas tanto na dinâmica de percolação quanto no estado final de retenção de soluto no material adsorvente. Observa-se, com o aumento da adsorção, um aumento no tempo de resposta e também quantidade de soluto retido na fase sólida adsorvente. Esta última verificada através do aumento na razão C/C_0 .

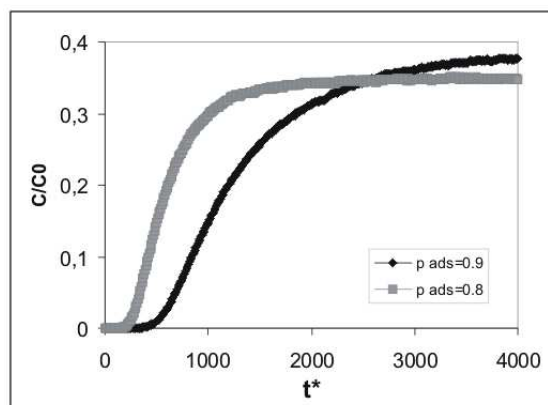


Figura 9. Influência da adsorção na dinâmica de separação mediante processo convectivo; $p_5=0,6$; $C_0=0.133$; $N=1000$ simulações.

4. Conclusões

A aplicação de um modelo de rede tridimensional cúbico de sítios interconectados combinado com abordagens estocásticas de adsorção, difusão e convecção mostrou resultados representativos de processos de separação cromatográficos. Efeito populacional ou de movimento conjunto de moléculas de soluto permitiu o estudo dinâmico da percolação através da coluna. Nesta última abordagem, aspectos implícitos de impedimento estérico, relacionados ao movimento conjunto de moléculas, tornaram possível analisar a influência da concentração de moléculas sobre os fenômenos de transporte na coluna.

Dos processos envolvidos com o movimento de moléculas através do sistema, o mecanismo difusivo foi o que apresentou maior resistência na percolação de moléculas de soluto através da coluna, sendo constatado através de menores razões C/C_0 . Uma análise da distribuição de concentração ao longo da coluna, neste caso, mostrou um perfil de

distribuição não uniforme. O mecanismo convectivo, ao contrário da difusão, levou a maiores razões C/C_0 , o que está associado a uma menor resistência na percolação das moléculas através da coluna. As condições de menor concentração na entrada da coluna (C_0) levaram a maiores razões C/C_0 , o que sugere uma dependência da resistência com a concentração de soluto. Com isso, quanto maior a concentração de soluto na entrada da coluna (C_0) maior a resistência, sendo esta última inversamente proporcional à difusividade molecular. Os perfis de concentração ao longo da coluna mostraram-se uniformes na condição de convecção.

No caso da convecção, esta levou a estados finais, em termos da razão C/C_0 , equivalentes aos observados em processos cromatográficos experimentais em fase líquida. Neste mecanismo, o aumento da força motriz axial levou a melhores resultados em termos de tempo de resposta e resolução. No entanto, tais condições resultaram na diminuição da capacidade de retenção de soluto pelo adsorvente. Portanto, valores ótimos de fluxo devem ser obtidos de maneira a alcançar melhores respostas sem comprometer a capacidade de retenção de soluto pelo material adsorvente.

A adsorção, tanto no mecanismo de difusão quanto de convecção, mostrou influenciar a dinâmica de percolação, levando a diferentes estados de saturação de soluto na fase adsorvente. No caso da convecção, foi constatada uma influência mais significativa.

Uma melhor adequação do modelo de rede aplicado à fenomenologia em estudo poder ser obtida através da utilização de modelos macroscópicos de adsorção já bem estabelecidos pela literatura. Estes últimos, podem ser combinados com os modelos de rede de maneira a se alcançar melhores representações e portanto uma melhor compreensão dos mecanismos de separação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro por parte do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

6. Referências

- Bryntesson, L.M., 2002, "Pore Network Modelling of the Behaviour of a Solute in Chromatography Media: Transient and Steady-State Diffusion Properties", *Journal of Chromatography A*, Vol. 945, pp. 103-115.
- Cabral, V.F., Tavares, F.W. and Castier, M., 2003, "Monte Carlo Simulation of Adsorption Using 2-D Models of Heterogeneous Solids", *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 3, pp. 753-763.
- Câmara, L.D.T., Cerqueira, H.S., Aranda, D.A.G. and Rajagopal, K., 2004, "Application of a Three-dimensional Network Model to the Coke Formation in FAU, MFI and BEA zeolites", *Catalysis Today*, Vol. 98, pp. 309-315.
- Geng, A. and Loh, K.C., 2004, "Effects of Adsorption Kinetics and Surface Heterogeneity on Band Spreading in Perfusion Chromatography- A Network Model Analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 2447-2456 .
- Grabowski, K., Patrykiewicz, A. and Sokolowski, S., 2002, "Monte Carlo Simulation of Adsorption on Preadsorbed Layers", *Surface science*, Vol. 506, pp. 47-65.
- Grimes, B.A., Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 2000, "Determination of the Intraparticle electroosmotic Volumetric Flow-Rate, Velocity and Peclet Number in Capillary Electrochromatography from Pore Network Theory", *Journal of Chromatography A*, Vol. 890, pp. 61-72.
- Kier, L.B., Cheng, C.K. and Karnes, H.T., 2000, "A Cellular Automata Model of Chromatography", *Biomedical Chromatography*, Vol. 14, pp. 530-534.
- Knackstedt, M.A., Sheppard, A.P. and Sahimi, M., 2001, "Pore Network Modelling of Two-phase Flow in Porous Rock: The Effect of Correlated Heterogeneity", *Advances in Water Resources*, Vol. 24, pp. 257-277.
- Küntz, M., Mier, J.V. and Lavallée, P., 2001, "A Lattice Gas Automaton Simulation of the Nonlinear Diffusion Equation: A Model for Moisture Flow in Unsaturated Porous Media", *Transport in Porous Media*, Vol. 43, pp. 289-307.
- Loh, K.C. and Wang, D.I.C., 1995, "Characterization of Pore Size Distribution of Packing Materials Used in Perfusion Chromatography Using Network Model", *Journal of Chromatography A*, Vol. 718, pp. 239-255.
- Loh, K.C. and Geng, A., 2003, "Hydrodynamic Dispersion in Perfusion Chromatography - A Network Model Analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 3439-3451.

- Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 1998, "Network Modeling of the Intraparticle Convection and Diffusion of Molecules in Porous Particles Packed in a Chromatographic Column", *Journal of Chromatography A*, Vol. 827, pp. 197-213.
- Meyers, J.J. and Liapis, A.I., 1999, "Network Modeling of the Convective Flow and Diffusion of Molecules Adsorbing in Monoliths and in Porous Particles Packed in a Chromatographic Column", *Journal of Chromatography A*, Vol. 852, pp. 3-23.
- Meyers, J.J., Crosser, O.K. and Liapis, A.I., 2001a, "Pore Network Modelling of Affinity Chromatography: Determination of the Dynamic Profiles of the Pore Diffusivity of β -Galactosidase and its Effect on Column Performance as the Loading of β -Galactosidase onto anti- β -Galactosidase varies with Time", *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, Vol. 49, pp. 123-139.
- Meyers, J.J., Nahar, S., Ludlow, D.K and Liapis, A.I., 2001b, "Determination of the Pore Connectivity and Pore Size Distribution and Pore Spatial Distribution of Porous Chromatographic Particles from Nitrogen Sorption Measurements and Pore Network Modelling", *Journal of Chromatography A*, Vol. 907, pp. 57-71.
- Monteagudo, J.E.P., Silva, L.F.L.R. and Lage, P.L.C., 2003, "Scaling Laws for Network Model Permeability: Application to Wellbore Oil Flow Simulation with Solid Deposition", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 1815-1829.
- Santos, M.A.G., Veredas, V., Silva Jr., I. J., Correia, C.R.D., Furlan, L.T. and Santana, C.C., 2004, "Simulated Moving-Bed adsorption for Separation of Racemic Mixtures", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 01, pp. 127-136.

SIMULATION OF THE DYNAMIC PERCOLATION OF CHROMATOGRAPHIC PROCESSES BY STOCHASTIC PHENOMENA OF ADSORPTION, DIFFUSION AND CONVECTION THROUGH A COLUMN POROUS MEDIUM

Leôncio Diógenes Tavares Câmara
Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
dcamara@iprj.uerj.br

Cesar Costapinto Santana
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas, SP, Brasil.
santana@feq.unicamp.br

Antônio José da Silva Neto
Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ,
P.O. Box 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
ajsneto@iprj.uerj.br

Abstract

The limitation of macroscopic models to represent structural parameters, such as topology and morphology, and population effects in the modeling of chromatography systems has implications on the phenomenological comprehension that contribute to the separation mechanisms in porous medium. The representation of porous structure of chromatographic columns by a three-dimensional cubic network of interconnected sites allowed a better analysis between the structure factors of the column porous network and the phenomena of adsorption, diffusion and convection with population effects. This last one, implicitly, takes into account steric effects among molecules due to its limited motion through the porous. The application of an interconnected cubic network model associated with stochastic phenomena of adsorption, diffusion and convection represented the dynamic aspects related to separation processes in chromatographic columns. Therefore, it was possible to study the dynamic of solute retention by the molecules distribution in the separation processes through the column. In the convective mechanism case, it led to final states, in terms of the ratio C/C_0 , that are equivalent to the observed results of experimental chromatographic processes in Liquid phase. The adsorption influenced both the separation dynamic and the final states of solute retention.

Keywords: Network model, Monte Carlo, Chromatography, Adsorption, Diffusion, Convection

DOUBLE-DIFFUSIVE LAMINAR NATURAL CONVECTION IN TWO-DIMENSIONAL POROUS CAVITIES

Luzia A. Tofaneli

Marcelo J.S. De-Lemos¹

Departamento de Energia - IEME

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

12228-900 - São José dos Campos - SP - Brasil

¹ Corresponding author, delemos@ita.br.

Abstract. This paper presents an analysis of the macroscopic heat and mass transport equations for laminar flow in permeable structures. Two driving mechanisms are considered to contribute to the overall momentum transport, namely temperature driven and concentration driven mass fluxes. Double-diffusive natural convection mechanism is investigated for the fluid phase in laminar regime. Equations are presented based on the double-decomposition concept, which considers both time fluctuations and spatial deviations about mean values. This work intends to demonstrate that additional transport mechanisms are mathematically derived if temperature, concentration and velocity present simultaneously time fluctuations and spatial deviations within the domain of analysis. Stability analysis of mixtures composed of lighter or heavier components under gradients of temperature and concentration is discussed upon.

Keywords. Natural convection, Double-diffusive, Laminar flow, Double-decomposition.

1. Introduction

The study of double-diffusive natural convection in porous media has many environmental and industrial applications, including grain storage and drying, petrochemical processes, oil and gas extraction, contaminant dispersion in underground water reservoirs, electrochemical processes, etc (Bennacer et al, 2001, Goyeau et al, 1996, Mamou et al, 1995, Mamou et al, 1998) and (Mohamad and Bennacer, 2002). In some specific applications, the fluid mixture may become turbulent and difficulties arise in the proper mathematical modeling of the transport processes under both temperature and concentration gradients. Modeling of macroscopic transport for incompressible flows in rigid porous media has been based on the volume-average methodology for either heat (Hsu and Cheng, 1990) or mass transfer (Bear, 1972, Bear and Bachmat, 1967, Whitaker, 1966 and Whitaker, 1967).

If time fluctuations of the flow properties are considered, in addition to spatial deviations, there are two possible methodologies to follow in order to obtain macroscopic equations: a) application of time-average operator followed by volume-averaging (Kuwahara et al, 1996, Kuwahara and Nakayama, 1998), or b) use of volume-averaging before time-averaging is applied, (Lee and Howell, 1987). This work intends to present a set of macroscopic mass transport equations derived under the recently established double-decomposition concept (Pedras and de Lemos, 2000, Pedras and de Lemos, 2001, Pedras and de Lemos, 2001b, Pedras and de Lemos, 2001c), through which the connection between the two paths a) and b) above is unveiled. That methodology, initially developed for the flow variables, has been extended to heat transfer in porous media where both time fluctuations and spatial deviations were considered for velocity and temperature (Rocamora and de Lemos, 2000). Buoyant flows (de Lemos and Braga, 2003) and mass transfer (de Lemos and Mesquita, 2003) have also been investigated. Recently, a general classification of all proposed models for turbulent flow and heat transfer in porous media has been published (de Lemos and Pedras, 2001).

Motivated by the foregoing, this paper intends to validate the present numerical tool using in this preliminarily only the laminar equations. Future improvements intend to analyses the turbulent behavior of the double diffusive phenomena since the laminar regime has shown good agreement with those results obtained by other authors in the open literature.

2. Local Instantaneous Transport Equation

The steady-state microscopic instantaneous transport equations for an incompressible binary fluid mixture with constant properties are given by:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

$$(\rho c_p) \nabla \cdot (\mathbf{u}T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (3)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u} m_\ell + \mathbf{J}_\ell) = \rho R_\ell \quad (4)$$

where \mathbf{u} is the mass-averaged velocity of the mixture, $\mathbf{u} = \sum_\ell m_\ell \mathbf{u}_\ell$, \mathbf{u}_ℓ is the velocity of species ℓ , m_ℓ is the mass fraction of component ℓ , defined as $m_\ell = \rho_\ell / \rho$, ρ_ℓ is the mass density of species ℓ (mass of ℓ over total mixture volume), ρ is the bulk density of the mixture ($\rho = \sum_\ell \rho_\ell$), p is the pressure, μ is the fluid mixture viscosity, \mathbf{g} is the gravity acceleration vector, c_p is the specific heat, T is the temperature and λ is the fluid thermal conductivity. The generation rate of species ℓ per unit of mixture mass is given in (4) by R_ℓ .

An alternative way of writing the mass transport equation is using the volumetric molar concentration C_ℓ (mol of ℓ over total mixture volume), the molar weight M_ℓ (g/mol of ℓ) and the molar generation/destruction rate R_ℓ^* (mol of ℓ /total mixture volume), giving:

$$M_\ell \nabla \cdot (\mathbf{u} C_\ell + \mathbf{J}_\ell) = M_\ell R_\ell^* \quad (5)$$

Further, the mass diffusion flux J_ℓ (mass of ℓ per unit area per unit time) in (4) or (5) is due to the velocity slip of species ℓ ,

$$\mathbf{J} = \rho_\ell (\mathbf{u}_\ell - \mathbf{u}) = -\rho_\ell D_\ell \nabla m_\ell = -M_\ell D_\ell \nabla C_\ell \quad (6)$$

where D_ℓ is the diffusion coefficient of species ℓ into the mixture. The second equality in Eq. (6) is known as Fick's Law, which is a constitutive equation strictly valid for binary mixtures under the absence of any additional driving mechanisms for mass transfer (Hsu and Cheng, 1990). Therefore, no Soret or Dufour effects are here considered.

Rearranging (5) for an inert species, dividing it by M_ℓ and dropping the index ℓ for a simple binary mixture, one has,

$$\nabla \cdot (\mathbf{u} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (7)$$

If one considers that the density in the last term of (2) varies with temperature and concentration, for natural convection flow, the Boussinesq hypothesis reads, after renaming this density ρ_T ,

$$\rho_T \cong \rho [1 - \beta(T - T_{ref}) - \beta_C(C - C_{ref})] \quad (8)$$

where the subscript ref indicates a reference value and β and β_C are the thermal and salute expansion coefficients, respectively, defined by,

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_{p,C}, \quad \beta_C = -\frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial C} \right|_{p,T} \quad (9)$$

Equation (8) is an approximation of (9) and shows how density varies with temperature and concentration in the body force term of the momentum equation.

Further, substituting (8) into (2), one has,

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} [1 - \beta(T - T_{ref}) - \beta_C(C - C_{ref})] \quad (10)$$

Thus, the momentum equation becomes,

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -(\nabla p)^* + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \rho \mathbf{g} [(\beta(T - T_{ref}) + \beta_C(C - C_{ref}))] \quad (11)$$

where $(\nabla p)^* = \nabla p - \rho \mathbf{g}$ is a modified pressure gradient.

As mentioned, there are, in principle, two ways that one can follow in order to treat turbulent flow in porous media. The first method applies a time average operator to the governing Eq. (4) before the volume average procedure is

conducted. In the second approach, the order of application of the two average operators is reversed. Both techniques aim at derivation of a suitable macroscopic turbulent mass transport equation.

Volume averaging in a porous medium, described in detail in references (Gray and Lee, 1997) and (Whitaker, 1969), makes use of the concept of a Representative Elementary Volume (REV), over which local equations are integrated. After integration, detailed information within the volume is lost and, instead, overall properties referring to a REV are considered. In a similar manner, statistical analysis of turbulent flow leads to time mean properties. Transport equations for statistical values are considered in lieu of instantaneous information on the flow.

Before undertaking the task of developing macroscopic equations, it is convenient to recall the definition of time average and volume average.

2.1. Volume Average Operator

The volume average of ϕ taken over a Representative Elementary Volume in a porous medium can be written as:

$$\langle \phi \rangle^v = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \phi dV \quad (12)$$

The value $\langle \phi \rangle^v$ is defined for any point x surrounded by a Representative Elementary Volume, of size ΔV . This average is related to the intrinsic average for the fluid phase as:

$$\langle \phi_f \rangle^v = \phi \langle \phi_f \rangle^i \quad (13)$$

where $\phi = \Delta V_f / \Delta V$ is the medium porosity and ΔV_f is the volume occupied by the fluid in a REV. Furthermore, one can write:

$$\phi = \langle \phi \rangle^i + {}^i\phi \quad (14)$$

with $\langle {}^i\phi \rangle^i = 0$. In Eq. (14), ${}^i\phi$ is the spatial deviation of ϕ with respect to the intrinsic average $\langle \phi \rangle^i$.

Further, the local volume average theorem can be expressed as (Gray and Lee, 1997) and (Whitaker, 1969):

$$\begin{aligned} \langle \nabla \phi \rangle^v &= \nabla (\phi \langle \phi \rangle^i) + \frac{1}{\Delta V} \int_{A_i} \mathbf{n} \phi dS \\ \langle \nabla \cdot \phi \rangle^v &= \nabla \cdot (\phi \langle \phi \rangle^i) + \frac{1}{\Delta V} \int_{A_i} \mathbf{n} \cdot \phi dS \\ \langle \frac{\partial \phi}{\partial t} \rangle^v &= \frac{\partial}{\partial t} (\phi \langle \phi \rangle^i) - \frac{1}{\Delta V} \int_{A_i} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{u}_i \phi) dS \end{aligned} \quad (15)$$

where \mathbf{n} is the unit vector normal to the fluid-solid interface and A_i is the fluid-solid interface area within the REV. It is important to emphasize that A_i should not be confused with the surface area surrounding volume ΔV .

2.2. Macroscopic Equations for Buoyancy Free Flows

Momentum transport

$$\rho \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{u}_D \mathbf{u}_D}{\phi} \right) = -\nabla (\phi \langle p \rangle^i) + \mu \nabla^2 \mathbf{u}_D - \left[\frac{\mu \phi}{K} \mathbf{u}_D + \frac{c_F \phi \rho |\mathbf{u}_D| \mathbf{u}_D}{\sqrt{K}} \right] \quad (16)$$

Heat transport

$$(\rho c_p)_f \nabla \cdot (\mathbf{u}_D \langle T \rangle^i) = \nabla \cdot \{ \mathbf{K}_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle^i \} \quad (17)$$

$$\mathbf{K}_{eff} = [\phi \lambda_f + (1 - \phi) \lambda_s] \mathbf{I} + \mathbf{K}_{tor} + \mathbf{K}_{disp} \quad (18)$$

The subscripts f and s refer to fluid and solid phases, respectively, and coefficients K's come from the modeling of the following mechanisms:

- Tortuosity:
$$\left[\frac{1}{\Delta V} \int_{A_i} \mathbf{n} (\lambda_f T_f - \lambda_s T_s) dS \right] = \mathbf{K}_{tor} \cdot \nabla \langle T \rangle^i \quad (19)$$

- Thermal dispersion:
$$-(\rho c_p)_f \phi \langle \mathbf{u}^i T_f \rangle^i = \mathbf{K}_{disp} \cdot \nabla \langle T \rangle^i \quad (20)$$

Mass transport

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}_D \langle C \rangle^i) = \nabla \cdot \mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla (\phi \langle C \rangle^i) \quad (21)$$

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathbf{D}_{disp} + \mathbf{D}_{diff} \quad (22)$$

$$\mathbf{D}_{diff} = \langle D \rangle^i \mathbf{I} = \frac{1}{\rho} \frac{\mu_\phi}{Sc} \mathbf{I} \quad (23)$$

The coefficients \mathbf{D}_{disp} in (21) appear due to the nonlinearity of the convection term. They come from the modeling of the following mechanisms:

- Mass dispersion:
$$-\langle \mathbf{u}^i C \rangle^i = \mathbf{D}_{disp} \cdot \nabla \langle C \rangle^i \quad (24)$$

where here we do not account for the thermal and mass dispersion effects, taking in to account only the diffusive and convective ones. Thus, \mathbf{K}_{tor} , \mathbf{K}_{disp} and \mathbf{D}_{disp} are null.

2.3. Macroscopic Double-Diffusion Effects

Mean Flow

Focusing now attention to buoyancy effects only, application of the volume average procedure to the last term of (11) leads to,

$$\langle \rho \mathbf{g} [\beta(T - T_{ref}) + \beta_C (C - C_{ref})] \rangle^v = \frac{\Delta V_f}{\Delta V} \frac{1}{\Delta V_f} \int \rho \mathbf{g} [\beta(T - T_{ref}) + \beta_C (C - C_{ref})] dV \quad (25)$$

Expanding the left hand side of (25) in light of (14), the buoyancy term becomes,

$$\begin{aligned} \langle \rho \mathbf{g} [\beta(T - T_{ref}) + \beta_C (C - C_{ref})] \rangle^v \\ = \rho \mathbf{g} \phi [\beta_\phi \langle T \rangle^i - T_{ref}] + \beta_{C\phi} (\langle C \rangle^i - C_{ref}) + \underbrace{\rho \mathbf{g} \beta \phi \langle T \rangle^i}_{=0} + \underbrace{\rho \mathbf{g} \beta_C \phi \langle C \rangle^i}_{=0} \end{aligned} \quad (26)$$

where the third and fourth terms on the r.h.s. are null since $\langle \phi \rangle^i = 0$. Here, coefficients β_ϕ and $\beta_{C\phi}$ are the macroscopic thermal and salute expansion coefficients, respectively. Assuming that gravity is constant over the REV, expressions for them based on (26) are given as,

$$\beta_\phi = \frac{\langle \rho \beta (T - T_{ref}) \rangle^v}{\rho \phi \langle T \rangle^i - T_{ref}}; \quad \beta_{C\phi} = \frac{\langle \rho \beta_C (C - C_{ref}) \rangle^v}{\rho \phi \langle C \rangle^i - C_{ref}} \quad (27)$$

Including (26) into (16), the macroscopic time-mean Navier-Stokes (NS) equation for an incompressible fluid with constant properties is given as,

$$\rho \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{u}_D \mathbf{u}_D}{\phi} \right) = -\nabla(\phi \langle p \rangle^i) + \mu \nabla^2 \mathbf{u}_D + \rho \mathbf{g} \phi [\beta_\phi (\langle T \rangle^i - T_{ref}) + \beta_{C_\phi} (\langle C \rangle^i - C_{ref})] - \left[\frac{\mu \phi}{K} \mathbf{u}_D + \frac{c_F \phi \rho |\mathbf{u}_D| \mathbf{u}_D}{\sqrt{K}} \right] \quad (28)$$

3. Results and Conclusions

The presents work refers to the study of natural convective flows in a porous cavity (height H , width L : aspect ratio $A = H/L$), saturated by a binary fluid (such as aqueous solutions, as in numerous experimental studies related to solidification processes). Horizontal temperature and concentration differences are specified between the vertical walls (T_1 and C_1 on the left wall, T_2 and C_2 on the right surface), and zero mass and heat fluxes are imposed at the horizontal wall. Figure 1 shows different combinations of temperature and mass concentration gradients. All boundaries are considered to be impermeable. The binary fluid is assumed to be Newtonian and to satisfy the Boussinesq approximation; the flow is incompressible, laminar, 2D and in the steady state.

In this work, equations were derived for laminar double-diffusive natural convection in porous media. Derivations were carried out under the light of the double decomposition concept [0-0]. Extra terms appearing in the equations needed to be modeled in terms of \mathbf{u}_D , $\langle T \rangle$ and $\langle C \rangle$.

Figures 2 to 4 shows temperature and mass concentration fields for different values of N , with gradients in different relative positions, using $Ra^* = 100$, $Le = 100$ and $Da = 10^{-3}$. We can observe that with an increase in N the structure of the flow changes significantly. For low values of N , the entire cavity is affected by the driven flow and the boundary layer regime gradually appears with the increase of N . These changes on the flow pattern have a direct consequence on the concentration fields.

Table 1 presents the values of calculated average Nusselt and Sherwood numbers compared with those obtained by Trevisan and Bejan [0] and B. Goyeau [0]. As it can be seen, good agreement was obtained when the present values were compared with literature results. Tables 2, 3 e 4 present values of average Nusselt and Sherwood, for $N=0.1$, 1 and 10, respectively, with $Le=10$ and $A=1$. We can observe that changes on N do not affect much integral parameters of the flow, at lease for the conditions here simulated.

On the overall, we can conclude that results herein agree qualitatively well with published data in the literature.

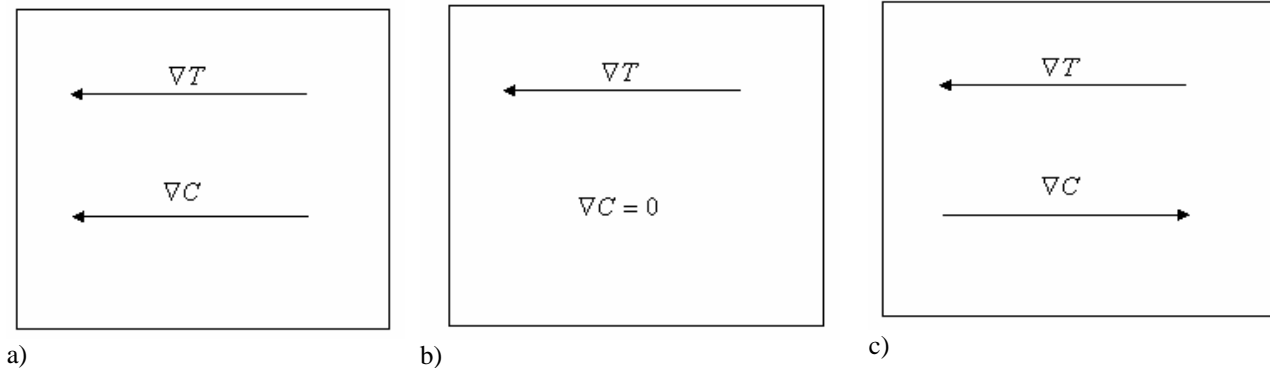


Figure 1– Problem Geometry: a) $\nabla T = -1, \nabla C = -1$; b) $\nabla T = -1, \nabla C = 0$; c) $\nabla T = -1, \nabla C = +1$.

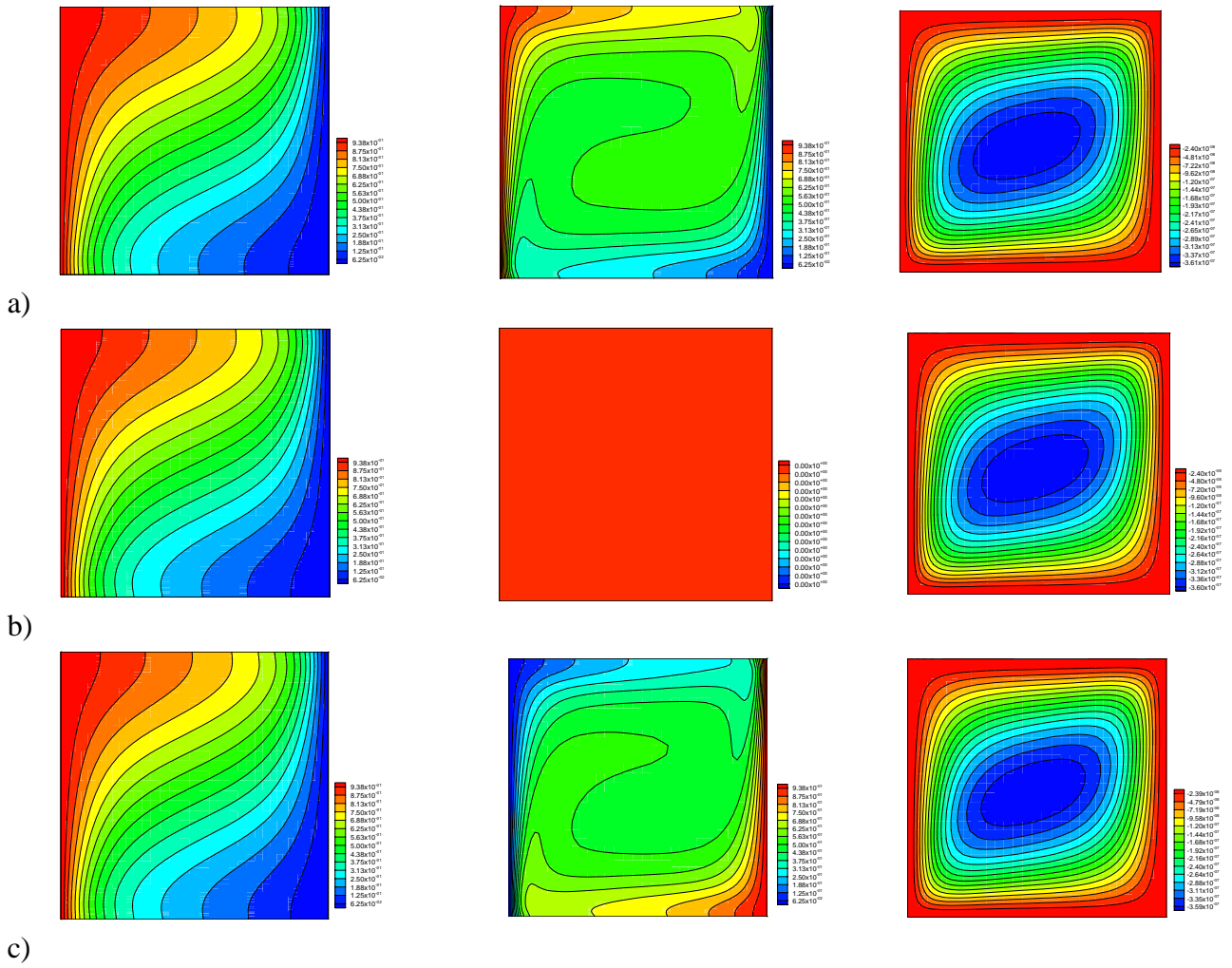


Figure 2: Isotherms, isoconcentration and streamlines lines ($N = 0.1$; $Ra^* = 100$; $Le = 100$; $A = 1$, $Da = 10^{-3}$): a) $\nabla T = -1, \nabla C = -1$; b) $\nabla T = -1, \nabla C = 0$; c) $\nabla T = -1, \nabla C = +1$.

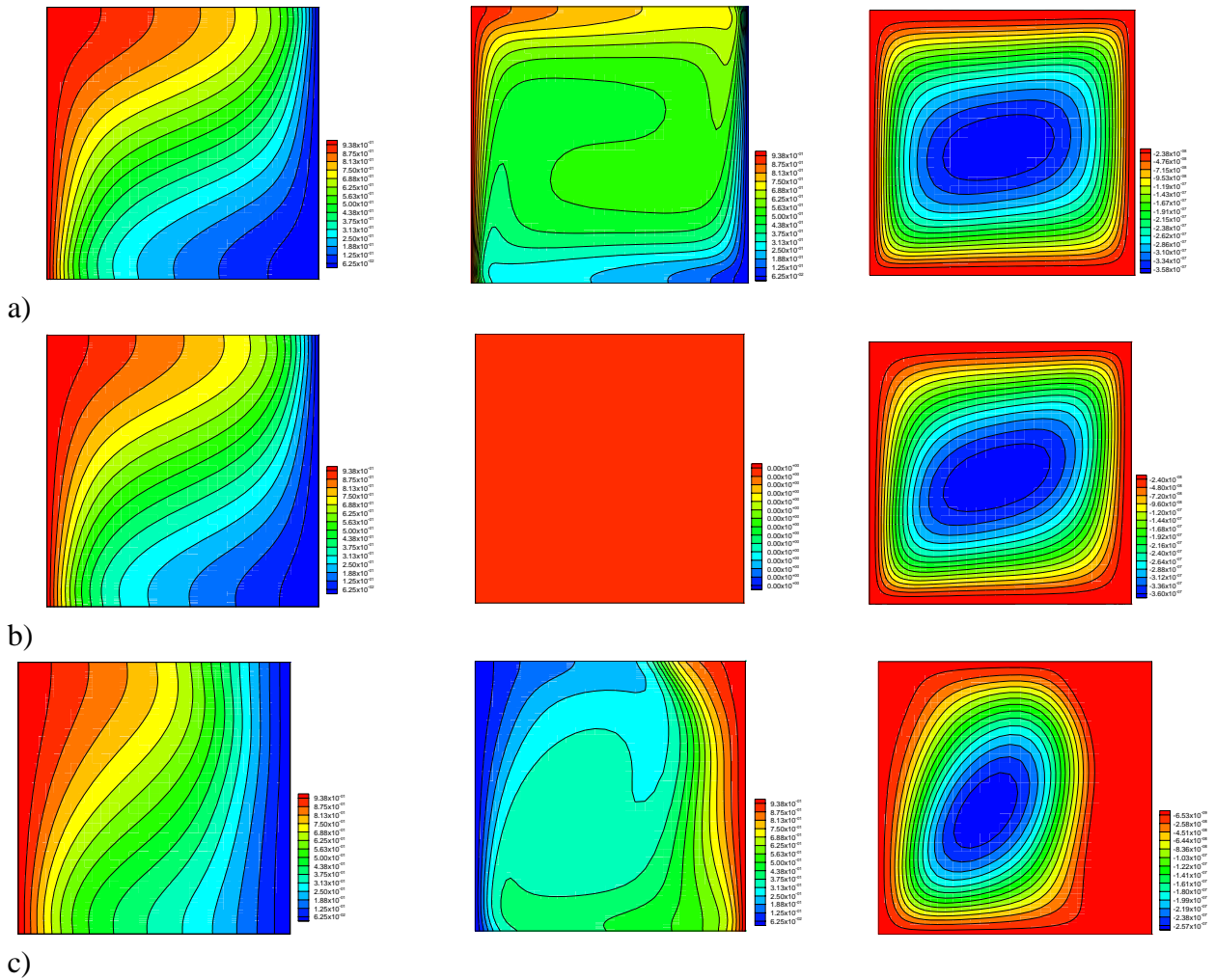


Figure 3– Isotherms, isoconcentration and streamlines lines ($N = 1$; $Ra^* = 100$; $Le = 100$; $A = 1$, $Da = 10^{-3}$): a) $\nabla T = -1, \nabla C = -1$; b) $\nabla T = -1, \nabla C = 0$; c) $\nabla T = -1, \nabla C = +1$.

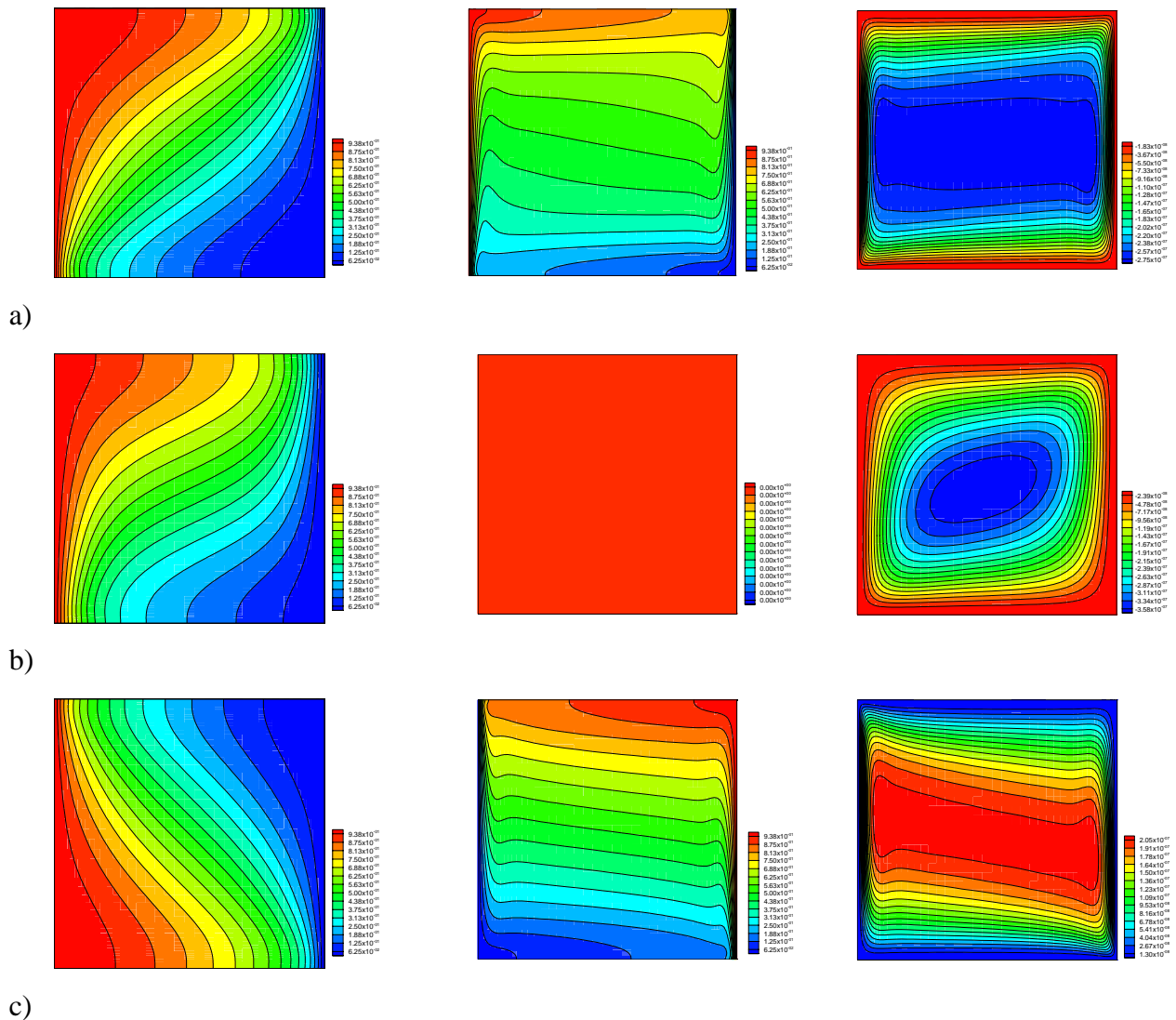


Figure 4– Isotherms, isoconcentration and streamlines lines ($N = 10$; $Ra^* = 100$; $Le = 100$; $A = 1$, $Da = 10^{-3}$) : a) $\nabla T = -1, \nabla C = -1$; b) $\nabla T = -1, \nabla C = 0$; c) $\nabla T = -1, \nabla C = +1$.

Table 1: Average Nusselt and Sherwood numbers ($N=0$ only thermal drive, $Le=10$, $A=1$).

Ra^*	Gradients Types		100	200	400	1.000	2.000
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = -1$	Present Results	3.11	4.90	7.65	13.22	19.54
		Goyeau et al [0]	3.11	4.96	7.77	13.47	19.90
		Trevisan and Bejan [0]	3.27	5.61	9.69	-	-
Sh	$\nabla T = -1, \nabla C = -1$	Present Results	14.76	22.02	32.55	53.37	76.58
		Goyeau et al [0]	13.25	19.86	28.41	48.32	69.29
		Trevisan and Bejan [0]	15.61	23.23	30.76	-	-
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = 0$	Present Results	3.11	4.82	7.65	13.25	19.51
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = +1$	Present Results	3.11	4.81	7.64	13.99	19.48
Sh			14.76	22.64	32.50	53.34	76.09

Table 2: Average Nusselt and Sherwood numbers (N=0.1, Le=10, A=1).

Ra^*	Gradients Types	100	200	400	1.000	2.000
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = -1$	3.05	4.84	7.61	13.25	19.53
Sh		14.88	22.19	31.82	52.80	75.91
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = 0$	3.05	4.84	7.68	13.25	19.56
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = +1$	3.05	4.84	7.58	13.25	19.37
Sh		14.88	22.19	32.01	52.80	75.59

Table 3: Average Nusselt and Sherwood numbers (N=1, Le=10, A=1).

Ra^*	Gradients Types	100	200	400	1.000	2.000
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = -1$	3.05	4.85	7.61	13.25	19.53
Sh		14.88	22.19	31.82	52.08	75.91
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = 0$	3.05	4.84	7.65	13.25	19.56
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = +1$	3.05	4.85	7.58	13.92	19.53
Sh		14.88	22.19	31.82	52.08	75.91

Table 4: Average Nusselt and Sherwood numbers (N=10, Le=10, A=1).

Ra^*	Gradients Types	100	200	400	1.000	2.000
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = -1$	3.08	4.85	7.65	13.25	19.53
Sh		14.87	22.19	32.28	53.45	75.91
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = 0$	3.05	4.84	7.65	13.19	19.50
Nu	$\nabla T = -1, \nabla C = +1$	3.08	4.85	7.65	13.25	19.53
Sh		14.87	22.19	32.25	53.45	75.91

4. Acknowledgement

The authors are thankful to CNPq and FAPESP, Brazil, for their financial support during the course of this research.

5. References

- Bear, J., 1972, "Dynamics of Fluids in Porous Media", Dover, New York.
- Bear, J. and Bachmat, Y., 1967, "A generalized theory on hydrodynamic dispersion in porous media", I.A.S.H. Symp. Artificial Recharge and Management of Aquifers, Haifa, Israel, P.N. 72, I.A.S.H., pp. 7-16.
- Bennacer, R., Tobbal, A., Beji, H. and Vasseur, P., 2001, "Double diffusive convection in a vertical enclosure filled with anisotropic porous media", International Journal of Thermal Sciences, Vol.40, N°1, pp.30-41.
- Bennacer, R., Beji, H. and Mohamad, A.A., 2003, "Double diffusive convection in a vertical enclosure inserted with two saturated porous layers confining a fluid layer", International Journal of Thermal Sciences, Vol.42, N°2, pp.141-151.
- de Lemos, M.J.S. and Braga, E.J., 2003, "Modeling of turbulent natural convection in porous media", International Communications Heat Mass Transfer, Vol.30, N°5, pp.615 - 624.
- de Lemos, M.J.S. and Mesquita, M.S., 2003, "Turbulent mass transport in saturated rigid porous media", International Communications Heat Mass Transfer, Vol.30, pp.105 - 113.
- de Lemos, M.J.S. and Pedras, M.H.J., 2001, "Recent mathematical models for turbulent flow in saturated rigid porous media", Journal of Fluids Engineering, Vol.123, N°4, pp. 935 - 940.
- Goyeau, B., Songbe, J.P. and Gobin, D., 1996, "Numerical study of double-diffusive natural convection in a porous cavity using the Darcy-Brinkman formulation", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.39, N°7, pp.1363-1378.
- Gray, W.G. and Lee, P.C.Y., 1997, "On the theorems for local volume averaging of multiphase system", Int. J. Multiphase Flow, Vol.3, pp.333 -340.
- Hsu, C.T. and Cheng, P., 1990, "Thermal dispersion in a porous medium", International Journal Heat Mass Transfer, Vol.33, pp.1587-1597.

- Kuwahara, F., Nakayama, A. and Koyama, H., 1996, "A numerical study of thermal dispersion in porous media", *Journal of Heat Transfer*, Vol.118, pp.756.
- Kuwahara, F. and Nakayama, A., 1998, "Numerical modeling of non-Darcy convective flow in a porous medium", *Heat Transfer 1998: Proc. 11th Int. Heat Transf. Conf., Kyongyu, Korea, Vol.4*, pp.411-416, Taylor & Francis Washington, D.C..
- Lee, K. and Howell, J.R., 1987, "Forced convective and radiative transfer within a highly porous layer exposed to a turbulent external flow field", *Proceedings of the 1987 ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conf., Honolulu, Hawaii, Vol.2*, pp.377-386, ASME, New York, N.Y..
- Mamou, M., Vasseur, P. and Bilgen, E., 1995, "Multiple solutions for double-diffusive convection in a vertical porous enclosure", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.38, N°.10, pp.1787-1798.
- Mamou, M., Hasnaoui, M., Amahmid, A. and Vasseur, P., 1998, "Stability analysis of double diffusive convection in a vertical brinkman porous enclosure", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol.25, N°.4, pp.491-500.
- Mohamad, A.A. and Bennacer, R., 2002, "Double diffusion natural convection in an enclosure filled with saturated porous medium subjected to cross gradients; stably stratified fluid", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.45, N°.18, pp.3725-3740.
- Nithiarasu, P., Sundararajan, T., Seetharamu, K.N., 1997, "Double-diffusive natural convection in a fluid saturated porous cavity with a freely convecting wall", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol.24, N°.8, pp.1121-1130.
- Pedras, M.H.J. and de Lemos, M.J.S., 2000, "On the definition of turbulent kinetic energy for flow in porous media", *International Communications Heat and Mass Transfer*, Vol.27, N°.2, pp. 211 - 220.
- Pedras, M.H.J. and de Lemos, M.J.S., 2001, "Macroscopic turbulence modeling for incompressible flow through undeformable porous media", *International Journal Heat and Mass Transfer*, Vol.44, N°.6, pp.1081 - 1093.
- Pedras, M.H.J. and de Lemos, M.J.S., 2001, "Simulation of turbulent flow in porous media using a spatially periodic array and a lowre two-equation closure", *Numerical Heat Transfer - Part A Applications*, Vol.39, N°.1, pp. 35.
- Pedras, M.H.J. and de Lemos, M.J.S., 2001, "On the mathematical description and simulation of turbulent flow in a porous medium formed by an array of elliptic rods", *Journal of Fluids Engineering*, Vol.23, N°.4, pp. 941 - 947.
- Rocamora Jr., F.D. and de Lemos, M.J.S., 2000, "Analysis of convective heat transfer for turbulent flow in saturated porous media", *International Communications Heat and Mass Transfer*, Vol.27, N°.6, pp. 825 - 834.
- Slattery, J.V., 1967, "Flow of viscoelastic fluids through porous media", *A.I.Ch.E. J.*, Vol.13, pp.1066 - 1071.
- Trevisan, O. and Bejan, A., 1985, "Natural convection with combined heat and mass transfer buoyancy effects in a porous medium", *International Journal Heat and Mass Transfer*, Vol.28, pp.1597-1611.
- Whitaker, S., 1966, "Equations of motion in porous media", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.21, pp.91.
- Whitaker, S., 1967, "Diffusion and dispersion in porous media", *J. Amer. Inst. Chem. Eng.*, Vol.3, N°.13, pp.420.
- Whitaker, S., 1969, "Advances in theory of fluid motion in porous media", *Indust. Eng. Chem.*, Vol.61, pp.14 - 28.

SIMULATION OF BUOYANT MASS TRANSPORT IN TURBULENT FLOWS IN POROUS MEDIA

Maximilian S. Mesquita

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal do Espírito Santo
29060-900 – Vitória – E.S. - Brasil

Luzia A. Tofaneli

Marcelo J.S. De-Lemos¹

Departamento de Energia - IEME
Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA
12228-900 - São José dos Campos - SP – Brasil
¹ Corresponding author, delemos@ita.br.

Abstract. This work presents derivations of mass transport for turbulent buoyancy flows in permeable structures. Equations are developed following two distinct procedures. The first method considers time averaging of the local instantaneous mass transport equation before the volume average operator is applied. The second methodology employs both averaging operators but in a reverse order. This work is intended to demonstrate that both approaches lead to equivalent equations when one takes into account both time fluctuations and spatial deviations of velocity and mass concentration. A modeled form for the final transport equation is presented where turbulent mass transfer with buoyancy is based on a macroscopic version of the $k - \epsilon$ model.

Keywords. Numerical Method simulation of buoyancy, Porous Media, Turbulent Flow

1. Introduction

The study of double-diffusive natural convection and buoyancy mass transport in porous media has many environmental and industrial applications, including grain storage and drying, petrochemical processes, oil and gas extraction, contaminant dispersion in underground water reservoirs, electrochemical processes, etc (Mamou et al., 1995, Mohamad & Bennacer, 2002, Goyeau et al., 1996, Nithiarasu et al., 1997, Mamou et al., 1998, Bennacet et al., 2001, Bennacet et al., 2003). In some specific applications, the fluid mixture may become turbulent and difficulties arise in the proper mathematical modeling of the transport processes under both temperature and concentration gradients.

Modeling of macroscopic transport for incompressible flows in rigid porous media has been based on the volume-average methodology for either heat Hsu & Cheng 1990 or mass transfer (Bear 1972, Bear & Bachmat, 1967, Whitaker, 1966, Whitaker, 1967). If time fluctuations of the flow properties are considered, in addition to spatial deviations, there are two possible methodologies to follow in order to obtain macroscopic equations: a) application of time-average operator followed by volume-averaging (Masuoka & Takatsu, 1996, Kuwahara et al., 1996, Kuwahara & Nakayama, 1998, Nakayama & Kuwahara, 1999), or b) use of volume-averaging before time-averaging is applied (Lee & Howell, 1987, Wang & Takle, 1995, Antohe & Lage, 1997, Getachewa et al., 2000). This work intends to present a set of macroscopic mass transport equations derived under the recently established double decomposition concept Pedras & de Lemos, 2000, 2001a, b and c, through which the connection between the two paths a) and b) above is unveiled. That methodology, initially developed for the flow variables, has been extended to heat transfer in porous media where both time fluctuations and spatial deviations were considered for velocity and temperature Rocamora & de Lemos, 2000. Buoyancy flows de Lemos & Braga, 2003 and mass transfer de Lemos & Mesquita, 2003 have also been investigated. Recently, a general classification of all proposed models for turbulent flow and heat transfer in porous media has been published de Lemos & Pedras, 2001. Here, buoyancy mass transport flow in porous media is considered.

2. LOCAL INSTANTANEOUS TRANSPORT EQUATION

The steady-state microscopic instantaneous transport equations for an incompressible binary fluid mixture with constant properties are given by:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u} m_\ell + \mathbf{J}_\ell) = \rho R_\ell \quad (3)$$

where \mathbf{u} is the mass-averaged velocity of the mixture, $\mathbf{u} = \sum_\ell m_\ell \mathbf{u}_\ell$, \mathbf{u}_ℓ is the velocity of species ℓ , m_ℓ is the mass fraction of component ℓ , defined as $m_\ell = \rho_\ell / \rho$, ρ_ℓ is the mass density of species ℓ (mass of ℓ over total mixture volume), ρ is the bulk density of the mixture ($\rho = \sum_\ell \rho_\ell$), p is the pressure, μ is the fluid mixture viscosity, \mathbf{g} is the gravity acceleration vector. The generation rate of species ℓ per unit of mixture mass is given in (3) by R_ℓ .

An alternative way of writing the mass transport equation is using the volumetric molar concentration C_ℓ (mol of ℓ over total mixture volume), the molar weight M_ℓ (g/mol of ℓ) and the molar generation/destruction rate R_ℓ^* (mol of ℓ /total mixture volume), giving:

$$M_\ell \nabla \cdot (\mathbf{u} C_\ell + \mathbf{J}_\ell) = M_\ell R_\ell^* \quad (4)$$

Further, the mass diffusion flux J_ℓ (mass of ℓ per unit area per unit time) in (3) or (4) is due to the velocity slip of species ℓ ,

$$\mathbf{J} = \rho_\ell (\mathbf{u}_\ell - \mathbf{u}) = -\rho_\ell D_\ell \nabla m_\ell = -M_\ell D_\ell \nabla C_\ell \quad (5)$$

where D_ℓ is the diffusion coefficient of species ℓ into the mixture. The second equality in equation (5) is known as Fick's Law, which is a constitutive equation strictly valid for binary mixtures under the absence of any additional driving mechanisms for mass transfer Hsu & Cheng 1990. Therefore, no Soret or Dufour effects are here considered.

Rearranging (4) for an inert species, dividing it by M_ℓ and dropping the index ℓ for a simple binary mixture, one has,

$$\nabla \cdot (\mathbf{u} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (6)$$

If one considers that the density in the last term of (2) varies with concentration only, for buoyancy driven flows, the Boussinesq hypothesis reads, after renaming this density ρ_C ,

$$\rho_C \cong \rho [1 - \beta_C (C - C_{ref})] \quad (7)$$

where the subscript ref indicates a reference value and β_C is the solute expansion coefficient, defined by,

$$\beta_C = - \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial C} \right|_{p,T} \quad (8)$$

Equation (7) is an approximation of (8) and shows how density vary with concentration in the body force term of the momentum equation.

Further, substituting (7) into (2), one has,

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} [1 - \beta (C - C_{ref})] \quad (9)$$

Thus, the momentum equation becomes,

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{u}) = -(\nabla p)^* + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \rho \mathbf{g} [\beta_C (C - C_{ref})] \quad (10)$$

where $(\nabla p)^* = \nabla p - \rho \mathbf{g}$ is a modified pressure gradient.

As mentioned, there are, in principle, two ways that one can follow in order to treat turbulent flow in porous media. The first method applies a time average operator to the governing equation (3) before the volume average procedure is conducted. In the second approach, the order of application of the two average operators is reversed. Both techniques aim at derivation of a suitable macroscopic turbulent mass transport equation.

Volume averaging in a porous medium, described in detail in references (Slattery 1967, Whitaker, 1969, Gray & Lee, 1977), makes use of the concept of a Representative Elementary Volume (REV), over which local equations are integrated. After integration, detailed information within the volume is lost and, instead, overall properties referring to a REV are considered. In a similar manner, statistical analysis of turbulent flow leads to time mean properties. Transport equations for statistical values are considered in lieu of instantaneous information on the flow.

MACROSCOPIC TIME AVERAGED EQUATIONS FOR BUOYANCY FREE FLOWS

For non-buoyancy flows, macroscopic equations considering turbulence have been already derived in detail for momentum Pedras & de Lemos, 2001a, heat de Lemos & Braga, 2003, mass de Lemos & Mesquita, 2003 transfer and for this reason their derivation need not to be repeated here. They read:

Momentum transport

$$\rho \nabla \cdot \left(\frac{\bar{\mathbf{u}}_D \bar{\mathbf{u}}_D}{\phi} \right) = -\nabla(\phi \langle \bar{p} \rangle^i) + \mu \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}_D - \left[\frac{\mu \phi}{K} \bar{\mathbf{u}}_D + \frac{c_F \phi \rho |\bar{\mathbf{u}}_D| \bar{\mathbf{u}}_D}{\sqrt{K}} \right] \quad (11)$$

$$-\rho \phi \langle \bar{\mathbf{u}}' \bar{\mathbf{u}}' \rangle^i = \mu_{t_\phi} 2 \langle \bar{\mathbf{D}} \rangle^v - \frac{2}{3} \phi \rho \langle k \rangle^i \mathbf{I} \quad (12)$$

$$\langle \bar{\mathbf{D}} \rangle^v = \frac{1}{2} \left[\nabla(\phi \langle \bar{\mathbf{u}} \rangle^i) + \left[\nabla(\phi \langle \bar{\mathbf{u}} \rangle^i) \right]^T \right] \quad (13)$$

$$\langle k \rangle^i = \langle \bar{\mathbf{u}}' \cdot \bar{\mathbf{u}}' \rangle^i / 2 \quad (14)$$

$$\mu_{t_\phi} = \rho c_\mu \frac{\langle k \rangle^i}{\langle \mathcal{E} \rangle^i} \quad (15)$$

Mass transport

$$\nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}}_D \langle \bar{C} \rangle^i) = \nabla \cdot \mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla(\phi \langle \bar{C} \rangle^i) \quad (16)$$

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathbf{D}_{disp} + \mathbf{D}_{diff} + \mathbf{D}_t + \mathbf{D}_{disp,t} \quad (17)$$

$$\mathbf{D}_{diff} = \langle D \rangle^i \mathbf{I} = \frac{1}{\rho} \frac{\mu_\phi}{Sc} \mathbf{I} \quad (18)$$

$$\mathbf{D}_t + \mathbf{D}_{disp,t} = \frac{1}{\rho} \frac{\mu_{t_\phi}}{Sc_t} \mathbf{I} \quad (19)$$

Coefficients \mathbf{D}_{disp} , \mathbf{D}_t and $\mathbf{D}_{disp,t}$ in (17) appear due to the nonlinearity of the convection term.

MACROSCOPIC MASS DIFFUSION EFFECTS

If buoyancy effects due to mass concentration variation is included in the macroscopic equations, and additional flow drive is obtained. All mathematical details on including such effects in the turbulence model of Pedras & de Lemos, 2001a, are already available in de Lemos & Tofaneli, 2004, For that, only final equations are here presented, noting that the case herein investigated is a particular case of the general problem treated in de Lemos & Tofaneli, 2004.

Mean Flow

$$\rho \nabla \cdot \left(\frac{\bar{\mathbf{u}}_D \bar{\mathbf{u}}_D}{\phi} \right) = -\nabla(\phi \langle \bar{p} \rangle^i) + \mu \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}_D + \rho \mathbf{g} \phi \beta_{c_\phi} (\langle \bar{C} \rangle^i - C_{ref}) - \left[\frac{\mu \phi^-}{K} \bar{\mathbf{u}}_D + \frac{c_F \phi \rho |\bar{\mathbf{u}}_D| \bar{\mathbf{u}}_D}{\sqrt{K}} \right] \quad (20)$$

Turbulent field

$$\rho \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}}_D \langle k \rangle^i) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_{t_\phi}}{\sigma_k} \right) \nabla (\phi \langle k \rangle^i) \right] + P^i + G^i + G_{\beta_c}^i - \rho \phi \langle \varepsilon \rangle^i \quad (21)$$

$$\rho \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}}_D \langle \varepsilon \rangle^i) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_{t_\phi}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla (\phi \langle \varepsilon \rangle^i) \right] + \frac{\langle \varepsilon \rangle^i}{\langle k \rangle^i} \left[c_1 P^i + c_2 G^i + c_3 G_{\beta_c}^i - c_2 \rho \phi \langle \varepsilon \rangle^i \right] \quad (22)$$

where c_1 , c_2 , c_3 and c_k are constants and the production terms have the following physical significance:

1. $P^i = -\rho \left\langle \bar{\mathbf{u}} \bar{\mathbf{u}} \right\rangle^i : \nabla \bar{\mathbf{u}}_D$ is the production rate of $\langle k \rangle^i$ due to gradients of $\bar{\mathbf{u}}_D$;
2. $G^i = c_k \rho \frac{\phi \langle k \rangle^i |\bar{\mathbf{u}}_D|}{\sqrt{K}}$ is the generation rate of the intrinsic average of k due to the action of the porous matrix;
3. $G_{\beta_c}^i = \beta_{c_\phi}^k \phi \frac{\mu_{t_\phi}}{Sc_{t_\phi}} \mathbf{g} \cdot \nabla \langle \bar{C} \rangle^i$ is the generation of $\langle k \rangle^i$ due to concentration gradients.

3. Results and Discussion

All results obtained during the development of this work are presented and discussed upon. Here, results are divided in two main sessions, involving each a certain domain configurations. First, in clear medium session, the cavities are assumed to be unobstructed so that no extra drag, either of viscous or form nature, are included in the momentum equations. In this session, both laminar flow and turbulent flow regimes are analyzed. Further, in the porous medium session, the cavities are completely filled with porous material and runs are made also for laminar and turbulent flow.

The problem considered is showed schematically in Fig.1 and refers to the two-dimensional flow in a clear (or a cavity filled with porous material) rectangular cavity of height H and width L , The Schmidt number is assumed to be a unity. The cavity is assumed to be of infinite depth the z -axis and a uniform mass concentration gradient is putting on the left side to opposing side (see Fig. 1a). Numerical computations were performed for square cavity used a stretched grid with 80 x 80 (CV).

The Figure 3 shows the constant-concentration lines and streamlines of a clear square cavity with the mass concentration gradient from the left to right side for solutal Rayleigh numbers ranging from 10^3 to 10^6 . At $Ra_s = 10^3$, the streamlines in Fig.3 indicate the existence of a single vortex with centre in the middle of the cavity. Corresponding constant-concentration lines (or isolines for mass concentration) Fig. 3a are almost parallel to the left side wall (position where are imposed the mass concentration value) indicating that most of the mass transfer is transferred by diffusion. The vortex is generated due the horizontal mass concentration gradient across the section. This gradient, $\frac{\partial C}{\partial t}$, is negative everywhere, inducing a clockwise oriented vorticity.

When the solutal Rayleigh number is increased to $Ra_s = 10^4$ ($Ra_s = \frac{g \beta_c L^3 \Delta C}{\nu} \cdot Sc$), Fig. 3d, the central vortex is distorted into an elliptic shape and the effect of convection is more pronounced in the isoconcentrates, Fig. 3c. Mass concentration gradients are stronger near the vertical walls, but decrease in the center region. For $Ra_s = 10^5$, Fig. 3f, the behavior continues. The central vortex is elongated and two secondary vortex appear inside it. The mass transfer by convection in the viscous boundary layer alters the mass concentration distribution to such an extent that the mass concentration gradients in the center of domain are close to zero. The Fig. 3e shows that, with this change in the sign of the source term, negative vorticity is induced within the domain. The also cause the development of secondary vortices in the core.

Increasing Ra_s to 10^6 , Fig. 3h, causes the secondary vortices to move closer towards the walls and are convected further downstream. A third vortex appears in the domain rotating clockwise instead, reducing the shear stress between the order two vortice. In Fig. 3g, the mass transfer is now mostly by convection in the fast moving fluid near the walls.

Table 1 – Average Nusselt and Sherwood number for a clear square cavity for ranging from 10^3 to 10^6 .

	<i>Nu / Sh</i>			
	10^3	10^4	10^5	10^6
Barakos et al. (1994)	1.114	2.245	4.510	8.806
Markatos & Pericleous (1984)	1.108	2.201	4.430	8.754
Fusegi et al (1991)	1.105	2.302	4.646	9.012
De Vahl Davis (1983)	1.117	2.238	4.509	8.817
Braga and de Lemos (2002a)	1.127	2.249	4.575	8.918
Presents Results	1.128	2.512	4.578	8.921

Table 1 show the average Nusselt and Sherwood numbers for Ra_T and Ra_s ranging from 10^3 to 10^6 . Its important notice that the values of average Nusselt numbers in the heat transfer are similarly that corresponds values to average Sherwood number. In this were used the analogy between heat and mass transfer to validate the results of the present work. The agreement of the literature results with the values obtained here are relatively good. From the engineering viewpoint, the most important parameter of the flow is the rate of heat (and mass concentration) transfer across the cavity. The Nusselt (Sherwood) number based on the hot wall (or more concentrate wall) at $x = 0$ is given by

$$Nu = \frac{hL}{k} \therefore Nu = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \frac{L}{T_H - T_C}, Sh = \frac{h_m L}{D_\ell} \therefore Sh = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \frac{L}{C_H - C_c},$$

and its average value calculates as, $\overline{Nu} = \frac{1}{H} \int_0^H Nu \cdot dy$ and $\overline{Sh} = \frac{1}{H} \int_0^H Sh \cdot dy$ and $Da = \frac{K}{H^2}$.

Figure 4 shows the turbulent isoconcentrate and streamlines of a clear square cavity for Ra_s ranging from 10^8 to 10^{10} . The flow field at low solutal Ra values, not shown here, is similar to that obtained from laminar flow computations. However, the results are not exactly the same due to the inclusion of a turbulent viscosity. The similarity continues up to $Ra = 10^6$. For higher values of Ra_s , the model gives only turbulent solution. For $Ra_s = 10^8$, Fig. (4b), the central vortex disappears and the secondary vortices generated in the central core are convected further upstream and closer to the concentrates mass walls. The boundary layers on the concentrates mass walls are, at this moment, very thin. Increasing solutal Ra to 10^{10} , Fig. (4f) the central core is totally stratified. As solutal Ra further increases, the vortex system becomes progressively weaker and eventually, for solutal Rayleigh numbers greater than 10^{10} , it disappears completely. The velocities are high within the boundary layer and the flow in the central core is stratified.

The isotherms for solutal $Ra = 10^8$ and $Ra_s = 10^{10}$, Fig. (4a) and Fig. (4e), respectively, indicate an stratification of the flow outside the boundary layers and the mass concentration-profiles are almost horizontal for high values of Ra_s .

Figure 5 presents the turbulent isoconcentrate and streamlines of a square cavity filled with porous material, calculations were performed with 80x80 control volumes (CV) using a stretched grid. This part of the work tries to find for flow in porous media, a critical solutal Rayleigh, Ra_{scr} , for which simulations with the turbulence model departs from those considering laminar flow. Thus, the turbulence model is first switched off and the laminar branch of the solution is found. After that, the turbulence model is included so that the solution diverges from the laminar branch for $Ra > Ra_{scr}$. This separation of values as solutal Ra increases occurs at the so-called bifurcation point of the solution. As in the case of laminar flow in a square cavity filled with porous material, the parameters (Darcy number, Schmidt number, inertia parameter, mass diffusivity) are fixed. Figure (5b) shows the streamlines for $Ra_s = 10^6$. For solutal Ra up to 10^4 , not shown here, the solution with the turbulence model gives nearly the same values as those obtained with laminar flow computations. Even for solutal Ra up to 10^6 the flow pattern resembles the one for laminar solution, not shown here, but the mass transfer (like with heat transport) along the more mass concentrate wall is significantly increased. This point will be explained below. Figure (5a) shows the isoconcentrates for solutal $Ra = 10^6$. It is clearly seen from the Fig. (5a) the stratification of the flow with the increasing of the solutal Ra. Here also, as in the cases of streamlines mentioned above, the isoconcentrate shown in Figure (5a) also are similar to those calculated with the laminar flow model.

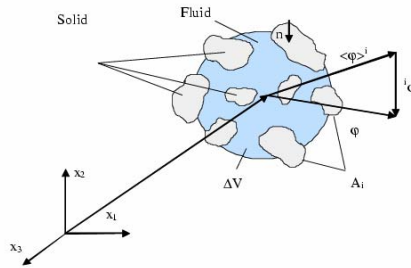


Figure 1 – Representative Elementary Volume, ΔV .

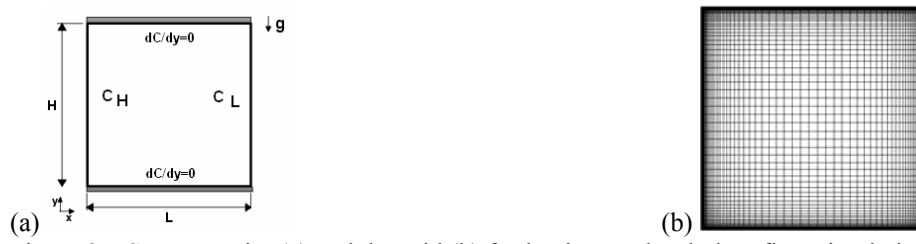


Figure 2 – Square cavity (a) and the grid (b) for laminar and turbulent flow simulation.

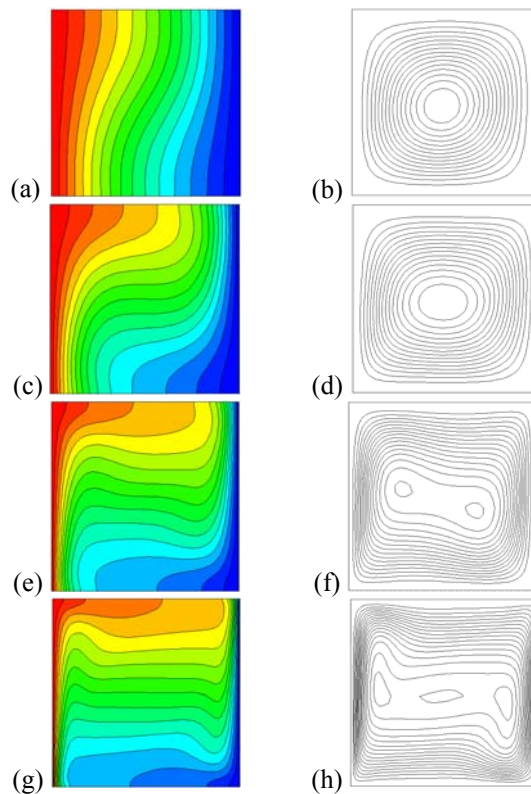


Figure 3 – Laminar Constant-concentration lines and Streamlines for clear square cavity with mass concentration gradients from left side to right side for Ra ranging from 10^3 to 10^6 .

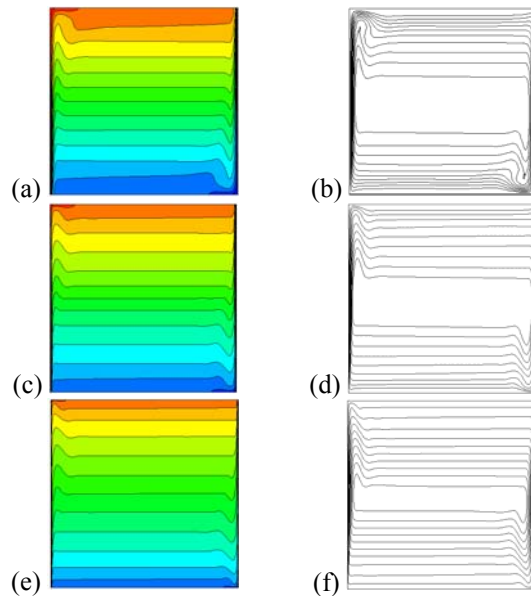


Figure 4 – Turbulent Constant-concentration lines and streamlines for clear square cavity with mass concentrations gradients from left side to right side for Ra ranging from 10^8 to 10^{10} .

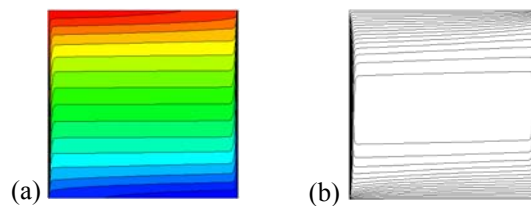


Figure 5 – Constant-concentration lines and streamlines for turbulent flow in a square cavity filled with porous material for $Ra = 10^6$ with $Dp = 1mm$ and $\phi = 0.80$.

4. Acknowledgement

The authors are thankful to CNPq, CAPES and FAPESP, Brazil, for their financial support during the course of this research.

5. References list

- Antohe, B. V. & Lage, J. L., 1997. A general two-equation macroscopic turbulence model for incompressible flow in porous media, *International Journal Heat Mass Transfer*, vol.40, n.13, pp. 3013 - 3024.
- Bear, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover, New York.
- Bear, J. & Bachmat, Y., 1967. A generalized theory on hydrodynamic dispersion in porous media, *I.A.S.H. Symp. Artificial Recharge and Management of Aquifers*, Haifa, Israel, P.N. 72, pp. 7-16, I.A.S.H..
- Bennacer, R., Tobbal, A., Beji, H. & Vasseur, P., 2001. Double diffusive convection in a vertical enclosure filled with anisotropic porous media, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 40, n. 1, pp.30-41.
- Bennacer, R., Beji, H. & Mohamad, A. A., 2003. Double diffusive convection in a vertical enclosure inserted with two saturated porous layers confining a fluid layer, *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 42, n. 2, pp.141-151.
- de Lemos, M.J.S. & Braga, E.J., 2003. Modeling of turbulent natural convection in porous media, *International Communications Heat Mass Transfer*, vol. 30 n. 5, pp. 615 - 624.
- de Lemos, M.J.S. & Mesquita, M.S., 2003. Turbulent mass transport in saturated rigid porous media, *International Communications Heat Mass Transfer*, vol. 30, pp. 105 - 113.
- de Lemos, M.J.S. & Pedras, M.H.J., 2001. Recent mathematical models for turbulent flow in saturated rigid porous media, *Journal of Fluids Engineering*, vol.123, n. 4, pp. 935 - 940.

- de Lemos, M.J.S. & Tofaneli, L.A., 2004. Modeling of double diffusive turbulent natural convection in porous media, *International Journal Heat Mass Transfer*, vol. 47, pp. 4233-4241.
- de Lemos, M.J.S. & Rocamora Jr., F.D., 2002. Turbulent transport modeling for heated flow in rigid porous media, *Proceedings of the Twelfth International Heat Transfer Conference*, pp. 791-795.
- Getachewa, D., Minkowycz, W.J. & Lage, J.L., 2000. A modified form of the kappa-epsilon model for turbulent flows of an incompressible fluid in porous media, *International Journal Heat Mass Transfer*, vol.43, n. 16, pp. 2909 - 2915.
- Goyeau, B., Songbe, J.P. & Gobin, D., 1996. Numerical study of double-diffusive natural convection in a porous cavity using the Darcy-Brinkman formulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.39, n. 7, pp.1363-1378.
- Gray, W.G. & Lee, P.C.Y., 1977. On the theorems for local volume averaging of multiphase system, *Int. J. Multiphase Flow*, vol.3, pp.333 -340.
- Hsu, C.T. & Cheng, P., 1990. Thermal dispersion in a porous medium, *International Journal Heat Mass Transfer*, vol.33, pp.1587-1597.
- Kuwahara, F., Nakayama, A. & Koyama, H., 1996. A numerical study of thermal dispersion in porous media, *Journal of Heat Transfer*, vol.118, pp.756.
- Kuwahara, F. & Nakayama, A., 1998. Numerical modeling of non-Darcy convective flow in a porous medium, *Heat Transfer , Proc. 11th Int. Heat Transf. Conf., Kyongyu, Korea*, vol. 4, pp. 411-416, Taylor & Francis Washington, D.C..
- Lee, K. & Howell, J.R., 1987. Forced convective and radiative transfer within a highly porous layer exposed to a turbulent external flow field, *Proceedings of the 1987 ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conf., Honolulu, Hawaii*, vol. 2, 377-386, ASME, New York, N.Y..
- Mamou, M., Vasseur, P. & Bilgen, E., 1995. Multiple solutions for double-diffusive convection in a vertical porous enclosure, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 38, n. 10, pp. 1787-1798.
- Mamou, M., Hasnaoui, M., Amahmid, A. & Vasseur, P., 1998. Stability analysis of double diffusive convection in a vertical brinkman porous enclosure, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 25, n. 4, pp. 491-500.
- Masuoka, T. & Takatsu, Y., 1996. Turbulence model for flow through porous media, *International Journal Heat Mass Transfer*, vol.39, n. 13, pp. 2803 - 2809.
- Mohamad, A. A. & Bennacer, R., 2002. Double diffusion natural convection in an enclosure filled with saturated porous medium subjected to cross gradients; stably stratified fluid, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.45, n. 18, pp. 3725-3740.
- Nakayama & Kuwahara, F., 1999. A macroscopic turbulence model for flow in a porous medium, *Journal of Fluids Engineering*, vol.121, pp. 427 - 433.
- Nithiarasu, P., Sundararajan, T., & Seetharamu, K.N., 1997. Double-diffusive natural convection in a fluid saturated porous cavity with a freely convecting wall, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 24, n. 8, pp.1121-1130.
- Pedras, M.H.J & de Lemos, M.J.S., 2000. On the definition of turbulent kinetic energy for flow in porous media, *International Communications Heat and Mass Transfer*, vol. 27 n. 2, pp. 211 - 220.
- Pedras, M.H.J. & de Lemos, M.J.S., 2001. Macroscopic turbulence modeling for incompressible flow through undeformable porous media, *International Journal Heat and Mass Transfer*, vol. 44, n. 6, pp.1081 - 1093.
- Pedras, M.H.J. & de Lemos, M.J.S., 2001. Simulation of turbulent flow in porous media using a spatially periodic array and a lowre two-equation closure, *Numerical Heat Transfer - Part A Applications*, vol. 39, n. 1, pp.35.
- Pedras, M.H.J. & de Lemos, M.J.S., 2001. On the mathematical description and simulation of turbulent flow in a porous medium formed by an array of elliptic rods, *Journal of Fluids Engineering*, vol. 23, n. 4, pp. 941 - 947.
- Rocamora Jr., F.D. & de Lemos, M.J.S., 2000. Analysis of convective heat transfer for turbulent flow in saturated porous media, *International Communications Heat and Mass Transfer*, vol. 27, n. 6, pp.825 - 834.
- Slattery, J.C., 1967. Flow of viscoelastic fluids through porous media, *A.I.Ch.E. J.*, 13, pp. 1066 - 1071.
- Trevisan, O. & Bejan, A., 1985. Natural convection with combined heat and mass transfer buoyancy effects in a porous medium, *International Journal Heat and Mass Transfer*, vol.28, pp.1597-1611.
- Wang, H. & Takle, E.S., 1995. Boundary-layer flow and turbulence near porous obstacles .1. derivation of a general equation set for a porous-medium, *Boundary Layer Meteorology*, vol.74, pp.73 - 78.
- Whitaker, S., 1967. Diffusion and dispersion in porous media, *J. Amer. Inst. Chem. Eng.*, vol.3, n. 13, pp. 420.
- Whitaker, S., 1969. Advances in theory of fluid motion in porous media, *Indust. Eng. Chem.*, vol.61, pp. 14 - 28.
- Whitaker, S., 1966. Equations of motion in porous media, *Chem. Eng. Sci.*, 21, pp.91.

ESTUDO DAS REPRESENTAÇÕES TRIDIMENSIONAIS INCRUSTADAS COM OS ALGORITMOS PORE-LINING, PORE-FILLING E DENTRÍTICO

Schaewer T.R. (tschaewer@lenep.uenf.br)

Bueno A.D. (bueno@lenep.uenf.br)

Bedrikovetsky P. (pavel@lenep.uenf.br)

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo - LENEP (<http://www.lenep.uenf.br>)

Resumo. Diversos modelos matemáticos, experimentos laboratoriais e modelos numéricos têm sido desenvolvidos para estudar o problema da incrustação de rochas reservatório por sulfatos, em especial o sulfato de bário. Este é um problema recorrente na Bacia de Campos, agravado pelas propriedades físico-químicas da sulfato de bário, um sal de baixa solubilidade e difícil remoção, e pelo dano provocado à zona próxima ao poço produtor. O objetivo deste estudo é avaliar a qualidade dos modelos de incrustação: ao redor do poro (pore-lining), preenchendo o poro (pore-filling) e dendrítica, sua capacidade de gerar imagens tridimensionais que modelem adequadamente o problema da incrustação e a possibilidade de se utilizar estas representações para simulação da permeabilidade e cálculo do dano de formação. Através dos estudos realizados foi possível analisar os efeitos sobre a representação incrustada: i) porosidade, ii) superfície específica (usada em modelos químicos de incrustação), iii) porosidade conectada, iv) dimensão da representação 3D. Também é feito um estudo da queda da permeabilidade em função da incrustação.

Palavras chave: incrustação, análise de imagens, reconstrução tridimensional, permeabilidade, dano de formação.

1 Introdução - Escopo do Problema

A incrustação de sulfatos no interior de rochas reservatório de petróleo é fonte de grandes prejuízos econômicos, pois causa a redução da permeabilidade, a queda da injetividade e o conseqüente aumento do custo de extração do petróleo. Este problema é recorrente na Bacia de Campos, onde a forma mais comum de recuperação secundária é a injeção de água do mar (corresponde a 85% do óleo produzido).

A incrustação por sulfato de bário em reservatórios ocorre devido à mistura de águas quimicamente incompatíveis. A reação ocorre quando a água de formação, rica em bário, entra em contato com a água do mar injetada, rica em sulfatos, causando a formação de sulfato de bário de acordo com a seguinte equação:



O problema é agravado pelas propriedades físico-químicas do sulfato de bário, um sal de baixa solubilidade e difícil remoção, o que dificulta o controle da incrustação. Outro fator agravante é que a mistura entre as águas incompatíveis é mais intensa na área próxima ao poço produtor (veja a Fig. 1.a), causando uma drástica redução do índice de produtividade.

Embora a água de formação encontre-se ou abaixo das camadas com óleo ou isolada, a camada com óleo tem água conata com bário, de forma que a reação irá ocorrer.

A metodologia utilizada para solucionar o problema da caracterização dos efeitos da incrustação utilizando-se técnicas de análise de imagens foi apresentada em Schaewer *et al.*, 2006a; Schaewer, 2006.

O objetivo deste trabalho é o teste dos modelos e algoritmos desenvolvidos por Schaewer *et al.*, 2006a; Schaewer, 2006 e sua capacidade de gerar representações tridimensionais incrustadas.

Os modelos desenvolvidos por Schaewer *et al.*, 2006a; Schaewer, 2006, contém algumas simplificações que são discutidas simplificadamente a seguir:

- Desconsidera-se o arraste da barita, esta hipótese simplificadora se fundamenta em trabalhos de diversos autores.
- Embora não considerem a cinética das reações, os modelos desenvolvidos geram incrustações que estão de acordo com dados da bibliografia. Ou seja, conseguimos representar o fenômeno em estudo e calcular os valores de beta, mas não temos ainda informações sobre quando aquele nível de precipitação irá ocorrer.

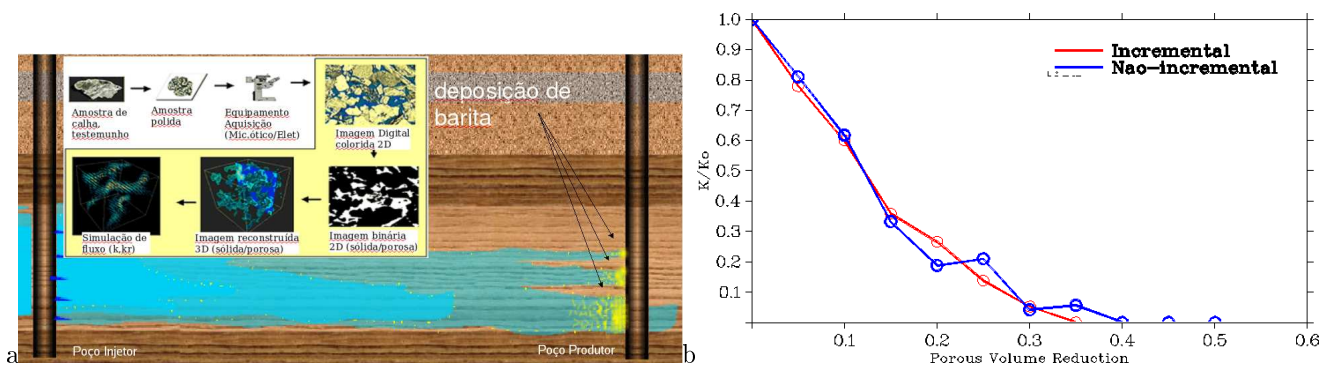


Figura 1: (a) Esquema de um reservatório apresentando incrustação de sulfato de bário ao redor do poço produtor. Fonte: Gladstone, 2004. (b) Curvas de injetividades adimensionais para simulações incrementais e não-incrementais realizadas para a rocha Berea 200.

2 Revisão Bibliográfica

Apesar de uma bibliografia específica sobre simulação de incrustação de sais em meios porosos não estar disponível, trabalhos recentes descreveram modelos de crescimento de microestruturas em representações tridimensionais com o objetivo de simular processos diagenéticos, como cimentação de quartzo e a precipitação de argilas autigênicas sobre a superfície dos poros.

Keehm, 2003, propõe diversos mecanismos de preenchimento de poros relacionados à diagênese. As velocidades de fluxo são obtidas através do método de Lattice-Boltzmann e quatro classes de algoritmos são definidos, i) deposição ao redor dos grãos, ii) em zonas de alta velocidade de fluxo, iii) em zonas de baixa velocidade de fluxo e iv) aleatório.

Kameda, 2004, formaliza métodos para realizar a alteração numérica da geometria dos poros de representações tridimensionais e investiga os seus efeitos na redução da permeabilidade. O autor utiliza operações morfológicas sobre representações tridimensionais obtidas através de microtomografia de raios-x para modelar diversos processos diagenéticos. Objetivando simplificar o problema de criar algoritmos complexos para estruturas tridimensionais o autor introduz um procedimento para obter representações tridimensionais a partir da alteração de imagens bidimensionais da rocha, seguida de uma operação de reconstrução tridimensional.

Oren e Bakke, 2002, modelam a cimentação de quartzo e a precipitação de argilas autigênicas, que são divididas em três categorias: *pore-lining* (ao redor do poro), *pore-filling* (preenchendo o poro) e *pore-bridging* (formando pontes entre as paredes da matriz rochosa). Argilas que se depositam ao redor do poro como a clorita são modeladas através da deposição aleatória de partículas (voxels) sobre as superfícies da fase sólida. Argilas que preenchem os poros são modeladas com o uso de um algoritmo que favorece a deposição de partículas sobre partículas já depositadas. A deposição de argilas do tipo *pore-bridging* se dá através da geração de linhas de voxels conectando as paredes dos poros, que devem ter o diâmetro menor do que um valor de corte pré-estabelecido.

Através da revisão bibliográfica realizada, verificou-se que a solução deste problema requer uma análise integral, considerando a utilização de métodos científicos avançados, abordando as áreas de modelagem matemática, modelagem experimental e modelagem computacional. O estudo do problema através da modelagem matemática tem sido desenvolvida por Bedrikovetsky *et al.*, 2003; Bedrikovetsky, 1993. Recentemente, foi montado no LENEP/UENF com apoio do CENPES/PETROBRAS, um equipamento para determinação experimental do dano de formação ocasionado pela precipitação de sulfatos. Estudos recentes envolvem o desenvolvimento de algoritmos e programas para cálculo do dano de formação com análise de imagens, Schaefer, 2006.

Uma revisão bibliográfica mais extensa sobre este assunto é apresentada em Schaefer *et al.*, 2006a; Schaefer, 2006.

3 Estudo dos Algoritmos Desenvolvidos

Os modelos de incrustação propostos em Schaefer *et al.*, 2006a; Schaefer, 2006 levam em consideração a influência da organização morfotopológica do meio poroso, bem como a própria morfologia apresentada pelo material incrustante. Três tipos diferentes de modelos foram desenvolvidos: ao redor do poro (*pore-lining*) [Fig.2.b], preenchendo o poro (*pore-filling*) [Fig.2.c] e dendrítica [Fig.2.d].

Neste trabalho, os modelos e algoritmos desenvolvidos por Schaefer *et al.*, 2006a; Schaefer, 2006, são testados e validados utilizando-se representações tridimensionais de rochas reservatório de Bacias Brasileiras obtidas por Bueno *et al.*, 2002b.

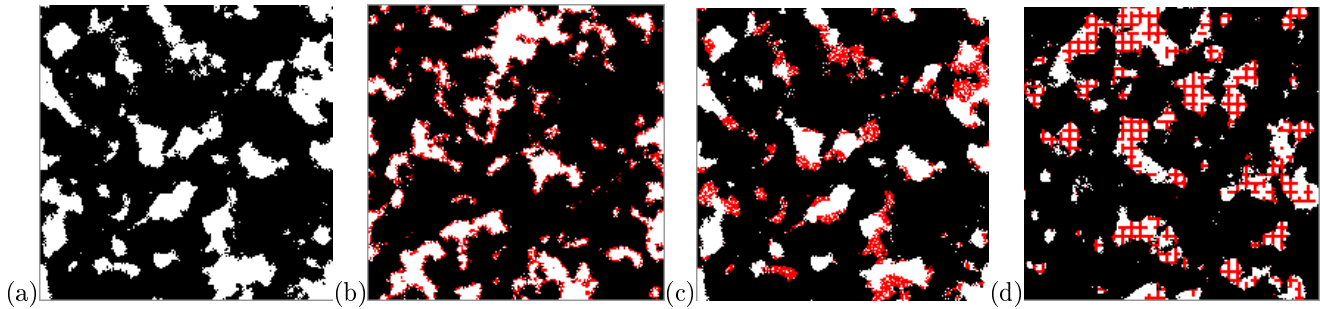


Figura 2: Seções transversais da representação reconstruída da rocha Berea 500 incrustada: (a) representação original; (b) ao redor do poro (pore-lining), (c) preenchendo o poro (pore-filling) e (d) dendrítica.

3.1 Impacto da resolução da representação tridimensional

Bueno, 2001; Bueno *et al.*, 2002b identificou a necessidade de se realizar um estudo preliminar com as representações tridimensionais obtidas com métodos de análise de imagens de rochas reservatório. O autor destaca a necessidade da preservação, na imagem tridimensional, de parâmetros como porosidade, função autocorrelação, distribuição de tamanho de poros e porosidade conectada.

É sabido que o comprimento α de um pixel da imagem de uma rocha deveria ser menor ou igual ao diâmetro crítico D_c , de maneira que informações sobre um conjunto de poros com influência determinante sobre a permeabilidade não sejam perdidas no processo de discretização. Segundo Santos *et al.*, 2002, “a idéia é que quando submetido a uma diferença de pressão, o fluido irá atravessar o espaço poroso seguindo um caminho de menor resistência e as maiores resistências hidráulicas neste caminho de fluxo serão representadas por gargantas com raios $r - R_c$ ”, concluindo que para uma boa estimativa da permeabilidade intrínseca α_v deve ser menor do que o diâmetro crítico.

A maioria dos algoritmos aplicados a representações tridimensionais de rochas utiliza 6-vizinhança, isto significa que voxéis adjacentes em uma diagonal não estão conectados. Quando a resolução da representação tridimensional é pequena, o comprimento do voxel em microns α_v assume valores grandes, resultando na perda de informações sobre estruturas (poros e rugosidades) menores do que o tamanho do voxel. Uma representação tridimensional com baixa resolução pode magnificar o efeito dos algoritmos de incrustação *pore-lining* e *pore-filling*, causando uma rápida eliminação da porosidade conectada ϕ_{c6} , especialmente quando a imagem possui muitos poros com poucos voxéis de diâmetro, como no exemplo da Fig. 3. Estes poros acabam sendo bloqueados, total ou parcialmente, e têm a sua condutividade reduzida a uma fração do que seria o esperado para uma representação com maior resolução.

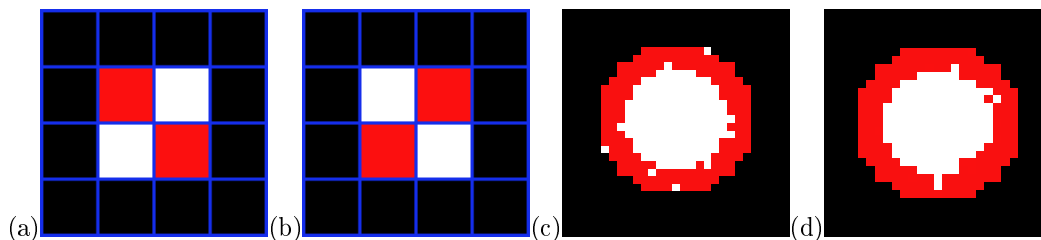


Figura 3: Seções transversais de representações tridimensionais. Em (a) plano z_i e (b) plano z_{i+1} , mostra um poro completamente bloqueado por incrustação *pore-lining* com σ_r pequeno e α_v grande. Em (c) plano z_i e (d) plano z_{i+1} usamos $\sigma_r = 0.5$ e α_v pequeno. O raio hidráulico do poro sofreu uma redução de 70%, mas não foi bloqueado.

Observe que o poro apresentado nas Fig. 3.a e 3.b encontra-se completamente bloqueado, pois os voxéis porosos (em branco) do plano z_i não têm nenhum voxel poroso do plano seguinte z_{i+1} contido na sua 6-vizinhança. O mesmo problema não ocorre no poro apresentado nas Fig. 3.c e 3.d. Note que os dois poros apresentam a mesma fração de voxéis incrustados (em vermelho).

A conclusão é que para a realização de simulações de incrustação, a condição $\alpha_v \ll D_{cv}$ deve ser satisfeita, para que poros no caminho preferencial do fluxo não sejam facilmente bloqueados para pequenos valores de σ_r , onde D_{cv} é o diâmetro crítico da representação tridimensional, que pode ser obtido através de simulações de intrusão de mercúrio realizadas sobre as rochas reconstruídas, Bueno *et al.*, 2002a.

3.2 Simulação incremental e não-incremental

Uma simulação de incrustação é realizada sobre a representação tridimensional original de uma rocha de maneira que a cada passo da simulação um volume maior de sulfato de bário seja depositado sobre a matriz rochosa. A cada passo da simulação a rocha incrustada é salva em disco com um nome que indique tipo de incrustação e o volume incrustado σ_r . Posteriormente, as permeabilidades de cada rocha são determinadas através do modelo do grafo de

conexão serial, Bueno e Philippi, 2002, e uma curva de queda de permeabilidade em função do volume incrustado é obtida.

A simulação pode ser realizada de forma incremental, onde cada passo da simulação utiliza a representação incrustada obtida no passo anterior, simulando o crescimento das estruturas incrustantes. Este tipo de simulação modela de forma mais fiel o processo de incrustação e as curvas de injetividade obtidas são mais suaves (Fig. 1.b), no entanto os resultados obtidos desta forma são menos representativos pois rochas incrustadas apresentando uma permeabilidade com um desvio grande em relação à média esperada (veja seção 3.3) transmitem este erro para os passos posteriores da simulação.

Na simulação não-incremental cada passo da simulação de incrustação é realizado a partir da representação original, isto significa que poros bloqueados em um passo da simulação podem aparecer sem incrustação no passo seguinte, aumentando a instabilidade das curvas de injetividade (veja a Fig. 1.b). Outra penalidade é o aumento do custo computacional, pois cada passo da simulação (exceto o primeiro) precisa incrustar um volume maior de voxels, e as pressões calculadas para cada nó do grafo de conexão serial em um passo da simulação não podem ser reaproveitadas no passo seguinte.

3.3 Estabilidade dos algoritmos

Uma discussão sobre a estabilidade dos algoritmos é apresentada em Schaefer *et al.*, 2006a; Schaefer, 2006. Segundo os autores, todos os algoritmos fornecem uma estimativa estável da redução da permeabilidade inicial.

4 Resultados

Apresenta-se na Tab. 1 as propriedades das rochas e as propriedades das representações tridimensionais. A tabela completa é apresentada em Schaefer, 2006.

Tabela 1: Propriedades das rochas. e das representações tridimensionais.

Propriedades Rochas	Berea 500	P320_K642	P262_K70	P262_K441
$\alpha[\mu m]$	2,56	4,545	3,125	6,00
$D_c [\mu m]$	35		15	10
$\phi_g [m^3/m^3]$		32,0	26,2/26,7	26,2
$\phi_o [m^3/m^3]$		32,0	18,3	15,6
$k_{exp} [mD]$	500	642	69,7/66,8	441
N.Imagens	1	10	20	10

Prop.Rep.3D	Berea 500 (gt1)	P320_K642 (gt1)	P262_K70 (gt1)	P262_K70 (gt2)
$\alpha_v[\mu m]$	5,12	9,09	9,375	3,125
n_{fa}	2	2	3	1
$\lambda [pixels]$	60	24	60	60
N [voxels]	300	200	200	300
$D_{cv}[\mu m]$	20,48	18,18	9,375	12,5
$k_{GCS} [mD]$	808,286	809,508	148,809	115,292

4.1 Resultados para Rocha Berea 500

Na Fig. 4.a é apresentada uma microfotografia de uma lâmina delgada da rocha Berea 500 e em 4.b resultado da operação de binarização da imagem original. A permeabilidade experimental k_{exp} para amostra e a permeabilidade obtida com o método do grafo de conexão serial k_{GCS} para a representação tridimensional reconstruída são listadas na Tab. 1.

A reconstrução tridimensional foi realizada com o uso do método da gaussiana truncada e do método das esferas sobrepostas, dentre as várias representações obtidas a que apresentou o melhor ajuste com a rocha original foi gerada com a gaussiana truncada com fator de amplificação $n_{fa} = 2$. Veja detalhes do método de seleção da representação tridimensional ideal em Bueno *et al.*, 2002b.

A Fig.5 mostra uma dramática redução da permeabilidade causada pela formação de dendritos, que reduzem k em 65% com uma redução de apenas 10% do volume poroso. O impacto da incrustação dendrítica sobre a distribuição de tamanho de poros pode ser visto na Fig. 6.b, onde constata-se a fragmentação de quase todos os poros maiores do que $15 \mu m$ e o conseqüente aumento da proporção de poros pequenos. O comportamento da curva de permeabilidade *pore-filling* indica que as representações com $\sigma_r \geq 0,2$ não são estatisticamente representativas, isto se deve ao reduzido número de poros contidos na representação tridimensional, de modo que o bloqueio de um único poro pode causar uma grande variação em k . O problema das oscilações nas curvas podem ser contornados de três maneiras: i) usando representações com maior dimensão, ii) gerando várias representações e trabalhando com médias, ou iii)

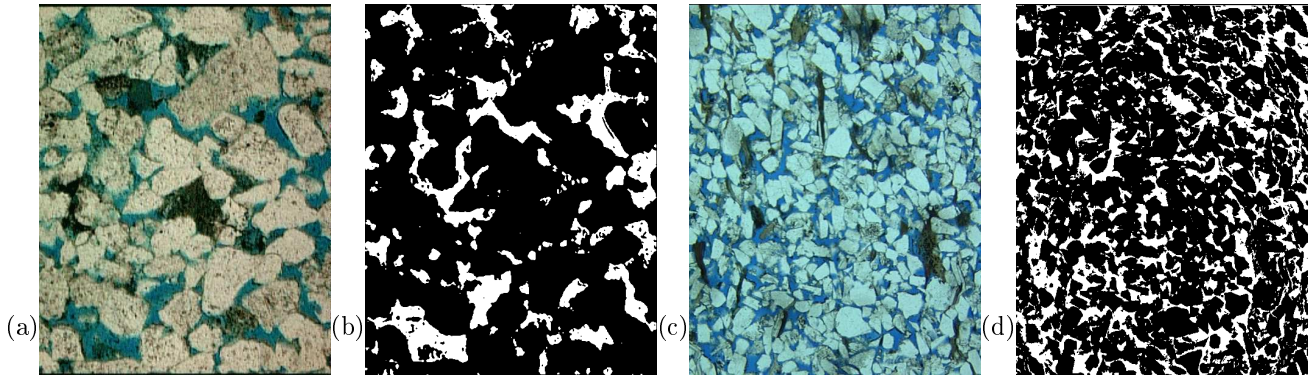


Figura 4: Imagem Berea 500, colorida (a) e binarizada (b), Imagem P262_K70, colorida (c) e binarizada (d).

usando modelos de incrustação seqüencial (veja seção 3.2). A solução ideal é usar (i), (ii) e (iii), mas a mesma requer o uso de *clusters* de computadores.

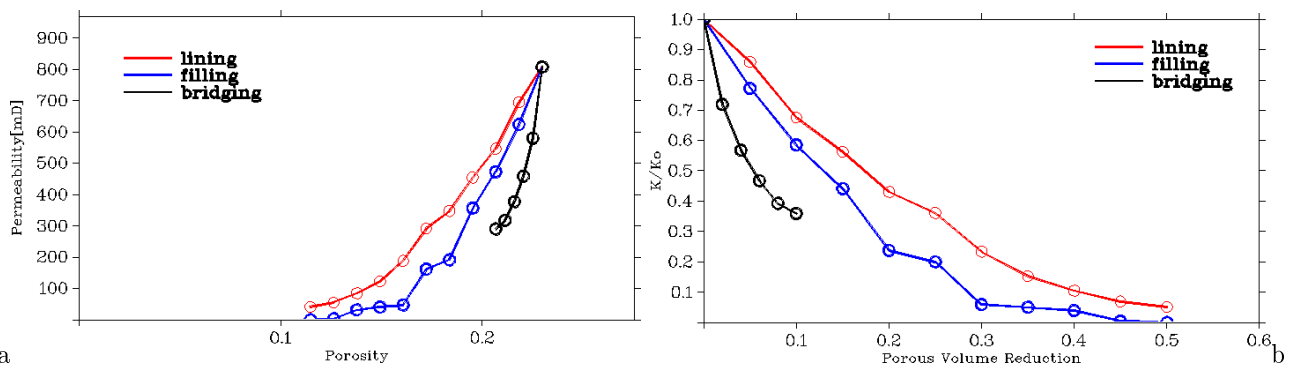


Figura 5: Resultados para a rocha Berea 500: (a) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade. (b) Queda da permeabilidade em função de σ_r .

A Fig. 6 mostra que a redução na porosidade conectada é maior no modelo *pore-filling*. Para uma redução do volume poroso de 40%, temos uma redução na porosidade conectada de 50%, e na permeabilidade de 95%.

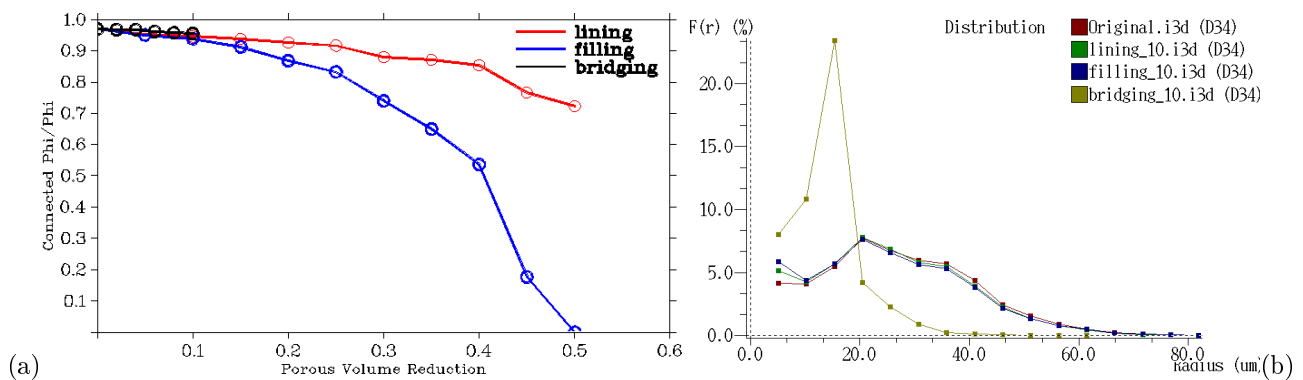


Figura 6: Resultados para a rocha Berea 500: (a) Razão ϕ_{c6}/ϕ em função de σ_r . (b) Distribuição de tamanho de poros para diferentes modelos de incrustação e $\sigma_r = 0,1$. Note o impacto da incrustação dendrítica (em amarelo) sobre os poros maiores.

A Fig. 7 apresenta a variação da superfície total da matriz rochosa e é um dado relevante, uma vez que existem equações para a determinação da taxa de crescimento dos cristais que utilizam a área disponível para precipitação como parâmetro, e modelos que consideram a cinética da precipitação podem usar uma função de $S(\sigma)$ pré-calculada como dado de entrada. A superfície diminui para a incrustação *pore-lining* devido à redução dos poros, mas aumenta para *pore-filling* por causa da microporosidade ϕ_{BaSO_4} interna à fase incrustante. A deposição de dendritos tem a maior taxa de crescimento da superfície, conseqüência da grande superfície específica dos cristais dendríticos.

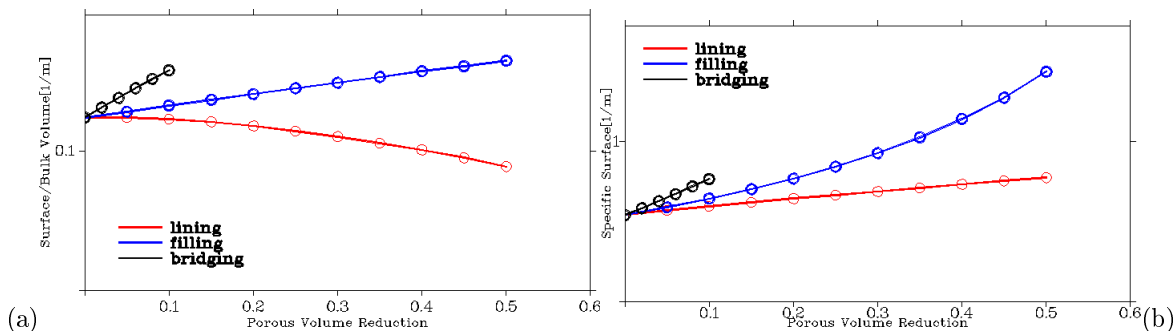


Figura 7: Resultados para a rocha Berea 500: (a) Superfície total em função de σ_r . (b) Superfície específica S_v em função de σ_r .

4.2 Resultados para Rocha P320_K642

Na Fig. 4.c é apresentada uma microfotografia de uma lâmina delgada da rocha P320_K642 e em 4.d resultado da operação de binarização da imagem original. A reconstrução tridimensional foi realizada com o uso do método da gaussiana truncada e do método das esferas sobrepostas, dentre as várias representações obtidas a que apresentou o melhor ajuste com a rocha original foi gerada com a gaussiana truncada com $n_{fa} = 2$.

Observa-se na Fig. 8.a que existe pouca diferença entre as curvas de queda de permeabilidade até $\sigma_r = 0,2$ para as simulações de incrustação *pore-lining* e *pore-filling*, e em seguida ocorre uma redução maior da permeabilidade para incrustação *pore-filling*. A Fig. 9.a mostra que a partir de $\sigma_r = 0,4$ a brusca diminuição da porosidade conectada ϕ_{c6} não pode mais ser explicada pelo aumento do volume ocupado por ϕ_{BaSO_4} , mas pelo bloqueio de poros e gargantas por material incrustante levando a uma rápida convergência para o limite de percolação.

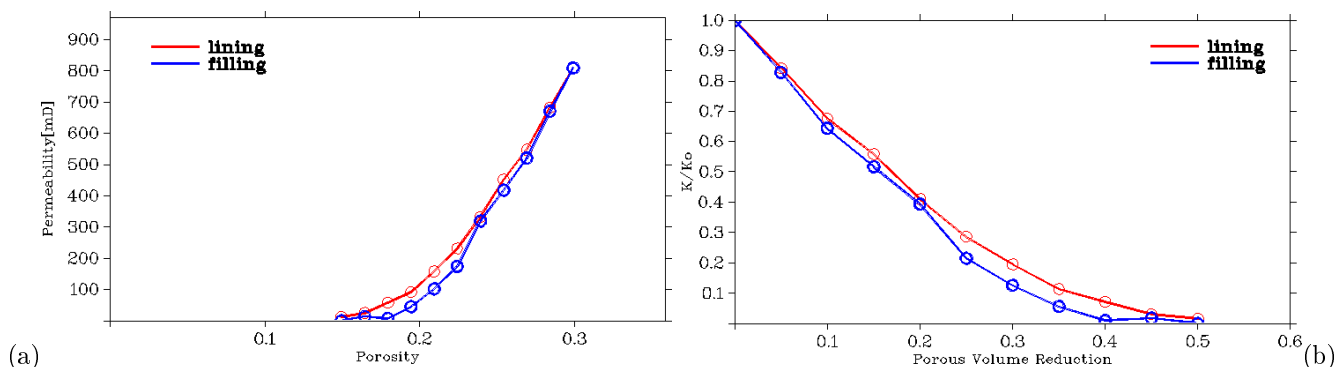


Figura 8: Resultados para a rocha P320_K642: (a) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade. (b) Queda da permeabilidade em função de σ_r .

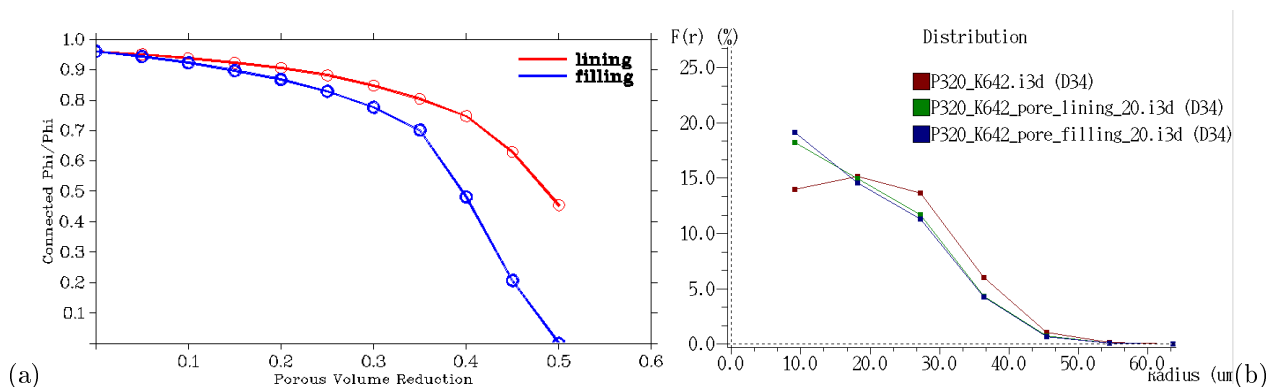


Figura 9: Resultados para a rocha P320_K642: (a) Razão ϕ_{c6}/ϕ em função de σ_r . (b) Distribuições de tamanho de poros com $\sigma_r = 0,2$.

As distribuições de tamanho de poros para incrustações *pore-lining* e *pore-filling* com $\sigma_r = 0,2$ representadas na Fig. 9.b apresentam poucas diferenças, o que não justifica plenamente os valores de permeabilidade praticamente idênticos para esta quantidade de volume incrustado, já que a deposição *pore-filling* possui maior microporosidade. Uma possível explicação para o comportamento das curvas de permeabilidade é a alta conectividade da rocha, que

possibilitou a formação de caminhos preferenciais que permaneceram completamente desobstruídos na incrustação *pore-filling* até $\sigma_r = 0,2$. Observe também a pequena diferença no aumento da superfície específica para as duas curvas da Fig. 10.a (compare com a Fig. 7).

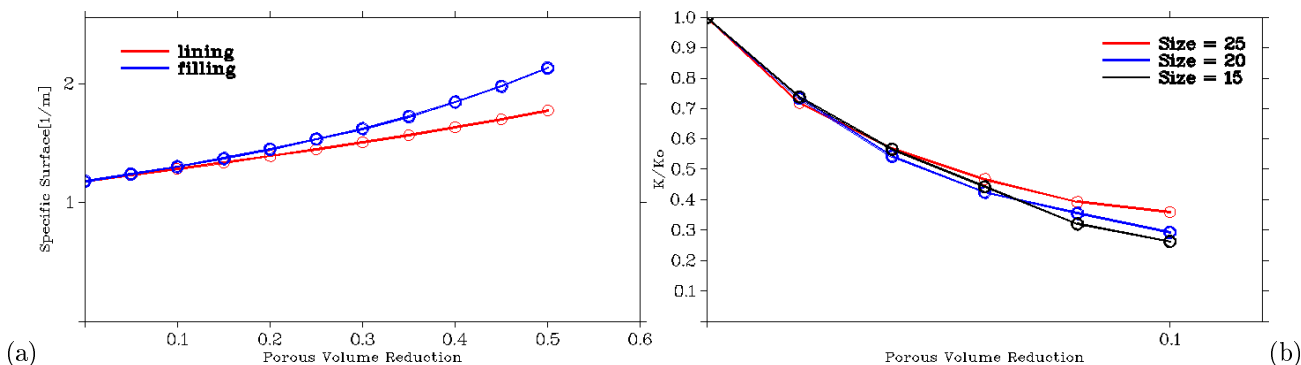


Figura 10: (a) Resultados para a rocha P320_K642: Superfície específica S_v em função de σ_r . (b) Resultados para a rocha Berea 500 incrustada pelo modelo dendrítico: Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade para diferentes valores de e_d (em microns).

4.3 Resultados para o Modelo *Pore-Lining*

O mesmo tipo de análise realizado na seção 4.1 e 4.2 foi realizado para diversos tipos de rocha (veja dados completos em Schaefer, 2006; Bueno *et al.*, 2002b). Apresenta-se na Fig.11 os gráficos com os resultados obtidos para o modelo *Pore-lining*.

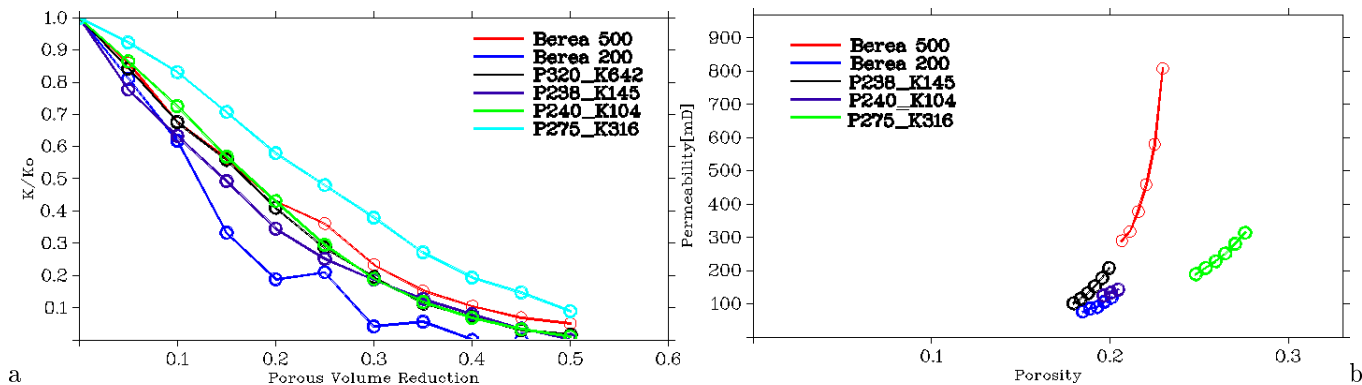


Figura 11: Resultados para o modelo *pore-lining*: (a) Queda da permeabilidade em função de σ_r . (b) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade.

4.4 Resultados para o Modelo *Pore-Filling*

O mesmo tipo de análise realizado na seção 4.1 e 4.2 foi realizado para diversos tipos de rocha (veja dados completos em Schaefer, 2006; Bueno *et al.*, 2002b). Apresenta-se na Fig.12 os gráficos com os resultados obtidos para o modelo *Pore-filling*.

4.5 Resultados para o Modelo Dendrítico

O impacto da incrustação do tipo dendrítico está diretamente relacionado com a distribuição de tamanho de poros das representações analisadas. Como podemos ver na Fig. 13 a rocha Berea 500 sofre a maior redução da permeabilidade, enquanto a rocha P223_K104 apresenta a menor redução. A explicação para estes resultados é encontrada na Fig. 14.a que mostra a distribuição de tamanho de poros para as rochas analisadas, onde podemos observar que a rocha Berea 500 tem a maior proporção de volume ocupado por poros grandes (maiores do que 40 μm), ao passo que a rocha P223_K104 tem um volume pequeno ocupado por poros grandes. Portanto, rochas que têm a sua permeabilidade determinada por poros grandes sofrem um maior impacto com a fragmentação do espaço poroso que resulta da incrustação dendrítica.

Para simulações realizadas para as rochas Berea 500 e P275_K316 com $d_d = 2$ voxels ($d_d = 5, 12\mu m$ para Berea 500 e $d_d = 6, 25\mu m$ para P275_K316) e e_d variando entre $15\mu m$ e $25\mu m$, a redução da permeabilidade não apresentou uma dependência forte do valor do tamanho dos dendritos e_d como podemos ver nas figuras 9.b e 14.b, apesar da

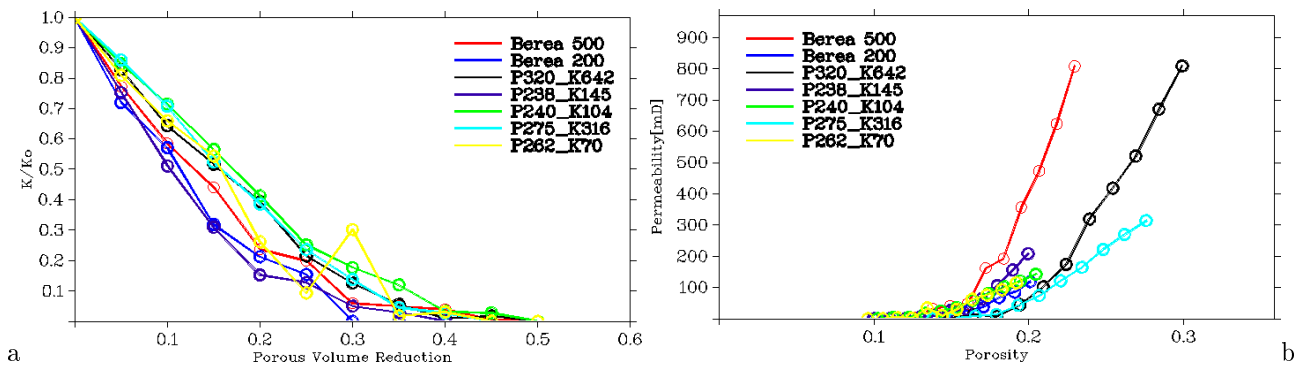


Figura 12: Resultados para o modelo *pore-filling*: (a) Queda da permeabilidade em função de σ_r . (b) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade.

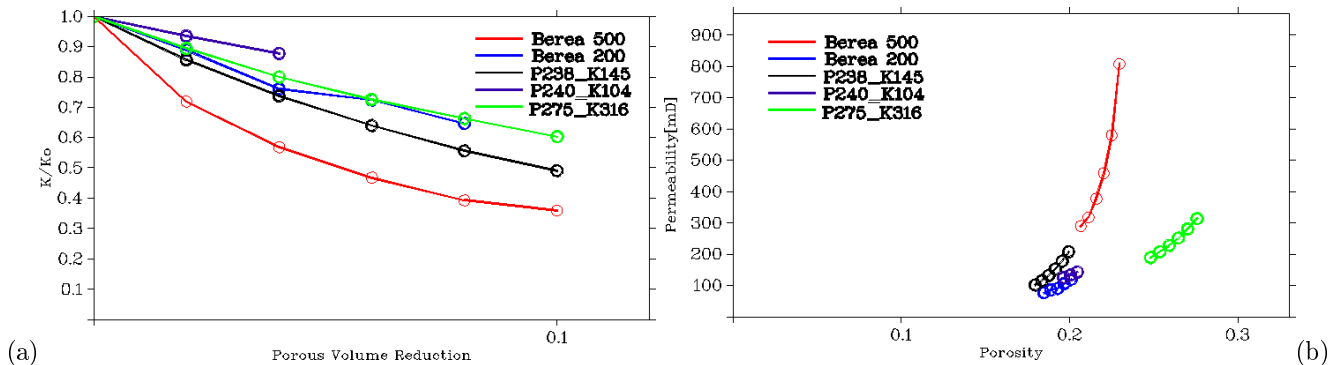


Figura 13: Resultados para o modelo dendrítico: (a) Queda da permeabilidade em função de σ_r . (b) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade.

grande diferença da morfologia da fase incrustante que pode ser observada na Fig. 15. Observe na Fig. 15 que para um mesmo volume incrustado $\sigma_r = 0, 1$, o volume atingido pelos dendritos apresenta uma relação direta com o valor de e_d . Este parâmetro também determina o volume máximo que pode ser incrustado. A Fig. 10.b mostra a queda de permeabilidade em função da queda da porosidade para diferentes valores de e_d (em microns).

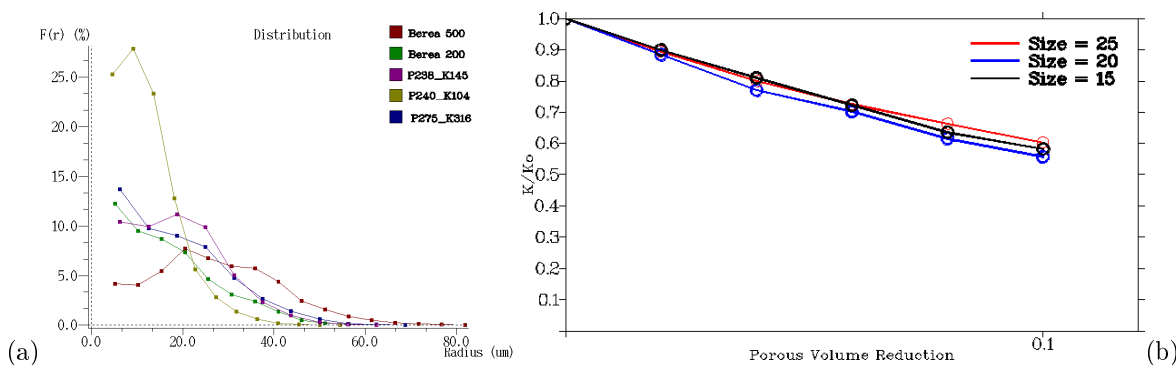


Figura 14: Resultados de incrustação com o modelo dendrítico: (a) distribuição de tamanho de poros das representações originais. (b) Queda de permeabilidade em função da queda da porosidade para rocha P275_K316 com diferentes valores de e_d (em microns).

5 Conclusões

Neste trabalho modelos e algoritmos computacionais desenvolvidos por Schaefer, 2006; Schaefer *et al.*, 2006b foram usados para gerar representações tridimensionais de rochas reservatório e para a realização de simulações de incrustação por sulfato de bário. As representações tridimensionais utilizadas no estudo foram reconstruídas através do método da gaussiana truncada ou pelo método das esferas sobrepostas, veja Bueno *et al.*, 2002b, a partir de microfotografias de rochas reservatório provenientes de bacias petrolíferas brasileiras (cedidas pelo CENPES/PETROBRAS).

Três tipos diferentes de modelos de incrustação foram testados: ao redor do poro (*pore-lining*), preenchendo o poro (*pore-filling*) e dendrítica. Os mesmos levam em consideração a influência da organização morfotopológica do meio

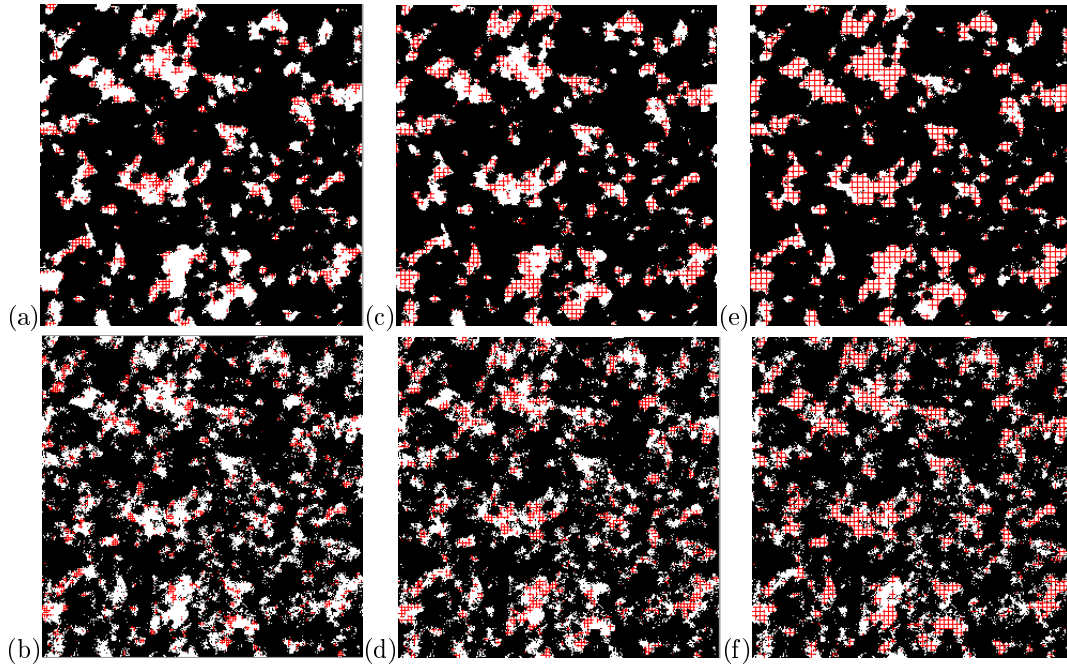


Figura 15: Seções transversais da representação reconstruída das rochas Berea 500 e P275_K316 (gt2) apresentando o resultado do algoritmo de incrustação dendrítica para $\sigma_r = 0,1$. Rocha Berea 500 com (a) $e_d \simeq 15$; (c) $e_d \simeq 20$; (e) $e_d \simeq 25$. Rocha P275_K316 com (b) $e_d \simeq 15$; (d) $e_d \simeq 20$; (f) $e_d \simeq 25$.

poroso, bem como a própria morfologia apresentada pelo material incrustante, sobre a redução da permeabilidade.

Cada representação tridimensional foi submetida a sucessivos incrementos do volume incrustante, simulado através do crescimento de microestruturas no espaço poroso tridimensional, e ao final de cada passo da simulação seus efeitos sobre diferentes tipos de rochas foram analisados, incluindo a determinação da permeabilidade intrínseca com o método do grafo de conexão serial, Bueno e Philippi, 2002.

A principal vantagem da abordagem proposta é a possibilidade da utilização de amostras de calha, obtidas por uma fração do custo de um testemunho, amostras laterais e testemunhos danificados, assim como a realização de simulações computacionais reproduzíveis em lugar de ensaios laboratoriais destrutivos. Adicionalmente:

- Todas as rochas analisadas apresentaram curvas de permeabilidade em função do volume incrustado semelhantes para incrustação do tipo *pore-lining* mostrando que a morfotopologia do meio poroso exerce pouca influência sobre a queda da permeabilidade para este tipo de incrustação. Por outro lado, as curvas de queda de permeabilidade para as rochas incrustadas de acordo com os modelos de incrustação *pore-filling* e dendrítica mostraram forte dependência da organização da microestrutura dos poros. Rochas contendo poros com pequena superfície específica e apresentando uma pequena densidade de poros (menos do que 30 poros por seção transversal) demonstraram maior sensibilidade à incrustação *pore-filling*, enquanto rochas onde poros de grande diâmetro ($d > 50 \mu m$) dominavam o fluxo sofreram maior dano com a incrustação dendrítica.
- Verificou-se a necessidade da utilização de representações tridimensionais com maior resolução para casos em que as rochas analisadas apresentavam poros com poucos voxels de diâmetro que eram facilmente bloqueados pela incrustação devido ao efeito da discretização. Recomenda-se, para estes casos, a obtenção de uma nova curva de autocorrelação a partir de microfotografias com maior resolução, de maneira que uma representação tridimensional com maior resolução possa ser gerada.
- As simulações realizadas não demonstraram que a incrustação do tipo *pore-filling* sem microporosidade associada causasse maior dano do que a incrustação *pore-lining*.
- Demonstrou-se que o dano de formação causado pela incrustação de sulfato de bário pode ser modelada com uso dos métodos de análise de imagens de rochas reservatório.

Nota: O artigo, Schaefer *et al.*, 2006b, "Modelagem e Simulação da Incrustação por Sulfato de Bário em Representações Tridimensionais da Rocha Reservatório: Efeitos Sobre a Permeabilidade", (CIT06-0924), complementa este trabalho apresentando os diversos modelos de incrustação aqui testados.

6 Bibliografia

- Bedrikovetsky, P., 1993, "Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery", Kluwer Academic Publishers.
- Bedrikovetsky, P. G., Lopes, R. P., Rosário, F. F., Bezerra, M. C., and Lima, E. A., 2003, Oilfield Scaling - Part I: Mathematical and Laboratorial Modelling, "Society of Petroleum Engineers", Vol. 1, No. 81127.
- Bueno, A. D., 2001, Método de Reconstrução da Gaussiana Truncada 2: Análise das Representações Obtidas e Resultados, Technical report, UFSC.
- Bueno, A. D., Magnani, F. S., and Philippi, P. C., 2002a, Método para Determinação da Permeabilidade Relativa de Rochas Reservatório de Petróleo Através da Análise de Imagens Reconstruídas, p. 12, Caxambú - MG - Brasil. IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas - ENCIT 2002, CIT02-0672.
- Bueno, A. D. and Philippi, P. C., 2002, Modelo do Grafo de Conexão Serial para Determinação da Permeabilidade de Rochas Reservatório de Petróleo, p. 12, Caxambú - MG - Brasil. IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas - ENCIT 2002, CIT02-0668.
- Bueno, A. D., Santos, L. O. D., Fernandes, C. P., and Philippi, P. C., 2002b, Reconstrução Tridimensional da Micro-Estrutura de Rochas Reservatório a Partir de Lâminas Finas, p. 12, Caxambú - MG - Brasil. IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas - ENCIT 2002, CIT02-0671.
- Gladstone, P. M., 2004, "Modelo Matemático para Previsão da Queda da Produtividade de Poços Devido à Incrustação", Dissertação de mestrado, Univesidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Macaé, RJ.
- Kameda, A., 2004, "Permeability Evolution in Sandstone: Digital Rock Approach", Tese de doutorado, Stanford University.
- Keehm, Y., 2003, "Computatinal Rock Physics: Transport Properties in Porous Media and Applications", Tese de doutorado, Stanford University.
- Oren, P. E. and Bakke, S., 2002, Process Based Reconstruction of Sandstones and Prediction of Transport Properties, "Transport in Porous Media", Vol. 46, pp. 311–343.
- Santos, L. O. E., Philippi, P. C., Damiani, M. C., and Fernandes, C. P., 2002, Using Three-Dimensional Reconstructed Microstructures For Predicting Intrinsic Permeability of Reservoir- Rocks Based on a Boolean Lattice Gas Method, Vol. 35, pp. p109–124. Journal of Petroleum Science and Engineering-JPSE.
- Schaewer, T. R., 2006, Determinação dos Efeitos da Incrustação na Permeabilidade de Rochas Reservatório com uso de Métodos de Análise de Imagens, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo - UENF, Macaé.
- Schaewer, T. R., Bueno, A. D., and Bedrikovetsky, P., 2006a, Estudo das Representações Tridimensionais Encrustadas com os Algoritmos Pore-lining, Pore-filling e Pore-bridging, p. 10, Curitiba - Paraná. <http://www.lenep.uenf.br/bueno/Artigos>.
- Schaewer, T. R., Bueno, A. D., and Bedrikovetsky, P., 2006b, Modelagem e Simulação da Incrustação por Sulfato de Bário em Representações Tridimensionais da Rocha Reservatório: Efeitos Sobre a Permeabilidade e Dano de Formação, p. 10, Curitiba - Paraná. <http://www.lenep.uenf.br/bueno/Artigos>.

Assessing Permeability Impairment Due to Scale in Tridimensional Reconstructed Reservoir Rocks: Pore-Lining, Pore-Filing and Dendritic Algorithms

Schaewer T.R. - tschaewer@lenep.uenf.br

Bueno A.D. - bueno@lenep.uenf.br

Bedrikovetsky P. pavel@lenep.uenf.br

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo - LENEP (<http://www.lenep.uenf.br>)

Abstract. Barium sulphate scaling is a chronicle problem in the Campos Basin, where the most usual secondary recovery technic is waterflooding (which corresponds to 85% of total oil volume produced). $BaSO_4$ scale deposition occurs when the injected water, rich in sulphate ions, is mixed with the formation water, rich in barium ions, resulting in solid precipitate accumulation in the wellbore, well tubings and near wellbore formation. The problem is further aggravated by the hardness and low solubility of the salt, as well as the formation damage which occurs near the production well, where the mixing between the incompatible waters is more intense. Other sulphates, such as $SrSO_4$, also cause the same problem.

In this work, new models and algorithms to simulate sulphate scaling in reconstructed reservoir rocks are tested. Tridimensional reconstructed rocks are obtained from high resolution images of thin sections of rocks found in Brazilian basins (contributed by CENPES). These reconstructed rocks are numerically scaled and permeability is then calculated by the serial connection graph, allowing the determination of the injectivity index impairment as a function of the total volume precipitated and the estimation of the formation damage coefficient.

The tested models consider the influence of the geometric and topological organization of the porous media, as well as the morphology of the scaling phase itself. Three different scaling models were designed: pore-lining, pore-filing and dendritic. Analysis of the simulation results made it possible to assess the: *i*) effects on the scaled reconstructed rock (porosity, specific surface and connectivity), *ii*) effects over permeability reduction (formation damage).

The main advantage of the proposed approach is the possibility to use small rock samples, like drill cuttings and sidewall samples, which can be obtained by a small fraction of the of a full core. Another benefit is that destructive laboratorial experiments are replaced by fully reproducible computer simulations.

Keywords. scaling, formation damage, image analysis, stochastic 3D reconstruction, permeability.